

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

FABÍOLA PEDROSA PEIXOTO MARQUES

**CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, NUTRICIONAIS E
SENSORIAIS DE VINAGRES DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS**

Goiânia
2008

FABÍOLA PEDROSA PEIXOTO MARQUES

**CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, NUTRICIONAIS E
SENSORIAIS DE VINAGRES DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS**

Dissertação apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Caliarí

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Wilma Spinosa

Goiânia
2008

FABÍOLA PEDROSA PEIXOTO MARQUES

**CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, NUTRICIONAIS E
SENSORIAIS DE VINAGRES DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS**

Dissertação defendida e aprovada em 11 de abril de 2008, pela Banca Examinadora
constituída pelos membros:

Prof. Dr. Carlos Frederico de Souza Castro (CEFET-GO)

Prof. (a) Dr(a) Kátia Flávia Fernandes (UFG)

Prof. Dr. Márcio Caliari (UFG)
(Orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, à minha família e ao meu esposo, pela capacitação, apoio e amor, sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me deu saúde e coragem para trilhar a vida acadêmica desde a infância, e inseriu pessoas no meu caminho, que aqui tomo a liberdade de chamar de “anjos”, aos quais continuo agradecendo:

Aos anjos maiores da minha vida, meu pai Argimiro e minha mãe Maria Helena, seres divinos que Deus separou para me ensinar a ser “gente” e que me oportunizaram hoje, cursar esta pós-graduação.

Ao meu irmão Fabrício e minha cunhada Juliany pela força, carinho e torcida que sempre dedicaram a mim, mesmo nos constantes momentos em que precisei estar ausente.

Aos meus sogros, pais de coração, Hildeu e Odete, que juntamente com meus cunhados Deize e Reinaldo, sempre demonstraram um orgulho comovente pelas minhas vitórias.

Aos meus professores, docentes que fizeram parte da minha história, aos quais agradeço através dos mestres queridos Dra. Kátia Flávia Fernandes e Dr. Carlos Frederico de Souza Castro, aos quais devo muito mais do que gratidão, mas amor, consideração, amizade e fidelidade, pelo apoio irrestrito que sempre me ofereceram durante toda esta etapa estudantil.

Às instituições Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET) de Rio Verde e Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás) pelo apoio infra-estrutural para realização das análises físico-químicas do presente trabalho.

À professora e querida amiga Dra. Wilma Spinosa, agradeço pelo carinho de mãe que me ofertou, mostrando que a humanidade ainda conta com pessoas que exercitam a generosidade, sem restrições.

À Indústria de Vinagres Dom Spinosa S.A. pelo apoio técnico e financeiro constantemente dedicado à realização deste trabalho.

Às amigas que conquistei neste curso, Diracy, Maísa e Aline, que certamente foram peças fundamentais na minha motivação para chegar até o fim; e à minha “irmã mais velha” Letícia, agradeço pelo constante apoio que recebi desde a realização das primeiras análises até à tabulação dos dados finais deste trabalho.

Sem dúvida, ao professor Dr. Márcio Caliari, a quem chamo carinhosamente de “meu pai Márcio”, sinto-me gratificada pelos ensinamentos durante o curso e orientação, mas

agradeço mais ainda por ter servido como um modelo de ser humano, professor e orientador...
Alguém que me fez pensar: “eu quero ser assim quando eu crescer”!

Iniciei meus agradecimentos aos anjos que chamo de pais, e finalizo agradecendo ao meu anjo que chamo de “amor”, Ieso, meu companheiro de vida e de luta, meu maior incentivador, exemplo de força e coragem, a quem também dedico minha vida, eternamente...

EPÍGRAFE

“Assim corro também eu, não sem meta; assim luto, não como desferindo golpes no ar...

I Cr 9, 26

...prossigo para o alvo, para o prêmio da soberana vocação de Deus em Jesus Cristo...”

Fl 3, 14

... não que o tenha já recebido ou tenha já obtido a perfeição; mas prossigo para conquistar aquilo para o que também foi conquistado por Cristo Jesus.”

Fl 3, 12

RESUMO

O presente trabalho objetivou avaliar as características físico-químicas, sensoriais e nutricionais em vinagres comerciais de diferentes matérias-primas. Foram utilizadas 26 amostras de vinagres: agrim branco (VAB), agrim tinto (VAT), balsâmico com framboesa (VBF), balsâmico com maracujá (VBMr), balsâmico com mel (VBMI), balsâmico de vinho tinto (VBVt), álcool (VAI), arroz (Var), cana-de-açúcar com milho (VCMi), cana-de-açúcar (VC), kiwi (VK), laranja (VL), laranja com mel (VLMI), maçã marcas 1 e 2 (VM1 e VM2), manga (VMg), maracujá (VMr), tangerina (VTg), tangerina com milho (VTgMi), vinho branco (VVB), vinho tinto (VVT), kiwi envelhecido sem madeira (VEK), kiwi envelhecido com carvalho (VEKCr), kiwi envelhecido com cabreúva (VEKCb) e kiwi envelhecido com sassafrás (VEKSs); e 3 amostras de produtos de uva: vinho tinto seco (VTsc), vinho tinto suave (VTsv) e suco de uva integral (SU). Os vinagres foram submetidos a análises de extrato seco, densidade, acidez volátil, pH, cinzas, grau alcoólico, açúcares redutores, polifenóis totais, taninos condensados e capacidade antioxidante relativa. Os produtos de uva foram submetidos somente à determinação de polifenóis totais e taninos condensados. Foi realizada análise sensorial dos vinagres pelo método do teste discriminatório de ordenação-preferência. Os resultados em triplicata foram submetidos à análise de variância univariada (ANOVA) e as médias obtidas ao teste de Tukey com 5% de probabilidade de erro. Para todas as variáveis estudadas houve a formação de grupos, apesar das amostras serem heterogêneas entre si. Houve correlação significativa ($P \leq 0,01$) entre o extrato seco e densidade dos vinagres (0,9978). Os vinagres VLMI, VL, VTgMi, VMg, Var, VK, VC, VMr, VCMi, VMI, VAT, VAB e VAI, apresentaram valores de acidez volátil abaixo dos determinados pela legislação vigente. Em geral, os vinagres balsâmicos estudados, principalmente o VBF (90,60 mg EAG (100 mL)⁻¹) apresentaram duas vezes mais polifenóis totais que os VTsv (44,63 mg EAG (100 mL)⁻¹) e VTsc (43,94 mg EAG (100 mL)⁻¹). Observou-se correlação estatística ($P \leq 0,01$) entre a capacidade antioxidante relativa e o teor de polifenóis totais (0,763), porém não houve correlação entre esta e o teor de taninos condensados. Com base na Análise de Componentes Principais, os vinagres formaram grupos, sendo grupo 1 (VAI, VAB, VAT, VVB, VMI, VVT, VMg, Var, VM 1 e VM 2, VC, VCMi, VK, VL, VTgMi, VLMI, VTg); grupo 2 (VBF, VBMI, VBMr); e grupo 3 (VEK, VEKCr, VEKCb, VEKSs). Observa-se que o grupo 2 apresenta os maiores valores para variáveis extrato seco (396, 1 g L⁻¹), densidade (1,1667 g mL⁻¹), açúcares redutores (4,47 g L⁻¹), polifenóis totais (89,50 mg EAG (100 mL)⁻¹) e taninos condensados (13,33 mg Ecat (100 mL)⁻¹). O grupo 3 apresenta os maiores valores para acidez (5,92%), pH (3,30), cinzas (4,42 g L⁻¹) e capacidade antioxidante relativa (85,85% de seqüestro de DPPH). Na análise sensorial, os VBF (escore total 451) e VLMI (escore total 461) não apresentaram diferença significativa ($P > 0,05$) quanto aos atributos cor, aroma, aparência e sabor, sendo os mais preferidos, enquanto que o VEKCb foi o menos preferido em todos os atributos (escore total 300). É possível concluir que os vinagres estudados foram grupos heterogêneos e que além do teor de polifenóis totais, outros fatores podem influenciar a capacidade antioxidante relativa dos vinagres.

Palavras-chave: fermentado acético, polifenóis totais, capacidade antioxidante relativa.

ABSTRACT

The aim of the present work is to evaluate the physical-chemical, sensory and nutritional characteristics in commercial vinegars from different raw materials. It was used 26 samples of vinegars: white agrim (VAB), red agrim (VAT), balsamic with raspberry (VBF), balsamic with passion fruit (VBMr), balsamic with honey (VBMI), balsamic with red wine (VBVt), alcohol (Val), rice (Var), sugar cane with corn (VCMi), sugar cane (VC), kiwi (VK), orange (VL), orange with honey (VLMI), apple brands 1 and 2 (VM1 and VM2), mango (VMg), passion fruit (VMr), tangerine (VTg), tangerine with corn (VTgMi), white wine (VVB), red wine (VVT), kiwi aged without wood (VEK), kiwi aged with oak (VEKCr), kiwi aged with myroxyton peruiferum (VEKCb) and kiwi aged with Brazilian sassafras (VEKSs); and 3 samples of grape products: dry red wine (VTsc), sweet red wine (VTsv) and integral grape juice (SU). The vinegars were submitted to analysis of dry extract, density, volatile acidity, pH, ashes, alcoholic content, reducing sugars, total polyphenols, condensed tannins, and relative antioxidant capacity. The products from grape were only submitted to the determination of total polyphenols and condensed tannins. It was realized a sensory analysis from the vinegars through the method of the ordering preference test. The results in triplicate were submitted to unvaried variance analysis (ANOVA) and the mean obtained to the Turkey test with 5% of error probability. To all the variables studied there was the formation of groups, which indicates the samples are heterogeneous among themselves. There was a meaningful correlation ($P \leq 0.01$) between the dry extract and the density of the vinegars (0.9978). The vinegars VLMI, VL, VTgMi, VMg, Var, VK, VC, VMr, VCMi, VMi, VAT, VAB and Val, presented volatile acidity values under the ones determined by the Brazilian legislation. In general, the balsamic vinegars studied, mainly VBF ($90.60 \text{ mg EAG (100 mL)}^{-1}$) presented two times higher total polyphenols than VTsv ($44.63 \text{ mg EAG (100 mL)}^{-1}$) and VTsc ($43.94 \text{ mg EAG (100 mL)}^{-1}$). It was observed a statistics correlation ($P \leq 0.01$) between the relative antioxidant capacity and the total polyphenols content (0.763), however there was not a correlation between this and the condensed tannins content. Based on the Principal Components Analysis, the vinegars made up groups: group 1 (Val, VAB, VAT, VVB, VMi, VVT, VMg, Var, VM 1 and VM 2, VC, VCMi, VK, VL, VTgMi, VLMI, VTg); group 2 (VBF, VBMI, VBMr); and group 3 (VEK, VEKCr, VEKCb, VEKSs). It is observed that group 2 presents the highest values to the dry extract variables ($396, 1 \text{ g L}^{-1}$), density (1.1667 g mL^{-1}), reducing sugars (4.47 g L^{-1}), total polyphenols ($89.50 \text{ mg EAG (100 mL)}^{-1}$) and condensed tannins $13.33 \text{ mg Ecat (100 mL)}^{-1}$). Group 3 presents the highest values to acidity (5.92%), pH (3.30), ashes (4.42 g L^{-1}) and relative antioxidant capacity (85.85% DPPH scavenging method). In the sensory analysis, VBF (total score 451) and VLMI (total score 461) did not present meaningful difference ($P > 0.05$) due to the following attributes color, scent, appearance and taste, being the most favorite ones, while VEKCb was the least favorite in all the attributes (total score 300). It is possible to conclude the vinegars studied were heterogeneous groups and, besides the total polyphenols content, other factors can influence the relative antioxidant capacity of the vinegars.

Key-words: fermented acetic, total polyphenols, relative antioxidant capacity.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1	VINAGRE.....	13
2.2	PADRÕES DE QUALIDADE DE VINAGRES E PROCESSOS DE PRODUÇÃO.....	15
2.2.1	Legislação e qualidade do vinagre.....	15
2.2.2	Processos básicos de produção.....	18
2.2.3	Classificação dos vinagres.....	20
2.3	COMPOSTOS ANTIOXIDANTES.....	23
2.3.1	Radicais livres: espécies reativas de oxigênio.....	23
2.3.2	Características dos compostos antioxidantes.....	25
2.3.3	Compostos fenólicos presentes em alimentos.....	26
2.3.3.1	Características dos compostos fenólicos.....	27
2.3.3.2	Compostos fenólicos como antioxidantes em alimentos.....	29
2.3.3.3	Determinação de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante	31
2.4	PROPRIEDADES NUTRICIONAIS E ANTIOXIDANTES DOS VINAGRES	32
2.5	AÇÕES OXIDANTES DE COMPOSTOS FENÓLICOS.....	34
3	OBJETIVOS.....	37
3.1	OBJETIVO GERAL.....	37
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	38
4.1	AMOSTRAS.....	38
4.2	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	40
4.2.1	Padrões de identidade e qualidade.....	40
4.2.1.1	Extrato seco total.....	40
4.2.1.2	Densidade relativa a 20 °C.....	41
4.2.1.3	Acidez volátil.....	41
4.2.1.4	Determinação de pH.....	42
4.2.1.5	Cinzas.....	42
4.2.1.6	Grau alcoólico real.....	43
4.2.1.7	Açúcares redutores.....	44
4.2.2	Fenóis totais e taninos condensados.....	45
4.2.3	Capacidade antioxidante relativa pelo método de sequestro de radicais DPPH.....	46
4.3	ANÁLISE SENSORIAL DOS VINAGRES.....	48
4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1	PADROES DE IDENTIDADE E QUALIDADE.....	51
5.1.1	Extrato seco total.....	51
5.1.2	Densidade relativa a 20 °C.....	55
5.1.3	Acidez volátil.....	57
5.1.4	Determinação de pH.....	59
5.1.5	Cinzas.....	59

5.1.6	Grau alcoólico real.....	61
5.1.7	Açúcares redutores.....	62
5.2	FENÓIS TOTAIS E TANINOS CONDENSADOS.....	67
5.3	CAPACIDADE ANTIOXIDANTE RELATIVA PELO MÉTODO DO DPPH	77
5.4	ANÁLISE DE AGRUPAMENTO HIERÁRQUICO E COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP): DETERMINAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS, POLIFENÓIS TOTAIS, TANINOS CONDENSADOS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE RELATIVA.....	81
5.4.1	Análise de Agrupamento Hierárquico (AAH).....	81
5.4.2	Análise dos Componentes Principais (ACP).....	83
5.5	ANÁLISE SENSORIAL.....	86
6	CONCLUSÕES.....	89
	REFERÊNCIAS.....	91
	APÊNDICE A.....	102
	ANEXO A.....	103

1 INTRODUÇÃO

O vinagre é caracterizado como um fermentado acético obtido da fermentação acética do fermentado alcoólico de mosto de frutas, cereais ou de outros vegetais, de mel, ou da mistura de vegetais, ou ainda de mistura hidroalcoólica. Deve apresentar acidez volátil mínima de 4,00 (quatro) gramas por 100 mL, expressa em ácido acético, podendo ser adicionado de vegetais, partes de vegetais ou extratos vegetais aromáticos ou de sucos, aromas naturais ou condimentos (BRASIL, 1999).

A produção do vinagre ocorre por dois processos bioquímicos distintos, resultantes da ação de microrganismos através da fermentação alcoólica pela ação de leveduras, usualmente espécies de *Saccharomyces*, sobre as matérias-primas açucaradas e/ou amiláceas, seguida de fermentação acética, pela ação de bactérias aeróbias do gênero *Acetobacter* (BORTOLINI; SANT'ANNA; TORRES, 2001; GRANADA et al., 2000; TESFAYE et al., 2002).

A utilização do vinagre na alimentação pode ocorrer nas formas de condimento, conferindo sabor ácido, como conservante evitando o crescimento de microrganismos (ENTANI et al., 1998; SEGUN; KARAPINAR, 2004), além de apresentar bastante utilidade como amaciante de carnes temperadas e legumes em conservas (BORTOLINI; SANT'ANNA; TORRES, 2001; GRANADA et al., 2000). Além disso, o vinagre pode apresentar efeitos fisiológicos positivos em relação à regulação da glicose sanguínea (EBIHARA; NAKAJIMA, 1988; JOHNSTON; BULLER, 2005), controle da pressão arterial, auxílio da digestão, estimulação do apetite (XU; TAO; AO, 2007) e promoção da absorção de cálcio (HADFIELD; BEARD; LEONARD-GREEN, 1989; XU; TAO; AO, 2007).

A fabricação de vinagre proporciona um meio de utilização de matéria-prima inaproveitável dos estabelecimentos industriais (MALDONADO; ROLZ; CABRERA, 1975) de frutas e especialmente de propriedades rurais que não poderiam competir no mercado (EVANGELISTA, 2001) constituindo então, uma forma de aproveitamento de excedentes de safra (BORTOLINI; SANT'ANNA; TORRES, 2001; OLIVEIRA et al., 1987). É válido ressaltar que os vinagres de frutas são considerados superiores em qualidades sensoriais e nutritivas, quando comparados a outros tipos de vinagres, além de apresentarem vitaminas, ácidos orgânicos, proteínas e aminoácidos provenientes do fruto e da fermentação alcoólica (AQUARONE; ZANCANARO JR, 1990). Porém, a qualidade final do vinagre pode ser influenciada pela matéria-prima utilizada como substrato para sua fabricação, pelo sistema de

acetificação utilizado e pela presença ou não de processos de envelhecimento em madeira (TESFAYE et al., 2002).

O consumo de frutas e hortaliças tropicais tem aumentado, principalmente, em decorrência do seu valor nutritivo e efeitos terapêuticos, uma vez que estes alimentos contêm diferentes compostos, muitos dos quais possuem propriedades antioxidantes que podem estar relacionadas com o retardo do envelhecimento e a prevenção de certas doenças (KUSKOSKI et al., 2006; LIMA; MÉLO; LIMA, 2002).

Em estudos relacionados à atividade antioxidante quimiopreventiva de compostos antioxidantes, contra o câncer, em frutas tropicais, detectou-se a presença de substâncias com atividade anti-radical livre caracterizadas como compostos polifenólicos (REYNERTSON et al., 2006; KUSKOSKI et al., 2006). Os referidos compostos são encontrados em diferentes alimentos como vegetais, frutas, chocolate, chá, café, vinho, sucos de uva e vinagre, em diferentes concentrações (DÁVALOS; BARTOLOMÉ; GÓMEZ-CORDOVÉS, 2005). Os compostos polifenólicos têm sido estudados devido sua influência na qualidade dos alimentos, englobando uma variedade significativa de substâncias que apresentam atividades farmacológicas, inibição da oxidação lipídica, proliferação de fungos, além de participarem em processos responsáveis pela cor, adstringência e aroma em vários alimentos (SOARES, 2002).

Sendo assim, devido à crescente comercialização e consumo de frutos tropicais, tanto no mercado brasileiro como internacional, e à sua constante indicação como fonte de antioxidantes (KUSKOSKI et al., 2006), o estudo da presença de compostos fenólicos totais ou polifenólicos em vinagres de diferentes matérias-primas, incluindo frutas e vegetais torna-se importante. Além disso, observa-se a presença de poucos estudos avaliando a capacidade antioxidante de vinagres (NISHIDAI et al., 2000). Ressalta-se ainda que a composição química do vinagre esteja relacionada com a qualidade, a tecnologia e a matéria-prima utilizada na sua elaboração (RIZZON; MIELE, 1998). Poucos trabalhos abordam o vinagre sob o ponto de vista nutricional, o que objetivou a produção deste trabalho, com intuito de descrever alguns padrões de identidade e qualidade de vinagres, bem como quantificar a presença de compostos fenólicos totais, taninos condensados e capacidade antioxidante relativa em vinagres produzidos a partir de diferentes matérias-primas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 VINAGRE

O vinagre é uma solução diluída de ácido acético, elaborada através de dois processos consecutivos representados pela fermentação alcoólica, através da conversão do açúcar em etanol e da oxidação fermentativa, a qual transforma etanol (álcool) em ácido acético (BORTOLINI; SANT`ANNA; TORRES, 2001; TESHAYE et al., 2002). Os principais microrganismos responsáveis por estes processos consecutivos de fermentação são a *Saccharomyces cerevisiae var. ellipsoideus* e as bactérias do ácido acético como as do gênero *Acetobacter* (MORETTO et al., 1988; TESHAYE et al., 2002).

O vinagre também pode ser definido como líquido próprio para o consumo humano, produzido a partir de matérias-primas originárias da agricultura, contendo amido, açúcares, isolados ou em conjunto, submetidos à um duplo processo de fermentação, alcoólica e acética, contendo ao final da produção, um conteúdo específico de ácido acético em sua composição química (BAENA-RUANO et al., 2006; TESHAYE et al., 2002).

A produção de ácido acético a partir de líquidos alcoólicos tem sido conhecida há bastante tempo (BU`LOCK; KRISTIANSEN, 1991; MARTINELLI FILHO, 1983), assim como a produção de vinho. Gregos e Romanos utilizavam o vinagre diluído como bebida refrescante e o produziam a partir da aeração do vinho, caracterizando uma produção local até a Idade Média (CRUEGUER; CRUEGUER, 1993; TESHAYE et al., 2002). Há indicações da utilização do vinagre no Antigo e Novo Testamento, incluindo neste último, o episódio envolvendo os romanos, oferecendo a Jesus Cristo, crucificado, uma esponja embebida em vinagre. Além disso, Plínio descreve a passagem de Cleópatra preparando uma bebida pela solubilização de pérolas em vinagre. Já Hipócrates considerava o vinagre medicamentoso, sendo que os romanos o utilizavam com este fim, misturando-o ao ovo, e produzindo uma bebida conhecida como “posca” (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001). Originalmente, o vinagre era obtido do vinho de uvas e da cerveja, por fermentação espontânea. Apesar da manufatura de origem antiga, os velhos registros na literatura apenas relatam breves considerações dos métodos e dispositivos usados na sua preparação (MARTINELLI FILHO, 1983). Tecnicamente, Lavoisier, em 1790, comprovou cientificamente a responsabilidade do oxigênio na formação do vinagre e Pasteur, em 1864,

comprovou a necessidade de um fermento vivo para a transformação do etanol em ácido acético (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

A palavra vinagre é derivada do idioma francês *vinaigre*, que significa “vinho azedo”, estendendo-se a quase todas as línguas ocidentais, excetuando-se o italiano *aceto* e o alemão *essig* (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001). Embora o significado originariamente tenha sido aplicado ao produto obtido pela acetificação do vinho, atualmente pode ser preparado a partir de qualquer substância aquosa que contenha açúcar e outros nutrientes que proporcionem uma fermentação alcoólica, seguida de uma fermentação acética (MARTINELLI FILHO, 1983; MORETTO et al., 1988).

Como a produção do vinagre está relacionada a duas fermentações sucessivas, alcoólica e acética, toda a matéria-prima utilizada para a produção fermentativa alcoólica, pode ser utilizada, a princípio, para a produção de vinagre (MORETTO et al., 1988). Sabe-se, porém, que vinagres de frutas são considerados superiores em qualidades sensoriais e nutritivas, quando comparados a outros tipos de vinagre, apresentando características de sabor e aroma próprios (BORTOLINI; SANT`ANNA; TORRES, 2001). Sendo assim, o vinagre pode ser produzido a partir de sucos de frutas, uva, maçã, abacaxi, pêssego (MORETTO et al., 1988), folhas de videira (GRANADA et al., 2000), kiwi (BORTOLINI; SANT`ANNA; TORRES, 2001), de tubérculos, raízes e amiláceos, cereais, matérias-primas açucaradas, mel, melaço e álcool (MORETTO et al., 1988).

A matéria-prima utilizada para a elaboração do vinagre é variável em função da disponibilidade de cada país. Assim, na Itália, França, Espanha e Grécia predomina-se a produção de vinagres provenientes de vinho (RIZZON; MIELE, 1998). Na China e Japão, o vinagre é produzido a partir do arroz, polido ou não (NANDA et al., 2001), enquanto que nos Estados Unidos e Inglaterra a partir da sidra e do malte e Alemanha derivado do álcool. Já no Brasil, há uma grande produção de vinagres a partir do álcool de cana-de-açúcar e vinho, sendo que os maiores produtores de vinagres concentram-se no Estado de São Paulo (RIZZON; MIELE, 1998).

Além da escolha da matéria-prima (TESFAYE et al., 2002), a produção de um bom vinagre depende de uma série de fatores como a seleção do microrganismo, a concentração do vinagre colocado no mosto como veículo de bactérias acéticas, a concentração do álcool, a temperatura de fermentação e a quantidade de oxigênio, dentre outros (SPINOSA, 2002; MARTINELLI FILHO, 1983).

Grandes avanços na tecnologia do vinagre foram efetuados a partir da década de 1950, porém, a partir de 1960, Heinrich Frings desenvolveu a tecnologia do fermentador

Frings, produzindo vinagres pelo método submerso, com alta eficiência, possibilitando a utilização de diversas matérias-primas e atingindo concentrações acéticas favoráveis em curto espaço de tempo (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

2.2 PADRÕES DE QUALIDADE DE VINAGRES E PROCESSOS DE PRODUÇÃO

2.2.1 Legislação e qualidade do vinagre

Segundo o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Fermentados Acéticos (BRASIL, 1999), o fermentado acético de frutas ou vinagre de frutas representa o produto obtido pela fermentação acética do fermentado originário de frutas e o fermentado acético de melão ou vinagre de melão consiste no produto obtido pela fermentação acética do fermentado de melão de cana-de-açúcar. Ambos os tipos de fermentados acéticos deverão apresentar acidez volátil expressa em ácido acético g (100 mL)⁻¹ de no mínimo 4,00 g (100 mL)⁻¹ e no máximo 7,90 g (100 mL)⁻¹, além de porcentagem de álcool etílico em volume a 20°C de no máximo 1%.

No Quadro 1 estão apresentadas as características físico-químicas para vinagres de vinho e vinagres de álcool (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

Quadro 1. Características físico-químicas de vinagres de vinho e álcool (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

Componentes	Máximo	Mínimo
Vinagre de vinho		
Acidez volátil em ácido acético (g (100 mL) ⁻¹)	-	4,0
Etanol em volume a 20 °C (G. L.)	1,0	-
Cinzas g (L) ⁻¹	-	1,0
Extrato seco reduzido (tinto e rose – g (L) ⁻¹)	-	7,0
Extrato seco reduzido (branco – g (L) ⁻¹)	-	6,0
Sulfato de potássio (g (L) ⁻¹)	1,0	-
Vinagre de álcool		
Acidez volátil em ácido acético (g (100 mL) ⁻¹)	-	4,0
Etanol em volume a 20 °C (G. L.)	1,0	-
Extrato seco reduzido (g (L) ⁻¹)	-	0,2
Resíduo mineral fixo (g (L) ⁻¹)	-	0,02

De acordo com a legislação vigente (BRASIL, 1999) é proibida a elaboração de vinagres por diluição de ácido acético de origem não fermentativa. Além disso, o vinagre

pode ser classificado em vinagre de vinho tinto ou de vinho branco, de acordo com a matéria-prima que lhe deu origem. O produto resultante da fermentação acética de outros líquidos alcoólicos será denominado fermentado acético, podendo ser usada a palavra vinagre no rótulo, desde que seja acrescida do nome da matéria-prima de sua origem e/ou do condimento ou aromatizante acrescido, em caracteres ou cores iguais ao da palavra vinagre de maior dimensão (BRASIL, 1990).

O vinagre, dependentemente de sua matéria-prima, apresenta diferentes composições, nutrientes e sabores. O álcool de cana-de-açúcar é utilizado pela grande maioria dos fabricantes brasileiros de vinagres, tendo em vista razões econômicas, além de ser considerado o de menor qualidade. A grande disponibilidade de cana-de-açúcar no Brasil e a diferença acentuada de preço em relação à uva promoveram a concorrência de produtos elaborados a partir do álcool de cana-de-açúcar com os vinagres de vinho (RIZZON; MIELE, 2003). Assim, muitos vinagres rotulados como provenientes de vinho originam-se, na verdade, de álcool ou fermentação do açúcar, sendo adicionados de pequena porcentagem de melão de cana-de-açúcar fermentado ou de vinagre de vinho, adquirindo então características que os aproximam dos vinagres produzidos com vinho de uvas (SPINOSA, 1996).

A adulteração de vinagres de vinho, frutas, mel etc., com vinagres de açúcar ou de destilados, apenas pode ser detectada a partir de análises mais completas do que as de rotina normalmente realizadas, pois a acidez, o teor de etanol, extrato seco e cinzas podem ser facilmente corrigidos pela adição de componentes artificiais. Assim, a determinação de componentes próprios da matéria-prima original, como concentração de ácido tartárico e antocianinas em vinagres de vinho tinto, bem como aminoácidos específicos e componentes aromáticos em vinagres de frutas e cereais, podem ser realizadas (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001). Além disso, a determinação de componentes estranhos à matéria-prima declarada, como a relação isotópica entre ^{13}C e ^{12}C , teor de ^{14}C e radiatividade específica do ^3H , por meio de espectrometria de massas ou pela técnica conhecida como *Site Specific Natural Isotopic Fractionation studied by Nuclear Magnetic Resonance* (SNIF-NMR) estão sendo utilizadas. A metodologia isotópica é especialmente útil quando a composição de bebidas e alimentos baseia-se em misturas de compostos produzidos a partir de plantas do tipo C_3 e C_4 , pois existe uma grande diferença isotópica entre esses dois tipos de plantas (BRASIL, 2001; BOFFO; FERREIRA, 2006; PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

A base de variação isotópica em plantas resulta do fracionamento isotópico durante a fotossíntese. As plantas com via fotossintética C_3 (uva, arroz, maçã, cevada, etc.) reduzem o CO_2 para fotoglicerato (composto de três carbonos) através da enzima RuBP-carboxilase, a

qual discrimina o $^{13}\text{CO}_2$, resultando em valores mais baixos do mesmo. Já as plantas C_4 (cana-de-açúcar, milho, sorgo, etc.) reduzem CO_2 a ácido málico ou aspártico (ambos com quatro carbonos), através da enzima PEP-carboxilase, que não discrimina o $^{13}\text{CO}_2$, resultando em valores mais altos (OLIVEIRA et al., 2002). Assim, vinagres produzidos com matérias-primas de origem agrícola do ciclo C_3 apresentam maior teor de ^{14}C e ^3H e menor relação $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$, em comparação aos vinagres adulterados com matérias-primas de origem agrícola C_4 e originárias do petróleo, como o ácido acético e o etanol (BRASIL, 2001; BOFFO; FERREIRA, 2006; PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

Sendo assim, por meio da diluição dos isótopos estáveis do carbono, pode-se mensurar quantitativamente a adição do açúcar ou do álcool de cana-de-açúcar em fermentados acéticos (vinhos, sucos de frutas naturais e mel), uma vez que a cana-de-açúcar é uma planta C_4 (OLIVEIRA et al., 2002). Sendo assim, a razão isotópica do carbono $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ é isotopicamente diferente nos produtos e derivados das plantas do ciclo fotossintético C_4 (BRASIL, 2001).

A L-prolina livre é o aminoácido mais encontrado em vinagres de vinho, de forma que sua presença é indicativa de real utilização de mosto de uvas na fabricação do vinagre. Com a reação de Maillard e conseqüente envelhecimento do mosto, a L-prolina transforma-se em D-prolina, sendo este o aminoácido mais encontrado em vinagres balsâmicos tradicionais, representando então um indicativo de autenticidade do produto. Além disso, o 5-hidroxiacetilfurfural é um componente comum em vinagres, desde que as matérias-primas utilizadas para a produção dos mesmos contenham açúcar e a formação deste produto durante o processo de produção ou estocagem seja possível. Porém, a adição de açúcar ao processo é uma prática comum na produção do vinagre industrial. Vinagres balsâmicos tradicionais produzem altas concentrações de 5-hidroxiacetilfurfural ($5,5 \text{ g kg}^{-1}$), sendo este também um indicador de qualidade de processamento. Os polifenóis estão presentes em vinagres de vinho devido ao conteúdo natural do mosto de uvas utilizadas e/ou resultante do contato com a madeira durante o envelhecimento do produto. Assim, os polifenóis configuram como importantes grupos de substâncias envolvidas na identificação da origem e da tecnologia envolvida no processamento de vinagres (TESFAYE et al., 2002).

A determinação dos índices de oxidação e iodo está diretamente relacionada com a quantidade de substâncias redutoras voláteis presentes no vinagre, de forma que vinagres obtidos por fermentação apresentarão valores superiores aos obtidos por outros métodos artificiais que não envolvam fermentação (ARTILES; ROMERO; TORRE, 1993a). É importante mencionar que a legislação brasileira proíbe a produção de vinagre artificial para

uso alimentar (BRASIL, 1990). Além disso, a presença de cloretos nos vinagres muitas vezes pode-se originar da adição de sal aos vinhos que darão origem aos mesmos, no momento de sua clarificação, bem como de sulfatos, o qual pode ser adicionado ao vinho com o objetivo de acelerar sua clarificação, acentuar o brilho e maior vivacidade da cor, aumentar o corpo e favorecer a estabilidade microbiana. É válido ressaltar que os sulfatos podem apresentar ação irritante no trato gastrointestinal e favorecer a cirrose hepática quando ingeridos em altas concentrações (ARTILES; ROMERO; TORRE, 1993a).

Ainda ressaltando-se as características químicas dos vinagres, a presença de metanol em bebidas alcoólicas pode ser devido à adição intencional e fraudulenta de álcool ou consequência da hidrólise das pectinas (pectinas solúveis e protopectina), que ocorre durante a fermentação alcoólica. A adição de enzimas que podem romper as cadeias de pectinas das matérias-primas utilizadas pode aumentar o conteúdo de metanol do vinagre. A intoxicação por metanol pode causar danos oculares significativos. Outro composto importante no que se refere à qualidade físico-química de vinagres é o dióxido de enxofre, utilizado como um conservante inorgânico que pode ser adicionado tanto ao vinho como ao vinagre com o objetivo de inibir o crescimento bolores, leveduras e bactérias aeróbias. Este composto pode apresentar ação de conservação de vitamina C, porém pode inativar a vitamina B por ruptura de sua molécula. A legislação espanhola fixa um limite máximo de 1 g L^{-1} de metanol e 250 mg L^{-1} de dióxido de enxofre em vinagres (ARTILES; ROMERO; TORRE 1993b). A legislação brasileira (BRASIL, 1999) não menciona os limites de quantificação dos referidos componentes para vinagres, porém no Manual de Métodos e Análises de Bebidas e Vinagres (BRASIL, 2005) está inserido a determinação de dióxido de enxofre em vinagres, expresso em mg L^{-1} , sendo permitido a adição de sais que forneçam dióxido de enxofre ao fermentado para a conservação do produto (BRASIL, 1999), não informando, porém, a quantidade máxima permitida.

2.2.2 Processos básicos de produção

Durante a produção do vinagre, a conversão microbiológica de uma solução diluída de etanol em ácido acético pode acontecer por três tipos de processo básicos: o processo lento, Orleans ou francês, pelo processo rápido ou alemão, também conhecido como *Schützenbach*, ou ainda pelo processo submerso (AQUARONE; ZANCANARO JR, 1990; MORETTO et al., 1988; PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001; TESFAYE et al. 2002).

Até o início do século XIX o vinagre era derivado da acetificação espontânea do vinho (por isso conhecido como “vinho azedo”). Em 1864 Pasteur descobriu que o vinagre era produzido a partir da ação de microrganismos *Mycoderma aceti* em produtos fermentados (no caso, o vinho). A partir de então, Pasteur sugeriu a melhoria da produção de vinagres, através do método original, conhecido como processo lento, Orleans ou francês (TESFAYE et al., 2002). Este método é considerado o mais antigo existente, observado a partir do avinagramento do vinho colocado em barricas de madeira semi-cheias posicionadas na vertical, inseridas com tábuas quadriculadas com ripas de madeira apropriada, com a finalidade de sustentar as bactérias oxidativas, formando a zoogléia, comumente chamada de “mãe do vinagre”. Com o passar do tempo, após a observação da relação entre área e volume, estas barricas passaram a ser deitadas (horizontal), e obtiveram seu conteúdo interno de líquido diminuído com intuito de se obter maior contato do líquido com o oxigênio. O vinagre produzido por este método é considerado de qualidade superior, uma vez que ocorre a maturação natural do vinagre, permitindo simultaneamente acetificação e envelhecimento (TESFAYE et al., 2002), que reduz o sabor picante próprio de vinagres recém produzidos (AQUARONE; ZANCANARO JR, 1990; MORETTO et al., 1988), porém eleva significamente os custos de produção, uma vez que é necessário um longo período de tempo para obter o fermentado acético, em pequenas quantidades (TESFAYE et al., 2002) . A produtividade de vinagre através da utilização deste método gira em torno de $0,05 \text{ g (L h)}^{-1}$ de vinagre (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

O processo rápido ou alemão, também chamado de *Schützenback*, originou-se a partir da observação da importância da aeração no processo lento, tornando-se em meados do século XX o principal processo para a produção industrial do vinagre. Este processo é dotado de um sistema de gerador, sob a forma de um tanque cilíndrico que apresenta uma seção superior, uma seção maior (a do meio), a qual é preenchida com aparas de madeira, sabugos de milho ou outro material propício à formação de grande área de exposição e por fim, uma seção inferior. O líquido a ser avinagrado (mosto alcoólico ou vinho) é colocado na parte superior, o qual passa à parte central, por meio de gotejamento, onde ocorrerá a oxidação do álcool à ácido acético. Da parte central, novamente por gotejamento, o líquido passa à parte inferior, onde é coletado já na forma de vinagre (MORETTO et al., 1988). É considerado um processo intermediário entre as fermentações espontâneas e passivas (empíricas) e tecnologias atuais de fermentação acética. O inconveniente deste método inclui o acúmulo de bactérias acéticas inoperantes sobre os suportes (ou aparas) de madeira (ou de outros materiais utilizados), favorecendo o crescimento de bactérias *Acetobacter xylinum* sobre os suportes, contaminando

o vinagre, além de dificuldades de controle da temperatura, suprimento de oxigênio, bem como a evaporação do substrato (etanol) (TESFAYE et al., 2002). A produtividade de vinagre a partir do processo rápido ou alemão encontra-se em torno de $1,0 \text{ g (L h)}^{-1}$ de vinagre (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

A fermentação acética pode acontecer com alta eficiência e produtividade, utilizando-se fermentadores de aço ou madeira, equipados com aeradores especialmente desenvolvidos para fornecerem ar em todos os pontos do mosto em fermentação (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001). O processo submerso de produção de vinagre destaca-se pela produtividade, superior aos demais processos, adequando-se melhor aos moldes industriais, utilizando como equipamento mais comum o Acetador *Frings*. Por este processo, bactérias acéticas encontram-se submersas no líquido a fermentar, multiplicando-se e retirando energia da reação de oxidação do álcool etílico a ácido acético. Como catalisador da reação é necessário a administração contínua e adequada de oxigênio em todos os pontos do tanque (SPINOSA, 2002). Este sistema consiste basicamente na fermentação em tanques de aço inoxidável com capacidade de 10.000 L a 40.000 L, com suprimento de ar controlado, bem como sistema de controle de temperatura automático. Atualmente é o método mais empregado industrialmente para elaboração de vinagres em larga escala (TESFAYE et al., 2002). Pelo método submerso é possível produzir cerca de $2,5 \text{ g (L h)}^{-1}$ de vinagre (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

Ao final da produção do vinagre é importante analisar o tratamento que este deverá sofrer para ser dirigido ao mercado consumidor, sendo este tratamento dependente do processo e da matéria-prima que foram utilizados em sua produção. O processo lento de produção de vinagres fornece vinagre relativamente límpido, devido ao tempo que permanece em repouso durante a acetificação, sendo utilizado apenas uma simples filtração. Já os demais processos oferecem vinagres mais turvos, necessitando de filtrações especiais ou adição de agentes clarificantes (bentonita, por exemplo), seguidas de pasteurização e envase (também usadas em vinagres produzidos por processo lento) (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

2.2.3 Classificação dos vinagres

Os vinagres mais comercializados no Brasil são dos de vinho tinto, vinho branco, maçã, arroz, agrim e álcool, sendo que os vinagres de outros frutos como abacaxi, laranja, jabuticaba, além do de mel, apesar de excelentes quando bem elaborados, restringem-se a

pequenas produções e são pouco conhecidos no mercado consumidor. Já o vinagre oriundo do açúcar de cana-de-açúcar, produzido em algumas regiões brasileiras é bastante utilizado para mistura em outros vinagres (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

O agrim é uma mistura de 90% de fermentado acético, obtido do fermentado de álcool, com 10% de fermentado acético, obtido do fermentado alcoólico de vinho (branco ou tinto) (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001). Geralmente não são mencionados nos rótulos dos produtos comerciais, as relações das percentagens utilizadas nas misturas, constando apenas informações do grau de acidez ou se o produto é puro ou uma mistura (agrim) (BOFFO; FERREIRA, 2006).

O vinagre balsâmico, conhecido tecnicamente como “Aceto Balsâmico Tradicional di Modena”, protegido por denominação de origem desde 1983 (RIZZON, 2006) é um produto tipicamente italiano, produzido na região de Modena (Itália), a partir de mosto cozido lentamente de uvas frescas produzidas na mesma região, com concentração de 1/3 do volume do mosto inicial durante o cozimento (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001). A história do vinagre balsâmico inicia-se na região de Modena, pois as condições de clima da mesma proporcionam apenas produção de vinhos com baixa graduação alcoólica, portanto não recomendados para exportação, mas apropriados para a produção do vinagre. O referido vinagre caracteriza-se por ser um produto obtido da fermentação alcoólica e acética do mosto de uva *Trebbiano*, cozido, o qual é obtido a partir da uva esmagada e separado no início da fermentação alcoólica. O cozimento é feito em fogo direto, à temperatura de 100 °C a 130 °C, até o teor de açúcar alcançar valor equivalente a uma redução do volume inicial do mosto de 20% a 40%. Um mosto mais cozido origina um vinagre balsâmico mais doce (SACCHETTI, 1972; RIZZON, 2006). Dentre os processos bioquímicos envolvidos no referido processo, destaca-se a reação de Maillard, que acontece a partir da reação entre os açúcares redutores e aminoácidos presentes no líquido, produzindo a cor caramelizada, após a exposição do mosto de uva à temperatura de cozimento (SACCHETTI, 1972). Assim, o produto resultante do cozimento é uma solução rica em açúcar, submetida à fermentação alcoólica utilizando fermento à base de *Zygosaccaromyces* e subsequentemente fermentação acética com bactérias do gênero *Gluconobacter*. O método tradicional de produção do vinagre balsâmico exige estocagem em tonéis de madeira por um período de 25 anos. Além do produto tradicional acima descrito, um outro vinagre balsâmico industrializado é obtido a partir da mistura de mosto de uva concentrado com ácido acético. Esta mistura é submetida à maturação e envelhecimento em tonéis de madeira visando desenvolver propriedades sensoriais típicas (SACCHETTI, 1972; TESFAYE et al., 2002). A maturação do vinagre balsâmico deve-se a

uma série de fenômenos ligados à uma complexa atividade enzimática. O envelhecimento segue finalizando o processo bioquímico (SACCHETTI, 1972). O vinagre balsâmico, quando pronto, adquire aspecto denso, xaroposo e escuro, com perfume e sabor doce/ácido inconfundível, resultado de todas as operações efetuadas durante o longo período de elaboração e estocagem/envelhecimento nos diferentes tipos de madeira (SACCHETTI, 1972; RIZZON, 2006).

O envelhecimento, mesmo em recipientes fabricados com materiais inertes como vidro, plástico e aço, melhora sensivelmente as características sensoriais dos vinagres elaborados com frutas, cereais e mel, enquanto o vinagre de álcool, praticamente não sofre alterações, devido à pobreza de sua composição (basicamente água e ácido acético). As reações de oxidação e esterificação são as principais responsáveis pela melhoria do sabor e aroma do vinagre envelhecido, de forma que se este envelhecimento for conduzido em madeira adequada, em um tempo específico, que pode variar até dezenas de anos, resulta-se em um produto com características sensoriais e nutricionais singulares (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001; TESFAYE et al., 2002).

Além disso, a reação de Maillard envolvendo aldeído (açúcar redutor) e grupos amina de aminoácidos e proteínas, seguida de várias etapas que culminam com a formação do pigmento escuro, é a principal causa do escurecimento desenvolvido durante o aquecimento e armazenamento prolongados do produto. A interação do grupo amina com monossacarídeos envolve, inicialmente, a condensação do grupo carbonila com o amina, a partir do ataque nucleofílico do par de elétrons do nitrogênio do grupo amina, seguida da eliminação de água e formação de glicosilamina e posteriormente, melanoidina, pigmento escuro formado. Além disso, a elevação da temperatura resulta no aumento rápido da velocidade de escurecimento, afetando a composição do pigmento formado e a intensidade do mesmo. Além da alteração desejável da cor e do *flavor* em certos produtos, mais recentemente tem sido explorado o interesse em propriedades antioxidantes de certas substâncias formadas no decorrer da reação (ARAÚJO, 2006).

2.3 COMPOSTOS ANTIOXIDANTES

2.3.1 Radicais livres: espécies reativas de oxigênio

Os radicais livres são definidos como moléculas orgânicas e inorgânicas, átomos que contêm um ou mais elétrons não pareados nos orbitais externos, com existência independente. São moléculas altamente instáveis, com meia vida curta e quimicamente muito reativas. A existência dos elétrons não pareados determina uma atração para um campo magnético, tornando-o altamente reativo, capaz de reagir com qualquer composto situado próximo à sua órbita externa, passando a ter uma função oxidante ou redutora de elétrons (BIANCHI; ANTUNES, 1999; SHAMI; MOREIRA, 2004).

A produção de radicais livres é uma consequência fisiológica de diversos processos metabólicos no organismo, sendo também secundária a uma série de injúrias endógenas e exógenas. As fontes endógenas, originam-se de processos biológicos que normalmente ocorrem no organismo, como redução de flavinas e tióis (resultado da atividade de oxidases, cicloxigenases, lipoxigenases, desidrogenases e peroxidases), interação com metais de transição (ferro e cobre) no interior da célula e de sistemas de transporte de elétrons, metabolismo aeróbico e presença de doenças com resposta inflamatória (SHAMI; MOREIRA, 2004; SOARES, 2002). As fontes exógenas geradoras de radicais livres incluem tabaco, poluição do ar, solventes orgânicos, anestésicos, pesticidas e radiações (BIANCHI; ANTUNES, 1999; SOARES, 2002).

Os radicais livres causam alterações nas células *in vivo*, reagindo com DNA, RNA, proteínas e outras substâncias oxidáveis, agindo diretamente sobre alguns componentes celulares, como acontece com os ácidos graxos poliinsaturados das membranas, os quais são bastante vulneráveis aos ataques destes radicais (MELO et al., 2006; MOREIRA; MANCINI-FILHO, 2004; PAZOS et al., 2007). As reações de oxidação nos ácidos graxos das membranas biológicas, denominadas peroxidação lipídica, afetarão a integridade estrutural e funcional da membrana celular, alterando sua fluidez e permeabilidade. Os radicais livres podem provocar também modificações nas proteínas celulares, resultando em sua fragmentação, ligações cruzadas (*cross linking*), agregação e, em alguns momentos, ativação ou inativação de certas enzimas devido à sua reação com aminoácidos constituintes da cadeia polipeptídica. Além disso, pode-se observar ainda a reação dos radicais livres com ácidos nucleicos, podendo gerar mutações em moléculas de DNA (SOARES, 2002).

O oxigênio é essencial para a vida, entretanto, a estrutura eletrônica do O_2 favorece sua redução por adição de um elétron levando à geração de radicais de oxigênio que podem causar alterações celulares (DUARTE-ALMEIDA et al., 2006).

Na Figura 1 estão apresentadas as etapas de um elétron na redução do oxigênio, levando à formação das espécies reativas de oxigênio superóxido, peróxido de hidrogênio e radical hidroxila.

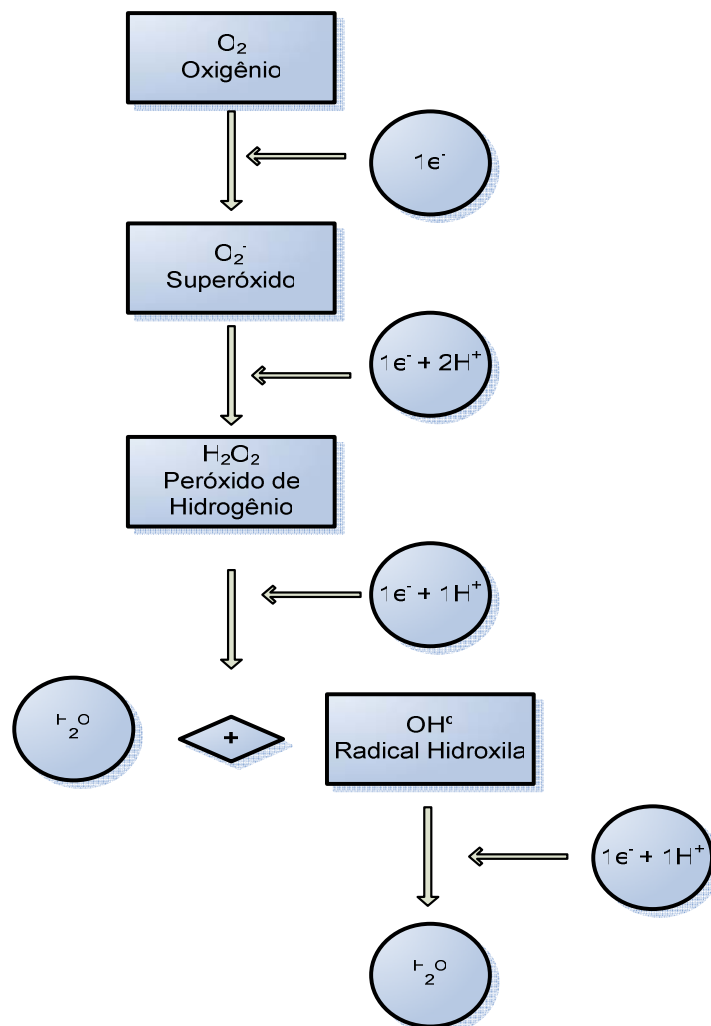


Figura 1. Etapas de um elétron na redução do oxigênio, levando à formação das espécies reativas de oxigênio superóxido, peróxido de hidrogênio e radical hidroxila.

Fonte: BEATTLE (2003).

O aumento dos radicais livres e conseqüente instalação de processos oxidativos, pode ser observado em qualquer condição clínica que envolva isquemia, como choque seguido de ressuscitação, liberação de obstrução intestinal, transplante de órgãos e

revascularização de membros isquemiados (GALIZIA; WAITZBERG, 2001). Assim, a consequência mais importante da liberação de radicais livres é o dano ao DNA, tanto mitocondrial como nuclear, resultando em mutações (BIANCHI; ANTUNES, 1999).

2.3.2 Características dos compostos antioxidantes

Os processos oxidativos podem ser evitados através da modificação das condições ambientais ou pela utilização de substâncias antioxidantes com propriedades de impedir ou diminuir o desencadeamento das reações oxidativas (SOARES, 2002; PAZOS et al., 2007). Assim, os compostos antioxidantes são capazes de inibir a oxidação de diversos substratos, podendo ser divididos em duas classes: com atividade enzimática e sem essa atividade. Em relação aos compostos que apresentam atividade enzimática, estão aqueles capazes de bloquear o início da oxidação, removendo espécies reativas de oxigênio. Além disso, as próprias células podem desenvolver múltiplas formas de se protegerem contra os efeitos deletérios dos radicais livres, produzindo enzimas que agem como antioxidantes (BEATTLE, 2003). Quanto ao mecanismo de ação daqueles que não apresentam atividade enzimática, encontram-se moléculas que interagem com as espécies radicalares e são consumidas durante a reação, como acontece com os compostos fenólicos (HASSIMOTTO; GENOVESE; LAJOLO, 2005; MOREIRA; MANCINI-FILHO, 2004; SOARES, 2002). Os antioxidantes não enzimáticos são pequenas moléculas e constituintes protéicos que viabilizam a proteção celular e principalmente a proteção do plasma contra radicais livres (THOMAS, 2003).

Muita atenção tem sido oferecida à atividade antioxidante natural de compostos presentes em frutas e vegetais, devido ao potencial destas substâncias atuarem na redução do estresse oxidativo. Este pode ser definido como um distúrbio no equilíbrio entre as relações de óxido-redução de sistemas em células intactas, resultando em oxidação de lipídeos, proteínas, carboidratos, ácidos nucléicos, contribuindo para a instalação de patologias no organismo (HASSIMOTTO; GENOVESE; LAJOLO, 2005).

O consumo de frutas e hortaliças tem aumentado principalmente em decorrência do seu valor nutritivo e efeitos terapêuticos. Estes alimentos contêm diferentes fitoquímicos, muitos dos quais possuem propriedades antioxidantes que podem estar relacionadas com o retardo do envelhecimento e a prevenção de certas doenças. O ácido ascórbico, retinol e tocoferol (viaminas, C, A e E, respectivamente), ácido úrico e algumas proteínas (ceruloplasmina, albumina, transferrina, haptoglobina e hemopexina) constituem os principais

antioxidantes não enzimáticos, assim como os compostos fenólicos (LIMA; MÉLO; LIMA, 2002; PAZOS et al., 2007).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos é principalmente devida às suas propriedades de óxido-redução, as quais podem desempenhar um importante papel na absorção e neutralização dos radicais livres, quelando o oxigênio triplete e singlete ou decompondo peróxidos (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004) e alguns radicais hidroxila, óxido nítrico, peroxinitrito, radical semiquinona e radical superóxido (BIANCHI; ANTUNES, 1999).

2.3.3 Compostos fenólicos presentes em alimentos

Os compostos fenólicos totais englobam substâncias como tocoferóis (ANGELO; JORGE, 2007), fenóis simples, ácidos fenólicos, cumarinas, flavonóides, taninos e ligninas, que na maioria das vezes apresentam grande polaridade, capacidade reativa e suscetibilidade à ação de enzimas (SOARES, 2002) e são os maiores responsáveis pela atividade antioxidante em frutos (KUSKOSKI et al., 2006).

Já foi detectada a ocorrência de mais de 8.000 compostos fenólicos em plantas (MAMEDE; PASTORE, 2004), de forma que são substâncias encontradas em todo reino vegetal, divididos em dois grandes grupos, os flavonóides e derivados e os ácidos fenólicos (ácidos benzóico, cinâmico, seus derivados e as cumarinas) (SOARES, 2002).

No grupo dos flavonóides encontram-se as antocianinas, flavonas, flavonóis e, com menor frequência, as auronas, calconas e isoflavonas dependendo do lugar, número e combinação dos grupamentos participantes da molécula. Os ácidos fenólicos são divididos em três grupos, sendo o primeiro composto pelos ácidos benzóicos, os quais possuem sete átomos de carbono e são os ácidos fenólicos mais simples encontrados na natureza. O segundo grupo é formado pelos ácidos cinâmicos, derivando as cumarinas (terceiro grupo) por ciclização da cadeia lateral do ácido *o*-cumárico (SOARES, 2002).

Dentre os compostos fenólicos com propriedade antioxidante destacam-se as antocianinas e os flavonóides. As antocianinas são pigmentos solúveis em água, amplamente difundidas no reino vegetal e conferem as várias nuances de cores entre laranja, vermelha e azul encontradas em frutas, vegetais, flores, folhas e raízes. Os flavonóides são pigmentos de cores branca ou amarela clara encontrados em alimentos (LIMA; MÉLO; LIMA, 2002).

Como foi mencionado anteriormente, os antioxidantes são capazes de inibir a oxidação de diversos substratos, de moléculas simples a polímeros e biosistemas complexos,

por meio de mecanismos que envolvem a inibição da formação de radicais livres (etapa de iniciação do processo oxidativo) e a eliminação de radicais importantes na etapa de propagação do referido processo, apresentando efeitos na prevenção de enfermidades cardiovasculares e circulatórias (DÁVALOS; BARTOLOMÉ; GÓMEZ-CORDOVÉS, 2005; KUSKOSKI et al., 2006). Assim, os antioxidantes fenólicos funcionam como seqüestradores de radicais e, algumas vezes, como quelantes de metais, formando produtos intermediários relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias (MAMEDE; PASTORE, 2004; SOARES, 2002).

Os polifenóis são encontrados em vegetais, frutas, chocolate, chá, café, vinho, sucos de uva e vinagres em diferentes concentrações, apresentando evidências epidemiológicas indicando relação entre a ingestão de alimentos ricos em compostos polifenólicos e a redução de doenças crônicas e coronarianas (DÁVALOS; BARTOLOMÉ; GÓMEZ-CORDOVÉS, 2005). Assim, o consumo de frutas tropicais e seus derivados, oferece aporte de nutrientes essenciais, micronutrientes como minerais, fibras e vitaminas e diversos compostos secundários de natureza fenólica, denominados polifenóis (KUSKOSKI et al., 2006).

Estudos revelam que os vinagres de cereais são ricos em polissacarídeos, compostos fenólicos, que apresentam atividade antioxidante, proteínas, e melanoidinas, polímeros escuros formados a partir da reação de Maillard durante o processamento do vinagre (XU; TAO; AO, 2007). Fermentados de sucos de uva e vinagres derivados desta fruta também são ricos em compostos polifenólicos (DÁVALOS; BARTOLOMÉ; GÓMEZ-CORDOVÉS, 2004).

2.3.3.1 Características dos compostos fenólicos

Os fenóis são compostos que apresentam grupos hidroxilas ligadas diretamente a um núcleo benzênico, de forma que os polifenóis constituem-se em fenóis que possuem mais de três hidroxilas ligadas ao anel benzênico (SOARES, 2002). Isto porque a diversidade estrutural dos compostos fenólicos deve-se à grande variedade de combinações que acontece na natureza sendo os compostos resultantes chamados de polifenóis (ANGELO; JORGE, 2007). Estão amplamente distribuídos na natureza, apresentam ação antioxidante e têm sido associados à redução do desenvolvimento de doenças crônicas. Os compostos fenólicos englobam moléculas simples e outras com alto grau de polimerização podendo ser classificados em compostos pouco distribuídos na natureza, que se encontram um número reduzido, como os fenóis simples, o pirocatecol, a hidroquinona, o resorcinol e aldeídos

derivados dos ácidos benzóicos; e compostos largamente distribuídos na natureza, podendo ser divididos em dois grandes grupos: os flavonóides (polifenóis e derivados) e os ácidos fenólicos (ácidos benzóico, cinâmico e seus derivados) (MAMEDE; PASTORE, 2004; SOARES, 2002) e polímeros, como alguns fenólicos que não se apresentam na forma livre nos tecidos vegetais, como os taninos e ligninas (ANGELO; JORGE, 2007).

Os flavonóides possuem uma estrutura com dois anéis aromáticos, unidos por três carbonos que formam um anel heterocíclico (ANGELO; JORGE, 2007), constituído por quinze átomos de carbono ($C_6-C_3-C_6$) no seu esqueleto básico (MAMEDE; PASTORE, 2004; SOARES, 2002). Compõem uma ampla classe de substâncias de origem natural, cuja síntese não ocorre na espécie humana e figuram entre os compostos mais diversificados do reino vegetal. O grupo dos flavonóides ocorre em plantas (frutas, folhas, sementes e outras partes) (ANGELO; JORGE, 2007), na forma de glucosídios, sendo uma das substâncias responsáveis pela atribuição do perfil sensorial de frutas (AHERNE; O'BRIEN, 2002; DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004).

Alguns flavonóides apresentam efeito antioxidante quatro vezes maior que a vitamina E, e suas fontes alimentares incluem maçãs, cebolas, vinho tinto, chocolate, frutas vermelhas, frutas cítricas e chá verde (AHERNE; O'BRIEN, 2002; ARTS; VAN DE PUTTE; HOLLMAN, 2000; CLIFTON, 2004; MAMEDE; PASTORE, 2004; SUN et al., 2002; TRUEBA, 2003; YANG et al., 2004). Além de atividades antioxidantes, possuem propriedades antiinflamatórias, antitrombóticas, antimicrobianas, antialérgicas, antitumorais (DÁVALOS; BARTOLOMÉ; GÓMEZ-CORDOVÉS, 2005; KUSKOSKI et al., 2006; PAZOS et al., 2007), antiasmáticas e inibidoras de enzimas como a transcriptase reversa, proteína quinase C, tirosina quinase C, calmodulina, ornitina descarboxilase, hexoquinase, fosfolipase C, dentre outras. Seus mecanismos de ação de propriedade antioxidante resultam de uma combinação de suas propriedades quelantes de ferro e seqüestradoras de radicais livres (TRUEBA, 2003; YANG et al., 1997).

Os ácidos fenólicos (não-flavonóides) caracterizam-se por apresentarem um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos hidroxila e/ou metoxila na molécula, conferindo propriedades antioxidantes tanto para alimentos, como para o organismo (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004; MAMEDE; PASTORE, 2004; SOARES, 2002).

Os produtos intermediários formados pela ação destes antioxidantes são relativamente estáveis devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias, de forma que os compostos fenólicos e alguns de seus derivados são eficazes para

prevenir oxidação lipídica. Vale ressaltar que poucos antioxidantes sintéticos são permitidos para uso em alimentos devido a problemas com toxicidade (SOARES, 2002).

2.3.3.2 Compostos fenólicos como antioxidantes em alimentos

Frutas, verduras, alimentos e bebidas derivados destes, apresentam compostos polifenólicos, de forma que os efeitos protetores à saúde, derivados do consumo de tais alimentos, têm sido atribuídos à quantidade e qualidade dos polifenóis presentes (ALONSO et al., 2004; FILNEY, 2004; HEIM; TAGLIAFERRO; BOBILYA, 2002; LI et al., 2008; SOARES, 2002; MAHATTANATAWEE et al., 2006; MELO et al., 2006; YANG et al., 2004), bem como sua estrutura química (MAMEDE; PASTORE, 2004).

Em estudo objetivando a determinação de polifenóis totais e capacidade antioxidante dos mesmos em polpas congeladas de frutos tropicais e silvestres (amora, uva, açaí, goiaba, morango, acerola, abacaxi, manga, graviola, cupuaçu, maracujá, jabolão e baguaçu), Kuskoski et al. (2006) concluíram que as mesmas apresentaram elevados teores de polifenóis totais e apreciáveis propriedades antioxidantes, com destaque para manga e acerola. Além disso, os autores verificaram uma correlação direta entre os valores de polifenóis totais e antocianinas. Vendramini e Trugo (2004) também detectaram antocianinas em casca de acerola, Duarte-Almeida et al. (2006) em amora, açaí e morango e, segundo Reynertson et al. (2006), a jabuticaba apresenta uma quantidade considerável de antocianinas com boa atividade antioxidante. Segundo Melo et al. (2006), extratos metanólicos de tomate, couve-flor, batata e especialmente espinafre, apresentam potente ação antioxidante, diretamente proporcional à concentração de polifenóis totais.

As antocianinas são glicosídeos de antocianidinas, também chamadas de agliconas. A cor destas é influenciada pelas condições do meio onde são encontradas, bem como a presença de açúcares, açúcares acilados, grupos metoxil e hidroxil apresentando efeitos marcantes em sua cor e reatividade (CHEYNIER, 2005; LIMA et al., 2003).

A relação entre o consumo de vinho e a prevenção de doenças cardiovasculares e certos tipos de câncer, dentre outros, tem sido amplamente estudada (MAMEDE; PASTORE, 2004; SAUTTER et al., 2005; SU; SILVA, 2006). A grande vantagem do vinho como fonte de polifenóis na dieta é que, no vinho, estes estão presentes no estado solúvel e por isso mais disponíveis biologicamente, enquanto em outras frutas e vegetais, os polifenóis estão fortemente complexados às proteínas e, portanto, menos facilmente absorvíveis ou biodisponíveis. Mesmo nos produtos derivados do vinho, numerosos polifenóis foram

encontrados e atualmente são extraídos e usados em composições farmacêuticas (ALONSO et al., 2004; PESCHEL et al., 2006).

O composto fenólico em destaque na constituição do vinho é o resveratrol, presente em várias plantas, em especial, nas uvas e seus derivados. O resveratrol constitui-se por uma fitoalexina, metabólito secundário de plantas capazes de impedir ou reduzir a atividade de agentes patogênicos em plantas, presente comumente em eucalipto, amora, amêndoas e uvas. Na uva, é sintetizado na casca como resposta ao estresse causado por ataque fúngico, dano mecânico ou irradiação com luz ultravioleta. Apresenta atividade antioxidante através da inibição da atividade dioxigenase da lipoxigenase, podendo atuar de modo similar ao estrogênio em substituição do mesmo em tratamentos pós-menopausa. Além disso, atua com atividade antiinflamatória, inibindo a síntese de tromboxanos e atuando como anticoagulante (SAUTTER et al., 2005).

O consumo de vinho tinto é elevado na França, aproximadamente 7,5 vezes mais que a população norte-americana e 3 a 13 vezes mais que os demais países da União Européia (MAMEDE; PASTORE, 2004), gerando o “paradoxo Francês”, em que a França apresenta uma das menores taxas de mortalidade por doenças coronárias, apesar do elevado consumo de gorduras saturadas e níveis séricos de colesterol semelhantes ao da Comunidade Européia e Estados Unidos. Na verdade, os polifenóis presentes no vinho tinto apresentam efeito pequeno em relação às concentrações de lipídios do plasma, porém o consumo constante parece reduzir sensivelmente a capacidade oxidante da lipoproteína de baixa densidade (LDL) e o aumento da capacidade antioxidante do soro, além de apresentar capacidade de dilatação dos vasos sanguíneos (COOPER; THURNHAM, 2004; HASSIMOTTO; GENOVESE; LAJOLO, 2005). A oxidação da LDL está diretamente correlacionada com as complicações da aterosclerose, acidente vascular cerebral e/ou doença vascular periférica. Além da ação antioxidante, os compostos fenólicos desempenham função importante na qualidade do vinho, contribuindo para o seu sabor e aroma, sendo que a quantidade destes compostos varia de acordo com o clima, natureza do solo, variedade, maturidade e maceração da uva, temperatura de fermentação, pH, dióxido de enxofre e etanol (MAMEDE; PASTORE, 2004).

É válido ressaltar que certas especiarias e extratos de especiarias, como alecrim, sálvia, tomilho, cravo-da-índia, dentre outras contém compostos que proporcionam estabilidade oxidativa, figurando entre eles, principalmente os compostos fenólicos (MOREIRA; MANCINI-FILHO, 2004). Além da ação preventiva das referidas substâncias presentes em especiarias sobre a oxidação lipídica em alimentos, Moreira e Mancini-Filho (2004) detectaram um provável efeito antiinflamatório destes compostos, devido à ação

inibitória sobre enzimas (ciclooxigenases e lipoxigenases) da biossíntese dos eicosanóides, os quais atuam como compostos importantes na resposta inflamatória.

2.3.3.3 Determinação de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante

O método mais comum para determinação de polifenóis totais é o desenvolvido por Folin e Ciocalteu (1927), adaptado por diversos autores (DÁVALOS; BARTOLOMÉ; GÓMEZ-CORDOVÉS, 2004; KUSKOSKI et al., 2005; KUSKOSKI et al., 2006; MELO et al., 2006; QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002), o qual consiste em um método espectrofotométrico que se fundamenta em seu caráter redutor. Utiliza como reativo uma mistura de tungstato de sódio e molibdato de sódio (VILLELA; BACILA; TASTALDI, 1972) que, em meio básico, se reduzem ao oxidar os compostos fenólicos, originando óxidos azuis de tungstato e molibdato. A absorvância da cor azul pode ser detectada em 765 nm e os resultados expressos em mg de ácido gálico por 100 g de matéria-prima (KUSKOSKI et al., 2005). Outro método para determinação de polifenóis totais é o descrito por Swain e Hillis (1959) apud Mendonça et al. (2003). Este método baseia-se na oxidação de hidroxilas fenólicas pelo reagente de Folin-Denis, em meio alcalino, com produção de composto de coloração azul, que pode ser medido em espectrofotômetro a 750 nm, utilizando como composto padrão o ácido tânico.

A capacidade antioxidante de uma mistura não é determinada somente por uma soma das capacidades antioxidantes de cada um dos componentes, mas também depende do microambiente em que se encontra o composto. Os compostos interagem entre si, podendo produzir efeitos sinérgicos ou inibitórios (KUSKOSKI et al., 2005).

Existem diversos métodos para determinar a atividade antioxidante de compostos químicos, tanto *in vitro* como *in vivo*, de forma a permitir uma rápida seleção de substâncias e/ou misturas potencialmente interessantes na determinação da capacidade antioxidante de compostos químicos (DUARTE-ALMEIDA et al., 2006). É necessário considerar, porém, que ensaios *in vivo* podem representar alguns inconvenientes, como a adaptabilidade em resposta ao aumento do estresse oxidativo. Porém, as determinações realizadas *in vitro* oferecem uma idéia aproximada do que ocorre em situações mais complexas *in vivo* (KUSKOSKI et al., 2005).

Diversos compostos cromógenos são utilizados para determinar a capacidade antioxidante de compostos para captar os radicais livres gerados, operando assim contra os efeitos prejudiciais de processos de oxidação, que implicam em formação de espécies reativas

de oxigênio. Alguns destes métodos são caracterizados pelos seqüestros de radicais ABTS (2,2'-azino-bis, também conhecido como 3-etilbenzotiazolone-6-ácido sulfônico, A-1888) e DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) (KUSKOSKI et al. 2005; KUSKOSKI et al., 2004; MAMEDE; PASTORE, 2004) e o sistema de oxidação betacaroteno/ácido linoléico (DUARTE-ALMEIDA et al., 2006).

Os métodos ABTS e DPPH apresentam excelente estabilidade em certas condições, ainda que apresentem certas diferenças. O DPPH é um radical livre que pode ser obtido sem uma preparação prévia, enquanto que o ABTS necessita ser gerado através de uma reação que pode ser química (com dióxido de magnésio ou persulfato de potássio), enzimática (peroxidase) ou eletroquímica. Com o radical ABTS é possível determinar a atividade antioxidante de compostos de natureza hidrofílica e lipofílica, enquanto que o DPPH somente pode dissolver-se em meio orgânico (KUSKOSKI et al., 2005). O método de radicais livres DPPH está baseado no descoramento de uma solução composta por radicais DPPH de cor violeta quando da adição de substâncias que podem ceder um átomo de hidrogênio. Assim, este se baseia na transferência de elétrons de um composto antioxidante para um oxidante (DUARTE-ALMEIDA et al., 2006; MAHATTANATAWEE et al., 2006; MELO et al., 2006; MENSOR et al., 2001).

O método de oxidação do β -caroteno/ácido linoléico avalia a atividade de inibição de radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoléico, fundamentando-se em medidas espectrofotométricas da descoloração (oxidação) do β -caroteno induzida pelos produtos de degradação oxidativa do ácido linoléico. Este método determina a atividade de uma amostra ou composto de proteger um substrato lipídico da oxidação (DUARTE-ALMEIDA et al., 2006; MELO et al., 2006).

2.4 PROPRIEDADES NUTRICIONAIS E ANTIOXIDANTES DOS VINAGRES

A utilização do vinagre na alimentação pode ocorrer nas formas de condimento, conferindo sabor ácido aos alimentos (TESFAYE et al., 2002), como conservante evitando o crescimento de microrganismos (ENTANI et al., 1998; SEGUN; KARAPINAR, 2004), além de apresentar bastante utilidade como amaciante de carnes temperadas e legumes em conservas (BORTOLINI; SANT'ANNA; TORRES, 2001; GRANADA et al., 2000). Soluções de ácido acético obtidas a partir de vinagres têm sido utilizadas como agentes desinfetantes de artigos semicríticos e para possível aplicação na anti-sepsia de feridas

(UTYAMA 2003), baseadas em suas atividades antibacterianas, antifúngicas e antiprotozoários (NASCIMENTO et al., 2003a ; NASCIMENTO et al. 2003b). O vinagre pode apresentar ação antimicrobiana contra *Salmonella typhimurium* em cenouras, tanto isoladamente aplicado (4,03% v/v), em diferentes tempos de exposição (15, 30 e 60 minutos) quanto em conjunto com suco de limão (1:1), no mesmo período de tempo (SEGUN; KARAPINAR, 2004). Azuma et al. (2006) observaram que soluções de ácido acético em concentrações de 3% a 6% apresentaram efetividade contra cepas de *Candida albicans* na prática odontológica. Além disso, sugere-se a utilização do vinagre em nebulizadores caseiros, observando eficácia semelhante entre vinagre e hipoclorito de sódio (REYCHLER et al., 2005). Em trabalho produzido por Entani et al. (1998), observou-se uma atividade bacteriostática do vinagre com 0,1% de ácido acético contra bactérias do gênero *Escherichia coli*, incluindo *E. coli* O157:H7, *Salmonella enteritidis* e *typhimurium*, *Aeromonas hydrophila*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus* e uma ação bactericida sobre *E. coli* O157:H7 quando utilizado em concentrações de 10% , 5% e 2,5% de ácido acético, a 30 °C por 1 minuto, 25 minutos e 150 minutos, respectivamente. Observou-se também que células de *E. coli* O157:H7 na fase logarítmica de crescimento apresentaram maior sensibilidade às soluções de vinagre, e na fase estacionária de crescimento, menor sensibilidade ao mesmo. Além disso, Watarai e Tana (2005) observaram os efeitos de vinagre envelhecido em madeira sobre o crescimento de *Salmonella enteritidis*, nas concentrações de 1,0 e 2,0%, e verificaram uma eficácia na supressão do crescimento da bactéria.

O vinagre pode também apresentar utilização medicinal devido suas funções sobre a digestão e estimulação do apetite (NISHIDAI et al., 2000; XU; TAO; AO, 2007). Além disso, o vinagre pode apresentar efeitos fisiológicos em relação à regulação da glicose sanguínea (EBIHARA; NAKAJIMA, 1988; JOHNSTON; BULLER, 2005) e promoção da absorção de cálcio (HADFIELD; BEARD; LEONARD-GREEN, 1989; XU; TAO; AO, 2007).

Em relação à redução dos índices glicêmicos, Johnston e Buller (2005) estudaram a interferência da ingestão de vinagre de maçã com 5% de ácido acético previamente à refeição e observaram uma redução de 54% na glicemia pós-prandial (após a refeição). O ácido acético pode reduzir a resposta glicêmica frente à ingestão de alimentos potencialmente com alto teor de glicose, através da inibição das dissacaridasas, responsáveis pela hidrólise de dissacarídeos e oligossacarídeos em monômeros de glicose no epitélio intestinal ou pela estimulação da utilização da glicose em tecidos periféricos.

O Kurosu é o vinagre resultante da fermentação de arroz não polido, tradicionalmente produzido no Japão, caracterizado por um conteúdo maior de aminoácidos e

ácidos orgânicos que outros vinagres. Atualmente, este tipo de vinagre tem sido associado à melhoria na fluidez do sangue, com conseqüente prevenção de hipertensão arterial (NISHIDAI et al., 2000). Em estudo realizado por Nishidai et al. (2000) comparando a atividade antioxidante de extrato de acetato de etila de Kurosu com extratos de vinagre de arroz polido, vinagre de grãos, vinagre de maçã e vinagre de vinho, observou-se que o extrato de Kurosu atuou substancialmente na inibição da peroxidação lipídica *in vivo* e *in vitro* de pele de ratos, apresentando maior conteúdo de polifenóis totais, maior conteúdo de antioxidantes lipofílicos, maior atividade antioxidante, maior efeito inibidor do estresse oxidativo e ação antitumoral da pele de ratos.

A mieloperoxidase é uma enzima lisossomal, presente na pele, que cataliza a formação do ácido hipocloroso, sendo o mesmo altamente tóxico, mutagênico e carcinogênico. Observou-se que o extrato de Kurosu atuou como potente inibidor da atividade da mieloperoxidase e da geração de ácido hipocloroso (LANKAPUTHRA; SHAH, 1998).

Além disso, a produção de espécies reativas de oxigênio por leucócitos está envolvida com o desenvolvimento de inflamação relacionada à carcinogênese, principalmente no que se refere ao câncer de pele. O extrato de Kurosu atuou como mediador dos radicais livres produzidos por leucócitos, interferindo na infiltração de leucócitos e inflamação da região afetada (NISHIDAI et al., 2000).

Em acréscimo às propriedades dos vinagres, tem-se que o ácido acético usualmente produzido por bactérias probióticas (*L. acidophilus* e *Bifidobacterium*) pode apresentar inibição da atividade mutagênica de alguns agentes mutagênicos, como Aflatoxina-B e N-nitrosoguanidina (LANKAPUTHRA; SHAH, 1998).

Hanssen (1974) descreveu que o vinagre de cidra pode apresentar ação significativa na melhoria de elasticidade da pele com o passar da idade, bem como fortalecimento do folículo capilar, controle da insônia e asma, inclusive evitando produção de secreções e sangramento do nariz, reumatismo e gota.

2.5 AÇÕES OXIDANTES DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Os polifenóis fazem parte da composição de muitas plantas e podem ser considerados fatores antinutricionais de grande importância. São substâncias quimicamente muito ativas e que podem reagir, reversivelmente ou irreversivelmente, com proteínas,

prejudicando a digestibilidade e a biodisponibilidade da lisina e de outros aminoácidos essenciais (MENDONÇA et al., 2003; SANTOS et al., 2001).

Corrêa et al. (2004) afirmaram que farinhas de folhas de mandioca apresentam elevados teores de proteínas, porém, de baixa digestibilidade, fator atribuído à grande quantidade de fibras e presença de polifenóis. Além de reduzir a digestibilidade e a disponibilidade de aminoácidos, como lisina, tornando o grupo amina indisponível, a presença de polifenóis do grupo dos taninos também influencia negativamente a disponibilidade de metionina. Os polifenóis do tipo taninos possuem a importante característica de se ligar às proteínas formando complexos proteína-taninos, mediante pontes de hidrogênio, impedindo sua digestibilidade (MENDONÇA et al., 2003; SANTOS et al., 2001). No caso das folhas de mandioca, os taninos agravam a deficiência inerente de aminoácidos sulfurados destas, impedindo que a metionina realize seu papel de oferecer enxofre para a detoxificação do cianeto (CORRÊA et al., 2004).

Os taninos constituem uma classe de polifenóis com peso molecular relativamente alto, podendo ser classificados em sua estrutura como taninos hidrolisáveis e taninos condensáveis ou condensados. Estes, também denominados de proantocianidinas, são oligômeros e polímeros de flavan-3-ol (catequina) e/ou flavan-3,4-diol (leucocianidina), produtos do metabolismo do fenilpropanol. O termo proantocianidina para taninos condensados origina fato destes, apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas (ANGELO; JORGE, 2007). Os taninos condensados ou proantocianidinas constituem a segunda fonte de polifenóis do reino vegetal, perdendo apenas para a lignina, apresentando grande significância na complexação com proteínas (QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002). Os taninos hidrolisáveis são ésteres de ácido gálico e eleágicos glicosilados, formados a partir do chiquimato, em que os grupos hidroxilas do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos (ANGELO; JORGE, 2007).

Além das proteínas, os taninos formam complexos com minerais, amido e enzimas digestivas, reduzindo o valor nutricional dos alimentos. São atribuídos aos taninos outros efeitos prejudiciais à dieta, como cor indesejável aos alimentos e reações de diminuição da palatabilidade, devido à adstringência conferida pelos mesmos (MENDONÇA et al., 2003; SANTOS et al., 2001).

É válido ressaltar que alguns estudos indicam a mutagenicidade e genotoxicidade dos flavonóides, tanto em sistemas experimentais bacterianos como de mamíferos. Alguns mecanismos através dos quais isto acontece relacionam-se à redução temporal de cobre, a geração de espécies reativas de oxigênio e alteração das funções dos componentes do sistema

de defesa antioxidante nuclear. Estudos revelaram que os flavonóides quercetina, rutina, galangina, apigenina, fisteína, miricetina e baicaleína causaram ruptura de DNA de timo de carneiro, em presença de íons cobre e oxigênio molecular (TRUEBA, 2003).

Existe uma literatura abundante abordando a ação antioxidante individual de compostos fenólicos. Porém, pouco se sabe ainda sobre a influência da interação de vários compostos fenólicos sobre a capacidade antioxidante (PINELO et al., 2004). Em estudo realizado por Pinelo et al. (2004), avaliando a interação de compostos fenólicos isolados inseridos em alimentos e o efeito sinérgico negativo sobre a atividade antioxidante, as misturas de polifenóis, catequina, resveratrol e quercetina resultaram neste efeito de sinergismo negativo. Assim, segundo o referido autor, a adição de polifenóis nem sempre promove efeito positivo em relação à capacidade antioxidante, fato de relevância tratando-se da fortificação de alimentos na indústria.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as características físico-químicas, sensoriais, a presença de compostos fenólicos totais, taninos condensados e a capacidade antioxidante relativa em vinagres comerciais (fermentados acéticos) de diferentes matérias-primas, bem como realizar uma comparação dos teores de polifenóis totais e taninos condensados dos vinagres com vinhos tinto seco e suave e suco de uva integral.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar as características físico-químicas dos vinagres de diferentes matérias-primas quanto aos padrões de identidade e qualidade para vinagres comerciais;

Comparar os valores determinados a partir das análises físico-químicas com os padrões estabelecidos pela legislação vigente;

Correlacionar o conteúdo de extrato seco total dos vinagres com a densidade dos mesmos;

Quantificar a presença de compostos fenólicos totais, taninos condensados e capacidade antioxidante relativa dos diferentes vinagres;

Determinar a presença de compostos fenólicos e taninos condensados do vinho tinto seco, vinho tinto suave e suco de uva integral;

Comparar o teor de compostos fenólicos e taninos condensados do vinho tinto seco, vinho tinto suave e suco de uva integral com os vinagres analisados;

Verificar se existe influência do teor de polifenóis totais e quantidade de taninos condensados em relação à capacidade antioxidante relativa dos vinagres;

Agrupar os diferentes fermentados acéticos quanto às suas características físico-químicas, polifenóis totais, taninos condensados e capacidade antioxidante relativa;

Realizar análise sensorial de um representante de cada grupo de vinagre determinado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS

Foram utilizadas 26 amostras de vinagres comerciais de diferentes matérias-primas, e 3 amostras de produtos de uva para comparação com os vinagres: vinho tinto seco, vinho tinto suave e suco de uva integral. Na Tabela 1 estão descritas as amostras de vinagres utilizados e seus códigos de identificação.

Tabela 1. Categorias de vinagres analisados e seus códigos de identificação.

Categorias de vinagres	Código de identificação
Vinagre Agrim Branco*	VAB
Vinagre Agrim Tinto*	VAT
Vinagre Balsâmico com Framboesa*	VBF
Vinagre Balsâmico com Maracujá*	VBMr
Vinagre Balsâmico com Mel*	VBMI
Vinagre Balsâmico com Vinho Tinto*	VBVt
Vinagre de Álcool*	VAL
Vinagre de Arroz* ¹	Var
Vinagre de Cana-de-Açúcar com Milho**	VCMi
Vinagre de Cana-de-Açúcar**	VC
Vinagre de Kiwi**	VK
Vinagre de Laranja**	VL
Vinagre de Laranja com Mel**	VLMI
Vinagre de Maçã Marca 1**	VM 1
Vinagre de Maçã Marca 2*	VM 2
Vinagre de Manga**	VMg
Vinagre de Maracujá**	VMr
Vinagre de Milho**	VMi
Vinagre de Tangerina**	VTg
Vinagre de Tangerina com Milho**	VTgMi
Vinagre de Vinho Branco*	VVB
Vinagre de Vinho Tinto*	VVT
Vinagre de Kiwi Envelhecido **	VEK
Vinagre de Kiwi Envelhecido com Cabreúva**	VEKCb
Vinagre de Kiwi Envelhecido com Carvalho**	VEKCr
Vinagre de Kiwi Envelhecido com Sassafrás**	VEKSs
TOTAL	26

* Vinagres adquiridos no comércio local da cidade de Goiânia (GO).

** Vinagres fornecidos por indústria vinagreira localizada na cidade de Assis (SP).

¹Fabricado originariamente a partir de arroz polido.

Os vinagres foram adquiridos no comércio local da cidade de Goiânia (GO) e cedidos por uma indústria de vinagres comerciais de pequena escala de produção localizada na cidade de Assis (SP). Foram analisadas uma amostra de cada tipo de vinagre, adquiridos

aleatoriamente no local onde eram comercializados. Buscou-se utilizar um representante de cada tipo de vinagre disponível no mercado popular, com exceção de vinagres acrescidos de ervas, uma vez que os tipos de ervas e quantidades das mesmas utilizadas poderiam servir de interferentes diretos nos resultados encontrados. O mercado popular foi escolhido com alvo para aquisição das amostras tendo em vista a busca por um maior número possível de amostras de vinagres acessíveis à maior parte da população. Não houve preocupação em diferenciar vinagres de mesma qualidade, porém de marcas diferentes, de forma que a escolha das marcas analisadas também aconteceu de forma aleatória. Somente o vinagre de maçã diferenciou-se em VM 1 e VM 2. O primeiro é procedente da indústria de vinagres de pequena escala de produção localizada na cidade de Assis (SP) e o segundo, proveniente do mercado popular de Goiânia. Além disso, dentre os vinagres analisados, foram utilizadas amostras de vinagres envelhecidos durante 24 meses, não disponíveis para o mercado consumidor, provenientes de experimento (em andamento) realizado pela indústria vinagreira localizada em Assis (SP), como foi o caso dos vinagres de kiwi envelhecido (sem adição de madeira), kiwi envelhecido com madeira sassafrás (*Ocotea odorífera*), kiwi envelhecido com madeira carvalho (*Quercus alba* L.) e kiwi envelhecido com madeira cabreúva (*Myrocarpus frondosus*).

Além de amostras de diferentes tipos de vinagres foram analisados vinho tinto seco, vinho tinto suave e suco de uva integral de marcas nacionais, sendo também uma amostra de cada (Tabela 2). A análise destes produtos objetivou realizar uma comparação com os dados obtidos a partir dos vinagres, no que se refere ao teor de polifenóis totais e taninos condensados. Os mesmos também foram adquiridos no comércio popular da cidade de Goiânia. No total foram submetidos a análises vinte e nove (29) tipos diferentes de amostras, sendo vinte e seis (26) de vinagres.

As análises foram realizadas em triplicata, com exceção da capacidade antioxidante relativa que foi produzida em duplicata. Após a abertura das embalagens, os conteúdos das mesmas foram transferidos imediatamente para embalagens âmbar, previamente higienizadas com água e sabão, posteriormente sanitizadas com solução clorada a 200 ppm por 15 minutos, enxaguadas com água destilada após a sanitização e secas em estufa por 60 minutos. Após a abertura das embalagens originais e substituição de frascos descrita acima, as amostras foram acondicionadas em refrigeração (5 °C), buscando preservar ao máximo as características originais das amostras durante todo o tempo das análises.

Tabela 2. Categorias de amostras analisadas e seus códigos de identificação.

Amostras	Código de identificação
Vinho tinto de uva suave	VTsv
Vinho tinto de uva seco	VTsc
Suco de uva integral	SU
TOTAL	03

4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

4.2.1 Padrões de identidade e qualidade

Foram realizadas, nos 26 tipos de vinagres utilizados no trabalho, análises de extrato seco total, densidade relativa a 20 °C, acidez volátil, pH, cinzas, grau alcoólico real e açúcares redutores.

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Físico-Química da Faculdade de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás (UFG), segundo metodologias propostas por Brasil (2005). As análises de açúcares redutores foram determinadas no Laboratório de Química de Proteínas do Instituto de Ciências Biológicas da UFG de acordo com Miller (1959).

4.2.1.1 Extrato seco total

Para determinação do extrato seco total pelo método gravimétrico, pipetou-se 25 mL da amostra em placas de alumínio com 55 mm de diâmetro, previamente secas em estufa por 30 minutos e posteriormente resfriadas em dessecador e pesadas. Evaporou-se o conteúdo das placas lentamente em banho-maria a 100 °C durante 3 horas consecutivas em contato direto com o vapor produzido pelo banho de água. Após este período, colocaram-se as placas em estufa regulada a 105 °C (± 3 °C) e completou-se a secagem durante 30 minutos. Posteriormente, procedeu-se com o resfriamento das placas em dessecador e subsequente pesagem destas em balança analítica de precisão. O conteúdo de extrato seco foi expresso em g L^{-1} , com uma casa decimal, sendo o cálculo estabelecido pela diferença entre as placas com o extrato seco e placas pesadas antes do procedimento, multiplicada pelo fator de conversão de mL para L, 40, como mostra a equação 1:

$$Es : 40 \times (a - b) \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

Es : extrato seco total (g)

a : massa da placa com extrato

b : massa da placa vazia

4.2.1.2 Densidade relativa a 20 °C

No presente trabalho, determinou-se a densidade relativa a 20 °C pelo método densimétrico utilizando-se picnômetro. Este foi lavado com sabão e água corrente e posteriormente imerso em água destilada. Após este procedimento, foi enxaguado com álcool etílico a 95 °GL e, por último, seco com éter etílico e pesado em balança analítica de precisão (*Pp*). O picnômetro foi adicionado de água destilada e procedeu-se a pesagem a 20 °C (*P_{H₂O}*). Em seguida secou-se o picnômetro e procedeu-se da mesma forma com cada amostra (*Pam*). O resultado do procedimento em questão foi expresso em g mL⁻¹ com quatro casas decimais, com base na equação 2:

$$Densidade = \frac{Pam - Pp}{P_{H_2O} - Pp} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo:

Pam : peso do picnômetro com amostra a 20 °C

Pp : peso do picnômetro vazio

P_{H₂O} : peso do picnômetro com água destilada a 20 °C

4.2.1.3 Acidez volátil

A acidez volátil foi determinada pelo método titulométrico, que baseia-se na separação dos ácidos voláteis efetuada através de arraste de vapor d'água e retificação dos vapores, efetuando-se posteriormente a titulação do destilado com solução de hidróxido de sódio, utilizando-se fenolftaleína como indicador (BRASIL, 2005).

Inicialmente procedeu-se o preparo da amostra, pipetando-se 20mL desta em um balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume com água destilada. Partiu-se então para a obtenção da acidez, pipetando-se 10 mL da amostra diluída no borbulhador do aparelho Redutec[®] (Tecnal – TE 0.86) e em seguida, adicionou-se água destilada no gerador de vapor do aparelho de destilação, correspondente ao volume do mesmo e conectou-se ao condensador. Levou-se a água à ebulição, com o registro de vapor aberto, a fim de eliminar o ar do aparelho e, eventualmente, o gás carbônico da água destilada. Em seguida, fechou-se a torneira para que o vapor de água borbulhasse na amostra, arrastando os ácidos voláteis. Recolheu-se então 100 mL do destilado e titulou-o com hidróxido de sódio a 0,01 M, em presença de fenolftaleína a 1%. O resultado foi expresso em g de ácido acético por 100 g ou 100 mL da amostra ou porcentagem (%) através da equação 3:

$$Acidez\ Volátil = \frac{n \times M \times Eq \times f}{10 \times V} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo:

n : volume da solução de hidróxido de soído gastos na titulação em mL;

M : molaridade da solução de hidróxido de sódio;

Eq : equivalente grama do ácido acético ($60 \text{ g (g mol)}^{-1}$);

V : volume da amostra em mL;

f : fator de diluição (20:500, $f= 25$).

4.2.1.4 Determinação de pH

O pH das amostras foi determinado a partir do método potenciométrico a 20 °C, utilizando-se soluções tampão comerciais de pH 4,0 e 7,0. Calibrou-se o potenciômetro usando as duas soluções tampão e imergiu-se o eletrodo no béquer contendo a amostra homogeneizada a 20 °C (± 2 °C). Os resultados foram expressos com duas casas decimais.

4.2.1.5 Cinzas

A determinação de cinzas foi realizada por método gravimétrico, fundamentado na eliminação da matéria orgânica e inorgânica volátil quando a amostra foi incinerada a 550 °C

(± 25 °C), sem apreciável decomposição dos constituintes do resíduo mineral (BRASIL, 2005). Os cadinhos de porcelana foram aquecidos ao redor de 600 °C durante 10 minutos, resfriados em dessecador e pesados. Transferiu-se então 25 mL da amostra para o cadinho, levando até à secura e carbonização em chapa aquecedora. Após este processo, os cadinhos foram inseridos em mufla a 550 °C (± 25 °C) até que o resíduo se tornasse branco ou acinzentado, e atingisse peso constante após três pesagens. No intervalo entre estas três pesagens, os cadinhos eram inseridos em mufla a 550 °C (± 25 °C) por 30 minutos. As cinzas foram expressas em gramas por litro (g L^{-1}) de amostra, através do produto entre o fator 40 (conversor de mL para L) e a subtração dos pesos dos cadinhos com cinzas dos cadinhos vazios, como mostra a equação 4:

$$\text{Cinzas} : 40 \times (a - b) \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo:

a : massa do cadinho com cinzas

b : massa do cadinho vazio

4.2.1.6 Grau alcoólico real

O grau alcoólico real foi realizado pelo método densimétrico, baseado na separação do álcool por destilação da amostra e sua posterior quantificação de acordo com a densidade relativa do destilado a 20 °C. O procedimento consistiu-se em medição de 100 mL da amostra em balão volumétrico, anotando sua temperatura inicial. Transferiu-se a amostra para o balão destilatório de Kjeldahl, acrescentando-se pérolas de vidro. Lavou-se o balão volumétrico de 100 mL com amostra 4 vezes com 5 mL de água destilada e juntou-se ao conteúdo do balão destilatório. Conectou-se então o balão destilatório ao condensador e este foi mergulhado ao fundo do balão volumétrico de 100 mL, já com 10 mL de água destilada. Recolheu-se cerca de $\frac{3}{4}$ do volume inicial do balão de 100 mL, sendo este resfriado em banho de gelo durante toda a destilação. Completou-se o volume do balão volumétrico de 100 mL com água destilada à mesma temperatura inicial da amostra e agitou-se. Assim, determinou-se a densidade relativa a 20 °C do destilado, conforme descrito no item 4.2.1.2. O grau alcoólico real a 20 °C foi determinado em função da densidade do destilado a 20 °C, fazendo-se a leitura em tabela específica de conversão da densidade relativa a 20 °C em porcentagem de álcool em peso. O grau alcoólico foi expresso em % volume a 20 °C.

4.2.1.7 Açúcares redutores

Os monossacarídeos como glicose e frutose são açúcares redutores por possuírem grupo carbonílico e cetônico livres, capazes de se oxidarem na presença de agentes oxidantes em soluções alcalinas (BLOOMFIELD, 1992; OSER, 1965; VILLELA; BACILA; TASTALDI, 1972). Os dissacarídeos que não possuem esta característica são denominados açúcares não redutores. Existem vários métodos para se determinar os açúcares redutores de uma amostra agrupados basicamente em titulométricos, gravimétricos e espectrofotométricos, destacando-se dentre os últimos, o método do ácido 3-5-dinitrossalicílico (ADNS) (SILVA et al., 2003).

De acordo como Manual Operacional de Bebidas e Vinagres (BRASIL, 2005) produzido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o método indicado para determinação de açúcares totais em vinagres é o de Eynon Lane. Este consiste em um método titulométrico em que os açúcares não redutores sofrem hidrólise prévia em meio ácido, dissociando os dissacarídeos em seus monossacarídeos, os quais reagem com os íons cúpricos da solução de Fehling, reduzindo-os a íons cuprosos, sob a ação do calor em meio alcalino. Ao reagir com os íons cúpricos, os açúcares sofrem oxidação, enquanto o cobre é reduzido formando-se um precipitado vermelho de óxido cuproso (BRASIL, 2005; VILLELA, BACILA, TASTALDI, 1972). A determinação quantitativa dos açúcares redutores pode ser efetuada por diferentes procedimentos, sendo o método de redução das soluções de Fehling o mais empregado (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005), e o método do ADNS também utilizado há bastante tempo (DUBOIS et al., 1956; SILVA et al., 2003). É válido ressaltar que métodos espectrofotométricos proporcionam resultados mais confiáveis que os titulométricos (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005), lembrando que a escolha de um método para a determinação de açúcares em alimentos deve levar em consideração a viabilidade técnica, comportamento químico do método frente a interferentes e a amostra a ser analisada (SILVA et al., 2003).

Buscando-se utilizar uma determinação ainda pouco explorada em vinagres, a quantificação de açúcares redutores foi realizada segundo Miller (1959), com adaptações, utilizando o ácido 3-5-dinitrossalicílico (ADNS). O princípio químico da reação do ADNS com os açúcares redutores fundamenta-se na sua redução para ácido 3-amino-5-nitrossalicílico, caracterizada pela mudança de cor da solução, enquanto que, no caso mais simples o grupamento aldeído parece ser oxidado a ácido aldônico, sendo sua química ainda não totalmente elucidada (SILVA et al., 2003).

O reagente ADNS é composto pelo ácido 3-5-dinitrossalicílico, sal de Rochelle, fenol, bissulfito de sódio e hidróxido de sódio. O sal de Rochelle é introduzido para impedir que o reagente seja dissolvido pelo oxigênio, o fenol para permitir a mudança de cor da reação e bissulfito de sódio para aumentar estabilidade da cor. O hidróxido de sódio é necessário para permitir a redução do ácido dinitrossalicílico pela glicose (MILLER, 1959), o que acontece em meio alcalino (OSER, 1965).

O reagente ADNS foi preparado misturando-se 300mL de solução 4,5% de NaOH, 880 mL de solução de ácido 3-5-dinitrossalicílico 1,0% e 225 g de tartarato duplo de sódio e potássio. A esta mistura, adicionou-se uma solução contendo 10 g de fenol cristalino e 22 mL de NaOH 10%, diluídos a 100 mL. Em tubos de ensaio, em três repetições, adicionou-se 300 µL de amostra, 2,0 mL do reagente ADNS e 1,9 mL de água destilada. A mistura foi submetida a banho-maria fervente por 6 minutos e resfriada em água corrente. A leitura da absorbância foi realizada a 540 nm. Utilizou-se aparelho de espectrofotômetro Ultrospec 2000 (Pharmacia – GE Healthcare, Germany).

Preparou-se uma solução padrão de glicose que contivesse entre 0 g L⁻¹ e 5 g L⁻¹. Para isto, pesou-se 500 mg de glicose anidra e transferiu-se para um balão de 100 mL e completou-se com água destilada. Desta solução chamada de A (5 g L⁻¹), retirou-se 10 mL e transferiu-se para um balão de 100 mL e completou-se com água destilada novamente, formando a solução B (0,5 g L⁻¹). Desta última solução B, retirou-se respectivamente 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 e 1,0 mL, transferindo para os tubos de ensaio. Adicionou-se em cada tubo 2 mL de ADNS e posteriormente 2,2; 2,1; 2,0; 1,9; 1,8; 1,7; 1,6; 1,5; 1,4; 1,3 e 1,2 mL de água destilada, respectivamente, sendo que ao final, todos apresentaram 4,2 mL. Os tubos foram colocados em banho-maria fervente por 6 minutos e posteriormente resfriados em água corrente, tendo sua leitura realizada a 540 nm de absorbância.

Foi preparado branco da amostra com 300 µL de amostra a ser quantificada e 3,9 mL de água destilada e branco do reagente com 2,0 mL de reagente ADNS e 2,1 mL de água destilada. Os resultados foram expressos em g L⁻¹ de equivalentes de glicose.

4.2.2 Fenóis totais e taninos condensados

As análises de fenóis totais e taninos condensados foram realizadas no Laboratório de Química de Proteínas do Instituto de Ciências Biológicas da UFG.

A determinação de fenóis totais foi realizada segundo Folin e Ciocalteau (1927) apud Sousa et al. (2007), com adaptações. Foi utilizado reagente de Folin-Ciocalteau a 10%,

solução aquosa de carbonato de sódio a 7,5% e solução da amostra preparada a 1000 ppm (mg (L)^{-1}). Adicionou-se em tudo de ensaio, em triplicata, 100 μL de solução da amostra, acrescentou-se 1,0 mL de água destilada e 1,0 mL do reagente de Folin-Ciocalteu a 10%, aguardou-se 5 minutos à temperatura ambiente e inseriu-se então à mistura, 1,0 mL de carbonato de sódio a 7,5%. A mistura foi mantida inerte, em temperatura ambiente, por 120 minutos. A absorbância foi lida a 760 nm e foi produzida a curva padrão de ácido gálico com concentrações de 200, 100, 50, 25 e 12,5 mg (L)^{-1} utilizando-se aparelho de espectrofotometria Ultrospec 2000 (Pharmacia – GE Healthcare, Germany).

Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico por 100 mL de amostra.

Os taninos condensados, também conhecidos como proantocianidinas, foram determinados a partir de adaptações do método da vanilina descrito em Queiroz, Morais e Nascimento (2002). O método da vanilina depende da reação da vanilina com os taninos condensados, em meio ácido, para a formação de complexos coloridos. O sucesso do ensaio depende do tipo de solvente usado, da concentração e natureza do ácido, do tempo da reação, temperatura e concentração da vanilina (QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002).

Foi utilizado solução de vanilina em ácido sulfúrico a 30% (v/v), dissolvendo-se 0,2 g de vanilina em 100 mL de ácido sulfúrico a 30% e solução da amostra preparada a 1000 mg (mL)^{-1} . Em tubos de ensaio, em triplicata, inseriu-se 100 μL da amostra e acrescentou-se 3,0 mL de solução de vanilina em ácido sulfúrico. Aguardou-se 15 minutos em temperatura ambiente e mediu-se então a absorbância a 500 nm, utilizando-se o mesmo aparelho de espectrofotometria citado anteriormente. Preparou-se uma curva padrão de catequina em concentrações de 200, 100, 50, 25 e 12,5 mg (L)^{-1} . Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de catequina por 100 mL de amostra.

4.2.3 Capacidade antioxidante relativa pelo método de seqüestro de radicais DPPH

A determinação da capacidade antioxidante relativa foi realizada no Laboratório de Biotecnologia do Centro Federal de Educação Tecnológica de Rio Verde (GO). A capacidade antioxidante relativa das amostras utilizadas foi determinada de acordo com metodologia adaptada em escala semi-micro pelo método do seqüestro do radical livre estável 2,2-difenil-1-picrilhidralila (DPPH) (ZUQUE et al., 2004). As determinações foram realizadas em duplicata, sendo subdivididas em quatro etapas anteriores ao cálculo da capacidade antioxidante da amostra: preparo da solução de DPPH, medida da absorbância de referência,

medida da absorvância solução da amostra e medida das soluções de compensação (branco). Inicialmente foi produzida solução de DPPH com aproximadamente 500 μM , pois se observou formação de pequenos resíduos. Assim, para 25 mL de solução de DPPH, tomou-se 0,006 g de DPPH e dissolveu-se em 25 mL de etanol PA. Filtrou-se e completou-se o volume para 25 mL. A solução foi acondicionada em geladeira a 4 °C, em frasco âmbar.

Para cada amostra, utilizou-se uma solução de referência de DPPH, constituída por 600 μL de etanol PA e 500 μL da solução de DPPH. A absorvância foi lida a 517 nm (Abs (ref)).

Foram tomadas alíquotas de 100 μL de cada amostra testada e diluídas com 500 μL de etanol PA. Adicionou-se então 500 μL da solução de DPPH previamente descrita. A absorvância foi lida a 517 nm (Abs (amostra)).

Além disso, foram usadas soluções de compensação de cada amostra (Abs (branco)), para remover possíveis contribuições da coloração das amostras de vinagre. Cada solução de compensação foi constituída por 100 μL de amostra e 1000 μL de etanol PA, com absorvância lida a 517 nm.

Em todas as etapas descritas anteriormente de preparo de soluções (solução de referência de DPPH, solução da amostra e de compensação das amostras) os tubos de ensaio foram agitados e acondicionados em repouso e em local escuro (devido à fotosensibilidade do radical DPPH) por 30 minutos, e posteriormente efetuou-se a leitura da absorvância (sempre a 517 nm).

Finalmente partiu-se para o cálculo da capacidade antioxidante relativa da amostra, utilizando-se a equação 5:

$$\% \text{ DPPH sequestrado} = \frac{[Abs(ref) - Abs(amostra) - Abs(branco)] \times 100}{Abs(ref)} \quad (\text{Equação 5})$$

Assim, foi obtida a capacidade antioxidante relativa a 100 μL de amostra diluídos em uma solução de 1100 μL de volume total. Os resultados foram expressos em % de DPPH sequestrado por 100 μL de amostra.

4.3 ANÁLISE SENSORIAL DOS VINAGRES

Para a execução da análise sensorial foi realizado agrupamento entre as amostras de vinagres, de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis, e este agrupamento foi representado através de um dendograma, procedimento estatístico conhecido como agrupamento hierárquico. A técnica do agrupamento hierárquico interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. Assim, quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras. No dendograma é possível a visualização de semelhanças entre as amostras representadas por pontos em espaço com dimensão maior do que três, onde a representação em gráficos convencionais não é possível (MOITA NETO; MOITA, 1998).

Após o agrupamento dos vinagres através da Análise de Agrupamento Hierárquico, selecionou-se aleatoriamente um representante de cada grupo de vinagre, sendo realizada análise sensorial utilizando o teste discriminatório de ordenação-preferência, utilizado para fazer comparações simultâneas de duas ou mais amostras codificadas. Neste método, os provadores são solicitados a classificá-las em ordem crescente ou decrescente, pela intensidade de alguma característica específica de qualidade sensorial (CHAVES; SPROESSER, 2005).

As avaliações sensoriais dos vinagres foram realizadas por uma equipe de cinquenta (50) provadores, não-treinados, que receberam as amostras em temperatura ambiente, simultaneamente e procederam com a ordenação das mesmas de forma decrescente de preferência (CHAVES; SPROESSER, 2005), utilizando ficha de análise sensorial apresentada no Apêndice A. Foram avaliados os atributos cor, aroma, aparência e sabor.

Para avaliação dos atributos de cor, aroma e aparência, as amostras foram distribuídas em tubos de ensaio, cada um contendo 10 mL do produto. Como veículo para análise do sabor, folhas de alface foram oferecidas em copos descartáveis (5 g para degustação de cada amostra) (BORTOLINI; SANT`ANNA; TORRES, 2001; GRANADA et al., 2000). As amostras foram codificadas ao acaso, com auxílio de uma tabela de números aleatórios.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises físico-químicas, de polifenóis totais e taninos condensados foram processadas em triplicata, e a determinação da capacidade antioxidante relativa foi realizada em duplicata.

Os resultados físico-químicos, determinação de polifenóis totais, taninos condensados e capacidade antioxidante reativa obtidos, foram submetidos à análise de variância univariada (ANOVA) e as médias obtidas para cada experimento ao teste de Tukey com 5% de probabilidade de erro. As análises estatísticas dos procedimentos físico-químicos realizados, com exceção das análises de agrupamento hierárquico, análise dos componentes principais e capacidade antioxidante relativa, foram realizadas utilizando-se o aplicativo SAS for Windows, versão 6.12 (SAS, 1996). A correlação estatística entre extrato seco total e densidade relativa a 20 °C foi realizada utilizando-se o aplicativo Microsoft Excel for Windows (2003). A análise de agrupamento hierárquico (dendograma), análise de componentes principais, capacidade antioxidante relativa e correlação estatística entre capacidade antioxidante, extrato seco total, acidez volátil e teor de polifenóis totais foram realizadas utilizando-se o aplicativo SPSS for Windows versão 13.0 (SPSS, 2003).

Assim, além da produção do dendograma mencionado no item 4.3, através da análise de agrupamento hierárquico, foi realizada análise de componentes principais (ACP), uma técnica estatística de análise multivariada que transforma linearmente um conjunto original de variáveis em um conjunto substancialmente menor de variáveis não correlacionadas que contêm a maior parte da informação do conjunto original (FLECK; BOURDEL, 1998).

A ACP foi realizada com intuito de reduzir as variáveis através de critérios objetivos, possibilitando a construção de gráficos bidimensionais. Com a ACP é possível reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para análise dos dados. Assim, as inúmeras variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, inúmeros componentes principais, sendo que a principal característica além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 tem maior informação estatística que a componente principal 2 e assim por diante. Na análise dos componentes principais é necessário então, interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais e identificar as variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear das componentes principais mais importantes (FLECK; BOURDEL, 1998; MOITA NETO; MOITA, 1998).

Os resultados da análise sensorial foram avaliados utilizando o método de Friedman, por meio da Tabela de Newell e Mac Farlane (CHAVES, 2005; CHAVES; SPROESSER, 2005).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PADROES DE IDENTIDADE E QUALIDADE

Os resultados das análises físico-químicas realizadas, bem como do conteúdo de polifenóis totais e taninos condensados estão apresentados na Tabela 3.

De acordo com análise da Tabela 3, observa-se que para todas as variáveis estudadas, extrato seco total, densidade relativa a 20 °C, acidez volátil, pH, cinzas e açúcares redutores, houve a formação de grupos, o que indica que as amostras são heterogêneas com base no teste de Tukey a 5% de significância.

5.1.1 Extrato seco total

O conteúdo de extrato seco total representa o material mineral e orgânico resultante da evaporação da água e substâncias voláteis da amostra.

Em relação à determinação de extrato seco total, observou-se que não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de laranja com mel (VLMI), kiwi envelhecido (VEK), kiwi envelhecidos com madeiras sassafrás (VEKSs), cabreúva (VEKCb) e carvalho (VEKCr), vinagre de laranja (VL) e vinagre de maçã marca 2 (VM 2), formando desta forma um grupo com teores de extrato seco variando entre 37,7 g L⁻¹ a 48,8 g L⁻¹.

Houve diferença significativa ($P \leq 0,05$) entre os vinagres de maçã das marcas 1 (VM 1) e 2 (VM 2). O VM 1, proveniente de indústria de pequena escala de produção apresentou teor de extrato seco (8,9 g L⁻¹) aproximadamente cinco vezes menor que o VM 2 (37,7 g L⁻¹), oriundo de indústria de produção em larga escala, indicando influencia do tipo de processamento na qualidade final do produto.

Observa-se nitidamente que, em relação ao teor de extrato seco total, os vinagres de manga (VMg), arroz (Var), kiwi (VK), cana-de-açúcar (VC), vinho tinto (VVT), maracujá (VMr), maçã marca 1 (VM 1), vinho branco (VVB), cana-de-açúcar com milho (VCMi) e milho (VMi) não diferiram entre si, demonstrando a presença de um grupo que não diferiu significativamente ($P > 0,05$) quanto à esta determinação, com valores variando de 5,3 g L⁻¹ a 14,8 g L⁻¹.

Tabela 3. Resultados obtidos para extrato seco, densidade relativa a 20 °C, acidez volátil, pH, cinzas, grau alcoólico real e açúcares redutores (média, desvio padrão e coeficiente de variação) das amostras de vinagres analisadas.

Vinagres	ES (g L⁻¹)	Dens (g mL⁻¹)	AV (%)	pH	Cin (g L⁻¹)	GA (%)	AR (g L⁻¹)
VBFB	444,2 ^a ± 4,096 (0,961)	1,1550 ^a ± 0,000 (0,028)	5,07 ^c ± 0,000 (0,000)	2,64 ^{kl} ± 0,021 (0,787)	2,42 ^f ± 0,004 (0,165)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	3,15 ^g ± 0,040 (1,270)
VBMr	399,2 ^b ± 3,056 (0,766)	1,1460 ^b ± 0,001 (0,096)	4,71 ^{cd} ± 0,070 (1,493)	2,76 ^j ± 0,025 (0,910)	2,26 ^{fg} ± 0,004 (0,177)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	5,16 ^c ± 0,265 (5,137)
VBMI	362,9 ^c ± 2,100 (0,579)	1,1369 ^c ± 0,001 (0,063)	4,71 ^{cd} ± 0,070 (1,493)	2,75 ^j ± 0,000 (0,000)	1,75 ^h ± 0,008 (0,457)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	4,95 ^c ± 0,248 (5,000)
VBVt	194,0 ^d ± 1,337 (0,689)	1,0793 ^d ± 0,000 (0,031)	5,02 ^c ± 0,107 (2,141)	2,96 ^{ghi} ± 0,012 (0,389)	2,79 ^e ± 0,146 (5,217)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	5,73 ^d ± 0,243 (4,246)
VLMI	48,8 ^e ± 0,683 (1,398)	1,0206 ^{gh} ± 0,001 (0,065)	2,53 ^l ± 0,000 (0,000)	3,74 ^a ± 0,046 (1,225)	5,14 ^a ± 0,251 (4,876)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	4,35 ^f ± 0,052 (1,195)
VEKSS	43,5 ^{ef} ± 0,402 (0,923)	1,0286 ^e ± 0,001 (0,110)	6,72 ^a ± 0,107 (1,597)	3,29 ^d ± 0,010 (0,307)	5,17 ^a ± 0,206 (3,981)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,35 ^{jk} ± 0,029 (2,128)
VEKCr	41,0 ^{efg} ± 0,132 (0,321)	1,0230 ^f ± 0,000 (0,022)	5,67 ^b ± 0,081 (1,431)	3,30 ^{cd} ± 0,017 (0,520)	4,33 ^b ± 0,074 (1,709)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,64 ^{ij} ± 0,075 (4,567)
VEKCb	40,9 ^{efg} ± 0,120 (0,294)	1,0236 ^f ± 0,000 (0,025)	5,63 ^b ± 0,000 (0,000)	3,33 ^{cd} ± 0,006 (0,173)	4,1 ^b ± 0,080 (1,949)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,33 ^{ikl} ± 0,045 (3,374)
VEK	38,5 ^{efg} ± 0,190 (0,492)	1,0233 ^f ± 0,001 (0,123)	5,65 ^b ± 0,146 (2,591)	3,30 ^{cd} ± 0,023 (0,698)	4,09 ^b ± 0,006 (0,146)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,74 ⁱ ± 0,070 (4,023)
VL	38,3 ^{efg} ± 0,675 (1,761)	1,0198 ^h ± 0,000 (0,032)	2,74 ^{kl} ± 0,070 (2,564)	3,40 ^c ± 0,025 (0,739)	3,65 ^{cd} ± 0,008 (0,219)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	4,12 ^f ± 0,060 (1,462)
VM 2	37,7 ^{efg} ± 0,596 (1,581)	1,0214 ^g ± 0,001 (0,059)	4,5 ^{de} ± 0,070 (1,563)	3,13 ^e ± 0,012 (0,369)	2,06 ^g ± 0,014 (0,697)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	5,71 ^d ± 0,231 (4,040)
VTgMi	23,4 ^{fgh} ± 0,427 (1,823)	1,0124 ^{jk} ± 0,000 (0,029)	3,47 ^{hij} ± 0,081 (2,341)	3,54 ^b ± 0,044 (1,231)	3,46 ^d ± 0,018 (0,529)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	2,53 ^h ± 0,095 (3,726)
VTg	21,8 ^{ghi} ± 0,176 (0,806)	1,0104 ^{lm} ± 0,000 (0,020)	4,01 ^{fg} ± 0,070 (1,754)	3,51 ^b ± 0,023 (0,657)	2,93 ^e ± 0,030 (1,025)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	2,75 ^h ± 0,120 (4,358)
VMg	14,8 ^{hij} ± 0,302 (2,028)	1,0123 ^{jk} ± 0,000 (0,025)	3,28 ^{ij} ± 0,215 (6,547)	2,65 ^{kl} ± 0,015 (0,576)	2,25 ^{fg} ± 0,073 (3,227)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	8,74 ^a ± 0,000 (0,000)
Var	14,3 ^{hij} ± 0,378 (2,638)	1,0133 ^j ± 0,000 (0,020)	3,70 ^{ghi} ± 0,325 (8,770)	2,89 ^{hi} ± 0,017 (0,599)	3,75 ^c ± 0,115 (3,061)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	6,65 ^b ± 0,117 (1,760)
VK	14,1 ^{hij} ± 0,298 (2,100)	1,0113 ^{jkl} ± 0,001 (0,053)	3,10 ^{jk} ± 0,070 (2,273)	2,97 ^{gh} ± 0,006 (0,194)	1,66 ^{hi} ± 0,019 (1,137)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	5,12 ^e ± 0,147 (2,877)

Continuação da Tabela 3:

Vinagres	ES (g L⁻¹)	Dens (g mL⁻¹)	AV (%)	pH	Cin (g L⁻¹)	GA (%)	AR (g L⁻¹)
VVT	10,5 ^{hij} ± 0,353 (3,395)	1,0122 ^{jk} ± 0,000 (0,042)	5,0 ^c ± 0,070 (1,408)	2,69 ^{jk} ± 0,045 (1,674)	1,49 ⁱ ± 0,021 (1,419)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,57 ^{ij} ± 0,006 (0,367)
VMr	9,3 ^{hij} ± 0,222 (2,378)	1,0089 ^{mn} ± 0,000 (0,026)	3,91 ^{fgh} ± 0,107 (2,744)	3,33 ^{cd} ± 0,006 (0,173)	1,45 ⁱ ± 0,024 (1,653)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,15 ^{kl} ± 0,010 (0,870)
VM 1	8,9 ^{hij} ± 0,311 (3,468)	1,0109 ^{kl} ± 0,000 (0,019)	4,17 ^{ef} ± 0,041 (0,973)	3,10 ^{ef} ± 0,017 (0,559)	1,49 ⁱ ± 0,012 (0,821)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	6,22 ^c ± 0,150 (2,416)
VVB	8,0 ^{hij} ± 0,224 (2,784)	1,0151 ⁱ ± 0,001 (0,063)	4,03 ^{fg} ± 0,494 (12,251)	2,88 ⁱ ± 0,000 (0,000)	0,72 ^{kl} ± 0,009 (1,281)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,12 ^{kl} ± 0,012 (1,028)
VCMi	5,6 ^{hij} ± 0,144 (2,554)	1,0079 ^{no} ± 0,000 (0,031)	3,17 ^{jk} ± 0,070 (2,222)	3,03 ^{fg} ± 0,045 (1,485)	0,99 ^j ± 0,010 (1,012)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,31 ^{jkl} ± 0,060 (4,580)
Vmi	5,3 ^{hij} ± 0,272 (5,155)	1,0077 ^{no} ± 0,001 (0,059)	3,75 ^{fgh} ± 0,081 (2,165)	3,05 ^{efg} ± 0,047 (1,546)	0,91 ^{jk} ± 0,018 (0,867)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,13 ^{kl} ± 0,006 (0,509)
VAT	2,4 ^{ij} ± 0,056 (2,283)	1,0066 ^{op} ± 0,000 (0,008)	3,91 ^{fgh} ± 0,041 (1,037)	2,60 ^{klm} ± 0,012 (0,438)	0,63 ^{lm} ± 0,010 (1,587)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,17 ^{kl} ± 0,025 (2,139)
VAB	1,5 ^{ij} ± 0,081 (5,355)	1,0082 ⁿ ± 0,001 (0,063)	3,87 ^{fgh} ± 0,122 (0,453)	2,54 ^m ± 0,012 (0,453)	0,46 ^m ± 0,013 (2,809)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	0,97 ^l ± 0,000 (0,000)
Val	0,7 ^j ± 0,028 (3,828)	1,0056 ^p ± 0,000 (0,037)	3,94 ^{fg} ± 0,000 (0,000)	2,59 ^{lm} ± 0,026 (1,022)	0,15 ⁿ ± 0,007 (4,558)	0,0 ^a ± 0,000 (0,000)	1,16 ^{kl} ± 0,000 (0,000)
Média	70,8	1,0318	4,23	3,05	2,34	0,0	3,24
C.V.*	9,288	0,0464	3,3772	0,9819	3,3082	0,00	3,6415
R²**	0,9982	0,9999	0,9866	0,9948	0,9981	0,00	0,998

*Coeficiente de determinação geral; ** coeficiente de variação geral; letras iguais nas colunas significam que os tipos de vinagres não diferiram entre si ($P > 0,05$) pelo teste de Tukey. ES (extrato seco total); Dens (densidade relativa a 20 °C); AV (acidez volátil); Cin (cinzas); GA (grau alcoólico real); AR (açúcares redutores).

Da mesma forma não se observou diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres agrim tinto (VAT) e agrim branco (VAB). Observa-se também que não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de vinho tinto ($10,5 \text{ g L}^{-1}$) e vinho branco ($8,0 \text{ g L}^{-1}$). Em estudos realizados por Rizzon e Miele (1998) no que se referem às características analíticas de vinagres comerciais de vinhos brasileiros, os autores encontraram uma faixa média no conteúdo de extrato seco de $9,78 \text{ g L}^{-1}$ para vinagres de vinho tinto e $9,32 \text{ g L}^{-1}$ para vinagres de vinho branco, valores aproximadamente 7% menor e 16% maior, respectivamente, que dos VVT e VVB analisados no presente trabalho.

Destaca-se na Tabela 3 a diferença significativa ($P \leq 0,05$) entre os quatro tipos de vinagres balsâmicos analisados (VBF, VBMr, VBMI e VBvt). Esta diferença pode ser atribuída possivelmente às diferentes matérias-primas que os originaram, como vinho tinto, e as misturas de vinho tinto com framboesa, maracujá e mel.

Os vinagres balsâmicos destacaram-se por apresentarem os maiores teores de extrato seco, liderados pelo VBF ($444,2 \text{ g L}^{-1}$) e o vinagre de álcool (VAI), o menor teor de extrato seco ($0,7 \text{ g L}^{-1}$). Dentre os vinagres balsâmicos, o balsâmico de vinho tinto (VBvt) apresentou o menor teor de extrato seco ($194,0 \text{ g L}^{-1}$), em média duas vezes menor que os demais vinagres balsâmicos. O vinagre balsâmico é um produto distinto devido ao processo de elaboração, de forma que o cozimento do mosto de uva e armazenamento da bebida em tonéis de madeira após certo tempo influi na composição química, aroma, sabor e cor do produto, sendo que a cor desenvolvida é atribuída à extração de compostos fenólicos do tonel de madeira (MORI et al., 2003; PLESSI; BARTELLI; MIGLIETA, 2006). Além disso, há de se considerar que a estocagem do vinagre por determinado período de tempo em madeira produz modificações no conteúdo de sólidos do mesmo (WHITE, 1971).

Quanto à produção do vinagre de álcool, o álcool de cana-de-açúcar é utilizado pela grande maioria dos fabricantes brasileiros de vinagres, tendo em vista razões econômicas, sendo, porém, considerado o de menor qualidade nutritiva (RIZZON; MIELLE, 2003). Neste trabalho, o VAI apresentou o menor teor de extrato seco ($0,7 \text{ g L}^{-1}$), fato já esperado tendo em vista o álcool ser um produto de origem da destilação de produtos fermentados. Além disso, é necessário considerar a possibilidade de adulteração de vinagres de vinho, frutas, mel etc., com vinagres de açúcar ou de destilados (PALMA; CARVALHO; GOVÓGLIO, 2001; SPINOSA, 1996).

5.1.2 Densidade relativa a 20 °C

A densidade relativa a 20 °C baseia-se na relação existente entre o peso específico da amostra a 20 °C em relação ao peso específico da água a 20 °C que nas mesmas condições é igual a 1,0 (um).

Quanto à densidade dos vinagres analisados, notou-se que não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de kiwi envelhecido (VEK) e kiwi envelhecido com cabreúva (VEKCb) e com carvalho (VEKCr), apresentando variação de 1,0230 g mL⁻¹ a 1,0236 g mL⁻¹, porém estes diferiram significativamente ($P \leq 0,05$) do vinagre de kiwi envelhecido com a madeira sassafrás (VEKSs), que apresentou valor de densidade 1,0286 g mL⁻¹.

Observou-se também que não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de tangerina com milho (VTMi), manga (VMg) e vinagre de vinho tinto (VVT), que variaram de 1,0122 g mL⁻¹ a 1,0124 g mL⁻¹. Da mesma forma não se observou diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de milho (VMi), 1,0077 g mL⁻¹ e cana-de-açúcar com milho (VCMi), 1,0079 g mL⁻¹.

Os VVT (1,0122 g mL⁻¹) e VVB (1,0151 g mL⁻¹) diferiram significamente entre si ($P \leq 0,05$) quanto à densidade. Rizzon e Miele (1998) encontraram valores menores a partir da caracterização analítica de vinagres comerciais de vinhos brasileiros, sendo para vinagre de vinho tinto 1,0103 g mL⁻¹ e vinagre de vinho branco 1,0009 g mL⁻¹, valores menores na ordem de 0,2% e 1,4%, respectivamente, que no presente trabalho. No trabalho de Rizzon e Miele (1998) foram analisadas 13 amostras de vinagres de vinho branco e 16 amostras de vinagres de vinho tinto.

O VBF apresentou maior resultado de densidade (1,1550 g mL⁻¹), seguido dos VBMr, VBMI e VBvt, o qual, apresentou menor valor (1,0793 g mL⁻¹) entre os vinagres balsâmicos.

A correlação estatística entre os valores de extrato seco e densidade originaram um coeficiente de correlação de valor 0,9978, o que representa a existência de correlação significativa ($P \leq 0,01$) entre as duas determinações. Logo, conclui-se que o conteúdo de extrato seco e a densidade dos vinagres são diretamente proporcionais, ou seja, quanto maior o conteúdo de extrato seco, maior a densidade dos vinagres estudados. Foi produzido regressão linear entre as duas determinações (Figura 2), sendo o valor do coeficiente de determinação (R^2) de 0,9956, corroborando a existência de linearidade entre o teor de extrato seco e densidade das amostras. Assim, justifica-se os baixos valores tanto de densidade

quanto de extrato seco para os vinagres agrim tinto (VAT), agrim branco (VAB) e de álcool (VAI), em relação às demais amostras.

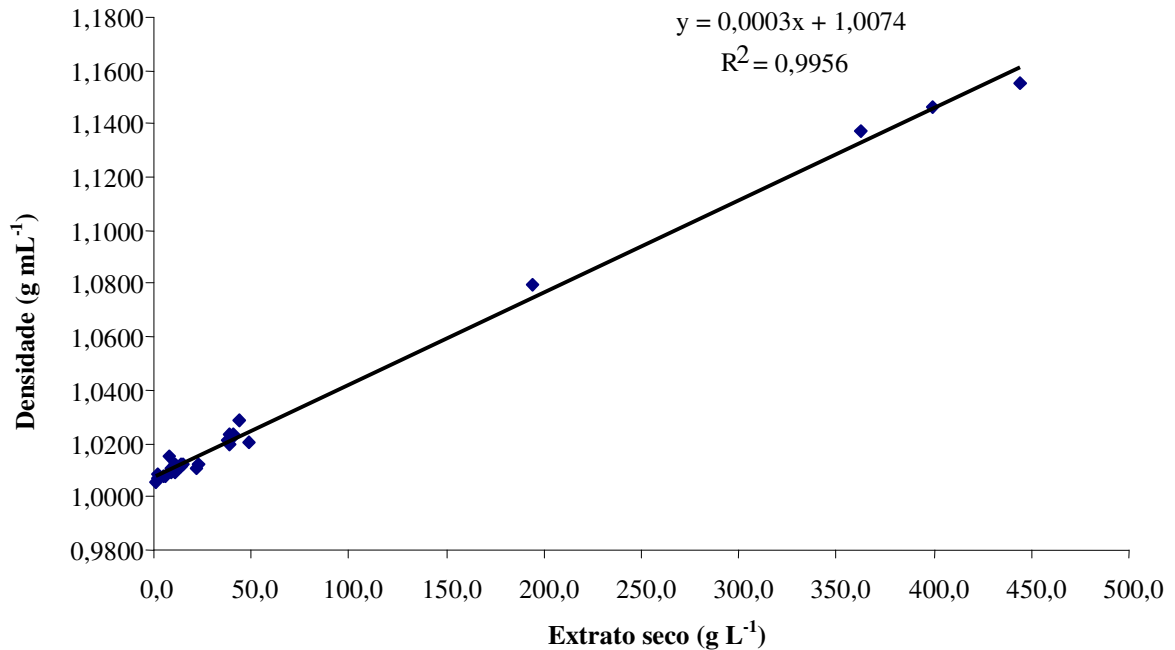


Figura 2. Relação entre valores de densidade relativa a 20 °C (g mL⁻¹) e extrato seco (g L⁻¹) em vinagres.

É possível notar com base na Tabela 3, que os quatro maiores valores para extrato seco total e densidade relativa figuraram entre os vinagres balsâmicos (VBF, VBMr, VBMI e VBVt), que apresentam-se distanciados na reta dos valores para os demais vinagres. Assim, verifica-se uma aglomeração entre os pontos representados pelos demais vinagres, como se representassem apenas mais dois pontos na reta. Excluindo-se estes quatro pontos representados pelos vinagres balsâmicos, podemos observar, na Figura 3, que ainda existe correlação estatística significativa ($P \leq 0,01$) entre as determinações, porém, com coeficiente de determinação menor, com valor de (R^2) 0,8580.

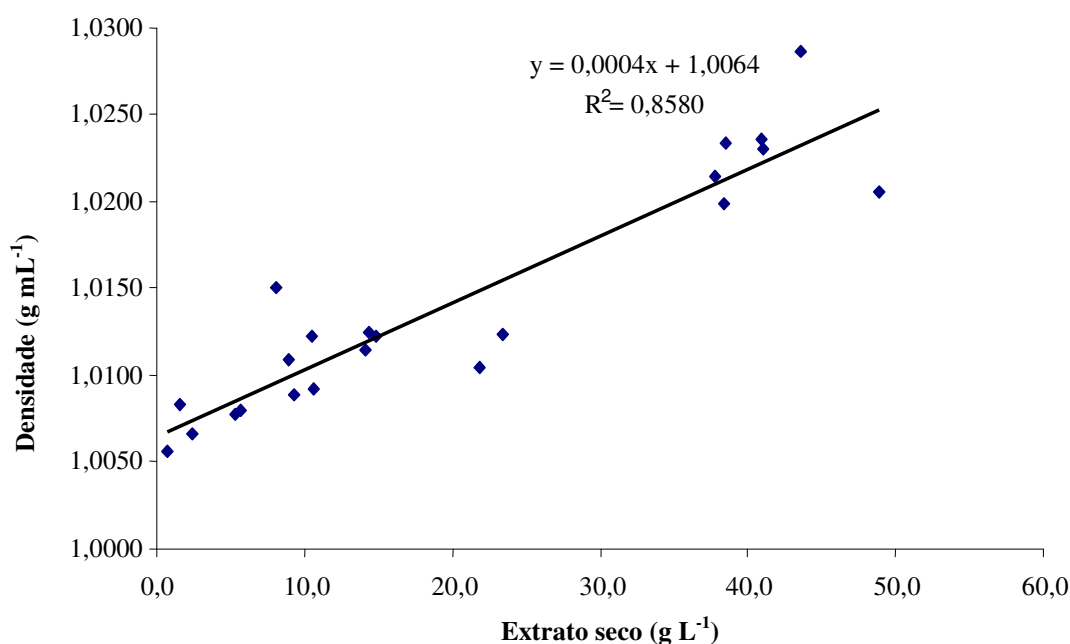


Figura 3. Relação entre valores de densidade relativa a 20 °C (g mL⁻¹) e extrato seco (g L⁻¹) dos vinagres analisados, excluindo-se os vinagres balsâmicos (VBF, VBMr, VBMI e VBvt).

5.1.3 Acidez volátil

A acidez do vinagre exerce grande influência na aceitação sensorial do produto, sendo o percentual de ácido acético dos vinagres diretamente proporcional à acidez percebida sensorialmente (GRANADA et al., 2000; TESFAYE et al., 2002). Além disso, o envelhecimento do produto permite a lentidão das transformações químicas, transformando resíduos de acetaldeído, etanol, ácido acético e outros, produzindo ésteres e hemi-acetais, de sabores e odores mais agradáveis (AQUARONE; ZANCANARO JR., 1990). A legislação brasileira exige um mínimo de 4,00% de ácido acético em vinagres (BRASIL, 1999), de forma que a difusão comercial e a aceitação dos produtos devem embasar-se no conhecimento de suas propriedades sensoriais, as quais contribuem para valorizar e proteger a genuinidade destes produtos (GRANADA et al., 2000).

Observa-se que não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os todos os quatro tipos de vinagres balsâmicos, e destes com o VVT, que oscilaram entre 4,71% a 5,07%. Ressalta-se, porém que os VBMr e VBMI não diferiram significativamente ($P > 0,05$) do vinagre de maçã marca 2 (VM 2), com variação entre 4,50% e 4,71%.

Além disso, quanto à acidez volátil, não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de kiwi envelhecido (VEK) e de kiwi envelhecidos com cabreúva (VEKCb)

e com carvalho (VEKCr), variando entre 5,63% e 5,67%. Porém, o vinagre de kiwi envelhecido com sassafrás (VEKSs) diferiu significativamente ($P \leq 0,05$) dos demais vinagres de kiwi envelhecidos, com valor de 6,72%.

É possível observar que não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de maracujá (VMr), milho (VMi), agrim branco (VAB) e agrim tinto (VAT), que apresentaram valores entre 3,75% e 3,91%. Os vinagres de tangerina (VTg), vinho branco (VVB) e álcool (VAI) oscilaram entre 3,94% e 4,01%, e não diferiram significativamente ($P > 0,05$) quanto à acidez volátil, assim como os vinagres de arroz (Var) e cana-de-açúcar (VC), com valores de 3,70% e 3,68%, respectivamente.

Houve diferença significativa ($P \leq 0,05$) nos valores de acidez volátil do vinagre de vinho tinto (5,00%) e vinho branco (4,03%). Rizzon e Miele (1998) encontraram valores médios de acidez volátil de 4,4% para vinagre de vinho tinto e 4,3% para vinagre de vinho branco.

Os vinagres de laranja com mel (VLMI), laranja (VL), tangerina com milho (VTgMi), manga (VMg), arroz (Var), kiwi (VK), cana-de-açúcar (VC), maracujá (VMr), cana-de-açúcar com milho (VCMi), milho (VMi), agrim tinto (VAT), agrim branco (VAB) e álcool (VAI), apresentaram valores de acidez volátil abaixo dos determinados pela legislação vigente (BRASIL, 1999), sendo os VLMI e VL os que apresentaram menores valores, 2,53% e 2,74%, respectivamente. Como a legislação exige um mínimo de 4,00% de ácido acético em uma solução obtida da fermentação acética do fermentado alcoólico de mosto de frutas ou da mistura hidroalcoólica, para que esta possa receber a denominação de fermentado acético ou vinagre, observa-se que os produtos com valores abaixo do limite mínimo não poderiam ser considerados vinagres. É necessário, portanto considerar a tecnologia de produção destes produtos, uma vez que a composição química do vinagre está relacionada com a qualidade, a tecnologia e a matéria-prima utilizada na sua elaboração (RIZZON; MIELE, 1998).

Quanto aos vinagres balsâmicos, apesar do rótulo do vinagre balsâmico de vinho tinto (VBVt) expressar acidez de 6,00%, o valor encontrado foi 5,02%, ou seja, 16% inferior ao expresso na embalagem do produto. Na rotulagem dos demais vinagres balsâmicos a acidez expressa é de 5,00%, apresentando os vinagres balsâmicos de maracujá (VBMr) e mel (VBMI) valores aproximadamente 6% inferiores ao relatado nos rótulos (ambos 4,71%).

5.1.4 Determinação de pH

Tanto a acidez quanto os valores de pH influenciam diretamente as características sensoriais dos vinagres. Em vinagres com acidez em torno de 5%, espera-se intervalos de pH em torno de 2,46 a 3,18, valores dependentes do tipo de vinagre a ser analisado, como vinagres provenientes de destilados, vinagres de vinho, vinagre de maçã, etc. (WHITE, 1971).

Quanto ao pH, dentre o grupo dos vinagres balsâmicos, não houve diferença significativa ($P > 0,05$) somente entre os VBMr (2,76) e VBMI (2,75). Houve uma variação entre os vinagres balsâmicos de 2,64 a 2,96 nos valores de pH.

Observa-se que o envelhecimento dos vinagres não interferiu nos valores de pH, pois não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os quatro tipos de vinagres de kiwi envelhecidos, além dos vinagres de cana-de-açúcar (VC) e maracujá (VM), com valores entre 3,29 a 3,35. O vinagre de laranja não diferiu significativamente ($P > 0,05$) dos vinagres de kiwi envelhecido (VEK), envelhecidos com carvalho (VEKCr), cabreúva (VEKCb), e vinagres de cana-de-açúcar (VC) e maracujá (VMr), grupo que apresentou valores de pH em torno de 3,30 a 3,40. Além disso, os vinagres de tangerina (VTg) e tangerina com milho (VTgMi) não diferiram significativamente ($P > 0,05$) entre si, com valores de 3,51 e 3,54, respectivamente.

Não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres agrim tinto (VAT), agrim branco (VAB) e álcool (VAI), variando de 2,54 a 2,60. Também não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de milho (VMi) e cana-de-açúcar com milho (VCMi), 3,05 e 3,03, respectivamente.

Quanto ao pH, os vinagres de vinho tinto (VVT, 2,69) e de vinho branco (VVB, 2,88) diferiram significativamente entre si ($P \leq 0,05$), mas aproximaram-se da média de pH encontrada no trabalho de Rizzon e Miele (1998), de 2,77 para vinagre de vinho tinto (cerca de 3% maior que no VVT) e 2,75 para vinagre de vinho branco (aproximadamente 4,5% menor que no VVB).

5.1.5 Cinzas

O resíduo por incineração ou cinzas é o nome dado ao resíduo obtido por aquecimento de um produto em temperatura próxima de 550 °C a 570 °C. Geralmente, as cinzas são obtidas por ignição de quantidade conhecida da amostra, e representam o conteúdo inorgânico, ou seja, mineral da amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005; RIZZON;

MIELE, 2002; RIZZON; MIELE, 2001), com quantidade dependente do processo e da matéria-prima utilizados em sua produção (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001).

Quanto ao conteúdo de cinzas, não se observou diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de laranja com mel (VLMI) e envelhecido de kiwi com sassafrás (VEKSs), que apresentaram valores de $5,14 \text{ g L}^{-1}$ e $5,17 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Também não se notou diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de kiwi envelhecido (VEK) e de kiwi envelhecidos com cabreúva (VEKCb) e carvalho (VEKCr), que variaram de $4,09 \text{ g L}^{-1}$ a $4,33 \text{ g L}^{-1}$. É válido notar também que o teor de cinzas destes vinagres é superior aos teores dos vinagres de vinho tinto (VVT) e vinho branco (VVB), principalmente no que se refere aos vinagres envelhecidos.

Observa-se uma diferença significativa ($P \leq 0,05$) entre os VVT ($1,49 \text{ g L}^{-1}$) e VVB ($0,72 \text{ g L}^{-1}$). Comparando-se com os valores encontrados por Rizzon e Miele (1998), os valores de cinzas para o vinagre de vinho tinto ($1,46 \text{ g L}^{-1}$) aproximam-se dos encontrados no presente trabalho, cerca de 2% inferiores. Porém há uma evidente diferença no teor de cinzas em relação ao vinagre de vinho branco ($1,50 \text{ g L}^{-1}$) analisado por Rizzon e Miele (1998), que apresentou valor em torno de 52% superior ao VVB analisado no presente trabalho. A qualidade da filtração do vinagre após a produção do mesmo pode influenciar diretamente na quantidade de sólidos (orgânicos e inorgânicos) finais no vinagre. No processo industrial mais comum de produção de vinagre, o submerso, há produção de vinagre relativamente turvo, que pode conter em suspensão bactérias acéticas e substâncias sólidas originadas da matéria-prima. Este, porém necessita ser acrescido intimamente de um agente clarificante (geralmente a bentonita), deixado em repouso para sedimentação e posteriormente filtrado (em filtro-prensa) (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001). Uma não observância na qualidade deste processo pode resultar em vinagres com teores sólidos finais mais altos.

Entre os vinagres balsâmicos, somente os vinagres com framboesa (VBF) e maracujá (VBMr) não diferiram significativamente entre si ($P > 0,05$), $2,42 \text{ g L}^{-1}$ e $2,26 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente.

Também não apresentaram diferença significativa ($P > 0,05$) os vinagres de vinho tinto (VVT), maracujá (VMr) e maçã marca 1 (VM 1), com valores entre $1,45 \text{ g L}^{-1}$ e $1,49 \text{ g L}^{-1}$. Além disso, não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de milho (VMi), vinho branco (VVB) e cana-de-açúcar (VC), $0,72 \text{ g L}^{-1}$ a $0,91 \text{ g L}^{-1}$. O mesmo ocorreu com os vinagres agrim branco (VAB, $0,46 \text{ g L}^{-1}$) e agrim tinto (VAT, $0,63 \text{ g L}^{-1}$), que também não diferiram significativamente entre si ($P > 0,05$).

Houve diferença significativa ($P \leq 0,05$) entre os vinagres de maçã marca 1 e 2 (VM 1, 1,49 g L⁻¹ e VM 2, 2,06 g L⁻¹), sendo que o VM 2 apresentou valor cerca de 36% superior ao VM 1, fato que pode ser atribuído ao processamento dos vinagres.

O maior conteúdo de cinzas foi proveniente do vinagre de kiwi envelhecido com sassafrás (VEKSs, 5,17 g L⁻¹), seguido do vinagre de laranja com mel (VLMI, 5,14 g L⁻¹) e de kiwi envelhecido com carvalho (VEKCr, 4,33 g L⁻¹). O vinagre de álcool (VAI) apresentou o menor teor de cinzas (0,15 g L⁻¹), seguido dos vinagres VAB (0,46 g L⁻¹) e VAT (0,63 g L⁻¹). O baixo conteúdo de cinzas dos VAI, VAB e VAT já era esperado, uma vez que são produtos que apresentam como matéria-prima principal de origem, o álcool (resíduos alcoólicos ou álcool etílico diluído), produto obtido por destilação de mostos submetidos à fermentação alcoólica de matéria-prima de origem agrícola, comumente a cana-de-açúcar (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001) e que não confere características especiais aos vinagres em comparação com os vinagres originários de frutas (MARTINELLI FILHO, 1983).

5.1.6 Grau alcoólico real

Quanto ao grau alcoólico real, todas as amostras testadas apresentaram valores de 0% de álcool, de acordo com a tabela de conversão de densidade relativa do destilado a 20 °C em porcentagem de álcool em peso. Rizzon e Miele (1998) estudaram a composição analítica de vinagres brasileiros de vinho tinto e vinho branco e encontraram valores médios de 0,13% e 0,15%, respectivamente. Segundo White (1971) considera-se eficiente uma conversão de álcool em ácido acético na ordem de 70%, podendo chegar a uma eficiência de 90% a 98%. Assim, o conteúdo alcoólico de um vinagre deve ser pequeno uma vez que praticamente todo o álcool etílico pré-existente deve converter-se em ácido acético mediante a fermentação acética (ARTILES; ROMERO; TORRE, 1993b). A legislação não determina um valor mínimo para conteúdo de álcool em vinagres, apenas determina o valor máximo, de 1,0% em volume a 20 °C (BRASIL, 1999).

É importante considerar que é desejável que existam pequenas quantidades de álcool residual no vinagre produzido, sendo que isso repercutirá favoravelmente no aroma ou *flavor* dos vinagres, por formação do *buquet*, principalmente se houver armazenamento do produto durante alguns meses. Além disso, principalmente em se tratando de armazenamento em longo prazo, o consumo de todo o álcool dos vinagres, favorece o consumo pelas bactérias acéticas de ácido acético dos mesmos, originando produtos de baixa qualidade.

Destaca-se também que métodos lentos de produção de vinagres originam vinagres com um conteúdo alcoólico maior, uma vez que não é possível obter-se rendimento de ácido acético elevado a partir do álcool etílico inicial, devido à limitação do suprimento de oxigênio a ser utilizado pelas bactérias acéticas na transformação do álcool etílico em ácido acético, o que não acontece nos métodos de elaboração de vinagres rápidos (industriais), que contam com maquinários específicos para este fim (ARTILES, ROMERO; TORRE, 1993b).

5.1.7 Açúcares redutores

Para melhor entendimento da análise dos resultados dos açúcares redutores das amostras estudadas são necessárias algumas considerações iniciais sobre os métodos comumente utilizados para esta determinação.

Foi encontrada em literatura científica a determinação de açúcares redutores em vinagres no trabalho de Rizzon e Miele (1998), utilizando-se método titulométrico (pela reação de solução cupro-alcálica com amostra de vinagre e posterior titulação com tiosulfato de sódio). O método indicado pelo Manual Operacional de Bebidas e Vinagres (BRASIL, 2005) para a determinação de açúcares redutores em vinagres é o de Eynon Lane, baseado na determinação titulométrica dos açúcares redutores. Porém, é válido ressaltar que os métodos espectrofotométricos de determinação proporcionam resultados mais confiáveis que os titulométricos (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005). Além disso, há de se considerar a ausência na literatura científica de determinação de açúcares redutores utilizando-se o método espectrofotométrico do ADNS. Sendo assim, inicialmente, optou-se por realizar a determinação de açúcares redutores em vinagres com base em experimentos com vinho tinto, mais precisamente o realizado por Silva et al. (2003), que também se basearam em adaptações do método de Miller (1959).

Assim, inicialmente, preparou-se uma solução padrão de glicose que contivesse de 100 µg a 540 µg de glicose pesando-se 540 mg de glicose e solubilizando-a em água destilada, em balão volumétrico de 100 mL. Em seguida, retirou-se 10 mL da solução e transferiu-a para uma balão de 100 mL e completou-se com água. Desta, retirou-se 0,2, 0,5, 0,8 e 1,0 mL e transferiu-se para tubos de ensaio, em triplicata. Adicionou-se então 2 mL de solução de ANDS (preparada de acordo com o item 4.2.1.7) em cada tubo e posteriormente, adicionou-se 2,0 1,7, 1,4 e 1,2 mL de água destilada nos tubos, respectivamente, de forma que ao final, cada tubo de ensaio contivesse 4,2 mL. Os tubos foram colocados em banho-maria fervente por 6 minutos e posteriormente resfriados em água corrente, tendo sua leitura

realizada a 540 nm de absorvância. Quanto à leitura das amostras, preparou-se a diluição dos vinagres de forma que contivessem também entre 100 µg e 540 µg de glicose, com base nos valores de literatura para vinagres de vinho tinto (RIZZON, 2006). Preparou-se então as amostras em triplicata diluídas a 500 ppm, ou seja, 0,5 mL de vinagre diluído em 1 mL de água destilada. Retirou-se então 0,2, 0,5, 0,8 e 1,0 mL das amostras preparadas e transferiu-se para tubos de ensaio, em triplicata. O procedimento seguinte foi idêntico ao realizado na determinação da curva padrão de glicose citada anteriormente neste mesmo item. Como resultado, observou-se valores muito abaixo da literatura para vinagres, usando sempre como comparação, vinagres de vinho tinto (RIZZON, 2006). Além disso, observou-se formação de precipitados brancos nas amostras após a exposição ao banho-maria fervente por 6 minutos, em alguns casos, impossibilitando totalmente a leitura em espectrofotômetro.

Com base no exposto foi necessário efetuar uma modificação no método descrito por Silva et al. (2003) de determinação de açúcares redutores em vinhos tintos, objetivando a solução do problema de formação de precipitados. Sabe-se que monossacarídeos que apresentam grupos aldeído ou cetona livres são capazes de oxidarem em soluções alcalinas de íons de determinados metais, como cobre, magnésio, ferro, comportando-se como açúcares redutores (BLOOMFIELD, 1992; OSER, 1965; VILLELA; BACILA; TASTALDI, 1972). Sendo assim, atribuiu-se a formação de precipitados nas soluções à influência no pH da reação causada pelos próprios vinagres. Assim, na tentativa de eliminar os precipitados formados, bem como determinar a quantidade real de açúcares redutores das amostras, realizou-se procedimento utilizando diferentes concentrações de vinagres (de vinho tinto) sem diluição prévia e solução de glicose com concentração de 5 g L⁻¹, juntamente com a leitura do pH da solução (acrescida das quantidades respectivas de água e solução de ADNS) antes e após a exposição ao banho-maria fervente durante 6 minutos, conforme exposto no Quadro 2. A determinação do pH foi realizada utilizando fita indicadora de pH (pH 0-14, EM Reagents – Associate of Merck KGaA, Germany) devido ao volume insuficiente de soluções para utilização de potenciômetro. É necessário considerar a ausência de referências na literatura nacional e internacional quanto à determinação de açúcares redutores em vinagres.

Com base na análise do Quadro 2 observou-se que a exposição das amostras ao banho-maria fervente por 6 minutos não resultou em mudança do pH, o qual permaneceu o mesmo para todas as soluções, antes e após o banho-maria. Além disso, a solução em que se utilizou 0,3 mL de vinagre, juntamente com 0,3 mL de glicose, 2 mL de ANDS e 1,6 mL de água, apresentou pH de valor 11. A solução com 0,2 mL de vinagre também apresentou pH 11, porém, houve diferença significativa ($P \leq 0,05$) entre as absorvâncias das soluções com

0,3 mL de vinagre (0,421 abs) e 0,2 mL de vinagre (2,959 abs), o que leva a crer que a quantidade de glicose (0,4 mL) na solução com 0,2 mL de vinagre influenciou significativamente na leitura da absorbância.

Sendo assim, a determinação de açúcares redutores nas amostras de vinagres analisados foi realizada utilizando amostras sem diluição prévia, misturando-se 0,3 mL de vinagre, 2 mL de ADNS e 1,9 mL, de água destilada, conforme descrito no item 4.2.1.7. Acompanhou-se pH das soluções, inclusive da curva padrão, utilizando-se novamente a fita indicadora descrita anteriormente, em função da pequena quantidade de soluções. O pH de todas as soluções com amostras, inclusive da curva padrão de glicose, permaneceram entre 10 e 12.

Para a determinação dos valores numéricos de açúcares redutores foi utilizada a equação de regressão ($y = 0,3834.x - 0,3561$) oriunda da curva padrão estabelecida entre a concentração de glicose (mg / mL) e a leitura das respectivas absorbâncias a 540 nm, em que x corresponde à quantidade de açúcar das amostras (g L^{-1}) e y à absorbância das amostras (540 nm) com coeficiente de determinação R^2 0,9992.

Com base nos resultados obtidos nesta análise, observou-se a inexistência de diferença significativa ($P > 0,05$) no teor de açúcares redutores entre os vinagres balsâmicos com maracujá (VBMr) e com mel (VBMI), $5,16 \text{ g L}^{-1}$ e $4,95 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente.

Também não houve diferença ($P > 0,05$) entre os vinagres de kiwi envelhecidos com sassafrás (VEKSs) e carvalho (VEKCr), e vinagres de cana-de-açúcar com milho (VCMi) e vinho tinto (VVT), variando o teor de açúcar entre $1,31 \text{ g L}^{-1}$ e $1,64 \text{ g L}^{-1}$.

Não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de kiwi envelhecidos com sassafrás (VEKSs) e cabreúva (VEKCb), vinagres de maracujá (VMr), vinho branco (VVB), cana-de-açúcar com milho (VCMi), milho (VMi), agrim tinto (VAT) e álcool (VAL), os quais apresentaram valores entre $1,12 \text{ g L}^{-1}$ e $1,35 \text{ g L}^{-1}$.

Houve diferença significativa no teor de açúcares redutores de vinagre de vinho tinto (VVT, $1,57 \text{ g L}^{-1}$) e vinagre de vinho branco (VVB, $1,12 \text{ g L}^{-1}$). Rizzon e Miele (1998), utilizando método titulométrico para determinação de açúcares redutores, encontraram uma média de $1,88 \text{ g L}^{-1}$ para vinagres de vinho tinto e $2,04 \text{ g L}^{-1}$ para vinagres de vinho branco, valores cerca de 20% e 82% superiores, respectivamente, que os encontrados no presente trabalho. Ressalta-se, porém, que as determinações dos referidos autores apresentaram valores mínimos $0,7 \text{ g L}^{-1}$ e $0,4 \text{ g L}^{-1}$ (vinagre de vinho tinto e branco, respectivamente) e máximos de $3,1 \text{ g L}^{-1}$ para os dois tipos de vinagres. Mais uma vez conclui-se que a composição química

do vinagre está relacionada com a qualidade, a tecnologia, a fermentação e a matéria-prima utilizada na sua elaboração (RIZZON; MIELE, 1998).

Quadro 2. Médias, desvio padrão e coeficiente de variação de determinação do pH e absorvância de soluções com diferentes concentrações de vinagre de vinho tinto, glicose (5 g L^{-1}), ADNS e água destilada, antes e após a exposição em banho-maria fervente por 6 minutos.

Soluções	pH antes do banho-maria	pH depois do banho-maria	Abs (540 nm)
0,6mL de vinagre* + 2 mL de ADNS + 1,6mL de água	$5 \pm 0,000$ (0,000)	$5 \pm 0,000$ (0,000)	$0,092 \pm 0,000$ (0,629)
0,5mL de vinagre* + 0,1mL de glicose + 2mL de ADNS +1,6mL de água	$6 \pm 0,000$ (0,000)	$6 \pm 0,000$ (0,000)	$0,106 \pm 0,000$ (0,546)
0,4mL de vinagre* + 0,2mL de glicose + 2mL de ADNS +1,6mL de água	$8 \pm 0,000$ (0,000)	$8 \pm 0,000$ (0,000)	$0,228 \pm 0,000$ (0,253)
0,3mL de vinagre* + 0,3mL de glicose + 2mL de ADNS +1,6mL de água	$11 \pm 0,000$ (0,000)	$11 \pm 0,000$ (0,000)	$0,421 \pm 0,000$ (0,137)
0,2mL de vinagre* + 0,4mL de glicose + 2mL de ADNS +1,6mL de água	$11 \pm 0,000$ (0,000)	$11 \pm 0,000$ (0,000)	$2,959 \pm 0,000$ (0,019)
0,1mL de vinagre* + 0,5mL de glicose + 2mL de ADNS +1,6mL de água	$12 \pm 0,000$ (0,000)	$12 \pm 0,000$ (0,000)	..**
0,6mL de glicose + 2mL de ADNS +1,6mL de água	$12 \pm 0,000$ (0,000)	$12 \pm 0,000$ (0,000)	..**
0,6mL de vinagre* + 3,6mL de água	$3 \pm 0,000$ (0,000)	$3 \pm 0,000$ (0,000)	$0,079 \pm 0,000$ (0,733)
1,2mL de vinagre* + 2mL de ADNS +1,0mL de água	$5 \pm 0,000$ (0,000)	$5 \pm 0,000$ (0,000)	$0,185 \pm 0,000$ (0,000)
0,6mL de água + 2mL de ADNS +1,6mL de água	$12 \pm 0,000$ (0,000)	$12 \pm 0,000$ (0,000)	$0,078 \pm 0,000$ (0,733)

*Vinagre de vinho tinto;** Não foi possível ler a absorvância devido à alta concentração da solução; Abs: absorvância

O maior teor de açúcares redutores foi do vinagre de manga (VMg, $8,74 \text{ g L}^{-1}$), seguido dos vinagres de arroz (Var, $6,65 \text{ g L}^{-1}$), maçã marca 1 (VM 1, $6,22 \text{ g L}^{-1}$) e maçã marca 2 (VM 2, $5,71 \text{ g L}^{-1}$). O menor teor de açúcares redutores foi do vinagre agrim branco (VAB, $0,97 \text{ g L}^{-1}$). Nota-se que houve diferença significativa ($P \leq 0,05$) entre os vinagres de maçã marca 1 e 2. O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores (DEMIATE et al. 2003), formado unicamente por moléculas de glicose (LEHNINGER, 1991), sendo que os depósitos permanentes destes nas plantas ocorrem nos grãos de reserva, como acontece com o arroz (LEONEL; CEREDA, 2002). A maçã também é considerada uma fonte de amido da alimentação, o qual muitas vezes pode estar relacionado à diminuição de qualidade de sucos de maçã, devido a processos ineficientes de clarificação (DEMIATE et al., 2003). Assim, observa-se que a grande quantidade de açúcares redutores encontrados nos vinagres derivados de manga, arroz e maçã, justificam-se pela presença considerável de amido (como fonte de glicose) nestas matérias-primas.

Durante o processo de produção de vinagres balsâmicos tradicionais, a cocção do mosto de uvas aumenta significativamente o teor de açúcar do mesmo (GULLO et al., 2006; PLESSI; BARTELLI; MIGLIETA, 2006), sendo que um mosto mais cozido origina um vinagre balsâmico mais doce (SACCHETTI, 1972; RIZZON, 2006) e mais denso (PLESSI; BARTELLI; MIGLIETA, 2006). Além do vinagre balsâmico tradicional, um outro vinagre balsâmico industrializado é obtido a partir da mistura de mosto de uva concentrado com ácido acético, vinagre de vinho aromatizado com açúcar caramelizado, ervas e outros ingredientes (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001). Esta mistura é submetida à maturação e envelhecimento em tonéis de madeira visando desenvolver propriedades sensoriais típicas (SACCHETTI, 1972; TESFAYE et al., 2002). Com base nisto, observa-se que os vinagres balsâmicos com frutas e mel estudados são oriundos do processo de produção não tradicional, mas industrial, uma vez que os teores de açúcar redutores dos mesmos são menores em comparação com os vinagres de arroz (Var, 6,65 g L⁻¹) e vinagre de maçã marca 1 (VM 1, 6,22 g L⁻¹). De acordo com os fabricantes, os vinagres balsâmicos referidos, com exceção do de vinho tinto, são oriundos da mistura de mosto de uva com frutas e mel, no caso, framboesa, maracujá e mel. Como ingredientes destes vinagres balsâmicos com frutas e mel figuram vinagre de vinho tinto, extratos vegetais de carvalho, carboidrato caramelizado, sacarose, água, frutas ou mel e frutose. A proporção de mistura de mosto de uva com os demais componentes não é mencionada na embalagem dos produtos. O Vinagre Balsâmico Tradicional “di Modena”, fabricado a partir do processo tradicional de cozimento do mosto de uva e envelhecimento em madeira por determinado tempo, possui ao final do processo, cerca de 70 g de açúcar por 100 mL de vinagre, ou seja, 700 g de açúcar a cada litro de produto (PLESSI; BARTELLI; MIGLIETA, 2006). Na embalagem do vinagre balsâmico de vinho tinto estudado (VBVt), ressalta-se que o produto é tradicional e oriundo da região de Modena (Itália), submetido a quatro (04) anos de envelhecimento em tonéis de madeira de várias origens (sem especificação das madeiras), produzido à partir do cozimento de uvas brancas “*Trebbiano*”. Em comparação com os valores de açúcares descritos por Plessi, Bartelli e Miglieta (2006), observa-se uma diferença de mais de 100 vezes inferior no teor de açúcares do VBVt (5,73 g L⁻¹), o que sugere um questionamento em relação à originalidade de fabricação do VBVt.

5. 2 FENÓIS TOTAIS E TANINOS CONDENSADOS

Em relação ao conteúdo de fenóis totais e taninos condensados das amostras analisadas ressalta-se que foi acrescentado na Tabela 4 a análise de vinhos tintos seco (VTsc) e suave (VTsv), bem como suco de uva integral (SU), na tentativa de estabelecer uma comparação estatística mais efetiva entre as amostras, visto que estes produtos são bastante discutidos na literatura no que se refere ao conteúdo de polifenóis totais e taninos condensados.

Os compostos fenólicos são estruturas químicas que apresentam hidroxilas e anéis aromáticos, nas formas simples ou polímeros, que lhes confere poder antioxidante, destacando-se dentre eles os flavonóides, ácidos fenólicos, taninos e tocoferóis, como antioxidantes fenólicos mais comuns de fonte natural. São compostos incluídos na categoria de interruptores de radicais livres, sendo eficientes na prevenção da autoxidação, apresentando ações importantes na redução do risco de desenvolvimento de patologias, como arteriosclerose e câncer (ANGELO; JORGE, 2007; DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004; KÄHKÖNEN et al., 1999; YANG et al., 1997).

O conteúdo de fenóis totais provenientes de vinagre de vinho tinto (VVT, 31,86 mg EAG (100 mL)⁻¹) encontra-se no limite mínimo do detectado por Dávalos, Bartolomé e Gómez-Cordovés (2005) que estudaram as propriedades antioxidantes de sucos comerciais de uva, vinhos e vinagres e detectaram uma variação entre 30,6 mg EAG (100 mL)⁻¹ a 86,7 mg EAG (100 mL)⁻¹ para vinagres. Além disso, comparando-se o vinagre de vinho tinto (VVT) e vinhos tintos (VTsc e VTsv), observa-se que o conteúdo de fenóis totais do VVT foi menor que o dos VTsv (44,63 mg EAG (100mL)⁻¹) e VTsc (43,94 mg EAG (100mL)⁻¹). Segundo Dávalos, Bartolomé e Gómez-Cordovés (2005), a fermentação acética do vinho pode diminuir o conteúdo de fenóis totais com capacidade antioxidante presentes previamente no vinho ou pode conduzir à formação de novos compostos fenólicos no vinagre com menor capacidade antioxidante que os originalmente presentes no vinho.

Quanto ao suco de uva integral, este apresentou conteúdo de fenóis totais cerca de 34% (46,63 mg EAG (100 mL)⁻¹) aquém do limite mínimo encontrado por Dávalos, Bartolomé e Gomes-Cordovés (2005), que oscilou entre 70,5 mg EAG (100 mL)⁻¹ a 117,7 mg EAG (100mL)⁻¹ no conteúdo de fenóis totais de sucos comerciais de uvas vermelhas.

Tabela 4. Média, desvio padrão e coeficiente de variação do teor de fenóis totais, conteúdo de taninos condensados e capacidade antioxidante relativa pelo método do DPPH das amostras analisadas.

Amostras	FT (mg EAG (100 mL) ⁻¹)	TC (mg Ecat (100 mL) ⁻¹)	% DPPH
VBF	90,60 ^a ± 0,269 (0,296)	13,85 ^d ± 0,649 (4,686)	84,00 ^c ± 16,600 (19,700)
VBMr	89,78 ^a ± 0,122 (0,136)	16,25 ^c ± 0,520 (3,198)	76,20 ^e ± 23,500 (30,800)
VBMI	88,04 ^b ± 0,701 (0,796)	9,75 ^e ± 0,202 (2,074)	84,50 ^c ± 1,600 (1,800)
VBVt	70,96 ^c ± 0,956 (1,346)	8,80 ^f ± 0,360 (4,091)	-
VEK	51,90 ^d ± 0,581 (1,119)	5,92 ⁱ ± 0,000 (0,000)	88,35 ^a ± 0,000 (0,000)
SU	46,63 ^e ± 0,205 (0,440)	53,19 ^a ± 0,208 (0,391)	-
VTsv	44,63 ^f ± 0,300 (0,673)	52,32 ^a ± 0,764 (1,461)	-
VTsc	43,94 ^{ef} ± 0,598 (1,361)	38,17 ^b ± 0,476 (1,248)	-
VLMI	43,27 ^{ef} ± 0,301 (0,696)	8,78 ^f ± 0,156 (1,772)	13,70 ⁿ ± 2,100 (15,400)
VEKSs	42,75 ^g ± 0,191 (0,446)	4,00 ^{lmn} ± 0,104 (2,598)	88,15 ^b ± 2,900 (3,300)
VEKCb	41,00 ^h ± 0,350 (0,854)	5,74 ^{ij} ± 0,000 (0,000)	84,00 ^d ± 2,000 (2,400)
VEKCr	40,96 ^h ± 0,226 (0,552)	7,90 ^g ± 0,312 (3,946)	82,85 ^f ± 1,700 (2,000)
VTg	34,36 ⁱ ± 0,116 (0,337)	4,48 ^{klm} ± 0,180 (4,018)	75,45 ⁱ ± 5,700 (7,600)
VVT	31,86 ^j ± 1,503 (4,716)	7,00 ^h ± 0,180 (2,571)	37,70 ^j ± 3,600 (9,500)
VL	28,83 ^k ± 0,397 (1,377)	7,18 ^{gh} ± 0,312 (4,342)	12,05 ^q ± 1,900 (15,800)
VTgMi	27,61 ^k ± 0,284 (1,030)	5,80 ^{ij} ± 0,104 (1,792)	13,4 ^o ± 0,000 (0,000)
VM 1	22,61 ^l ± 0,218 (0,964)	4,64 ^{klm} ± 0,000 (0,000)	31,45 ^l ± 0,500 (1,600)
VK	17,61 ^m ± 0,055 (0,313)	0,00 ^o ± 0,000 (0,000)	75,95 ^h ± 1,400 (1,900)
VMg	16,80 ^m ± 0,734 (4,371)	5,74 ^{ij} ± 0,000 (0,000)	25,70 ^m ± 1,400 (5,500)
VM 2	16,64 ^m ± 0,362 (2,173)	3,94 ^{mn} ± 0,000 (0,000)	13,35 ^p ± 2,800 (21,200)
VMr	9,79 ⁿ ± 0,247 (2,518)	5,32 ^{ijk} ± 0,208 (3,907)	3,30 ^u ± 0,100 (3,100)
VC	9,66 ⁿ ± 0,087 (0,897)	4,84 ^{kl} ± 0,156 (3,221)	2,70 ^v ± 0,000 (0,000)
VVB	9,53 ⁿ ± 0,308 (3,233)	5,02 ^{jk} ± 0,180 (3,586)	9,15 ^r ± 0,100 (0,800)
VAT	7,54 ^o ± 0,149 (1,981)	4,94 ^{jk} ± 0,220 (4,454)	1,35 ^w ± 1,900 (14,400)
Var	6,54 ^{op} ± 0,050 (0,765)	3,40 ⁿ ± 0,000 (0,000)	5,10 ^t ± 0,700 (13,900)
VCMi	5,13 ^p ± 0,069 (1,351)	3,40 ⁿ ± 0,000 (0,000)	0,00 ^x ± 0,000 (0,000)
Vmi	3,13 ^q ± 0,000 (0,000)	3,22 ⁿ ± 0,000 (0,000)	0,00 ^z ± 4,100 (40,100)
VAB	2,88 ^q ± 0,050 (1,736)	3,40 ⁿ ± 0,000 (0,000)	7,10 ^s ± 2,900 (40,700)
VAI	0,22 ^r ± 0,000 (0,000)	3,58 ⁿ ± 0,000 (0,000)	0,00 ^y ± 0,000 (0,000)
Média Geral	32,59	10,36	41,52
R²*	1,3624	2,6448	1,0000
C.V.**	0,9998	0,9997	0,0000

*Coeficiente de determinação geral; ** coeficiente de variação geral. Letras iguais nas colunas significam que os tipos de vinagres não diferiram entre si ($P > 0,05$) pelo teste de Tukey; FT: fenóis totais; TC: taninos condensados; DPPH (2,2,-difetil-1-picrilhidrazila).

Observa-se que, quanto ao conteúdo de fenóis totais, não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres balsâmicos com framboesa (VBF, 90,60 mg EAG

(100mL)⁻¹) e maracujá (VBMr, 89,78 mg EAG (100mL)⁻¹), sendo que verificou-se diferença significativa ($P \leq 0,05$) entre estes e os vinagres balsâmicos com mel (VBMI, 88,04 mg EAG (100mL)⁻¹) e de vinho tinto (VBVt, 70,96 mg EAG (100mL)⁻¹), os quais também diferiram entre si ($P \leq 0,05$).

É válido ressaltar que não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinhos tinto seco (VTsc, 43,94 mg EAG (100mL)⁻¹) e suave (VTsv, 44,63 mg EAG (100mL)⁻¹), indicando que, neste trabalho, o teor de açúcar dos vinhos possivelmente não representa um interferente no conteúdo de fenóis totais. Além disso, o vinagre de laranja com mel não diferiu significativamente ($P > 0,05$) dos vinhos tinto seco e suave.

O vinagre de kiwi envelhecido com sassafrás (VEKSs) não apresentou diferença significativa ($P > 0,05$) em relação ao vinagre de laranja com mel (VLMI) e vinho tinto seco (VTsc), nos quais verificou-se valores de fenóis totais entre 42,75 mg EAG (100mL)⁻¹ e 43,94 mg EAG (100mL)⁻¹. Porém, o VEKSs (42,75 mg EAG (100mL)⁻¹) diferiu significativamente ($P \leq 0,05$) dos vinagres de kiwi envelhecido (VEK, 51,90 mg EAG (100mL)⁻¹), kiwi envelhecidos com carvalho (VEKCr, 40,96 mg EAG (100mL)⁻¹) e cabreúva (VEKCb, 41,00 mg EAG (100mL)⁻¹). Estes dois últimos não diferiram significativamente ($P > 0,05$) entre si.

Não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de laranja (VL, 28,83 mg EAG (100mL)⁻¹) e tangerina com milho (VTgMi, 27,61 mg EAG (100mL)⁻¹), porém, os vinagres de laranja (VL) e laranja com mel (VLMI, 43,27 mg EAG (100mL)⁻¹), diferiram significativamente ($P \leq 0,05$) entre si. A presença do mel na formulação do vinagre de laranja com mel (43,27 mg EAG (100mL)⁻¹) contribuiu para o aumento do conteúdo de fenóis totais em relação ao vinagre de laranja (28,83 mg EAG (100mL)⁻¹) em torno de 35%. É necessário, porém considerar a origem do mel utilizado, uma vez que as composições dos méis variam grandemente conforme a espécie de abelha produtora, bem como da sua origem floral, geográfica e de safra para safra, envolvendo condições climáticas (PEREIRA; QUEIROZ; FIGUEIRÊDO, 2003; QUEIROZ et al., 2007). Sendo assim, sugere-se a realização de estudos para verificar os teores de fenóis totais em vinagres de mel, utilizando-se matéria-prima de diferentes origens, considerando-se, portanto, as características particulares do mel mencionadas acima, como espécie de abelha e origem floral.

É válido ressaltar que o VLMI apresentou teor de fenóis totais (43,27 mg EAG (100mL)⁻¹) maior que o vinagre de vinho tinto (VVT, 31,86 mg EAG (100mL)⁻¹), o qual apresenta como matéria-prima básica a uva. Segundo Dávalos, Bartolomé e Gómez-Cordovés (2005), frutas derivadas *Vitis vinifera* apresentam maior concentração e variedade de compostos fenólicos. Em estudo realizado por Sun et al. (2002), avaliando a atividade

antioxidante de frutas comuns verificou-se que o teor de compostos fenólicos em uvas vermelhas ($182,0 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$) foi significativamente superior ao encontrado em laranjas ($53,6 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$). Este dado nos remete à inferência de que o resultado superior de compostos fenólicos encontrado em vinagre de laranja com mel (VLMI) em relação ao vinagre de vinho tinto (VVT) refere-se, possivelmente, à quantidade superior da referida fruta utilizada no processamento do vinagre, em relação ao vinagre de vinho tinto. Além disso, independentemente do produto, a predominância dos compostos fenólicos pode sofrer alterações de acordo com a procedência e o tipo da uva (MAMEDE; PASTORE, 2004). O processo de elaboração do vinagre também deve ser considerado, uma vez que de acordo com White (1971), o vinagre de vinho é oriundo de um processo duplo de fermentação utilizando como matéria-prima a uva e o vinagre de vinho de frutas pode ser produzido de frutas que não sejam uvas, ou da mistura de uvas e outras frutas. Vale lembrar mais uma vez que a composição química do vinagre está relacionada com a qualidade, a tecnologia e a matéria-prima utilizada na sua elaboração (PALMA; CARVALHO; GAVÓGLIO, 2001; RIZZON; MIELE, 1998).

Houve diferença significativa ($P \leq 0,05$) também entre os vinagres de tangerina (VTg) e tangerina com milho (VTgMi), sendo que o VTgMi apresentou conteúdo de fenóistotais menor ($27,61 \text{ mg EAG } (100\text{mL})^{-1}$) que o VTg ($34,36 \text{ mg EAG } (100\text{mL})^{-1}$). Este fato possivelmente está associado à presença do vinagre de milho na composição dos produtos, uma vez que o vinagre de milho (VMi) apresentou teor de fenóistotais baixo ($3,13 \text{ mg EAG } (100\text{mL})^{-1}$), não diferente significativamente ($P > 0,05$) do vinagre agrim branco (VAB, $2,88 \text{ mg EAG } (100\text{mL})^{-1}$).

Com os vinagres de cana-de-açúcar (VC, $9,66 \text{ mg EAG } (100\text{mL})^{-1}$) e cana-de-açúcar com milho (VCMi, $5,13 \text{ mg EAG } (100\text{mL})^{-1}$) observou-se que novamente, a adição do vinagre de milho na composição do produto resultou em amostra com conteúdo menor de fenóistotais. Não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de cana-de-açúcar com milho e vinagre de arroz (Var, $6,54 \text{ mg EAG } (100\text{mL})^{-1}$). Ressalta-se que o vinagre de arroz analisado não é oriundo de arroz integral (não polido), e sim de arroz polido, o que diminui o seu valor nutricional e principalmente o conteúdo de fenóistotais. Nishidai et al. (2000) determinaram o teor de fenóistotais de extratos (à base de acetato de etila) de diferentes tipos de vinagres e observaram que o valor encontrado para o vinagre produzido a partir de arroz não polido ($112 \text{ mg } (100 \text{ mL})^{-1}$ de extrato) foi quase duas vezes superior ao encontrado no vinagre de arroz polido ($64 \text{ mg } (100 \text{ mL})^{-1}$ de extrato). Vale ressaltar que Nishidai et al (2000) trabalharam com extratos de vinagres produzidos à base de acetato de

etila. No presente trabalho, trabalhou-se com as amostras de vinagre sem nenhum tipo de extração com álcool e/ou concentração das amostras, uma vez que se pretendeu conhecer a composição química das amostras da forma como elas são comercializadas no mercado.

Não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de kiwi (VK), manga (VMg) e maçã marca 2 (VM 2), com variação de teores entre 16,64 mg EAG (100mL)⁻¹ e 17,61 mg EAG (100mL)⁻¹, bem como entre os vinagres de maracujá (VMr), cana-de-açúcar (VC) e vinagre de vinho branco (VVB) ($P > 0,05$), os quais variaram em torno de 9,53 mg EAG (100mL)⁻¹ a 9,79 mg EAG (100mL)⁻¹. Os vinagres de arroz (Var, 6,54, mg EAG (100mL)⁻¹) e agrim tinto (VAT, 7,54 mg EAG (100mL)⁻¹) também não diferiram entre si ($P > 0,05$).

É importante atentar para o fato que os VAT (7,54 mg EAG (100 mL)⁻¹) e VAB (2,88 mg EAG (100 mL)⁻¹) diferiram significamente ($P \leq 0,05$) entre si, sendo que o conteúdo de fenóistotais do VAT é quase três vezes maior que o VAB, embora ambos apresentem conteúdo de fenóistotais baixos em relação às demais amostras.

Quanto ao vinagre de vinho tinto (VVT), este apresentou teor de fenóistotais de 31,86 mg EAG (100 mL)⁻¹, valor próximo (cerca de 6% aquém) ao encontrado em extrato de vinagre de vinho tinto por Nishidai et al. (2000) (34,00 mg (100 mL)⁻¹ de extrato), semelhante também aos encontrados por Dávalos, Bartolomé e Gómez-Cordovés (2005) que detectaram uma variação de 30,6 mg EAG (100 mL)⁻¹ a 86,7 mg EAG (100 mL)⁻¹. Com exceção dos vinagres balsâmicos, envelhecidos e amostras de suco de uva integral, vinho tinto seco e suave, os teores de fenóistotais dos vinagres de laranja com mel (VLMI, 43,27 mg EAG (100 mL)⁻¹) e tangerina (VTg, 34,36 mg EAG (100 mL)⁻¹), superaram o teor do VVT. O vinagre de vinho branco apresentou somente 9,53 mg EAG (100 mL)⁻¹ de fenóistotais. Bravo (1998) detectou em vinagres de vinho tinto valores entre 100 mg (100 mL)⁻¹ e 400 mg (100 mL)⁻¹ de fenóistotais e em vinho branco, de 20 mg (100 mL)⁻¹ a 30 mg (100 mL)⁻¹. A diferença na quantidade de compostos fenólicos dos vinhos tintos e brancos não se deve apenas à presença de antocianinas, mas também aos processos de fabricação para obtenção do vinho. Em alguns tipos de vinho, as uvas são esmagadas com engaço, casca e semente, gerando maior quantidade de compostos fenólicos (MAMEDE; PASTORE, 2004).

Houve diferença significativa ($P \leq 0,05$) entre os vinagres de maçã marca 1 (VM 1, 22,61 mg EAG (100 mL)⁻¹) e maçã marca 2 (VM 2, 16,64 mg EAG (100 mL)⁻¹). Mais uma vez considera-se que a composição química do vinagre está relacionada com a qualidade, a tecnologia e a matéria-prima utilizada na sua elaboração (RIZZON; MIELE, 1998), o que justifica a diferença nos conteúdos de fenóistotais dos dois vinagres de mesmo tipo, porém de

marcas diferentes. Além disso, no trabalho de Nishidai et al. (2000) o conteúdo de fenóis totais em extratos de vinagre de maçã (de origem Japonesa) foi de 84 mg (100 mL)⁻¹ de extrato, superior em 73% ao VM 1 e 80% ao VM 2.

O maior conteúdo de fenóis totais dentre as amostras analisadas foi proveniente dos vinagres balsâmicos, sendo o conteúdo maior presente no vinagre balsâmico com framboesa (VBF, 90,60 mg EAG (100 mL)⁻¹), seguido do vinagre balsâmico com maracujá (VBMr, 89,78 mg EAG (100 mL)⁻¹), com mel (VBMI, 88,04 mg EAG (100 mL)⁻¹), e vinagre balsâmico de vinho tinto (VBVt, 70,96 mg EAG (100 mL)⁻¹).

Dentre os compostos fenólicos com propriedade antioxidante destacam-se as antocianinas, pigmentos solúveis em água, amplamente difundidas no reino vegetal e conferem as várias nuances de cores entre laranja, vermelha e azul encontradas em frutas, vegetais, flores, folhas e raízes (LIMA; MÉLO; LIMA, 2002). Assim, acredita-se que a adição de matéria-prima à base de framboesa e maracujá durante a produção dos vinagres balsâmicos, possa ter contribuído para o conteúdo maior de fenóis totais dos mesmos, dentre os balsâmicos. É importante salientar que vinhos, vinagres e destilados que durante o seu processo produtivo foram submetidos à maturação em madeiras originam produtos com propriedades sensoriais distintas, uma vez que são transferidos da madeira compostos aromáticos e polifenólicos aos produtos (CHINNICI et al., 2007).

Observou-se, porém, que o vinagre de kiwi envelhecido sem adição de madeiras apresentou conteúdo de fenóis (VEK, 51,90 mg EAG (100 mL)⁻¹) maior que os envelhecidos de kiwi com madeiras (VEKs, VEKCb e VEKCr), que variaram entre 40,96 mg EAG (100 mL)⁻¹ a 42,75 mg EAG (100 mL)⁻¹, indicando que, neste trabalho, a adição de madeiras no envelhecimento não interferiu no conteúdo de fenóis totais dos vinagres.

Além disso, como já foi mencionada anteriormente, a inclusão de amostras de vinhos tinto seco e suave, bem como de suco de uva integral nas análises objetivou estabelecer uma comparação mais próxima entre as referidas amostras e os vinagres. Sendo assim, quanto ao conteúdo de fenóis totais, observou-se que os vinagres balsâmicos, principalmente os vinagres balsâmicos com framboesa (VBF, 90,60 mg EAG (100 mL)⁻¹), balsâmico com maracujá (VBMr, 89,78 mg EAG (100 mL)⁻¹) e balsâmico com mel (VBMI, 88,04 mg EAG 100 (mL)⁻¹) apresentaram duas vezes mais fenóis totais que o suco de uva integral (SU, 46,63 mg EAG (100 mL)⁻¹), vinho tinto suave (VTsv, 44,63 mg EAG (100 mL)⁻¹) e vinho tinto seco (VTsc, 43,94 mg EAG (100mL)⁻¹). É importante salientar que no vinho e em seus derivados, os fenóis totais estão presentes em seu estado solúvel, mais biologicamente disponíveis, enquanto que nas frutas e vegetais, os fenóis totais estão

fortemente complexados a proteínas e, portanto, menos biodisponíveis (ALONSO et al., 2004; PESCHEL et al., 2006).

Segundo Laranjeira e Romano (2004), a despeito de todos os significados culturais e simbólicos que o consumo de bebidas alcoólicas adquiriu ao longo da história humana, o álcool não é um produto qualquer. É uma substância capaz de causar danos através de três mecanismos distintos: toxicidade, direta ou indireta sobre diversos órgãos ou sistemas corporais, intoxicação aguda e dependência. Tais danos podem ser agudos ou crônicos, e dependem do padrão de consumo de cada pessoa, que se caracteriza não somente pela frequência com que se bebe e pela quantidade por episódio, mas também pelo tempo entre um episódio e outro, e ainda pelo contexto que se bebe. Os autores consideram também que existe uma tendência popular de se enxergar todos os problemas relacionados ao álcool como alcoolismo, porém, há todo um universo de problemas causados pelo álcool que vai muito além das fronteiras do alcoolismo.

De acordo com o Conselho Nacional de Trânsito (BRASIL, 2006) o limite máximo tolerável de álcool no sangue de condutores de veículo é de 0,6 g de álcool por litro de sangue, o que corresponde ao consumo de duas latas de cerveja (600 mL), ou duas taças ou doses de vinho (200 mL) ou duas doses de destilados (80 mL) (LEAL, 2008). O Ministério da Saúde vem enfatizando que os males causados pelo álcool não se limitam somente ao alcoolismo ou síndrome da dependência do álcool, uma vez que é necessário considerar outras conseqüências do etilismo, como aumento dos índices de acidentes de trânsito e de trabalho, queda na produtividade dos trabalhadores, desorganização e desagregação familiar e desvios de comportamentos acentuais (LEAL, 2008). Além disso, o consumo excessivo de bebidas alcoólicas pode causar problemas de saúde como cirrose, pancreatite, demência, polineuropatia, miocardite, desnutrição, hipertensão arterial, infarto e certos tipos de câncer (WHO, 2000 apud BRASIL, 2004). Alterações no metabolismo vitamínico-mineral conseqüentes da doença hepática oriunda do consumo excessivo de álcool podem ser conseqüentes à anorexia, má absorção e às ações metabólicas do álcool. A presença do álcool agrava a anorexia e má absorção, estimula o hipermetabolismo, o estresse oxidativo e a maior excreção urinária de micronutrientes hidrossolúveis, com conseqüente anemia, esteatose hepática, pelagra, aterosclerose e imunossupressão (MAIO, DICHI, BURINI, 2000; MÜLLER, 2007), osteopenia / osteoporose (MOREIRA, DUARTE, FARIAS, 2004), e maior prevalência de infecção bacteriana (MATTOS et al., 2003).

Observa-se há bastante tempo discussões sobre a relação entre o consumo moderado de vinho e a diminuição do fator de risco para desenvolvimento doenças cardiovasculares

(PACE-ASCIK et al., 1995), estando, entretanto, acima desse nível, associado às inúmeras conseqüências sociais e para saúde, que podem superar aquele benefício. A Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000 apud BRASIL, 2004) define como consumo moderado de álcool a ingestão de uma dose por dia para mulheres e duas doses por dia para homens. Pesquisas realizadas na França, país que consome 7,6 vezes mais vinho que os norte-americanos e 3 a 13 vezes mais que o restante da população européia, afirmam que a ingestão de 3 a 5 doses de vinho ao dia reduz cerca de 49%, o índice de mortalidade por doenças do coração no país (MAMEDE; PASTORE, 2004). Além disso, pesquisas indicam que a ingestão moderada de vinho também é capaz de inibir a incidência de certos tipos de câncer e doenças inflamatórias, em decorrência da presença de fenóis no mesmo (CHINNICI et al., 2007; GARCÍA-PARRILLA; HEREDIA; TRONCOSO, 1999; PACE-ASCIK et al., 1995; YANG et al., 1997).

Assim, observa-se um paradoxo entre os possíveis males causados pelo uso contínuo do álcool e as indicações do seu consumo relacionado à diminuição de doenças crônicas, inflamatórias e certos tipos de cânceres. Estando o conteúdo de fenóis totais associados à redução da incidência destas doenças (PACE-ASCIK et al., 1995; YANG et al., 1997), de acordo com os dados obtidos no presente trabalho, é possível notar que o vinagre balsâmico oferece em média, o dobro do conteúdo de fenóis que o vinho tinto, com a vantagem de ser isento de álcool. Vale lembrar que a dietoterapia para tratamento de hepatopatias em geral inclui abstenção total de consumo de álcool (HASSE; MATARESE, 2002), o que favorece o consumo do vinagre balsâmico em substituição ao vinho.

Os radicais livres podem estar associados à fisiopatologia da cirrose causada por estase biliar, sendo comprovado que há diminuição nas concentrações de glutathiona e α -tocoferol em pacientes com obstrução crônica de ducto biliar (estase biliar) (BUNOUT, 1999; MILTERSTEINER, et al., 2003). Estes são antioxidantes naturais do organismo, apresentando a glutathiona papel de defesa contra o ataque de radicais livres e de regenerador de α -tocoferol (BUNOUT, 1999).

A ingestão crônica de álcool também está associada à diminuição dos níveis de glutathiona no fígado (BUNOUT, 1999), agravando o processo cirrótico. É preciso destacar que os flavonóides são compostos polifenólicos com ação antioxidante com potencial terapêutico (PACE-ASCIK et al., 1995), por combaterem diretamente as espécies reativas de oxigênio ou aumentar a capacidade de reação hepática aos mesmos, podendo contribuir para a redução do dano oxidativo hepático e da formação de fibrose causada pela estase (obstrução) biliar durante a cirrose, além de inibir a produção do Fator de Necrose Tumoral

pelas células de Kupffer (células de defesa hepáticas) quando estimuladas pela injúria. Os mecanismos de ação destas substâncias em relação à doença hepática, de forma geral, ainda não estão bem elucidados (MILTERSTEINER et al., 2003). Mais uma vez observa-se a vantagem da utilização dos vinagres balsâmicos como fonte de fenóis totais isenta de álcool.

Segundo Su e Silva (2006), os fenóis em frutas podem ser extraíveis ou não-extraíveis. Os fenóis extraíveis podem ser retirados dos alimentos utilizando-se solventes, água, metanol, etanol, acetona ou outras misturas e os não-extraíveis são representados principalmente pelos taninos condensados, fenóis de alto peso molecular. Os fenóis extraíveis podem ser absorvidos pelo trato digestivo e produzir efeitos sistêmicos, enquanto que os fenóis não-extraíveis (como os taninos condensados) são eliminados nas fezes.

Na Tabela 5 estão expressas as equações de regressão e valores de determinação (R^2) utilizados para o cálculo dos conteúdos numéricos de fenóis totais para as respectivas amostras.

Tabela 5. Equações de regressão e valores de determinação (R^2) utilizados para o cálculo dos valores de fenóis totais para as amostras analisadas.

Amostras	Equação	$R^{2(1)}$
VK, VTg, VVB, VCMi, VAT, VVT	$y = 0,003513x - 0,013458$	0,9999
VAI, VM 1, VM 2, VMr, VMi, VAB, VC, Var, VMg, VTgMi, VL, VLMI	$y = 0,003984x - 0,003347$	0,9997
VBMr, VBF, VBMI, VBvt, VTsv, VTsc, SU, VEK, VEKCb, VEKCr, VEKSs	$y = 0,004849x + 0,090722$	0,9432

¹ – coeficiente de determinação; ² - coeficiente de variação; y é igual à absorbância lida das amostras a 760 nm e x corresponde ao conteúdo de fenóis totais em mg EAG (100mL)⁻¹.

Para a determinação dos teores numéricos de taninos condensados foi utilizada a equação de regressão ($y = 0,001110x + 0,018858$) oriunda da curva padrão estabelecida entre a concentração de catequina (mg / mL) e leitura das respectivas absorbâncias a 500 nm, sendo x a quantidade de taninos condensados em mg ECat (100mL)⁻¹ e y a absorbância lida das amostras (500 nm), com coeficiente de determinação de R^2 0,9953.

Em relação ao teor de taninos condensados nas amostras analisadas observou-se diferença significativa ($P \leq 0,05$) no teor do suco de uva integral (SU, 53,19 mg ECat (100mL)⁻¹) e vinho tinto seco (VTsc, 38,17, mg ECat (100mL)⁻¹), inexistindo diferença significativa ($P > 0,05$) entre o SU e o vinho tinto suave (VTsv, 52,32 mg ECat (100mL)⁻¹). Rizzon e Miele (2002) detectaram uma média de taninos totais em vinhos tintos elaborados a partir de uvas cv. Cabernet Sauvignon de safras anuais (de 1987 a 1994), de 1,4 g L⁻¹ (1,1 g L⁻¹ – 2,3 g L⁻¹), e em uvas cv. Cabernet Franc (RIZZON; MIELE, 2001) de 0,87 g L⁻¹ (0,50 g L⁻¹

– 1,45 g L⁻¹), o que corresponde a 140 mg (100 mL)⁻¹ e 87 mg (100 mL)⁻¹ de taninos totais, valores aproximadamente 250% e 100% superiores aos encontrados nos vinhos tintos analisados no presente trabalho. É válido ressaltar que os autores citados anteriormente analisaram teores de taninos totais, ao invés de taninos condensados.

O vinagre balsâmico de vinho tinto (VBVt, 8,80 mg Ecat (100mL)⁻¹) não diferiu significativamente ($P > 0,05$) do vinagre de laranja com mel (VLMl 8,78 mg Ecat (100mL)⁻¹). Também não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre os vinagres de kiwi envelhecido (VEK), kiwi envelhecido com cabreúva (VEKCb), tangerina com milho (VTgMi), manga (VMg) e maracujá (VMr), os quais apresentaram variações entre 5,32 mg Ecat (100mL)⁻¹ e 5,92 mg Ecat (100mL)⁻¹.

Também não diferiram significativamente entre si ($P > 0,05$) os vinagres de maracujá (VMr), cana-de-açúcar (VC), vinagre de vinho branco (VVB) e agrim tinto (VAT) com valores entre 4,84 mg Ecat (100mL)⁻¹ e 5,32 mg Ecat (100mL)⁻¹, assim como os vinagres de arroz (Var), cana-de-açúcar com milho (VCMi), milho (VMi), agrim branco (VAB) e álcool (VAI), que obtiveram resultados entre 3,22 mg Ecat (100mL)⁻¹ e 3,58 mg Ecat (100mL)⁻¹.

Dentre as amostras analisadas, o suco de uva integral (SU, 53,19 mg Ecat (100mL)⁻¹) e vinhos tinto seco (VTsc, 38,17 mg Ecat (100mL)⁻¹) e suave (VTsv, 52,32 mg Ecat (100mL)⁻¹) apresentaram os maiores valores de taninos condensados, porém, dentre os vinagres analisados, o vinagres balsâmico com maracujá (VBMr, 16,25 mg Ecat (100mL)⁻¹) e balsâmico com framboesa (VBF, 13,85 mg Ecat (100mL)⁻¹) se destacaram. É importante ressaltar que os teores de taninos condensados dos referidos vinagres embora sejam maiores que os dos demais vinagres apresentaram valores quase três vezes menores que do SU e de VTsc e VTsv. Segundo Rizzon e Link (2006), os taninos figuram como os compostos fenólicos mais significativos em sucos de uva.

Houve uma diferença significativa ($P \leq 0,05$) no teor de taninos condensados entre os vinhos tinto suave (VTsv, 52,32 mgEcat 100mL⁻¹) e seco (VTsc, 38,17 mgEcat 100mL⁻¹), destacando-se o teor do vinho tinto suave, cerca de 26% superior.

É possível observar curiosamente que a inclusão das madeiras durante o envelhecimento dos vinagres de kiwi não aumentou o teor de taninos condensados dos mesmos, com exceção do de kiwi envelhecido com carvalho (VEKCr, 7,90 mg Ecat (100mL)⁻¹). No caso dos de kiwi envelhecidos com sassafrás (VEKSSs, 4,00 mg Ecat (100mL)⁻¹) e cabreúva (VEKCb, 5,74 mg Ecat (100mL)⁻¹), os teores foram menores que no envelhecido de kiwi sem adição de madeiras (VEK, 5,92 mg Ecat (100mL)⁻¹). Não se detectou taninos condensados no vinagre de kiwi (VK).

5.3 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE RELATIVA PELO MÉTODO DO DPPH

Na Tabela 4, além dos teores de fenóis totais e taninos condensados, estão apresentados as porcentagens de seqüestro DPPH para cada tipo de vinagre, representando a capacidade antioxidante relativa. Não estão apresentados os resultados para o vinagre balsâmico de vinho tinto (VBVt), uma vez que a amostra deste produto não foi suficiente para a realização da análise. Os produtos à base de uva, suco de uva integral (SU), vinho tinto seco (VTsc) e vinho tinto suave (VTsv), utilizados para realizar uma comparação dos teores de fenóis totais e taninos condensados com os vinagres, também não foram submetidos à análise de determinação da capacidade antioxidante relativa.

Observa-se prevalência de diferença significativa ($P \leq 0,05$) entre todos os vinagres analisados, sendo que houve uma variação de 0,00% de seqüestro de DPPH a 88,35% de seqüestro de DPPH, entre os vinagres. As amostras que apresentaram maiores níveis de capacidade antioxidante relativa foram os vinagres de kiwi envelhecido (VEK, 88,35% de seqüestro de DPPH), de kiwi envelhecido com sassafrás (88,15% de seqüestro de DPPH) e vinagre balsâmico com mel (84,50% de seqüestro de DPPH). Os vinagres balsâmicos de framboesa (VBF, 84,00% de seqüestro de DPPH), de kiwi envelhecido com cabreúva (VEKCb, 84,00% de seqüestro de DPPH), de kiwi envelhecido com carvalho (VEKCr, 82,85% de seqüestro de DPPH), balsâmico com maracujá (VBMr, 76,20% de seqüestro de DPPH), vinagre de kiwi (VK, 75,95% de seqüestro de DPPH) e de tangerina (VTg, 75,45% de seqüestro de DPPH) também se destacaram por apresentarem níveis de capacidade antioxidante realtiva maiores que os demais vinagres. Nota-se um destaque especial para estes dois últimos (VK e VTg), os quais apresentaram em média, duas vezes mais capacidade antioxidante relativa que o vinagre de vinho tinto (VVT, 37,70% de seqüestro de DPPH).

Os vinagres de cana-de-açúcar com milho (VCMi), vinagre de milho (VMi) e álcool (VAI), não apresentaram capacidade antioxidante relativa para 100 μ L de vinagre (0,00% de seqüestro de DPPH). Já o vinagre de cana-de-açúcar (VC) apresentou cerca de 2,7% de seqüestro de DPPH, indicando que possivelmente, o vinagre de milho (VMi) influenciou na ausência de capacidade antioxidante realtiva do VCMi. É curioso notar que o vinagre agrim tinto (VAT, 1,35% de seqüestro de DPPH) apresentou capacidade antioxidante cerca de cinco vezes inferior ao vinagre agrim branco (VAB, 7,10% de seqüestro de DPPH), apesar de o primeiro, apresentar conteúdo de fenóis totais (VAT, 7,54 mg EAG (100 mL)⁻¹) aproximadamente duas vezes maior que o VAB (2,88 mg EAG (100 mL)⁻¹).

Verifica-se que o vinagre de maçã marca 1 (VM 1, 31,45% de seqüestro de DPPH) apresentou nível de capacidade antioxidante relativa 58% superior que o vinagre de maçã marca 2 (VM 2, 13,35% de seqüestro de DPPH).

A presença do mel no vinagre de laranja com mel (VLMI) pode ter influenciado no maior valor de capacidade antioxidante deste, em relação ao vinagre de laranja (VL), porém, não foi proporcional ao teor de fenóis totais, uma vez que o VLMI apresentou 12% mais capacidade antioxidante relativa (13,70% de seqüestro de DPPH) que o VL (12,05% de seqüestro de DPPH), porém, 33% mais conteúdo de fenóis totais (43,27 mg EAG (100 mL)⁻¹) que o VL (28,83 mg EAG (100 mL)⁻¹).

Em relação aos vinagres envelhecidos, o vinagre de kiwi envelhecido (VEK, 88,35 % de seqüestro de DPPH) apresentou a maior capacidade antioxidante relativa, seguido do vinagre de kiwi envelhecido com sassafrás (88,15 % de seqüestro de DPPH). O vinagre de kiwi envelhecido com carvalho (VEKCr, 82,85% de seqüestro de DPPH) foi o que apresentou menor capacidade antioxidante relativa entre os envelhecidos. Este resultado acompanhou os níveis de fenóis totais destes vinagres (VEK, 51,90 mg EAG (100 mL)⁻¹; VEKs, 42,75 mg EAG (100 mL)⁻¹; VEKCr, 40,96 mg EAG (100 mL)⁻¹).

Quanto aos vinagres balsâmicos (VBF, VBMr e VBMI), o vinagre balsâmico de mel (VBMI, 84,50% de seqüestro de DPPH) foi o que apresentou maior capacidade antioxidante relativa, ao contrário do vinagre balsâmico de maracujá (VBMr, 76,20% de seqüestro de DPPH).

Realizando-se correlação estatística entre as variáveis estudadas, observou-se correlação estatística significativa ($P \leq 0,01$) entre a capacidade antioxidante relativa e os teores de extrato seco total (coeficiente de correlação 0,518), acidez volátil (coeficiente de correlação 0,690) e teor de fenóis totais (coeficiente de correlação 0,763). Não foi possível observar correlação entre o conteúdo de taninos condensados e capacidade antioxidante relativa, indicando que o teor de taninos condensados não exerceu uma influência inversamente proporcional na capacidade antioxidante relativa. Quanto aos fenóis totais, apesar de uma correlação positiva, os teores destes e capacidade antioxidante relativa não seguem uma tendência linear, como se observa na análise da Figura 4.

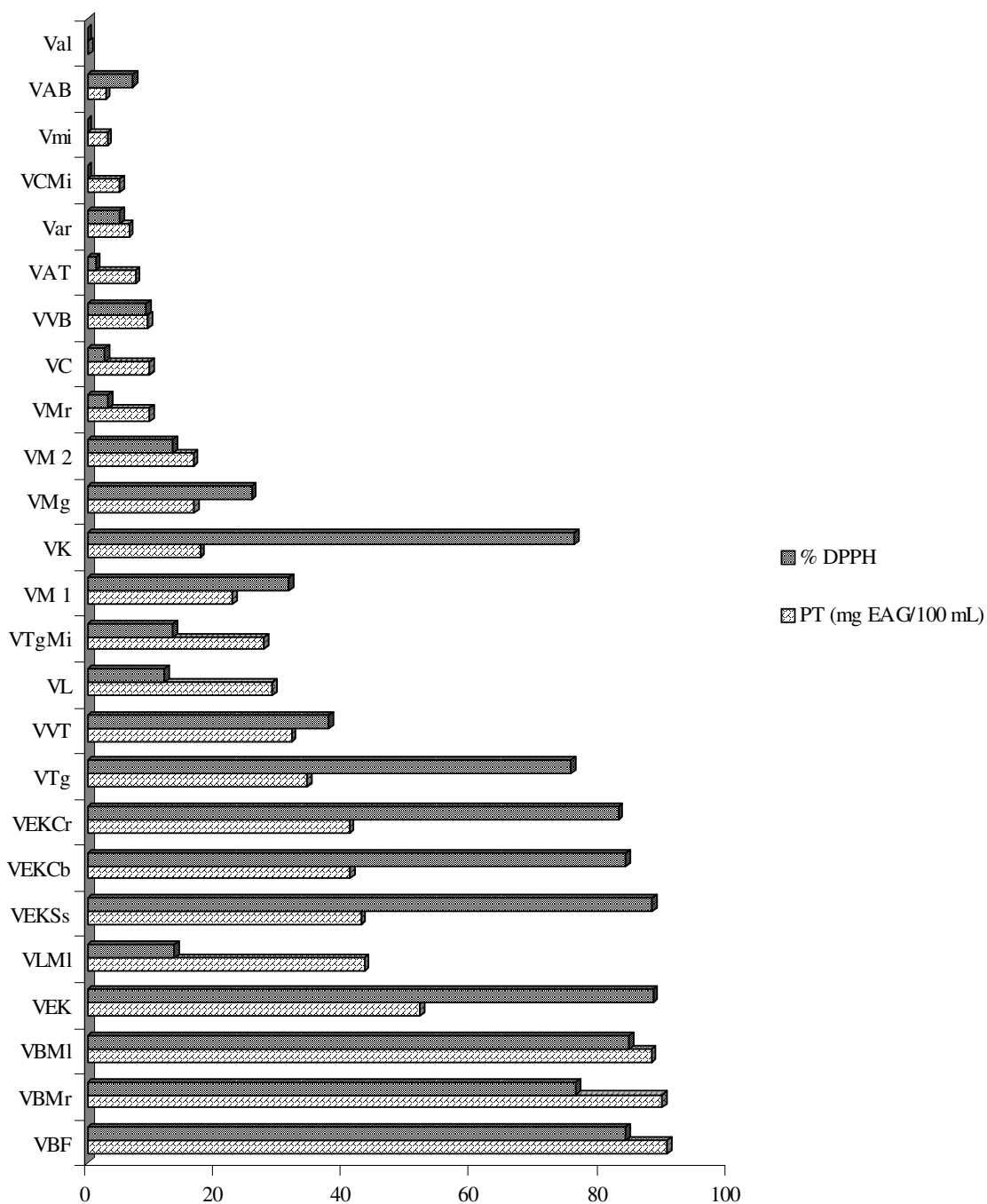


Figura 4. Relação entre o teor de fenóis totais (FT, mg EAG (100 mL)⁻¹) e % de seqüestro de DPPH (capacidade antioxidante relativa) entre os vinagres analisados. *Observação: os vinagres Vmi e Val correspondem aos vinagres de milho e álcool, respectivamente.

Ao contrário do presente trabalho, Dávalos, Bartolomé e Gómez-Cordovés (2005), determinaram o conteúdo de fenóis totais e a capacidade antioxidante de cinco (05) amostras

de vinagres de vinho tinto e de sucos de uva, e seis (06) amostras de vinho tinto, observando uma linearidade significativa entre o conteúdo de fenóis totais e capacidade antioxidante dos produtos (R^2 0,9487 e R^2 0,9582, respectivamente). Porém, o método utilizado para se determinar a capacidade antioxidante das amostras foi diferente do utilizado no presente trabalho. Os referidos autores utilizaram o método de determinação de fluorescência da capacidade de absorvência do radical oxigênio (ORAC-FL), que se fundamenta na reação dos antioxidantes presentes na amostra com radicais peroxil, considerando o tempo e grau de inibição destes radicais, representados pelo 2,2'-azino-bis (2-metilpropionamida) diidrocloreto, (radical ABTS, no trabalho representado pela sigla AAPH), em presença de sal dissódico ou sal duplo de sódio (substância fluorescente).

Como exemplo da ausência de linearidade entre o teor de fenóis totais e capacidade antioxidante realtiva, através da análise da Figura 3, em relação ao vinagre de kiwi (VK), nota-se mais uma vez, que a alta capacidade antioxidante relativa apresentada por este (75,95% de seqüestro de DPPH) não acompanha, na mesma proporção, um alto teor de fenóis totais (17,61 mg EAG (100 mL)⁻¹). Comparando o VK com vinagre balsâmico de framboesa (VBF), o qual apresentou o maior conteúdo de fenóis totais (90,60 mg EAG (100 mL)⁻¹) e cerca de 80% superior ao VK, observa-se que a capacidade antioxidante deste (84,00% de seqüestro de DPPH) não foi proporcionalmente superior à capacidade antioxidante do VK, somente 9% maior. Além disso, o conteúdo de fenóis totais do vinagre de kiwi (VK) é cerca de 60% inferior ao teor de fenóis totais do vinagre de kiwi envelhecido (VEK, 51,90 mg EAG (100 mL)⁻¹), porém o VK apresenta capacidade antioxidante relativa somente 15% inferior ao VEK. Em se tratando dos vinagres de kiwi envelhecidos com madeiras (VEKCr, VEKCb e VEKs), observa-se que a madeira não influenciou no aumento da capacidade antioxidante destas amostras, uma vez que os valores foram menores que no VEK.

É possível considerar então, que além do conteúdo de fenóis totais, outros fatores podem interferir na capacidade antioxidante relativa das amostras, sobretudo, a própria constituição de fenóis totais. A maior parte da literatura que aborda os fenóis totais como compostos antioxidantes analisa a ação individual destes compostos. Porém, pouco se conhece sobre a influência da interação de vários compostos fenólicos sobre a capacidade antioxidante, podendo estes apresentar, inclusive, efeito sinérgico negativo sobre a capacidade antioxidante da amostra (PINELO et al., 2004). Além disso, Dávalos, Bartolomé e Gómez-Codrovés (2005) afirmaram que em produtos derivados de uva (sucos, vinhos e vinagres), a safra de produção desta, a variedade de uva, técnicas de produção de mostos e circunstâncias de envelhecimento de produtos influenciam no conteúdo de fenóis totais. Sendo assim,

sugere-se além da quantificação dos teores de fenóis totais, a identificação e quantificação destes individualmente nas amostras, com intuito de se conhecer as possíveis influências dos compostos fenólicos identificados, sobre a capacidade antioxidante dos vinagres.

5.4 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO HIERÁRQUICO (AAH) E COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP): DETERMINAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS, FENÓIS TOTAIS, TANINOS CONDENSADOS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE RELATIVA

5.4.1 Análise de Agrupamento Hierárquico (AAH)

Na Figura 4 está representado o dendograma obtido utilizando as variáveis: extrato seco total, densidade relativa a 20 °C, acidez volátil, pH, cinzas, açúcares redutores, fenóis totais, taninos condensados e capacidade antioxidante relativa, das amostras de vinagres analisados. Ressalta-se que neste momento foram consideradas apenas as amostras de vinagres tendo em vista as diferenças físico-químicas inerentes aos tipos de produtos, dos vinagres em relação aos vinhos tintos (VTsc e VTsv) e suco de uva integral (SU). Os vinagres balsâmico de vinho tinto (VBVt) e vinagre de maracujá (VMr) não foram inclusos nesta determinação.

Sabe-se que na análise de agrupamento hierárquico, através do esboço do dendograma, quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras, sendo a linha pontilhada a representação do índice de similaridade entre as amostras (MOITA NETO; MOITA, 1998).

Observa-se, portanto, a partir da análise da Figura 5, que os vinagres balsâmicos (VBF, VBMr e VBMI) formam um grupo distinto das demais amostras, assim como os vinagres envelhecidos (VEK, VEKCb, VEKSs, VEKCr). Destaca-se uma similaridade entre o vinagre de tangerina (aqui representado pela sigla VM ao invés de VTg) com os vinagres envelhecidos citados anteriormente. Os demais vinagres em geral, formam um terceiro grande grupo destacado, porém com algumas particularidades. Os vinagres de álcool (Val), agrim branco (VAB), agrim tinto (VAT), vinagre de vinho branco (VVB), vinagre de milho (aqui representado pela sigla Vmi, ao invés de VMi), vinagre de cana-de-açúcar com milho (VCMi) e vinagre de vinho tinto (VVT), tendem a formar um grupo homogêneo entre si. Esta mesma tendência, observa-se entre os vinagres de manga (VMg), arroz (Var), maçã marcas 1 e 2 (VM 1 e VM 2), cana-de-açúcar (VC) e kiwi (VK), assim como entre os vinagres de laranja

(VL), tangerina com milho (aqui representado pela sigla VMMi ao invés de VTgMi) e vinagre de laranja com mel (VLMI).

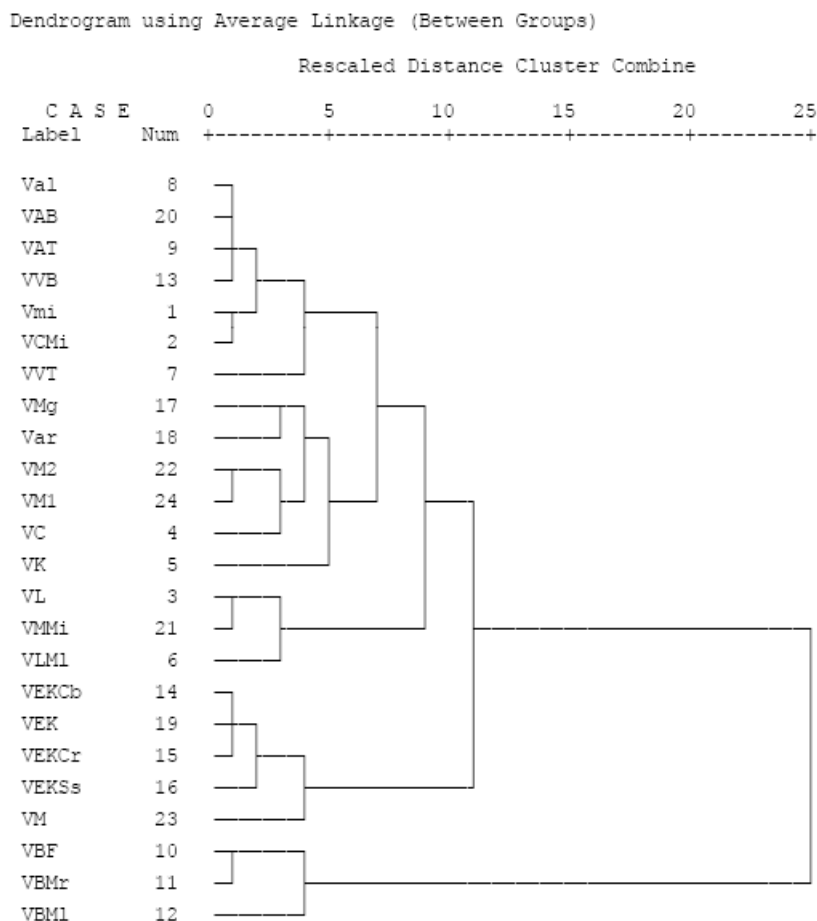


Figura 5. Dendrograma obtido da análise de agrupamento hierárquico utilizando nove variáveis: extrato seco total, densidade relativa a 20 °C, acidez volátil, pH, cinzas, açúcares redutores, fenóis totais, taninos condensados e capacidade antioxidante relativa.

É importante destacar que o vinagre de vinho tinto (VVT) analisado, assemelhou-se aos vinagres considerados de baixa qualidade nutricional, como agrins (VAT e VAB) e vinagre de álcool, questionando-se, portanto, a qualidade da matéria-prima utilizada na sua produção. Além disso, nota-se que a adição do milho ao vinagre de cana-de-açúcar com milho (VCMi) aproximou este último ao grupo de vinagres com menor valor nutricional (agrins e álcool), juntamente com o vinagre de milho (aqui representado pela sigla Vmi, ao invés de VMi).

5.4.2 Análise dos Componentes Principais (ACP)

Na Tabela 6 estão descritos os pesos das componentes principais 1 e 2 para todas as variáveis estudadas.

Tabela 6. Descrição dos pesos das componentes principais 1 (CP 1) e componentes principais 2 (CP 2) para as variáveis estudadas.

Variáveis	CP 1	CP 2
Extrato seco	0,945	0,190
Densidade realtiva a 20 °C	0,943	0,124
Acidez volátil	0,155	0,913
pH	-0,140	-0,800
Cinzas	0,085	0,348
Açúcares redutores	0,139	-0,138
Fenóis totais	0,859	0,413
Taninos condensados	0,952	0,064
Capacidade antioxidante relativa	0,391	0,804

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6, verifica-se que a primeira componente principal (CP 1) apresenta maior peso, ou seja, valores maiores e positivos que a média, nas variáveis extrato seco, densidade relativa a 20 °C, fenóis totais e taninos condensados. A componente principal 2 (CP 2) apresenta maiores pesos nas variáveis acidez volátil e capacidade antioxidante relativa. Em resumo, conclui-se que a CP 1 representa uma variável nova que engloba extrato seco, densidade relativa, fenóis totais e taninos condensados e a CP 2 uma outra variável que engloba a acidez volátil e capacidade antioxidante relativa.

Na Tabela 7 estão representados os pesos das componentes principais 1 e 2 (CP 1 e CP 2) para cada vinagre analisado. Na Figura 6 estes dados são expressos graficamente.

Conhecendo-se os valores dos pesos de CP 1 e CP 2 para cada vinagre, bem como em quais variáveis cada uma destas componentes principais se enquadram através da Tabela 6, conclui-se que os vinagres balsâmicos (VBF, VBMI, VBMr) formam um grupo com CP 1 alto e positivo, ou seja, apresentam valores superiores de extrato seco, densidade relativa a 20 °C, fenóis totais e taninos condensados. Os vinagres envelhecidos, porém, apresentam valores alto e positivos para CP 2, de forma que apresentam valores médios superiores de acidez volátil e capacidade antioxidante relativa.

Tabela 7. Descrição dos pesos das componentes principais (CP 1) e componentes principais (CP 2) para cada um dos vinagres analisados.

Amostras	CP1	CP2
VMi	-0,472	-0,722
VCMi	-0,374	-1,113
VL	0,244	-1,446
VC	-0,286	-1,097
VK	-1,012	0,303
VLMI	0,605	-1,743
VVT	-0,187	0,629
VAI	-0,558	-0,436
VAT	-0,351	-0,462
VBF	2,700	0,492
VBMr	2,889	0,005
VBMl	1,579	0,689
VVB	-0,303	-0,542
VEKCb	-0,294	1,408
VEKCr	-0,083	1,346
VEKSs	-0,632	2,368
VMg	-0,525	-0,114
Var	-0,727	-0,133
VEK	-0,239	1,556
VAB	-0,568	-0,309
VMMi	0,035	-1,010
VM2	-0,583	0,079
VTg	-0,306	0,171
VM1	-0,553	0,080

A Figura 6 representa a relação entre a componente principal 1 *versus* a componente principal 2, obtida a partir de um modelo com 70,3% de variância total.

Com base na Figura 6 é possível observar uma distinção básica de três grupos de vinagres. Estes grupos são compostos pelos vinagres formadores do grupo 1 (VAI ou Val nesta figura, VAB, VAT, VVB, VMi ou Vmi nesta figura, VVT, VMg, Var, VM 1, VM 2, VC, VCMi, VK, VL, VTgMi ou VMMi, VLMI, VTg ou VM nesta figura), vinagres componentes do grupo 2, os balsâmicos (VBF, VBMr, VBM) e vinagres de kiwi envelhecidos (VEK, VEKCb, VEKCr, VEKSs), formadores do grupo 3. Os vinagres do grupo 1 novamente parecem formar um subgrupo distinto e maior, porém sem uma definição clara, assim como observado na análise de agrupamento hierárquico (Figura 5).

Além disso, é possível observar que o vinagre de vinho tinto (VVT) apresentou-se na Figura 6, em uma posição intermediária entre o grupo 1 e o grupo 3 das amostras, sendo os últimos representados pelos vinagres envelhecidos (VEK, VEKCb, VEKCr, VEKSs).

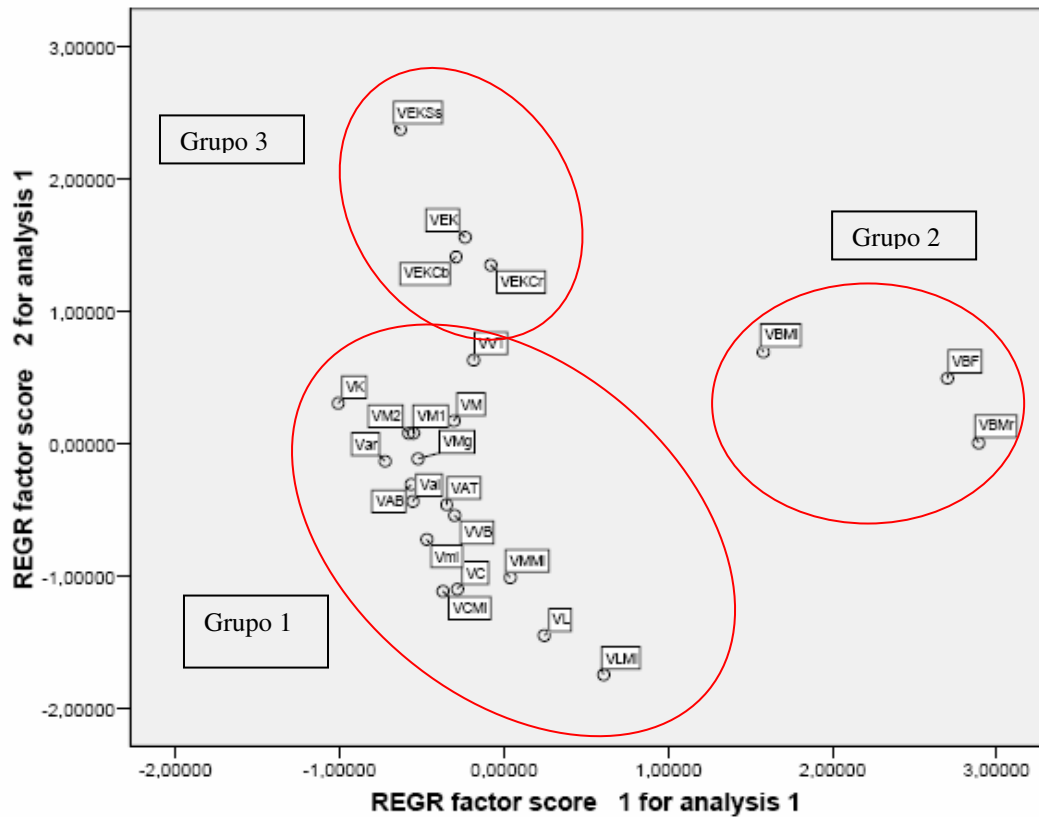


Figura 6. Relação entre componente principal 1 (CP 1, eixo x) *versus* componente principal 2 (CP 2, eixo y). Vinagre agrim branco (VAB), vinagre agrim tinto (VAT), vinagre balsâmico com framboesa (VBF), vinagre balsâmico com maracujá (VBMr), vinagre balsâmico com mel (VBMI, nesta figura VBM), vinagre de álcool (nesta figura, Val), vinagre de arroz (Var), vinagre de cana-de-açúcar com milho (VCMi), vinagre de cana-de-açúcar (VC), vinagre de kiwi (VK), vinagre de laranja (VL), vinagre de laranja com mel (VLMi), vinagre de maçã marca 1 (VM 1), vinagre de maçã marca 2 (VM 2), vinagre de manga (VMg), vinagre de milho (VMi, nesta figura Vmi), vinagre de tangerina (nesta figura, VM), vinagre de tangerina com milho (nesta figura, VMM), vinagre de vinho branco (VVB), vinagre de vinho tinto (VVT), vinagre envelhecido de kiwi (VEK), vinagre envelhecido de kiwi com cabreúva (VEKCb), vinagre envelhecido de kiwi com carvalho (VEKCr), vinagre envelhecido de kiwi com sassafás (VEKSs).

Na Tabela 8 é possível observar, a partir da formação dos três grupos citados acima, a médias, desvios padrão e coeficientes de variação dos referidos grupos.

Tabela 8. Médias, desvios padrão e coeficiente de variação dos três grupos básicos de vinagres formados a partir da determinação de Análise de Componentes Principais (ACP), para cada variável estudada.

*VAR	**Grupo 1	**Grupo 2	**Grupo 3
	Média, DP e CV	Média, DP e CV	Média, DP e CV
ES	15,7 ± 14,0557 (3,4090)	396,1 ± 31,7637 (18,3388)	41,0 ± 1,9621 (0,9811)
Dens	1,0000 ± 0,0000 (0,0000)	1,1667 ± 0,5774 (0,0333)	1,0000 ± 0,0000 (0,0000)
AV	3,70 ± 0,6195 (0,1502)	4,83 ± 0,2309 (0,1333)	5,92 ± 0,5188 (0,2594)
pH	3,04 ± 0,3520 (0,0854)	2,77 ± 0,5774 (0,3333)	3,3 ± 0,0000 (0,0000)
Cin	2,00 ± 1,3938 (0,3380)	2,17 ± 0,3215 (0,1856)	4,42 ± 0,5252 (0,2626)
AR	3,42 ± 2,3891 (0,5794)	4,47 ± 1,1015 (0,6360)	1,5 ± 0,1826 (0,0913)
PT	16,72 ± 12,8074 (3,1062)	89,5 ± 1,2767 (0,7371)	44,18 ± 5,2194 (2,6097)
TC	4,66 ± 1,9691 (0,4776)	13,33 ± 3,2868 (1,8977)	5,88 ± 1,5966 (0,7983)
CAR	19,05 ± 23,98 (5,8160)	81,57 ± 4,6544 (2,6872)	85,85 ± 2,8723 (1,4361)

* VAR (variáveis); ES (extrato seco total); Dens (densidade relativa a 20 °C); AV (acidez volátil); Cin (cinzas); AR (açúcares redutores); PT (fenóis totais); TC (taninos condensados); CAR (capacidade antioxidante relativa); DP (desvio padrão); CV (coeficiente de variação).

** Grupo 1 (VAI ou Val, VAB, VAT, VVB, VMi ou VMI, VVT, VMg, Var, VM 1, VM 2, VC, VCMi, VK, VL, VTgMi ou VMMi, VLMI, VTg); Grupo 2 (VBF, VBMI ou VBM, VBMr); Grupo 3 (VEK, VEKCr, VEKCb, VEKSs).

Em geral, observa-se a partir da Tabela 8 que os vinagres componentes do grupo 2 (VBF, VBMI ou VBM, VBMr) apresentam os maiores valores para as variáveis extrato seco total (396,1 g L⁻¹), densidade relativa a 20 °C (1,1667 g mL⁻¹), açúcares redutores (4,47 g L⁻¹), fenóis totais (89,50 mg EAG (100 mL)⁻¹) e taninos condensados (13,33 mg Ecat (100 mL)⁻¹), além de comporem o segundo grupo com maior capacidade antioxidante relativa (81,57% de seqüestro de DPPH). Os vinagres pertencentes ao grupo 3 (VEK, VEKCr, VEKCb, VEKSs) apresentaram os maiores resultados para acidez volátil (5,92%), pH (3,30), cinzas (4,42 g L⁻¹) e capacidade antioxidante relativa (85,85% de seqüestro de DPPH). Sendo assim, confirma-se mais uma vez que embora exista uma correlação significativa ($P \leq 0,01$) entre o teor de fenóis totais e capacidade antioxidante relativa (0,763), esta pode ser influenciada por outros fatores, que não somente os teores de fenóis totais.

5.5 ANÁLISE SENSORIAL

Na Tabela 9 estão apresentados os valores dos escores médios e os resultados da avaliação da análise sensorial a partir da tabela de Neweel e Mac Farlane, obtidos na análise sensorial das amostras de vinagres.

As amostras analisadas foram de vinagre de laranja com mel (VLMI), vinagre balsâmico de framboesa (VBF) e vinagre de kiwi envelhecido com cabreúva (VEKCb), com

base em uma seleção aleatória de um representante de vinagre de cada um dos três grupos observados na Análise de Agrupamento Hierárquico, que posteriormente confirmou-se com a Análise de Componentes Principais. Assim, o VLMI representou o grupo 1, o VBF o grupo 2 e o VEKCb representou o grupo 3.

Tabela 9. Escores médios, totais e teste de Newell e Mac Farlane para avaliação sensorial das amostras de vinagres de acordo com o teste de ordenação-preferência.

Amostras	Atributos / Escores médios				Escores totais
	Cor	Aroma	Aparência	Sabor	
VBF	124 ^a	100 ^{ab}	124 ^a	103 ^b	451 ^a
VLMI	103 ^a	118 ^a	101 ^a	139 ^a	461 ^a
VEKCb	74 ^b	82 ^b	76 ^a	68 ^c	300 ^b

*VBF (vinagre balsâmico com framboesa); VLMI (vinagre de laranja com mel); VEKCb (vinagre de kiwi envelhecido com cabreúva)

Com base na análise da Tabela 9, em relação à cor, observa-se que as amostras de VBF e VLMI não apresentaram diferença significativa ($P > 0,05$) quanto a preferência, sendo que a amostra de VBF apresentou o melhor escore (124), seguido do VLMI (103) e por último o VEKCb (74). A amostra VEKCb diferiu significativamente ($P \leq 0,05$) das demais quanto a preferência, sendo considerada a menos preferida em relação ao atributo de cor.

Em relação ao aroma, a amostra que apresentou o melhor escore foi VLMI (118), seguida do VBF (100) e VEKCb (82). Houve diferença significativa ($P \leq 0,05$) de preferência das amostras VLMI e VEKCb, porém, as amostras VBF e VLMI não diferiram significativamente ($P > 0,05$). O VBF também não diferiu significativamente ($P > 0,05$) do VEKCb.

Em relação à aparência, não houve diferença significativa ($P > 0,05$) de preferência entre todas as amostras, porém, o VBF foi o que apresentou melhor escore (124), seguido do VLMI (101) e VEKCb (76).

Quanto ao sabor, houve diferença significativa ($P \leq 0,05$) de preferência entre todas as amostras, sendo o VLMI a amostra mais preferida, com maior escore (139), seguida do VBF (103) e VEKCb (68).

Observa-se que para todos os atributos, a amostra de VEKCb foi a que apresentou menores escores. Em relação à preferência geral, considerando-se todos os atributos (escores totais), verifica-se que as amostras de VBF e VLMI (escores 451 e 461, respectivamente) não diferiram significativamente entre si ($P > 0,05$) quanto a preferência, porém houve diferença

significativa ($P \leq 0,05$) entre estas e a amostra de VEKCb, a qual apresentou menor escore total (300) e menor preferência entre as amostras analisadas.

Analisando-se os valores de acidez volátil e pH (Tabela 3), atributos relacionados ao sabor de vinagres (GRANADA et al., 2000; TESFAYE, 2002; WHITE, 1971) e que a legislação exige valores de no mínimo 4,00% de ácido acético como padrão de identidade e qualidade de viangres (BRASIL, 1999), observa-se que as três amostras analisadas diferenciaram-se significativamente entre si ($P \leq 0,05$) quanto ao atributo de sabor, sendo que a mais preferida (VLMI) apresentou menor valor de acidez volátil (2,53%), porém, maior valor de pH (3,74) entre as amostras. Assim, verifica-se uma possível influência do pH menos ácido na preferência da amostra VLMI. Porém, é válido ressaltar que a segunda amostra mais preferida (VBF) apresentou menor valor de pH (2,64), ou seja, o mais ácido dentre as três amostras, e acidez intermediária (5,07%).

Em relação aos açúcares redutores (Tabela 3), é possível fazer uma associação entre esta determinação e a preferência sensorial quanto ao sabor das amostras, uma vez que a amostra que apresentou o maior teor de açúcares redutores (VLMI, $4,35 \text{ g L}^{-1}$), foi também a mais preferida entre as amostras. A amostra menos preferida quanto à este atributo, VEKCb (escore 68) apresentou o menor valor de açúcares redutores ($1,33 \text{ g L}^{-1}$) dentre os três tipos de vinagres testados sensorialmente.

São atribuídos aos taninos efeitos aos alimentos, como cor indesejável e reações de diminuição da palatabilidade, devido à adstringência conferida pelos mesmos (MENDONÇA et al., 2003; SANTOS et al., 2001). Quanto ao teor de taninos condensados, a amostra que apresentou a menor aceitação sensorial quanto ao sabor (VEKCb), demonstrou também o menor valor para taninos condensados ($5,74 \text{ mg Ecat (100mL)}^{-1}$) (Tabela 4) dentre as amostras submetidas à análise sensorial. Sendo assim, neste caso, o teor de taninos condensados não pode ser responsabilizado pela menor preferência da amostra VEKCb.

6 CONCLUSÕES

Em relação às características físico-químicas representadas pelas análises de extrato seco, densidade, acidez volátil, grau alcoólico, pH, cinzas e açúcares redutores dos vinagres analisados, conclui-se que houve heterogeneidade entre as amostras.

Os vinagres de laranja com mel, laranja, tangerina com milho, manga, arroz, kiwi, cana-de-açúcar, maracujá, cana-de-açúcar com milho, milho, agrim tinto, agrim branco e álcool, apresentaram valores de acidez volátil abaixo dos determinados pela legislação vigente e especificado na embalagem. O vinagre balsâmico de vinho tinto também apresentou valor de acidez volátil abaixo do divulgado na embalagem e determinado pela legislação.

Os vinagres de kiwi envelhecidos com sassafrás e carvalho apresentaram os mais altos teores de cinzas, juntamente com o vinagre de laranja com mel. Os vinagres de álcool, agrim tinto e agrim branco apresentaram os menores teores desta determinação. Todos os vinagres apresentaram-se isentos de teor alcoólico.

O pH dos vinagres exerceu influência sobre a determinação dos açúcares redutores das amostras, sendo necessário uma adaptação da metodologia original. Portanto, foi necessária uma adequação do método original para garantir a não influência do pH na determinação. Os vinagres de manga, arroz e maçã, marcas 1 e 2, apresentaram os maiores teores de açúcares redutores.

Houve relação direta entre o teor de extrato seco total e densidade relativa a 20 °C das amostras, de forma que quanto maior o teor de extrato seco, maior a densidade apresentada pelos vinagres.

Os vinagres balsâmicos apresentaram os maiores teores de fenóis totais, cerca de duas vezes mais fenóis totais que os vinhos tinto seco e suave, apresentando-se como fonte alternativa de fenóis totais isenta de álcool.

O vinagre de laranja com mel, apresentou teor de fenóis totais maior que o vinagre de vinho tinto. A adição do vinagre de milho nos vinagres de tangerina com milho e cana-de-açúcar com milho resultou na diminuição do teor de fenóis totais destas amostras em relação aos vinagres de tangerina e cana-de-açúcar, respectivamente.

O suco de uva integral e vinhos tintos (seco e suave) apresentaram os maiores teores de taninos condensados, sendo que dentre os vinagres analisados, o balsâmico com maracujá apresentou o maior teor, porém cerca de três vezes menor que dos produtos de uva (suco e vinhos).

Houve correlação, embora não linear, entre os teores de fenóis totais e capacidade antioxidante relativa das amostras, porém não houve correlação entre os teores de taninos condensados e capacidade antioxidante relativa.

Em relação a todas as determinações químicas realizadas pode-se formar três grupos: grupo 1, composto pelos vinagres de vegetais, agrinos, vinho e álcool; grupo 2 composto pelos vinagres balsâmicos; e grupo 3 formado pelos vinagres de kiwi envelhecidos com e sem madeiras.

Quanto à análise sensorial, observou-se que houve diferença entre os representantes dos grupos. Os vinagres: balsâmico com framboesa, laranja com mel e envelhecido de kiwi com cabreúva não diferiram quanto à preferência pela aparência, porém, todos apresentaram diferenças quanto ao sabor, sendo o vinagre de kiwi envelhecido com cabreúva o menos preferido para todos os atributos (cor, aroma, aparência e sabor).

REFERÊNCIAS

- AHERNE, S. A.; O'BRIEN, N. M. Dietary flavonols: chemistry, food content, and metabolism. **Nutrition**, New York, v. 18, n. 1, p. 75-81, 2002.
- ALONSO, A. M.; CASTRO, R.; RODRIGUEZ, M. C.; GUILLEN, D. A.; BARROSO, C. G. Study of the antioxidant power of brandies and vinegars derived from Sherry wines and correlation with their content in polyphenols. **Food Research International**, Banking, v. 37, n. 7, p. 715-721, 2004.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, Campinas, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.
- AQUARONE, E.; ZANCANARO JR., O. Vinagres. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. **Alimentos e bebidas produzidas por fermentação**. São Paulo: Edgard Blücher, 1990, p. 104-122.
- ARAÚJO, J. M. A. Antioxidantes. In: _____. **Química de alimentos: teoria e prática**. 3. ed. Viçosa: UFV, 2006. 69-95.
- ARTILES, A. A.; ROMERO, C. D.; TORRE, A. H. Caracterization fisicoquimica de diferentes tipos de vinagres: determination de índices y del contenido de cloruros y sulfatos. **Alimentaria**, Madrid, p. 55-107, 1993 a.
- ARTILES, A. A.; ROMERO, C. D.; TORRE, A. H. Caracterization fisicoquimica de diferentes tipos de vinagres: determination de algunos parametros de naturaleza volátil. **Alimentaria**, Madrid, p. 105-107, 1993 b.
- ARTS, I. C. W.; VAN DE PUTTE, B.; HOLLMAN, P. C. H. Catechin contents of foods commonly consumed in the netherlands: tea, wine, fruit juices and chocolate milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 5, p. 1752-1757, 2000.
- AZUMA, C. R. S.; CASSANHO, A. C. A.; SILVA, F. C.; ITO, C. Y. K.; JORGE, A. O. C. Atividade antimicrobiana de soluções de ácido acético de diferentes tipos procedências sobre *Cândida albicans*. **RPG Revista de pós graduação**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 164-167, 2006.
- BAENA-RUANO, S.; JIMÉNEZ-OT, C.; SANTOS-DUEÑAS, I. M.; CANTERO-MORENO, D.; BARJA, F.; GARCÍA-GARCÍA, I. Rapid method for total, viable and non-viable acetic acid bacteria determination during acetification process. **Process Biochemistry**, London, v. 41, n. 5, p. 1160-1164, 2006.
- BEATTLE, D.S. Bioenergética e metabolismo oxidativo. In: DELVIN, T. M.; MICHELACCI, M. (Coord.) **Manual de bioquímica com correlações clínicas**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.
- BIANCHI, M. L. P.; ANTUNES, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 12, n. 2, p. 123-130, 1999.

BLOOMFIELD, M. M. Carbohydrates. In: _____. **Chemistry and the living organism**. 15. ed. New York: John Wiley e Sons. Inc., 1992. cap. 2, p. 501-527.

BOFFO, E. F.; FERREIRA, A. G. Determinação da origem biossintética do ácido acético através da técnica “Site Specific Natural Isotopic Fractionation Studied by Nuclear Magnetic Resonance (SNIF-NMR)”. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 456-458, 2006.

BORTOLINI, F.; SANT’ANNA, E. S.; TORRES, R. C. Comportamento das fermentações alcoólica e acética de sucos de kiwi (*Actinida deliciosa*): composição dos mostos e métodos de fermentação acética. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 236-243, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto n. 99.066, de 08 de março de 1990. Regulamenta a Lei n. 7.678, de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização de vinho e derivados do vinho e da uva. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 09 de março de 1990, Seção 1, p. 4755.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 4, de 05 de fevereiro de 2001. Aprova a metodologia de análise da razão isotópica que especifica em produtos e subprodutos das plantas do ciclo fotossintético que menciona. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 08 de fevereiro de 2001, Seção 1, p. 2.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 24, de 08 de setembro de 2005. Aprova o manual operacional de bebidas e vinagres. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 20 de setembro de 2005, Seção 1, p. 11.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 36, de 14 de outubro de 1999. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para fermentados acéticos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 de outubro de 1999, Seção 1, p. 76.

BRASIL. Ministério das Cidades. Conselho Nacional de Trânsito. **Resolução n. 206, de 20 de outubro de 2006**. Dispõe sobre os requisitos necessários para constatar o consumo de álcool, substâncias entorpecentes, tóxicas ou de efeito análogo no organismo humano, estabelece os procedimentos a serem adotados pelas autoridades de trânsito e seus agentes. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/download/Resolucoes/Resolucao206_06.pdf> Acesso em: 01 fev. 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Instituto Nacional do Câncer. **Inquérito domiciliar sobre comportamentos de risco e morbimortalidade de doenças e agravos não transmissíveis: Brasil, 15 capitais e Distrito Federal: 2002-2003**. Rio de Janeiro: INCA, 2004. 183p.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 56, n. 11, p. 317-333, 1998.

BULLOCK, J.; KRISTIANSEN, B. **Biotecnologia básica**. Zaragoza: Editorial Acribia, 1991. 557 p.

BUNOUT, D. Nutritional and metabolic effects of alcoholism: their relationship with alcoholic liver disease. **Nutrition**, New York, v. 15, n. 7, p. 583-589, 1999.

CHAVES, J. B. P. **Métodos de diferença em avaliação sensorial de alimentos e bebidas**. Viçosa: UFV, 2005. 91p. (Cadernos Didáticos 33. Ciências Exatas de Tecnológicas).

CHAVES, J. B. P.; SPROESSER, R. L. **Práticas de laboratório de análise sensorial de alimentos e bebidas**. Viçosa: UFV, 2005. 81p. (Cadernos Didáticos 66. Ciências Exatas de Tecnológicas).

CHEYNIER, V. Polyphenols in foods are more complex than often thought. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 81, n. 1, p. 223-229, 2005.

CHINNICI, F.; NATALI, N.; SPINABELLI, U.; RIPONI, C. Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in woody chips used as adjuvant in wines, vinegars and distillates. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v. 40, n. 9, p. 1587-1592, 2007.

CLIFTON, P. M. Effect of grape seed extract and quercetin of cardiovascular and endothelial parameters in high-risk subjects. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, Amsterdam, n.5, p. 272-278, 2004.

COOPER, K. A.; THURNHAM, D. I. Wine polyphenols and promotion of cardiac health. **Nutrition Research Reviews**, v. 17, n. 1, p. 111-129, 2004.

CORRÊA, A. D.; SANTOS, S. R.; ABREU, C. M. P.; JOKL, L.; SANTOS, C. D. Remoção de polifenóis da farinha de folhas de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 4, p. 159-164, 2004.

CRUEGUER, W.; CRUEGUER, A. **Biotecnologia: manual de microbiologia industrial**. Zaragoza: Editorial Acribia, 1993. 413 p.

DÁVALOS, A.; BARTOLOMÉ, B.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C. Antioxidant properties of commercial grape juices and vinegars. **Food Chemistry**, London, v. 93, n. 2, p. 325-330, 2005.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 5, n. 1, p.33-40, 2004.

DEMIATE, I. M.; LARA, P. S. B.; NOGUEIRA, A.; WOSIACKI, G. Propriedades físicas, químicas e funcionais de amido de maçã. **Semina: ciências agrárias**, Londrina, v. 24, n. 2, p. 299-306, 2003.

DUARTE-ALMEIDA, J. M.; SANTOS, R. J.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema β -caroteno / ácido linoléico e método de seqüestro de radicais DPPH•. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 446-452, 2006.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

EBIHARA, K.; NAKAJIMA, A. Effect of acetic acid and vinegar on blood glucose and insulin responses to orally administered sucrose and starch. **Agricultural and Biological Chemistry**, Tokyo, v. 52, n. 5, p. 1311-1312, 1988.

ENTANI, E.; TSUJIHATA, S.; TSUKAMOTO, Y.; OHTA, M. Antibacterial action of vinegar against food-borne pathogenic bacteria including *Escherichia coli* O157:H7. **Journal of Food Protection**, Des Moines, v. 61, n. 8, p. 953-959, 1998.

EVANGELISTA, J. Microorganismos e enzimas de utilidade na indústria de alimentos. In: _____. **Tecnologia de alimentos**. 2 ed. São Paulo: Atheneu, 2001. 245-281.

FARIA, E. V.; YOTSUYANAGI, K. **Técnicas de análise sensorial**. Campinas: ITAL, 2002. 116 p.

FILNEY, J. W. Phenolic antioxidants and prevention of chronic inflammation. **Food Technology**, Chicago, v. 58, n. 11, p. 42-46, 2004.

FLECK, M. P. A.; BOURDEL, M. C. Método de simulação e escolha de fatores na análise dos principais componentes. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 267-272, 1998.

GALIZIA, M. S.; WAITZBERG, D. L. Mecanismo de ação dos radicais livres e antioxidantes. **Revista Brasileira de Nutrição Clínica**, São Paulo, v. 16, n. 2, p. 79-89, 2001.

GARCÍA-PARRILLA, M. C.; HEREDIA, F. J.; TRONCOSO, A. M. Sherry wine vinegars: phenolic composition changes during aging. **Food Research International**, Barking, v. 32, p. 433-440, 1999.

GULLO, M.; CAGGIA, C.; DE VERO, L.; GIUDICI, P. Characterization of acetic acid bacteria in "tradicional balsamica vinegar". **Internacional Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 106, p. 209-212, 2006.

GRANADA, G. G.; MENDONÇA, C. R. B.; ROSA, V. P.; ZAMBIAZI, R. C. Vinagres de folhas de videira: aspectos sensoriais. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 18, n. 1, p. 51-56, 2000.

HADFIELD, L. C.; BEARD, L. P.; LEONARD-GREEN, T. K. Calcium content of soup stocks with added vinegar. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 89, n. 12, p. 1810-1811, 1989.

HANSEN, M. **Hansen's complete cider vinegar**. Liverpool: Nature's Way, 1974, 127p.

HASSE, J. M.; MATARESE, L. E. Terapia clínica nutricional para distúrbios de fígado, sistema biliar e pâncreas exócrino. In: MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. **Krause: alimentos, nutrição e dietoterapia**. 10. ed. São Paulo: Roca, 2002, p. 671-697.

HASSIMOTTO, N. M.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n.8, p. 2928-2935, 2005.

HEIM, K. E.; TAGLIAFERRO, A. R.; BOBILYA, D. J. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, Stoneham, v. 13, n. 10, p. 572-584, 2002.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed., Brasília: Ministério da Saúde, 2005, 1018 p. (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

JOHNSTON, C. S.; BULLER, A. J. Vinegar and peanut products as complementary foods to reduce postprandial glycemia. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 105, n. 12, p. 1939-1942, 2005.

KÄHKÖNEN, M. P.; HOPIA, A. I.; VUORELA, H. J.; RAUHA, J.; PIHLAJA, K.; KUJALA, T. S.; HEINONEN, M. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 47, n. 10, p. 3954-3962, 1999.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; GARCÍA-PARILLA, M. C.; TRONCOSO, A. M.; FETT, R. Actividad antioxidante de pigmentos antocianícos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 4, p. 691-693, 2004.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; GARCÍA-PARILLA, M. C.; TRONCOSO, A. M.; FETT, R. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 726-732, 2005.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; MORALES, M. T.; FETT, R. Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 4, p. 1283-1287, 2006.

LANKAPUTHRA, W. E. V.; SHAH, N. P. Antimutagenic properties of probiotic bacteria and of organic acids. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 397, n. 2, p. 169-182, 1998.

LARANJEIRA, R.; ROMANO, M. Consenso brasileiro sobre políticas públicas do álcool. **Revista Brasileira de Psiquiatria**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 68-77, 2004.

LEAL, J. J. Alcoolismo: vício da humanidade? Boletim Jurídico, Uberaba, v. 3, n. 115. Disponível em: <<http://www.boletimjuridico.com.br/doutrina/texto.asp?id=522>> Acesso em: 01 fev. 2008. ISSN 1807-9008.

LEHNINGER, A. L. Carboidratos: estrutura e função biológica. In: _____. **Princípios de Bioquímica**. 7. ed. São Paulo: Sarvier, 1991. cap. 11, p. 205-222.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n.1, p. 65-69, 2002.

LI, H.; WONG, C.; CHENG, K.; CHEN, F. Antioxidant properties in vitro and total phenolic contents in methanol extracts from medicinal plants. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v. 41, p. 385-390, 2008.

LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; LIMA, D. E. S. Fenólicos e carotenóides totais em pitanga. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 59, n. 3, p. 447-450, 2002.

LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, D. E. S. Avaliação do teor de antocianinas em polpa de acerola congelada proveniente de frutos de 12 diferentes aceroleiras (*Malpighia emarginata* D. C). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 1, p. 101-103, 2003.

MAHATTANATAWEE, K.; MANTHEY, J. A.; LUZIO, G.; TALCOTT, S. T.; GOODNER, K.; BALDWIN, E. A. Total antioxidant activity and fiber content of select Florida-Grown tropical fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 7355-7363, 2006.

MAIO, R.; DICHI, J. B.; BURINI, R. C. Implicações do alcoolismo e da doença hepática crônica sobre o metabolismo de micronutrientes. **Arquivos de Gastroenterologia**, São Paulo, v. 37, n. 2, p. 120-124, 2000.

MALDONADO, O.; ROLZ, C.; CABRERA, S. S. Wine and vinegar production from tropical fruits. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 40, n. 2, p. 262-265, 1975.

MAMEDE, M. E. O.; PASTORE, G. M. Compostos fenólicos do vinho: estrutura e ação antioxidante. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 2, p. 233-252, 2004.

MARTINELLI FILHO, A. **Tecnologia de vinhos e vinagres de frutas**. Agroindústria de baixo investimento. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. Departamento de Tecnologia Rural da ESALQ/USP, 1983, 130p.

MATTOS, A. A.; CORAL, G. P.; MENTI, E.; VALIATTI, F.; KRAMER, C. Infecção bacteriana no paciente cirrótico. **Arquivos de Gastroenterologia**, São Paulo, v. 40, n. 1, p. 11-15, 2003.

MELO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G.; LEAL, F. L. L. CAETANO, A. C. S.; NASCIMENTO, R. J. Capacidade antioxidante de hortaliças usualmente consumidas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 639-644, 2006.

MENDONÇA, C. V. C. E.; ABREU, C. M. P.; CORRÊA, A. D.; SANTOS, C. D.; MORAIS, A. R. Quantificação de polifenóis e digestibilidade protéica de famílias de feijoeiro comum. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 27, n. 4, p. 858-864, 2003.

MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITÃO, G. G.; REIS, A. S.; SANTOS, T. C.; COUBE, C. S.; LEITÃO, S. G. Screening of brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. **Phytotherapy Research**, London, v. 15, n. 2, p. 127-130, 2001.

MICROSOFT EXCEL FOR WINDOWS (Release 7.0). Microsoft, Inc. Cary, NC, USA, 2003.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 31, n. 3, 426-428, 1959.

MILTERSTEINER, A.; MILTERSTEINER, D.; PEREIRA FILHO, N.; FROTA, A. R.; ELY, P. B.; ZETTLER, C. G.; MARRONI, C. A.; MARRONI, N. P. Uso de quercetina a longo

prazo em ratos cirróticos. **Acta Cirúrgica Brasileira**, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 232-237, 2003.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

MOREIRA, A. V. B.; MANCINI-FILHO, J. Influência dos compostos fenólicos de especiarias sobre a lipoperoxidação e o perfil lipídico de tecidos de ratos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 411-424, 2004.

MOREIRA, R. O.; DUARTE, M. P. C.; FARIAS, M. L. F. Distúrbios do eixo cálcio-PTH-vitamina D nas doenças hepáticas crônicas. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia**, São Paulo, v. 48, n. 4, p. 443-450, 2004.

MORETTO, E.; ALVES, R. F.; CAMPOS, C. M. T.; ARCHER, R. M. B.; PRUDÊNCIO, A. J. **Vinhos e Vinagres: processamento e análises**. Florianópolis: Ed. UFSC, 1988.

MORI, F.A.; MENDES, L.M.; TRUGILHO, P.F.; CARDOSO, M.G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.23, n.3, p. 396-400, 2003.

MÜLLER, M. J. Malnutrition and hypermetabolism in patients with liver cirrhosis. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 85, p. 1167-1168, 2007.

NANDA, K.; TANIGUCHI, M.; UJIKE, S.; ISHIHARA, N.; MORI, H.; ONO, H.; MUROOKA, Y. Characterization of acetic acid bacteria in traditional acetic acid fermentation of rice vinegar (Komesu) and unpolished rice vinegar (Kurosu) produced in Japan. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 67, n. 2, p. 986-990, 2001.

NASCIMENTO, M. S.; SILVA, N.; CATANOZI, M. P.; SILVA, K. C. Avaliação comparativa de diferentes desinfetantes na sanitização de uva. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 6, n. 1, p. 63-68, 2003 a.

NASCIMENTO, M. S.; SILVA, N.; CATANOZI, M. P.; SILVA, K. C. Effects of different disinfection treatments on the natural microbiota of lettuce. **Journal of Food Protection**, Des Moines, v. 66, n. 9, p. 1697-1700, 2003 b.

NISHIDAI, S.; NAKAMURA, Y.; TORIKAI, K.; YAMAMOTO, M.; ISHIHARA, N.; MORI, H.; OHIGASHI, H. Kurosu, a traditional vinegar produced from unpolished rice, suppresses lipid peroxidation *in vitro* and in mouse skin. **Bioscience, Biotechnology and Biochemical**, Tokyo, v. 64, n. 9, p. 1909-1914, 2000.

OLIVEIRA, A. C. B.; SALIMON, C. I.; CALHEIROS, D. F.; FERNANDES, F. A.; VIEIRA, I.; CHARBEL, L. F.; PIRES, L. F.; SALOMÃO, M. S. M. B.; NOGUEIRA, S. F.; VIEIRA, S.; MOREIRA, M. Z.; MARTINELLI, L. A.; CAMARGO, P. B. Isótopos estáveis e produção de bebidas: de onde vem o carbono que consumimos? **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 3, p. 285-288, 2002.

OLIVEIRA, J. A. P.; COSTA, F. J. L.; MAIA, M. J. C.; SANTOS, A. M. S. VASCONCELOS, P. M. Produção de vinagre e álcool a partir de frutos tropicais excedentes de safra. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 5, n. 1, p. 33-40, 1987.

OSER, B. L. Carbohydrates. In: _____. **Hawk`s physiological chemistry**. 14. ed. New York: Mc Graw Hill Book Company, 1965. cap. 2, p. 60-111.

PACE-ASCIAC, C. R.; HAHN, S.; DIAMANDIS, E. P.; SOLEAS, G.; GOLDBERG, D. M. The red wine phenolics trans-resveratrol and quercetin block human platelet aggregation and eicosanoid synthesis: implications for protection against coronary heart disease. **Clinica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 235, p. 207-219, 1995.

PALMA, M. S. A.; CARVALHO, L. F. C. P.; GAVÓGLIO, L. C. Vinagres. In: AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A. **Biotecnologia Industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, p. 183-208, 2001.

PAZOS, M.; ANDERSEN, M. L.; MEDINA, I.; LEIF, H. S. Efficiency of natural phenolic compounds regenerating α -tocopherol from α -tocopheroxyl radical. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, 2007.

PEREIRA, E. A.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Comportamento reológico de mel da abelha urucu (*Melipona scutellaris*, L.). **Revista de Ciências Exatas e Naturais**, Guarapuava, v. 5, n. 2, p. 179-186, 2003.

PESCHEL, W.; SÁNCHEZ-RABANEDA, F.; DIEKMANN, W.; PLESCHER, A.; GARTÍZIA, I.; JIMÉNEZ, D.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.; BRUXADERAS, S.; CONDINA, C. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. **Food Chemistry**, Easton, v. 97, p. 137-150, 2006.

PINELO, M.; MANZOCCO, L.; NUÑEZ, M. J.; NICOLI, M. C. Interacion among phenols in food fortification: negative synergism on antioxidant capacity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, p. 1177-1180, 2004.

PLESSI, M.; BERTELLI, F. M. Extraction and identification by GC-MS of phenolic acids in traditional balsamic vinegar from Modena. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 49-54, 2006.

QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; SILVA, C. L.; MATA, M. E. R. M. C. Comportamento reológico de méis de florada silvestre. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 2, p. 190-194, 2007.

QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*). **Revista Árvore**, Viçosa, v. 26, n. 4, p. 485-492, 2002.

REYCHLER, G.; ARAB, K.; VAN OSSEL, C.; GIGI, J., SIMON, A.; LEAL, T. In Vitro evaluation of efficacy of five methods of disinfection on mouthpieces and facemasks contaminated by strains of cystic fibrosis patients. **Journal of Cystic Fibrosis**, v. 4, n. 3, p. 183-187, 2005.

REYNERTSON, K. A.; WALLACE, A. M.; ADACHI, S.; GIL, R. R.; YANG, H.; BRASILE, M. J.; D'ARMIENTO, J.; WEINSTEIN, I. B.; KENNELLY, E. I. Bioactive depsides and anthocyanins from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*). **Journal of Natural Products**, Columbus, v. 69, n. 8, p. 1228-1230, 2006.

RIZZON, L. A. Sistema de produção de vinagre: vinagre balsâmico. Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA) Uva e Vinho, n. 13, 2006. Disponível em: <http://www.cnpv.embrapa.br/publica/sprod/Vinagre/balsamico.htm> . Acesso em: 16 jan. 2008. ISSN 1678-8761.

RIZZON, L. A.; LINK, M. Composição do suco de uva caseiro de diferentes cultivares. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 2, p. 689-692, 2006.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da Cv. Cabernet Franc para Elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 249-255, 2001.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da Cv. Cabernet Sauvignon para Elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 2, p. 192-198, 2002.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Características analíticas de vinagres comerciais de vinhos brasileiros. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 1, n. 1.2, p. 25-31, 1998.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Determinação de acetoína e metanol em vinagres de vinho brasileiros. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 21, n. 1, p. 159-168, 2003.

SACCHETTI, M. **Sull'aceto balsâmico modenense**: tecnologia, química, microbiologia e bioquímica. Bologna: Edagricole, 1972, 75p.

SANTOS, M. A. T.; NEPOMUCENO, I. A. S.; ABREU, C. M. P.; CARVALHO, V. D. Teores de polifenóis de caule de folha de quatro cultivares de abacaxizeiro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 23, n. 2, p. 274-276, 2001.

SAS SYSTEM FOR WINDOWS. Statistical Analysis System (Realease 6.12). SAS Institute, Inc. Cary, NC, USA, 1996.

SAUTTER, C. K.; DENARDIN, S.; ALVES, A. O.; MALLMANN, C. A.; PENNA, N. G.; HECKTHEUER, L. H. Determinação de resveratrol em sucos de uva no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 437-442, 2005.

SEGUN, I.Y.; KARAPINAR, M. Effectiveness of lemon juice, vinegar and their mixture in the elimination of *Salmonella typhimurium* on carrots (*Daucus carota L.*). **International Journal of Foods Microbiology**, Amsterdam, v. 96, p. 301-305, 2004.

SHAMI, M. J. I. E.; MOREIRA, E. A. M. Licopeno como agente antioxidante. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 17, n. 2, p. 227-236, 2004.

SILVA, R. N.; MONTEIRO, V. N.; ALCANFOR, J. D. X.; ASSIS, E. M.; ASQUIERI, E. R. Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais e mel. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, p. 337-341, 2003.

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

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA JR., G. M.; AYRES, M. C.; COSTA, C. L. S. C.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SPINOSA, W. A. **Isolamento, seleção, identificação e parâmetros cinéticos de bactérias acéticas provenientes de indústrias de vinagre**. 2002. 244 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade de Campinas, São Paulo.

SPINOSA, W. A. **Utilização do amido da quirera de arroz na produção de vinagre: estudo da gelatinização, sacarificação e fermentação alcoólica e acética**. 1996. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Paraná.

SPSS SYSTEM FOR WINDOWS. Statistical Package for the Social Sciences (Release 13.0). SPSS Institute, Inc. Chicago, 2003.

SU, M.; SILVA, J. L. Antioxidant activity, anthocyanins, and phenolics of rabbiteye blueberry (*Vaccinium ashei*) by-products as affected by fermentation. **Food Chemistry**, London, v. 97, p. 447-451, 2006.

SUN, J.; CHU, Y.; WU, X.; LIU, R. H. Antioxidant and antiproliferative activities of common fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, p. 7449-7454, 2002.

TESFAYE, W.; MORALES, M. L.; GARCÍA-PARRILLA, M. C.; TRONCOSO, A. M. Wine vinegar: technology, authenticity and quality evaluation. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 13, p. 12-21, 2002.

THOMAS, J. A. Estresse oxidativo e defesa contra oxidantes. In: SHILS, M. E.; OLSON, J. A.; SHIKE, M.; ROSS, A.C. **Tratado de nutrição moderna na saúde e na doença**. 9. ed. São Paulo: Manole, p. 801-812, 2003.

TRUEBA, G. P. Los flavonoides: antioxidantes o prooxidantes. **Revista Cubana de Investigaciones Biomedicas**, La Habana, v. 22, n. 1, p. 48-57, 2003.

UTYAMA, I. K. A. **Avaliação da atividade antimicrobiana e citotóxica *in vitro* do vinagre e ácido acético: perspectiva na terapêutica de feridas**. 2003. 148 f. Dissertação (Mestrado em Enfermagem) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

VENDRAMINI, A. L. A.; TRUGO, L. Phenolic compounds in acerola fruit (*Malpighia puniceifolia*, L.). **Journal of Brazilian Chemistry Society**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 5, p. 664-668, 2004.

VILLELA, G. G.; BACILA, M.; TASTALDI, H. Reações qualitativas de compostos biológicos. In: _____. **Técnicas e experimentos de bioquímica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1972. cap. 3, p. 129-190.

WATARAI, S.; TANA. Eliminating the carriage of *Salmonella enterica* Serovar *Enteritidis* in domestic fowls by feeding activated charcoal from bark containing wood vinegar liquid (Nekka-rich). **Poultry Science**, Champaign, v. 84, n. 4, p. 515-521, 2005.

WHITE, J. Vinegar quality: legal and commercial standards. **Process Biochemistry**, London, p. 21 – 25, 1971.

XU, Q.; TAO, W.; AO, Z. Antioxidant activity of vinegar melanoidins. **Food Chemistry**, London, v. 102, n. 3, p. 841-849, 2007.

YANG, C. S.; LEE, M. J.; CHEEN, L.; YANG, G. Polyphenols as inhibitors of carcinogenesis. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 105, n. 4, p. 971-976, 1997.

YANG, J.; MEYERS, K. J.; HEIDE, J. V. D.; LIU, R. H. Varietal differences in phenolic content and antioxidant and antioproliferative activities of onions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, p. 6787-6793, 2004.

ZUQUE, A. L. F.; WATANABE, E. S.; FERREIRA, A. M. T.; ARRUDA, A. L. A.; RESENDE, U. M.; BUENO, N. R.; CASTILHO, R. O. Avaliação das atividades antioxidante, antimicrobiana e citotóxica de *Couepia grandiflora* Benth. (Chrysobalanaceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 129 – 136, 2004.

APÊNDICE A – Ficha de avaliação sensorial utilizada no trabalho

Ficha de Avaliação Sensorial

Nome: _____ Data: ___ / ___ / ___

Você receberá amostras de vinagres enumeradas para serem avaliadas quanto aos atributos **COR**, **AROMA**, **APARÊNCIA** e **SABOR**. Analise e prove cuidadosamente cada uma. Para analisar o **SABOR**, você está recebendo folhas de alface para acompanhar. Utilize os palitos de dentes (um para cada vinagre) para facilitar a degustação das folhas. Enxágüe a boca com água após a avaliação de **SABOR** entre uma amostra e outra.

Ordene as amostras em ordem **DECRESCENTE** de preferência para cada atributo (ou seja, anote primeiramente o número da que você **MAIS GOSTOU** e em último o da que **MENOS GOSTOU**).

COR	AROMA	APARÊNCIA	SABOR
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____

ANEXO A – Tabela para conversão de porcentagem de álcool em volume a 20 °C (% v/v) correspondente à densidade relativa.

TABELA 1 – Porcentagem de álcool em volume a 20°C (% v/v) correspondente à densidade relativa

D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v
1,00000	0,0	0,99632	2,5	0,99281	5,0	0,98956	7,5
0,99985	0,1	0,99618	2,6	0,99268	5,1	0,98944	7,6
0,99970	0,2	0,99603	2,7	0,99255	5,2	0,98931	7,7
0,99955	0,3	0,99589	2,8	0,99241	5,3	0,98919	7,8
0,99939	0,4	0,99574	2,9	0,99228	5,4	0,98906	7,9
0,99924	0,5	0,99560	3,0	0,99215	5,5	0,98893	8,0
0,99910	0,6	0,99546	3,1	0,99201	5,6	0,98881	8,1
0,99895	0,7	0,99531	3,2	0,99188	5,7	0,98869	8,2
0,99880	0,8	0,99517	3,3	0,99174	5,8	0,98857	8,3
0,99866	0,9	0,99503	3,4	0,99161	5,9	0,98845	8,4
0,99851	1,0	0,99489	3,5	0,99148	6,0	0,98833	8,5
0,99836	1,1	0,99475	3,6	0,99135	6,1	0,98820	8,6
0,99821	1,2	0,99461	3,7	0,99122	6,2	0,98807	8,7
0,99807	1,3	0,99447	3,8	0,99109	6,3	0,98794	8,8
0,99792	1,4	0,99433	3,9	0,99096	6,4	0,98782	8,9
0,99777	1,5	0,99419	4,0	0,99083	6,5	0,98770	9,0
0,99763	1,6	0,99405	4,1	0,99070	6,6	0,98758	9,1
0,99748	1,7	0,99391	4,2	0,99057	6,7	0,98746	9,2
0,99733	1,8	0,99377	4,3	0,99045	6,8	0,98734	9,3
0,99719	1,9	0,99363	4,4	0,99032	6,9	0,98722	9,4
0,99704	2,0	0,99349	4,5	0,99020	7,0	0,98710	9,5
0,99689	2,1	0,99336	4,6	0,99007	7,1	0,98698	9,6
0,99675	2,2	0,99322	4,7	0,98994	7,2	0,98686	9,7
0,99661	2,3	0,99308	4,8	0,98981	7,3	0,98674	9,8
0,99646	2,4	0,99295	4,9	0,98969	7,4	0,98662	9,9