

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CURSO ENGENHARIA DE ALIMENTOS

WILIAM PAGEL BORGES

**EFEITO DE DIFERENTES TRATAMENTOS SOBRE A EVOLUÇÃO DA COR E
DOS COMPOSTOS FENÓLICOS DO ESPUMANTE ROSÉ**

PORTO ALEGRE

2017

WILIAM PAGEL BORGES

**EFEITO DE DIFERENTES TRATAMENTOS SOBRE A EVOLUÇÃO DA COR E
DOS COMPOSTOS FENÓLICOS DO ESPUMANTE ROSÉ**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
obtenção do título de Engenheiro de
Alimentos do Instituto de Ciência e
Tecnologia da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul.

Orientador: Vitor Manfroi

Coorientador: Eliseu Rodrigues

Porto Alegre

2017

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ARMAZENAMENTO DE ESPUMANTES ROSÉS SOBRE A COR E COMPOSTOS FENÓLICOS

Wiliam Pagel Borges

Aprovado em: ___/___/_____/

Vitor Manfroi (Orientador)

Doutor em Ciência e Tecnologia Agroindustrial
ICTA/UFRGS

Eliseu Rodrigues (Coorientador)

Doutor em Ciência de Alimentos
ICTA/UFRGS

Plinho Francisco Hertz

Doutor em Ciências dos Alimentos
ICTA/UFRGS

Gabriel Carissini

Enólogo

CIP - Catalogação na Publicação

Borges, William Pagel

Efeito de diferentes tratamentos sobre a evolução da cor e dos compostos fenólicos do espumante rosé / William Pagel Borges. -- 2017.

48 f.

Orientador: Vitor Manfroi.

Coorientador: Eliseu Rodrigues.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Curso de Engenharia de Alimentos, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Espumante Rosé. 2. Cor. 3. Compostos Fenólicos. I. Manfroi, Vitor, orient. II. Rodrigues, Eliseu, coorient. III. Título.

RESUMO

A análise visual é um dos principais padrões de qualidade que o vinho pode apresentar, juntamente com a análise gustativa e olfativa. Para o espumante Rosé, isso não seria diferente, sendo essa característica de grande importância para seu destaque no varejo e junto ao consumidor. Essa tonalidade de cor pode ser adquirida pelo corte, mistura de pequenas quantidades de vinho tinto com vinho branco. Contudo, devido a alterações ocorridas pelos compostos fenólicos e antocianinas, durante a vinificação essa coloração pode variar, não seguindo um padrão fixo. Desse modo, o objetivo deste trabalho é determinar a composição dos compostos fenólicos (antociânicos e não-antociânicos) por HPLC-DAD-MSⁿ de espumante Rosé obtidos por diferentes métodos de tratamento do vinho tinto, e comparar esses resultados com os valores encontrados no espectrofotômetro. As amostras foram cedidas pela Cooperativa Vinícola Garibaldi LTDA, a partir de um vinho base branco acrescido de 3% de vinho tinto. Os nove tratamentos do vinho tinto foram os seguintes: adição de glutathione, de ácido ascórbico, manoproteína, Evertan® (tanino), Citosem® (tanino), Vinitan® (tanino), PVPP, passagem do vinho base por resina catiônica e a amostra testemunha (sem tratamento). As amostras após o engarrafamento foram armazenadas no laboratório de enologia da UFRGS. A identificação e quantificação de compostos fenólicos foi determinada em HPLC conectado em série a um espectrômetro de massas. Para o espectrofotômetro foi utilizado os comprimentos de onda 420, 520 e 620 nm, remetendo ao amarelo, vermelho e violeta, respectivamente, em intervalos de 90 dias para os cálculos de intensidade e índice de cor. Os compostos fenólicos foram separados em uma coluna Phenomenex® C18 4 μ dimensões 250 X 4,6 mm. As análises, dos compostos fenólicos, foram realizadas cinco meses após o engarrafamento, para melhor simular o comportamento da coloração do espumante Rosé no varejo junto ao consumidor. Foram identificados dez compostos fenólicos. Houve diferença estatisticamente significativa entre a quantificação desses compostos nos tratamentos. A amostra que foi submetida a passagem de resina apresentou menores valores de intensidade e maiores no índice amarelo. Todas as amostras apresentaram o comportamento que tende a aumentar a tonalidade amarela com o tempo.

Palavras-chave: Espumante Rosé, Cor, Compostos Fenólicos.

ABSTRACT

One of the most quality standards the wine can present, beyond gustatory and olfactory analysis, is the color aspect. For the sparkling Rosé, this would not be different, being this characteristic of great importance for its prominence in the retail and to the consumer. This color tonality can be acquired by blending, mixing small amounts of red wine with white wine. However, due to changes in the phenolic compounds and anthocyanins, during winemaking this coloring may vary, not following a fixed standard. Thus, the objective of this work is to determine the composition of the phenolic compounds (anthocyanic and non-anthocyanic) by HPLC-DAD-MSn of Rosé sparkling obtained by different red wine treatment methods, and to compare these results with the values found in the spectrophotometer. The samples were supplied by Cooperativa Vinícola Garibaldi LTDA, from a white base wine plus 3% red wine. The nine treatments of red wine were as follows: addition of glutathione, ascorbic acid, mannoprotein, Evertan® (tannin), Cytosem® (tannin), Vinitan® (tannin), PVPP, passage of the base wine by cationic resin and the sample (without treatment). The samples after bottling were stored in the enology laboratory of UFRGS. The composition of phenolic compounds was determined in HPLC connected in series to a mass spectrometer. For the spectrophotometer the wavelengths 420, 520 and 620 nm were used, referring to yellow, red and violet, respectively, at intervals of 90 days. The phenolic compounds were separated on an Phenomenex® C18 4µ dimensions 250 X 4,6 mm. The analyzes of the phenolic compounds were carried out five months after the bottling, in order to better simulate the behavior of the rosé sparkling in retail with the consumer. Ten phenolic compounds were identified. There was a statistically significant difference between the quantification of compounds in the treatments. The sample that was submitted to the yellow. All the samples presented the behavior that tends to showed lower values of intensity and higher values in the increase the yellow tonality over time.

Keywords: Rose Sparkling wine, Color, Phenolic Compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas de alguns compostos fenólicos flavonóides: a) flavanóis;	19
Figura 2: Estrutura de compostos fenólicos não flavonóides: a) ácido cinâmico e alguns derivados; b) ácido benzóico e alguns derivados.....	21
Figura 3: Vinhos Tintos de Assemblagem.	29
Figura 4: Cromatograma, obtido por HPLC-DAD, da separação dos compostos fenólicos não-antociânicos. Processado a 320 nm. A identificação dos picos está apresentada na tabela 3.	32
Figura 5: Cromatograma, obtido por HPLC-DAD, da separação dos compostos fenólicos antociânicos. Processado a 520 nm. A identificação dos picos está na tabela 4.	33
Figura 6: Gráfico do comportamento da tonalidade amarela ao longo do tempo.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comercialização de Espumantes – Rio Grande do Sul. Mercado interno.	15
Tabela 2: Lista de tratamentos com seu respectivo tratamento.....	28
Tabela 3: Compostos fenólicos não-antociânicos encontrados nos vinhos espumante rose.....	33
Tabela 4: Compostos fenólicos antociânicos encontrados nos vinhos espumante rose.....	34
Tabela 5: Composição fenólica não-antociânica dos vinhos espumante rose obtidos por diferentes tratamentos.	36
Tabela 6: Intensidade de cor pelo tempo	38
Tabela 7: Índice de cor pelo tempo.	40

LISTA DE SIGLAS

HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência

pH: Potencial Hidrogenônico

PVPP: Polivinilpolipirrolidona.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo geral.....	12
2.1 Objetivos Específicos.....	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 Vinho Rosé	13
3.2 Espumante Rosé	14
3.3 Compostos fenólicos.....	15
3.3.1 <i>Compostos fenólicos no vinho</i>	16
3.4 Oxidação dos vinhos.....	21
3.5 Diferentes tratamentos do vinho Tinto.....	22
3.5.1 <i>Ácido Ascórbico</i>	22
3.5.2 <i>Tanino</i>	23
3.5.3 <i>Glutationa</i>	24
3.5.4 <i>Manoproteína</i>	25
3.5.5 Polivinilpolipirrolidona (PVPP).....	26
3.5.6 <i>Resina de troca iônica</i>	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Amostras de Espumante Rosé.....	28
4.2 Reagentes e Padrões	30
4.3 Compostos Fenólicos	30
4.4 Cor.....	31
4.5 Análise Estatística.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1 Compostos fenólicos.....	32
5.2 Análise de cor	37
6. CONCLUSÕES	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1. INTRODUÇÃO

A cor, no campo da comunicação, apresenta uma função bem definida e específica para ajudar na clareza da mensagem a ser transmitida. Contudo, devido à dificuldade de prever a reação do homem aos estímulos cromáticos, a preferência pela cor muda de acordo com fatores externos, como por exemplo os aspectos econômicos e a moda, e também fatores internos, como é o caso das inclinações afetivas (PEDROSA, 2003).

Para o vinho, isso não seria diferente, pois na sua avaliação são utilizados os aspectos sensoriais, olfativos e visuais. Isso mostra a importância que a cor tem para caracterizar a qualidade e a preferência do produto. Tendo em vista, a elevada quantidade de vinhos consumidos em domicílio, o varejo é um dos principais canais de venda deste produto. Geralmente, nos estabelecimentos, a compra é realizada sem o atendimento de um especialista na área, além disso, também não é fornecido nenhum tipo de degustação do vinho (IBRAVIN, 2017). Desse modo, o aspecto visual é o único a ser avaliado para definir a qualidade do produto ou ainda, quando o consumidor não é influenciado pela identificação com uma determinada marca.

No caso do vinho Rosé, a importância em apresentar uma coloração atraente é imprescindível para o sucesso do produto. A palavra francesa rosé define um vinho cuja coloração está a meio termo entre o branco e o palhete (PATO, 1976). Na Europa, especialmente na França este tipo de vinho seco é muito apreciado, inclusive quando espumantizado (LONA, 2006). Ao longo dos anos, a qualidade dos vinhos Rosé tem melhorado e por este motivo, o interesse pelo produto tem aumentado a nível mundial.

A cor do vinho é proveniente dos pigmentos das cascas da uva tinta. Os pigmentos responsáveis pela coloração do vinho são os taninos (cor amarelo-parda) e as antocianinas (cor vermelha). Durante a fermentação esses compostos se dissolvem, gerando cor ao vinho (SANTOS, 1982). Além disso, esses pigmentos devem apresentar uma boa relação entre si, para resultar em equilíbrio sensorial adequado.

Dessa forma, a identificação e a quantificação desses pigmentos é de grande importância para o entendimento comportamental na evolução da cor do vinho Rosé ao longo do tempo. A literatura ainda é deficiente em estudos sobre o espumante Rosé. Tal fato, pode ser justificado pela baixa concentração de antocianinas no produto, isso ocorre devido às metodologias utilizadas para a produção do vinho Rosé. Os métodos utilizados são uma mistura (assemblagem) de pouca quantidade de vinho tinto com o vinho branco ou a pouca permanência da uva tinta em contato com o mostro (líquido que dará origem ao vinho).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinar as mudanças na cor e no perfil de compostos fenólicos de espumantes Rosé Brut submetidos a diferentes tratamentos.

2.1 Objetivos Específicos

- Determinar a alteração da cor do espumante Rosé Brut em diferentes tratamentos ao longo do tempo;
- Qualificar os compostos fenólicos presentes no espumante Rosé Brut após cinco meses de engarrafamento e correlacionar seus resultados com a cor;
- Avaliar os tratamentos quanto a eficácia na manutenção da cor.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Vinho Rosé

No Brasil, o vinho rosé é sinônimo de uma bebida levemente adocicada, sendo um excelente produto de entrada para conquistar novos apreciadores (LONA, 2006). Uma grande variedade de uvas e técnicas podem ser utilizadas para a produção do vinho Rosé, bastando apenas apresentarem polpa e ou uma película colorida. Devido a estas características, torna-se praticamente impossível considerar uma definição tecnológica para os vinhos Rosé (RIBÉREAU-GAYON et al., 1992).

A comercialização deste tipo de bebida no estado do Rio Grande do Sul, maior produtor nacional, variou de 100 a 400 mil litros produzidos entre os anos de 2006 a 2015, o que representa aproximadamente 2% do total de vinhos finos produzidos no Brasil (IBRAVIN, 2017). Os rosados são comuns nas regiões mais quentes dos países de tradição vinícola, como é o caso do sul da França. São considerados refrescantes o suficiente para serem bebidos em dias quentes, no entanto, preservam parte do corpo e da estrutura (VIOTTI, 2003).

Além disso, o vinho Rosé, para um país de clima tropical como o Brasil, possui a vantagem de ser consumido gelado. Além do mais, o aspecto visual impera como uma das principais características sensoriais na hora da compra de qualquer produto alimentício, isso demonstra outra excelente virtude deste vinho (ZANUS, 2006).

O vinho Rosé é considerado um vinho intermediário entre o branco e o tinto. Na parte proveniente do vinho tinto, é vislumbrado uma certa quantidade de antocianinas e compostos fenólicos, que confere sua cor. Já no vinho branco são obtidas as características de aroma frutado e frescor (FLANZY, 2000). Os vinhos do tipo Rosés são obtidos a partir de duas técnicas: prensagem de uvas tintas (maceração curta) e o assemblage de vinhos tintos e brancos, metodologia mais utilizada em empresas de grande porte.

3.2 Espumante Rosé

Tendo em vista os mais variados produtos que a indústria enológica apresenta, o espumante se destaca dos demais por apresentar características peculiares, isso o exime de crises no setor, possibilitando independência financeira dos demais, devido seu público alvo fiel e seu elevado valor agregado (GIOVANNINI; MANFROI, 2009).

Segundo a Lei nº 10.970, de 12 de novembro de 2004, espumante é o vinho que apresenta anidrido carbônico, possui uma pressão mínima de quatro atmosferas, e apresenta graduação alcoólica entre 10% v/v e 13% v/v, elaborados pelos métodos Charmat ou Champenoise. Já o Moscatel espumante é a bebida cujo gás carbônico provém de uma única fermentação do mosto da uva, apresentando de 7% v/v a 10% v/v de álcool, e no mínimo 60 gramas de açúcar remanescente (BRASIL, 2004).

A Serra Gaúcha é conhecida como uma das melhores regiões do mundo para a produção do vinho base, utilizado para a produção de espumante. O clima frio e úmido, conserva a acidez e os aromas varietais da uva (PROTAS; CAMARGO, 2010). A comercialização de espumantes nas empresas da Serra Gaúcha, apresenta um crescimento constante no decorrer dos últimos anos, conforme apresentado na tabela 1.

Tabela 1: Comercialização de Espumantes – Rio Grande do Sul. Mercado interno.

Espumantes – Milhões de Litros			
Ano	Espumantes	Moscateis	Total
2006	6,3	1,3	7,7
2007	7,0	1,6	8,6
2008	7,6	1,9	9,5
2009	8,7	2,5	11,2
2010	9,6	2,9	12,6
2011	10,2	3,0	13,2
2012	11,2	3,5	14,7
2013	12,1	3,7	15,8
2014	12,5	4,3	16,8
2015	13,8	5,0	18,8

Fonte: IBRAVIN, 2016

Para a produção dos espumantes Rosé, é utilizado as mesmas metodologias para a produção de vinho Rosé, pode ser por maceração curta e assemblage (LONA, 2006). O que diferencia o vinho tranquilo para o espumante é a segunda fermentação, que pode ser realizada pelo método tradicional na garrafa também conhecido por Champenoise ou em tanques de pressão denominado Charmat (IBRAVIN, 20017).

3.3 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são originados do metabolismo secundário das plantas, sendo essenciais para o seu crescimento e reprodução (Naczk M, et al., 2004). Esses compostos são essenciais no crescimento e reprodução dos vegetais, além de atuarem como agente antipatôgeno e contribuírem na pigmentação. Em alimentos, são responsáveis pela cor, adstringência, aroma e estabilidade oxidativa (SHAHIDI F, NACZK M, 1995).

As principais fontes de compostos fenólicos são frutas cítricas, como limão, laranja e tangerina, assim como, outras frutas a exemplo da uva, cereja, ameixa, pêra, maçã e mamão, sendo encontrados em maiores quantidades na polpa em comparação ao suco da fruta (PIMENTEL, et al., 2005).

Quimicamente, estes compostos são definidos como substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais. Possuem estrutura variável e, em vista disso, são multifuncionais (LEE SJ et al., 2005). Englobam desde moléculas simples até moléculas com alto grau de polimerização. Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares e proteínas (BRAVO L., 1998).

3.3.1 Compostos fenólicos no vinho

As uvas são consideradas uma das maiores fontes de compostos fenólicos, quando comparadas com outras frutas e vegetais. Esses compostos, dependendo do seu perfil fenólico, interferem no sabor e na coloração dos vinhos gerados por essas uvas. Desse modo, os compostos fenólicos são importantes fatores que influenciam na determinação da qualidade do vinho (ABE et al., 2007).

Nas cascas e sementes encontram-se concentrados a maior parte dos compostos fenólicos, que contribuem diretamente para a cor e sabor do vinho, e indiretamente na intensidade e qualidades aromáticas. Além disso, são responsáveis pela cor, corpo e adstringência dos vinhos e conseqüentemente pelas diferenças entre vinhos tintos e brancos (CABRITA, RICARDO-DA-SILVA, LAUREANO, 2003).

Esses compostos, podem ser classificados em flavonóides e não flavonóides. Os flavonóides são as antocianinas, os flavanóis (taninos), os flavonóis e os flavanonóis, compostos de fórmula química do tipo C6-C3-C6. Já os não flavonóides correspondem aos ácidos fenólicos, no vinho, os mais representativos são os ácidos cinâmico e benzóico e os estilbenos (ZOECKLEIN et al., 2001).

3.3.1.1 Flavonóides

Os flavonóides são compostos fenólicos de maior concentração e possuem grande importância na qualidade do vinho. As antocianinas são responsáveis pela cor, e os flavanóis pela cor, sabor, corpo, adstringência e amargor. Sendo assim, a qualidade sensorial geral do produto depende desses compostos, além da longevidade que ele pode alcançar. São compostos constituídos por dois ciclos benzênicos unidos por um heterociclo oxigenado. E esta classe de compostos pode ser dividida em famílias, as quais se distinguem pelo grau de oxidação do anel central (GUERRA, 2005).

As antocianinas estão presentes no vacúolo das cascas da uva e aumentam de tamanho no decorrer do amadurecimento da uva. São pigmentos de diferentes cores, em tons de vermelho, rosa e violeta, responsáveis pela cor do vinho tintos e facilmente encontradas na forma de glicosídeos. Isso deve-se ao fato de uma a duas ligações de moléculas de glicose que são mais estáveis do que a forma aglicona. A aglicona é a antocianina sem o açúcar ligado e se diferem pelo número de grupos hidroxila e o grau de metilação destes grupos presentes no anel lateral, número e natureza dos glicídeos ligados à molécula. A glicosilação proporciona estabilidade e aumenta a solubilidade destes pigmentos. As antocianinas encontradas nas uvas são: cianidina, peonidina, delphinidina, petunidina e malvidina (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

Os flavanois ou taninos são conhecidos pelas suas propriedades tânicas. As catequinas, que estão incluídas nesse grupo, são monômeros muito reativos que tendem a formar polímeros. Durante a maturação da uva, os teores de catequinas diminuem e o grau de polimerização aumenta, estes compostos fenólicos são os principais responsáveis pelo sabor e adstringência. As procianidinas são dímeros, oligômeros e polímeros, resultantes do processo de polimerização das formas monoméricas, catequina e epicatequina (CABRITA, RICARDO-DA-SILVA, LAUREANO, 2003).

Na natureza, são classificados em hidrolisáveis e não hidrolisáveis ou condensados. Durante a conservação e o envelhecimento dos vinhos, as modificações no estado de condensação influenciam na cor em solução e nas suas

características sensoriais. Os vinhos jovens possuem taninos com uma massa molecular média, que vai aumentando com o envelhecimento (GUERRA, 2005).

Os flavonóis possuem cor amarelada e estão presentes na uva e no vinho na forma de glicosídeos. Os principais são: caempferol, quercetina e miricetina, e eles possuem importante papel no desenvolvimento da coloração dos vinhos, atuando como co-pigmentos junto às antocianinas. Os principais flavononóis das uvas e do vinho são naringenina, fustina e taxifolina (CABRITA, RICARDO-DA-SILVA, LAUREANO, 2003).

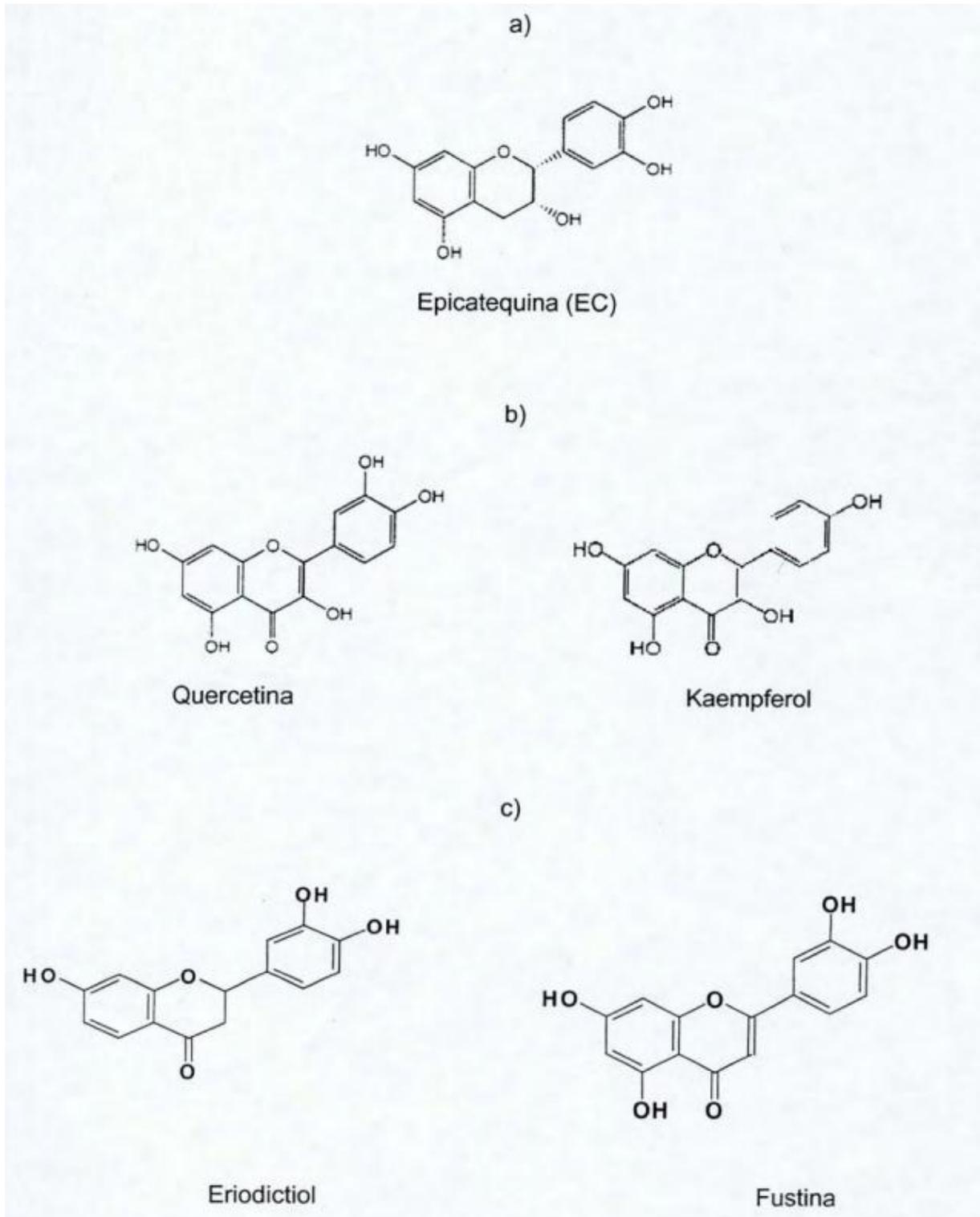


Figura 1: Estruturas de alguns compostos fenólicos flavonóides: a) flavanóis;

Fonte: WIKIPEDIA (2017)

3.3.1.2 Não flavonóides

Os não flavonoides, derivados do ácido cinâmico, como o ácido p-cumárico, ácido ferúlico e ácido caféico, encontram-se frequentemente na forma de ésteres do ácido tartárico. Os derivados do ácido benzóico são os ácidos: salicílico, p-hidroxibenzóico, vanílico, gentísico, siríngico, gálico e protocatéquico (CABRITA, RICARDO-DA-SILVA, LAUREANO, 2003).

Os estilbenos, possuem dois anéis benzênicos, geralmente ligados por um etano e o mais conhecido é o resveratrol, que encontra-se principalmente na casca da uva. Este composto, é obtido principalmente durante a fermentação de vinhos tintos e ao qual são atribuídas importantes propriedades relacionadas à saúde humana (CABRITA, RICARDO-DA-SILVA, LAUREANO, 2003).

O resveratrol, após estudos epidemiológicos, influencia a relação da baixa incidência de doenças cardiovasculares na população francesa, este fenômeno é conhecido como paradoxo francês. Esse fato está relacionado aos franceses, que mesmo ingerindo uma dieta rica em lipídeos, apresentam uma baixa incidência de doenças cardiovasculares. Sendo assim, esse dogma parece ser explicado parcialmente pelo consumo regular de vinhos. Além disso, alguns estudos sugerem que os polifenóis tem a capacidade de reduzir as lipoproteínas sanguíneas (FULEKI, 2008).

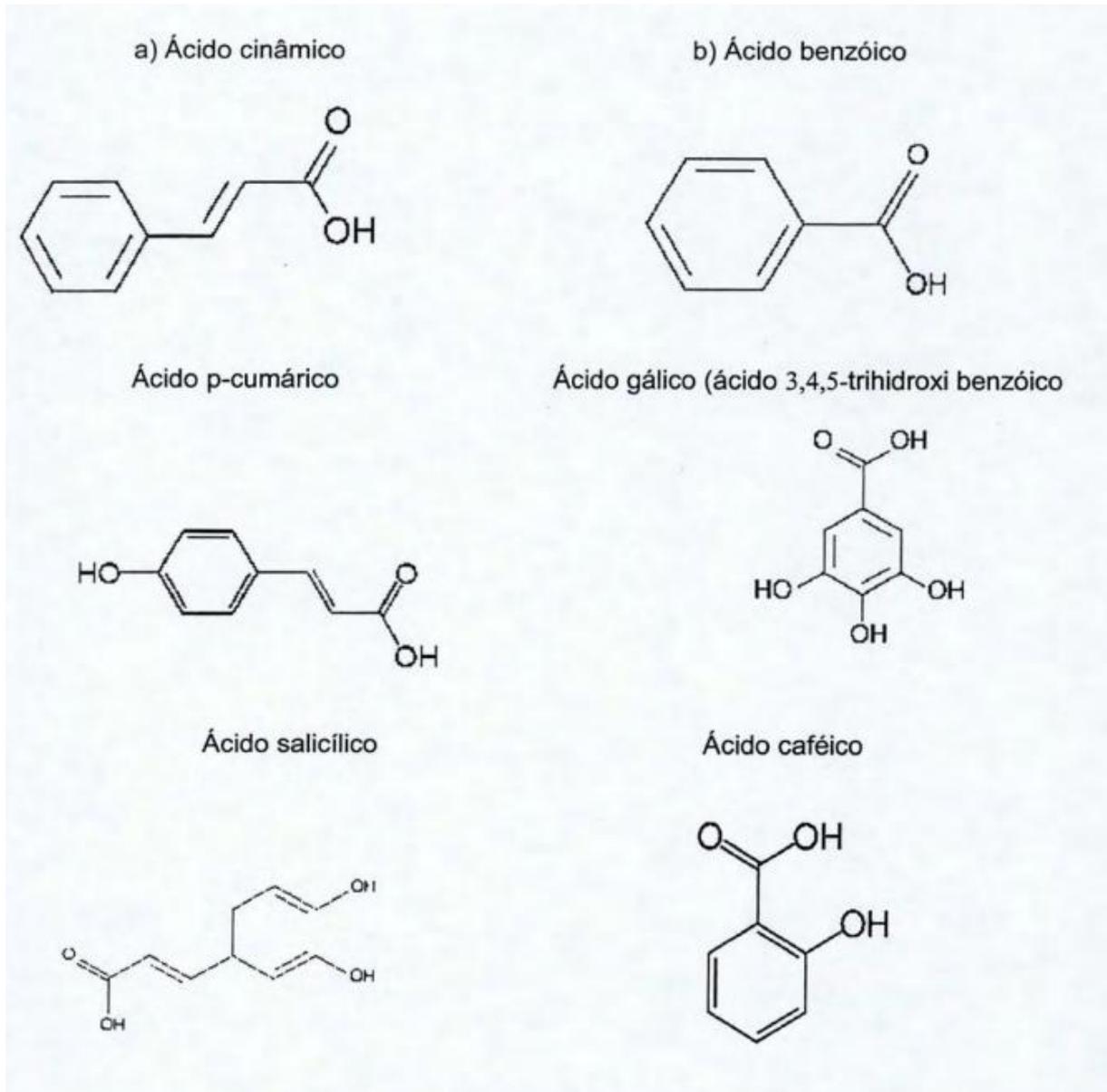


Figura 2: Estrutura de compostos fenólicos não flavonóides: a) ácido cinâmico e alguns derivados; b) ácido benzóico e alguns derivados.

Fonte: WIKIPEDIA (2017).

3.4 Oxidação dos vinhos

O processo oxidativo dos vinhos inclui alterações como a perda de aromas frutados e florais, além do desenvolvimento de aromas desagradáveis e o escurecimento precoce. Os fatores que influenciam nesse processo são: o potencial redox do vinho, concentração e tipo de antioxidantes (intrínsecos ou adicionados),

compostos fenólicos presentes e a concentração de oxigênio dissolvido (SILVA FERREIRA et al. 2003).

Os polifenóis, mais especificadamente flavonóides e procianidinas, representam uma classe de compostos facilmente oxidáveis envolvendo o escurecimento e a instabilidade de importantes componentes aromáticos varietais durante o envelhecimento (FERNANDEZ-ZURBANO et al. 1995).

Cada vinho apresenta tem uma capacidade oxidativa específica, de acordo com o potencial redox, que é dependente do seu *status* antioxidante. Esse *status* está diretamente relacionado aos níveis de antioxidantes, tais como: fenólicos, glutathione, ácido ascórbico e SO₂. A relação entre estes componentes pode retardar a oxidação do vinho (HOSRY et al. 2009).

3.5 Diferentes tratamentos do vinho Tinto

Para elaboração do vinho tinto, existem dois tipos de procedimentos que podem ser empregados: o método clássico de vinificação e/ou utilizar além do primeiro método os aditivos enológicos (VENTURINI, 2010).

O emprego dos métodos físicos origina vinhos cujo o perfil físico-químico e sensorial está atrelado com a origem geográfica da uva. Já o emprego de aditivos, consegue padronizar a vinificação, corrigindo alguma intempérie causada ao longo do crescimento da uva (GUERRA, ANGELUCCI de AMORIM, 2003).

3.5.1 Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico é um sólido branco ou amarelado que apresenta elevada solubilidade em água. Caracteriza-se pelo sabor ácido com gosto semelhante ao suco de laranja e em estado sólido é relativamente estável. No entanto, quando em solução, é facilmente oxidado, em reação de equilíbrio ao ácido L – dehidroascórbico. Desse modo ele é um poderoso antioxidante pela facilidade de

oxidação devido a presença do grupo fortemente redutor em sua estrutura, denominado de redutona (BOBBIO, BOBBIO, 1995).

Este antioxidante encontra-se presente em todas as células animais e vegetais principalmente na forma livre e, também, unida às proteínas, estando em sua maior quantidade nos vegetais folhosos, legumes e frutas (FIORUCCI, 2003). Além disso, ele pode ser produzido a partir de um açúcar natural, uma dextrose (glicose, açúcar de mel, açúcar de milho) (COULTATE, 2004).

O ácido ascórbico age como um antioxidante, por estar disponível para uma oxidação energeticamente favorável. Como ele é facilmente oxidado pelo ar, este sofre a oxidação em preferência ao alimento, preservando a sua qualidade (ARAÚJO, 1999). Atua na remoção do oxigênio, prevenindo a oxidação de constituintes sensíveis do alimento e na regeneração de antioxidantes, além de atuar sinergisticamente com os agentes complexantes e/ou na redução de produtos indesejáveis da oxidação (RAMALHO, 2005). Além do mais, é muito sensível em diversas formas de degradação. Os exemplos de fatores que atuam na degradação do ácido ascórbico são a temperatura, a concentração de sal e açúcar, o pH, o oxigênio, as enzimas, os catalisadores metálicos, a concentração inicial do ácido e a relação ácido ascórbico/ácido dehidroascórbico (FENNEMA, 2010).

Na indústria alimentícia é comumente utilizado para preservar a cor e sabor dos produtos, inibindo a oxidação em vinhos, cerveja, leite e derivados. Além disso, o ácido ascórbico é utilizado como aditivo nutricional em bebidas, cereais matinais, conservas e refrigerantes (FIORUCCI, 2003).

3.5.2 *Tanino*

Os taninos são resultantes do metabolismo secundário, sendo de grande interesse econômico e ecológico, além de apresentar solubilidade em água. Eles formam complexos insolúveis em água com proteínas e alcalóides, isso os torna responsáveis pela adstringência de muitos frutos e outros produtos vegetais, devido à precipitação de glicoproteínas salivares (MONTEIRO et al., 2005).

Esses compostos são um dos constituintes vegetais mais abundantes, com atuação mecanismo de defesa dos vegetais contra microorganismos, herbívoros e condições ambientais adversas. Altas quantidades deste produto estão associadas com a resistência de vegetais à infecção microbiana (PINTO et al., 2005).

A utilização do tanino para as práticas enológicas é para facilitar a precipitação de matérias protéicas em excesso e auxiliar nos processos de clarificação. Além disso, ele possui propriedades antioxidantes e antissépticas. Contribui também na melhoria do corpo, na eliminação de aromas e gostos atribuídos a fenômenos de redução, na estabilização da cor em vinhos tintos e no aperfeiçoamento dos aromas (PEÑA-NEIRA et al., 2000).

Os taninos são adicionados ao vinho com a intenção de evitar os fenômenos oxidativos servindo-se de substrato oxidável em vez de antocianinas presentes no meio. Isso evita a transformação das antocianinas em quinona. Além disso, as antocianinas tornam-se mais resistentes a luz, devido a sua combinação com os taninos (MARQUETTE E TRIONE, 1998). A incorporação deste composto em vinhos pode ocorrer por quatro principais vias: matéria prima, envelhecimento em madeira, adição de aparas, "chips" de madeira e aplicação direta de taninos enológicos.

3.5.3 *Glutathione*

A glutathione, um tripeptídeo de glutamato, cisteína e glicina (γ -Glu-Cys-Gly), apresenta duas funções, sendo elas, a reserva de enxofre reduzido não-proteico e ser o metabólito funcional nas plantas (NOCTOR et al., 2002). É conhecida como um agente antioxidante, que participa do controle da homeostase celular, ajudando a evitar o estresse oxidativo. Ela ocorre nos tecidos animais e vegetais sob duas formas redox: a forma reduzida, glutathione (GSH) e a forma oxidada (GSSG) (POTTERS et al., 2002).

As plantas sintetizam glutathione a partir de carbono inorgânico, nitrogênio e enxofre, empregando os aminoácidos glutamato, cisteína e glicina (NOCTOR & FOYER, 1998). Para formar o tripeptídeo completo, os aminoácidos constituintes são unidos em dois passos dependentes de ATP; o primeiro deles, catalisado pela

enzima γ -glutamilcisteína sintetase (γ -ECS), forma γ -glutamilcisteína e o segundo, catalisado pela glutatona sintetase (GSH-S), produz GSH por meio da adição de um resíduo de glicina (NOCTOR et al., 2002).

Em uvas e vinhos, a glutatona está naturalmente presente e sua reatividade com polifenóis, particularmente ácidos hidroxicinâmicos durante o processo de oxidação (CHEYNIER; SOUQUET; MOUTOUNET, 1989). A importância biológica deste antioxidante está relacionada a seu grupo sulfidril livre do resíduo de cisteína, que confere a propriedade redox e nucleofílica. Assim, pode reduzir radicais livres devido à sua capacidade de transferir um átomo de hidrogênio do seu grupo sulfidril e manter em forma reduzida muitas outras moléculas na matriz do mosto/vinho (FRIEDMAN, 1994).

Devido à complexidade e variabilidade do seu comportamento, a evolução da GSH durante vinificação pode alterar drasticamente e a concentração pode ser manipulada pelo enólogo, limitando a oxidação ao longo do processo de vinificação e envelhecimento (KRITZINGER et al., 2013).

3.5.4 Manoproteína

A principal fonte de manoproteínas são as leveduras. As leveduras utilizadas na elaboração do vinho provem do gênero *Saccharomyces* e somente algumas espécies são empregadas em enologia, sendo a *S. cerevisiae cerevisiae* e a *S. cerevisiae bayanus* as duas variedades mais frequentes (OUGH, 1996).

A parede celular da levedura é formada por dois constituintes principais: os β -glicanos e as manoproteínas, sendo minoritária a presença de quitina. Os β -glicanos, representam aproximadamente até 60% da massa seca da parede de *S. Cerevisiae*. As manoproteínas, constituem de 25 a 50% da parede de *S. Cerevisiae* e podem ser extraídas por métodos enzimáticos ou químicos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2003). As manoproteínas são compostas por cadeias curtas de manose ou cadeias longas com alta concentração de manoses fosforiladas, unidas a proteínas por ligações tipo O ou tipo N, respectivamente (KITAGI et al., 1997).

Estudos realizados por Augustin apud Escot (2002) mostraram que a adição de paredes de leveduras (manoproteínas), permite aumentar a intensidade e a tonalidade da cor em vinhos. Além disso, as manoproteínas podem atuar como colóide protetor, atuando frente a possíveis precipitações, com isso elevando a qualidade do vinho (ESCOT et al. 2002). Não obstante, as manoproteínas atuam na estabilidade protéica e tartárica, melhoram a matéria corante e a persistência aromática, reduzem a adstringência em vinhos tintos e conseqüentemente melhoram as características do espumante e aumentam a untuosidade do vinho (ZAMORA, 2003).

3.5.5 Polivinilpirrolidona (PVPP)

A Polivinilpirrolidona ou mais conhecida pela sua sigla PVPP, tem origem na polimerização da vinipirrolidona. Desse modo, o produto obtido é formado por macromoléculas de rede. Sua utilização tem como objetivo a diminuição do teor de taninos e outros polifenóis para evitar a alteração de cor e reduzir a adstringência (CURVELO-GARCIA, 2005).

As características que fazem este composto ser um dos insumos mais utilizados nas indústrias de bebidas é a sua inatividade química com o vinho e sua seletividade na eliminação dos compostos fenólicos. Seu benefício é a remoção dos polifenóis e conseqüentemente evitar a formação de turbidez na bebida. Esse adsorvente é bioquimicamente inerte e insolúvel em água (MAGALHÃES et al., 2010). A adsorção de polifenóis por PVPP é através de hidrogênio, vínculo entre o doador de prótons do polifenol e grupo carbonila de PVPP, juntamente com sobreposição (elétrons deslocalizados) interações polares e hidrofóbicas entre o anel aromático do polifenol e o anel de PVPP (LABORDE, 2006).

3.5.6 Resina de troca iônica

As resinas de troca iônica podem ser aniônicas ou catiônicas. As do tipo aniônicas distinguem-se devido ao grupo funcional aminado NH_3OH , capaz de fixar

ânions e de permutá-los entre si. Já as catiônicas possuem radicais de função ácida do tipo sulfônico HSO_3 ou carboxílico HCO_2 , capazes de fixar cátions e de realizar trocas entre si (SIMÕES, 2014).

As resinas de trocas iônicas para mostos e vinhos são constituídas por materiais sintéticos polimerizados chamados estireno e divinilbenzeno. As resinas apresentam essa denominação devido ao fato da matriz porosa tridimensional que suporta os grupos “trocadores” é constituída por uma resina sintética que é obtida por condensação e polimerização. O polímero obtido é chamado de poliestireno, sendo termoplástico e solúvel em diversos solventes orgânicos. Um derivado solúvel em água é obtido por sulfonação, reação provocada pela introdução de radicais sulfônicos. Para conseguir a matriz ou mistura porosa tridimensional é preciso adicionar um agente reticulante chamado divinilbenzeno que, no momento da polimerização, tem o papel de formar “pontes” entres as cadeias de poliestireno. Após este processo, o polímero adquire uma forma polimerizada tornando-se totalmente insolúvel (MIRA et al., 2006).

As resinas catiônicas são fortemente encapsuladas conferindo uma elevada estabilidade químico-física e apresentam-se como microesferas compreendidas entre 0,3 e 1,2 mm. O radical ativo das resinas catiônicas é geralmente sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) mas, o ácido carboxílico também pode ser utilizado. A taxa de permuta de íons depende do tipo de resina: tamanho da esfera, porosidade e distensibilidade (elasticidade). Uma resina geralmente tem uma afinidade específica para cada um dos diferentes íons. Essas resinas são caracterizadas também por sua estabilidade térmica, pois o grupo sulfônico presente não se hidrolisa nem a 120°C (PERRY, et al 2001).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras de Espumante Rosé

As amostras do espumante Rosé Brut foram fornecidas pela Cooperativa Vinícola Garibaldi LTDA, localizada no município de Garibaldi, no Rio Grande do Sul (Brasil), empresa tradicional no setor fundada em 22 de Janeiro de 1931. Foram obtidas amostras de espumante Rosé Brut da safra de 2016. As uvas para a produção do espumante foram cedidas pelos cooperativados da empresa nas variedades Chardonnay e Pinot Noir para o espumante base e Merlot para o vinho de assemblagem.

A metodologia utilizada para a produção do espumante Rosé foi por assemblagem. O espumante Brut utilizado teve a sua segunda fermentação em tanques de pressão (método Charmat), e o vinho tinto de assemblagem, produzido com vinificação clássica, foi inserido na quantidade de 3% do volume total do produto final.

Para cada amostra, foi utilizado um tratamento diferente no vinho de assemblagem, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2: Lista de tratamentos com seu respectivo tratamento.

Tratamentos	Tratamento do vinho de assemblagem
1	Testemunho
2	Ácido Ascorbico
3	Glutationa
4	Manoproteína
5	Polivinilpirrolidona
6	Resina
7	citrosem® (Tanino)
8	Evertan® (Tanino)
9	Vinitan® (Tanino)

Fonte: Autor, 2017

Após cada tratamento, o espumante foi engarrafado em temperatura próxima a 0°C para evitar perda de gás carbônico e espuma (perlage). As garrafas utilizadas foram as champanheiras, garrafa específica para o espumante, no volume de 750 mL. Além disso, as amostras foram fornecidas em triplicada, devidamente rotuladas pelo autor do experimento (Figura 1).

O armazenamento das amostras foi em temperatura ambiente e sem contato com a luminosidade.



Figura 3: Vinhos Tintos de Assemblagem.

Fonte: autor

Foram preparadas soluções de 2% para as amostras tratadas com Citrosem®, Evertan® e Vinitan® (taninos comerciais), e 5% para Ácido Ascórbico, Glutaciona e Manoproteína, para serem inseridas no vinho tinto de assemblagem. Três gramas de Polivinilpirrolidona foram adicionados diretamente na garrafa do vinho de assemblagem. A testemunha não foi submetido a nenhum tratamento e foi utilizado uma resina catiônica para a submissão da amostra resina.

4.2 Reagentes e Padrões

Os padrões de ácido gálico, ácido cafeico, ácido ferúlico, ácido p-cumárico, ácido 5 cafeoilquínico, catequina, epicatequina, rutina, quercetina, kaempferol, quercetina-3-glucosídeo e cianidina foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Estados Unidos) e Extrasynthese (França). Os solventes metanol (grau HPLC) e acetonitrila (grau HPLC) foram adquiridos da J.T. Baker (Estados Unidos). Todos os demais reagentes eram de grau analítico.

4.3 Compostos Fenólicos

A quantificação de compostos fenólicos (antociânicos e não-antociânicos) foi determinada em HPLC da Waters (Massachusetts, Estados Unidos) e a identificação um espectrômetro de massas (MS) da Bruker Daltonics (micrOTOF-Q II, Bremen, Alemanha), utilizando fonte de ionização ESI (electron spray ionization). Os compostos fenólicos foram separados em uma coluna Phenomenex® C18 4 μ dimensões 250 X 4,6 mm, a 0,7 mL/min a 29 °C, com fase móvel consistindo em água: ácido fórmico (99,5:0.5, v/v) (solvente A) e acetonitrila: ácido fórmico (99.5:0.5, v/v) (solvente B) em gradiente linear (RODRIGUES, et al., 2013). Os espectros foram obtidos entre 200 e 600 nm e os cromatogramas processados a 280, 320, 360 e 520 nm. O eluato da coluna foi dividido para permitir a entrada de 0,35 mL/min na fonte ESI. Os espectros de massas foram adquiridos no intervalo de 100 to 800 *m/z*. Os espectros de massas foram adquiridos nas seguintes condições: fontes ESI no modo negativo de ionização; voltagem do capilar: -2500 V; *end plate offset*: -500 V; *capillary exit*: -82 V; *dry gas* (N₂): temperature: 310 °C, vazão: 8 L/min; pressão do nebulizador: 30 psi. Os espectros MS² foram adquiridos no modo automático aplicando energia de fragmentação de 35 eV.

Os compostos fenólicos foram identificados com base nas seguintes informações: ordem de eluição e tempo de retenção dos picos em coluna de fase reversa em relação aos padrões, espectros UV-visível e de massas comparado aos de padrões analisados sob as mesmas condições e dados disponíveis na literatura.

As amostras de espumante Rosé Brut foram filtradas com membranas de Acetato de celulose 0,22 μm , 13mm e diluídas na proporção 1:1 com a solução contendo 99% do solvente A (água e ácido fórmico (99,5:0,5, v/v)) e 1% do solvente B (acetonitrila e ácido fórmico (99,5:0,5, v/v)).

4.4 Cor

Foi utilizado quatro pontos para a determinação do comportamento do índice de cor e tonalidade de cor do espumante rose brut. Os padrões de cor foram considerados nos comprimentos de onda 420, 520 e 620, por se tratar de vinhos jovens, conseqüentemente das formas das Quinonas das antocianinas (GLORIES, 1984). O ponto inicial foi logo após o envase, e os seguintes foram a cada três meses do ponto inicial.

Na avaliação a cor amarela, vermelha e violeta do espumante Rosé Brut foi utilizado um espectrofotômetro UV/VIS (Ultrospec 3100 pro). A absorvância foi medida com o comprimento de onda de 420 (amarela), 520 (vermelha) e 620 (violeta) nm. Para esta avaliação, a amostra foi transferida diretamente em uma cubeta de 10 mm, sem diluição da amostra, o resultado foi expresso em absorvância (Abs).

Para o cálculo de intensidade de cor foi utilizada a soma das leituras obtidas. A tonalidade é a relação entre as leituras I 420/I 520 (RIZZON, 2003)

4.5 Análise Estatística

Os dados são expressos primeiramente em média e desvio padrão. Para as análises estatísticas dos dados foi utilizado o teste ANOVA, seguido do post-hoc de Tukey, considerando um nível de significância de $p < 0,05$. Os dados foram analisados no software SPSS® (*Statistical Package for the Social Sciences*), versão 20.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Compostos fenólicos

Nas Figuras 2 e 3 é apresentada a separação dos compostos fenólicos encontradas nas amostras de vinho espumante rosé. Utilizando os dados gerados por HPLC-DAD-MS/MS foi possível identificar 10 compostos fenólicos. Deste total, 6 foram do tipo não-antociânicos e 4 foram de antocianinas. A única antocianina presente na uva que não foi identificada é a cianidina. Tal fato deve ter ocorrido devido a baixa concentração de uvas tintas no espumante Rose.

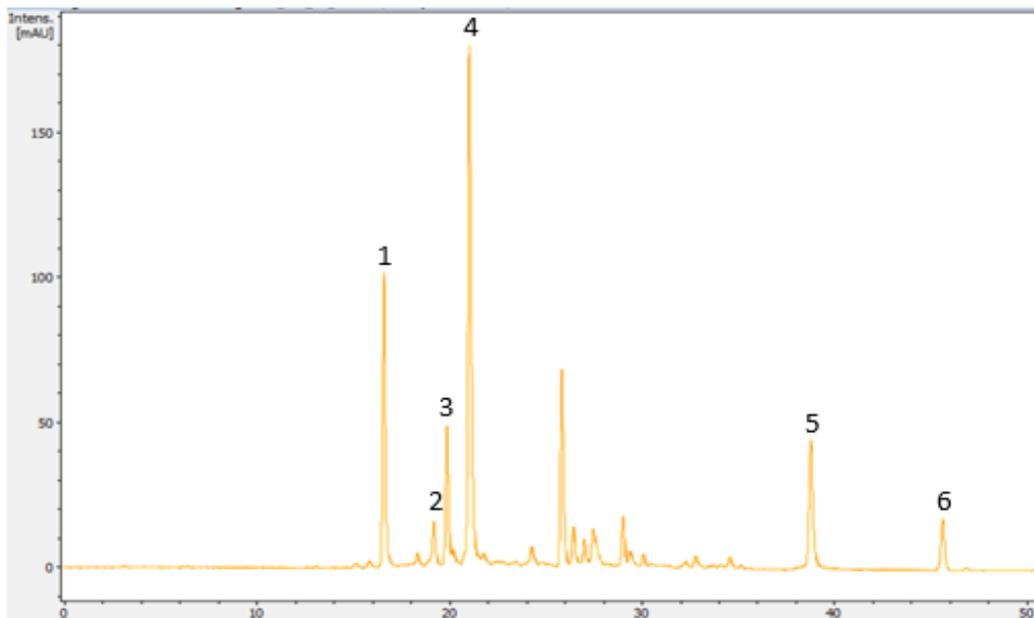


Figura 4: Cromatograma, obtido por HPLC-DAD, da separação dos compostos fenólicos não-antociânicos. Processado a 320 nm. A identificação dos picos está apresentada na tabela 3.

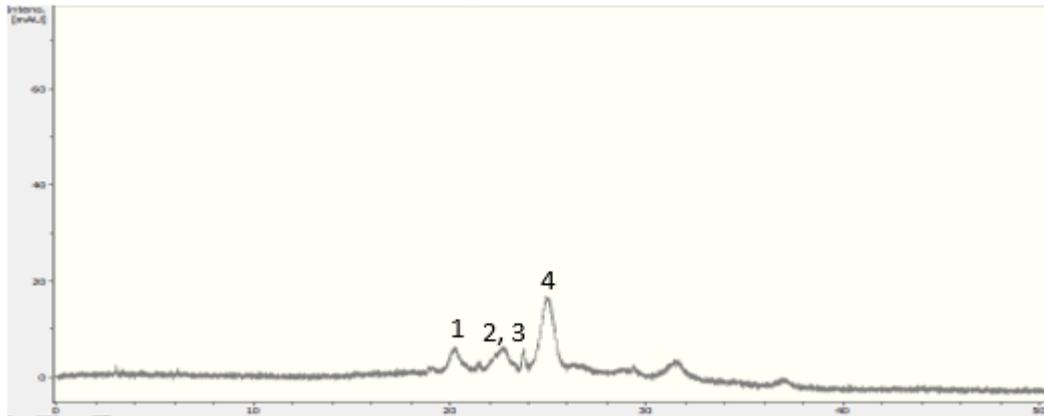


Figura 5: Cromatograma, obtido por HPLC-DAD, da separação dos compostos fenólicos antociânicos. Processado a 520 nm. A identificação dos picos está na tabela 4.

Tabela 3: Compostos fenólicos não-antociânicos encontrados nos vinhos espumante rose.

Pico	Composto	Tempo de Retenção	[M-H] ⁻	MS/MS
1	Ácido Caftárico	16,6	311,04	179,03/ 149,01/ 135,04
2	Ácido p-cumárico	19,2	295,02	163,04/ 149,01/ 119,05
	Pentosídeo			
3	Ácido p-cumárico	19,9	163,04	119,05
4	Ácido Cafeico	21,1	179,03	135,04
5	Derivado do Ácido Cafeico	38,8	207,07	179,03
6	Derivado do Ácido p-cumárico	45,7	191,07	163,04

Tabela 4: Compostos fenólicos antociânicos encontrados nos vinhos espumante rose.

Pico	Composto	Tempo de retenção	[M]	MS/MS
1	Delfinidina 3 - O – glicosídeo	20,4	465,11	303,05
2	Petunidina 3 - glicosídeo	22,4	479,12	317,07
3	Malvidina 3 – glicosídeo	25,0	493,14	331,08
4	Peonidina 3 - glicosídeo	25,0	463,13	301,07

O vinho base recebeu oito diferentes tratamentos com a intenção de retardar a oxidação dos espumantes, buscando ampliar o tempo de permanência da sua cor original. A identificação não foi discutida com seu devido detalhe, pois esse tema já ter sido previamente detalhado nos trabalhos anteriormente publicados (Malacrida e Motta; Natividade *et al.*, 2013; Lima *et al.*, 2014). Maiuscula.

O ácido Cafeico foi o composto fenólico majoritário, representando entre 55 a 62% de todos os compostos fenólicos presentes. Além disso, os oito tratamentos e o testemunho não apresentaram diferença estatisticamente significativa para este composto bioativo. No entanto, os tratamentos PVPP, Glutaciona e Vinitan® apresentaram valores de área inferiores.

Já a Peonidina 3 – glicosídeo foi o composto antociânico majoritário. Trabalhos anteriores, sobre a identificação de antocianinas encontradas em uvas apresentam delfinidina-3-glicosídeo; cianidina-3-glicosídeo; petunidina-3-glicosídeo; peonidina-3-glicosídeo e malvidina-3-glicosídeo como as majoritárias, além de seus

derivados acilados como: ácido pcoumárico, cafeico e acético (RUSTIONI et al., 2013).

O perfil qualitativo apresentou algumas variações nos tratamentos do vinho base para espumante (**Tabela 5**). Isso significa que ocorreram alterações na composição fenólica dos espumantes, os quais estiveram submetidos aos diferentes tratamentos do vinho base.

Tal fato pode ter ocorrido devido aos diferentes mecanismos de ação que cada tratamento realiza no espumante. Isso interfere em cada composto fenólico, indicando sua diferenciação.

Tabela 5: Composição fenólica não-antociânica dos vinhos espumante rose obtidos por diferentes tratamentos.

Composto	Amostras (média±DP)								
	Testemunha	Ácido Áscorbico	Glutaciona	Monoproteína	PPVP	Resina	Citrosen®	Evertan®	Vinitan®
Ácido Caftárico	22183,67 ±0,09 ^b	21936,67 ±0,02 ^b	54411,33 ±4,09 ^{*b}	22339,67 ±0,07 ^b	80535,33 ±0,47 ^a	61855,67 ±4,06 [*]	15982 ±0,13 ^b	73287,67 ±4,46 ^{*b}	14845,33 ±0,14 ^b
Ácido cumárico p-Pentosídeo	23031,67 ±0,06 ^a	20090,67 ±0,02 ^a	N.D.	21491,33 ±0,26 ^a	N.D.	9280 ±0,78 ^a	15556,33 ±0,74 ^a	20928 ±0,91 ^a	9157,33 ±0,87 ^a
Ácido cumárico p-	21654,33 ±0,08 ^b	19161,33 ±0,10 ^b	12299,33 ±1,03 ^a	19485,33 ±0,08 ^b	N.D.	19099,67 ±0,31 ^b	23698 ±0,33 ^b	20025,67 ±0,13 ^b	19407 ±0,24 ^b
Ácido Cafeico	1267432 ±0,93 ^a	1213350 ±1,45 ^a	983125 ±0,93 ^b	1218725,67 ±0,98 ^a	958735,67 ±3,54 ^{*b}	1108115,67 ±1,55 ^a	1166576 ±0,96 ^a	1268894,67 ±2,55 ^{*a}	929159,67 ±3,40 ^{*b}
Derivado do Ácido Cafeico	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Derivado do Ácido cumárico p-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Valores expressos em área. *Valores com desvio padrão muito alto foi, provavelmente, devido a erro experimental.

Médias seguidas por letras iguais, na mesma linha, não apresentam diferença significativa pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade. LQ-limite de quantificação.

N.D. Amostra não determinada.

Devido a sua baixa concentração de antocianinas (fato relacionado a pouca quantidade adicionada de vinho tinto, aproximadamente 3% do volume total), não foi possível a quantificação das mesmas no presente trabalho. Trabalhos anteriores apresentam em uvas tintas apresentam as antocianinas como maiores constituintes dos compostos fenólicos, influenciando a sua cor (MUÑOZ, 2004). Isso demonstra inconclusividade em relação a alteração ou não de sua composição antociânica nos demais tratamentos do vinho base.

5.2 Análise de cor

Analisando os dados da **Tabela 6** para o ponto zero, foi verificado o padrão inicial de cada tratamento, logo após o envase dos espumantes. A amostra que foi submetida à passagem de resina apresentou menores índices de intensidade de cor, seguida pela Glutaciona. Os maiores índices de intensidade de cor para esse ponto foram testemunho, manoproteína, Vinitan®, Evertan® e Citrosem®, este último com o maior valor.

Após três meses do envase, ponto um na **Tabela 6**, os resultados que descrevem o índice de cor, apresentou que as amostras Citrosem® e resina mantiveram seus comportamentos perante os demais, sendo as que apresentaram os maiores e menores resultados respectivamente.

Seis meses após a realização do primeiro experimento, foi explicitado no ponto 2 da **Tabela 6**, os valores encontrados para a seqüência de análises sobre o comportamento da intensidade de cor. A resina manteve-se com a apresentação de resultados inferiores perante as demais. Vinitan® e Evertan® apresentaram os melhores valores perante os demais.

Tabela 6: Intensidade de cor pelo tempo

Intensidade de cor	Testemunho	Amostras							
		Ácido Ascórbico	Glutaciona	Mano-proteína	PVPP	Resina	Citrosem®	Evertan®	Vinitan®
Ponto 0	0,3920 ±0,0362 ^{ab}	0,3463 ±0,0047 ^{bc}	0,3210 ±0,0032 ^c	0,3677 ±0,0159 ^{abc}	0,3290 ±0,0064 ^{bc}	0,2933 ±0,0060 ^d	0,4263 ±0,0211 ^a	0,4050 ±0,0091 ^{ab}	0,3657 ±0,0042 ^{abc}
3 meses	0,5920 ±0,0104 ^{bc}	0,6230 ±0,0318 ^b	0,5920 ±0,0197 ^{bc}	0,5850 ±0,0081 ^{bc}	0,5670 ±0,0044 ^{bc}	0,4935 ±0,0091 ^c	0,8740 ±0,0287 ^a	0,6550 ±0,0234 ^b	0,5660 ±0,0220 ^b
6 meses	0,4183 ±0,0026 ^{bc}	0,4457 ±0,0108 ^b	0,4363 ±0,0157 ^b	0,4140 ±0,0135 ^{bc}	0,4043 ±0,0129 ^{bc}	0,3907 ±0,0170 ^c	0,4357 ±0,0104 ^b	0,4833 ±0,0105 ^a	0,4697 ±0,0172 ^{ab}
9 meses	0,4813 ±0,0047 ^{ab}	0,4923 ±0,0056 ^a	0,4663 ±0,0157 ^{ab}	0,4793 ±0,0032 ^{ab}	0,4567 ±0,0078 ^b	0,3740 ±0,0076 ^d	0,4397 ±0,0067 ^{bc}	0,4270 ±0,0162 ^{bc}	0,3880 ±0,0057 ^{cd}

Médias seguidas por letras iguais, na mesma linha, não apresentam diferença significativa pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade. LQ-limite de quantificação.

O último ponto de análise, nos parâmetros de intensidade de cor, foi executado nove meses após o envase, tendo seus valores apresentados na **Tabela 6**, como ponto três. A resina manteve-se com os menores índices de cor. Os tratamentos aos quais foram utilizados Ácido Ascórbico, Glutathione, Manoproteína e o Testemunho apresentaram melhores padrões de intensidade de cor perante os demais, indicando que são menos reativos para a manutenção da cor rose.

A **tabela 7** apresenta o índice amarelo durante os quatro pontos de todos os tratamentos. Foi percebido os maiores valores para o tratamento que foi submetido a passagem por Resina. Além disso, notou-se uma tendência em aumento da tonalidade amarela ao longo do tempo para todas as amostras **na figura 4**. A maturação e o envelhecimento fazem a cor do vinho evoluir do vermelho para o amarelo acastanhado (SOMERS, 1976). Exceto o ponto zero todos os outros pontos mostraram a amostra Citrosem® com o menor índice de cor amarela perante as demais.

Tabela 7: Índice de cor amarelo pelo tempo.

Cor	Amostras								
	Testemunho	Ácido Ascórbico	Glutationa	Mano-proteína	PVPP	Resina	Citrosem®	Evertan®	Vinitan®
Ponto 0	1,2173 ±0,0191 ^{bc}	1,1824 ±0,0042 ^c	1,2244 ± 0,0031 ^{bc}	1,3213 ±0,0092 ^{ab}	1,2392 ±0,0020 ^{bc}	1,4220 ± 0,0026 ^a	1,3638 ±0,0029 ^a	1,2629 ±0,0050 ^b	1,2658 ±0,0026 ^b
3 meses	1,4099 ±0,0104 ^{bc}	1,3870 ±0,0342 ^c	1,4016 ±0,0207 ^{bc}	1,4477 ±0,0085 ^b	1,4076 ±0,0074 ^{bc}	1,6390 ±0,0095 ^a	1,3183 ±0,0371 ^d	1,4532 ±0,0222 ^b	1,4344 ±0,0220 ^b
6 meses	1,4937 ±0,0135 ^{bc}	1,4733 ±0,0062 ^c	1,4908 ±0,0101 ^{bc}	1,5455 ±0,0093 ^b	1,5077 ±0,0050 ^{bc}	1,7236 ±0,0126 ^a	1,4291 ±0,0049 ^d	1,5198 ±0,0070 ^b	1,5210 ±0,0024 ^b
9 meses	1,5684 ±0,0023 ^d	1,5896 ±0,0082 ^{cd}	1,6074 ±0,0123 ^c	1,6067 ±0,0034 ^c	1,5980 ±0,0023 ^c	1,8393 ±0,0354 ^a	1,5508 ±0,0078 ^d	1,7177 ±0,0082 ^b	1,6480 ±0,0100 ^{bc}

Médias seguidas por letras iguais, na mesma linha, não apresentam diferença significativa pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade. LQ-limite de quantificação.

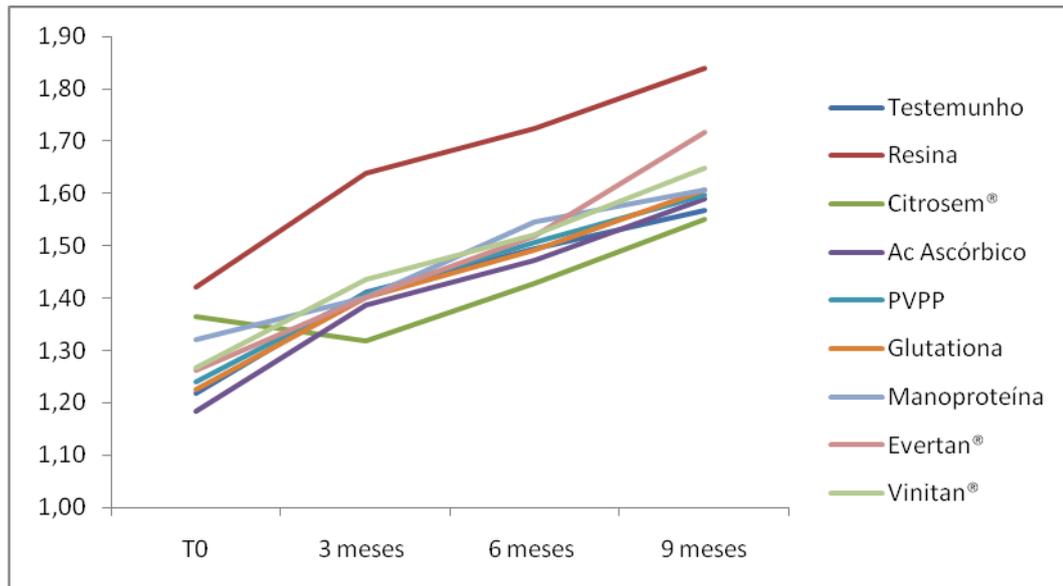


Figura 6: Gráfico do comportamento da tonalidade amarela ao longo do tempo.

Sislotto (2017), realizou testes com diferentes tempos de passagem de resina de troca iônica (catiônica) em vinhos para avaliar o impacto na cinética fermentativa, nas características químicas dos mostos e nas características químicas e organolépticas dos vinhos, em três, seis e nove meses após o engarrafamento. Seus resultados corroboraram com os encontrados no presente trabalho. Suas amostras, aos quais foram submetidas passagem de resina, apresentaram diferença significativa, destacando-se a tonalidade da cor amarela e com reduzidos valores para intensidade de cor.

Os taninos conseguiram ao longo do tempo manter um moderado índice de tonalidade amarela. Pena-Neira et al (2000) verificaram que isso pode ter ocorrido devido ao fato de possuírem propriedades antioxidantes que auxiliam na estabilização da cor.

Dubourdieu & Lavigne-Cruege (2004), adicionaram uma concentração de 10 mg/L de glutaciona no engarrafamento de vinhos Sauvignon Blanc. Os resultados mostraram uma redução significativa da tonalidade amarela do vinho durante um período de três anos de envelhecimento, em comparação ao vinho controle. Sendo assim, esses resultados confirmam os que foram encontrados no presente trabalho.

6. CONCLUSÕES

Foram identificados dez compostos fenólicos, sendo seis não antociânicos e quatro antociânicos. O composto fenólico não antociânico predominante é o ácido Cafeico. O antociânico encontrado em maior quantidade é a Peonidina 3 – glucosídeo. Houve diferença significativa, entre os tratamentos, na quantificação dos compostos fenólicos.

Houve diferença significativa entre as amostras no quesito intensidade de cor, sendo assim o tratamento resina apresentou os menores índices de intensidade, nos quatro pontos de análise.

Para os primeiros dois pontos a amostra que contém Citrosem® apresentou os maiores índices de intensidade.

Após nove meses do engarrafamento, os tratamentos Testemunho, ácido ascórbico, glutathione e manoproteína apresentaram os maiores índices de intensidade, não apresentando diferença significativa entre elas.

Ao longo do tempo, foi verificado uma tendência em prevalecer a cor amarela perante a vermelha em todos os tratamentos. A amostra que foi submetida a passagem por resina apresentou a maior tonalidade amarela.

Sendo assim, foi verificado nesse trabalho a ocorrência da diferenciação da composição fenólica e de cor nos tratamentos aos quais foi submetido o vinho base de corte. Para futuros trabalhos poderá avaliar os mesmos índices com a união dos tratamentos em detrimento deles em separado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, L.T.; da MOTA, R.V.; LAJOLO, F.M.; GENOVESE, M.I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciência e Tecnologia de alimentos**, Campinas, v. 27(2), p.394-400 2007.

ARAÚJO, J. **Química de alimentos: teoria e prática**. 2ª ed. Viçosa: Editora UFV, 1999. 416p.

BOBBIO, F. O. BOBBIO, P. A. **Introdução a química de alimentos**, 2.ed. São Paulo: Varela, 1995. 223p.

BRASIL. Lei n. 10.970, de 12 de novembro de 2004. **Altera dispositivos da Lei no 7.678, de 08 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 13 nov. 2004.

BRAVO L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance. **Nutrition Reviews**, 1998; 56 (11): 317-33.

CABRITA, M. J.; RICARDO-DA-SILVA, J.; LAUREANO, O. **Os compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos**. In: I Seminário Internacional de Vitivinicultura. Anais. Ensenada, México: INIFAP, 2003.

CHEYNIER, V.; SOUQUET, J.M.; MOUTOUNET, M. Glutathione content and glutathione to hydroxycinnamic acid ratio in *Vitisvinifera* and musts. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 40, p. 320-324, 1989.

CISILOTTO, B. **Utilização de resina de troca iônica pré-fermentativa para elaborar vinhos base de espumantes**. Dissertação (mestrado). Universidade de Caxias do Sul. Instituto de Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Gestão Vitivinícola, Caxias do Sul, 2017.

COULTATE, T.P. **Alimentos: A química de seus componentes**. 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 368p.

CURVELO-GARCIA, A. S.; **Práticas enológicas internacionalmente reconhecidas**. Ciência Tecnologia. Vitivinícola. 20 (2), nota técnica, p. 105-130. 2005.

DUBOURDIEU, D.; LAVIGNE-CRUEGE, V. (2004). **The role of glutathione on the aromatic evolution of dry white wine**. Wine Internet Technical Journal 2: 1-9. Disponível em: <http://www.infowine.com/default.asp?scheda=1148>. Acesso em: 2 dez. 2017

ESCOT, S. et al. **Libertação de polissacarídeos pelas leveduras e sua interação com os polifenóis do vinho**. Revista internet técnica do vinho, 2002, n. 2. Portugal. Disponível em: <<http://www.infowine.com>>. Acesso: 30 ago. 2017.

FENNEMA, O. R. **Química de alimentos**. 4.ed. Artmed: Porto Alegre, 2010. 369p.

FERNÁNDEZ-ZURBANO, P., C et al. (1995) Prediction of oxidative browning in white wine as a function of their chemical composition. **Journal of Agriculture and Food Chemical**. 43(11): 2813-2817.

FIORUCCI, A. R. A Importância da Vitamina C na Sociedade Através dos Tempos. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.17, maio. 2003.

FLANZY, C. Enología: Fundamentos Científicos y Tecnológicos. Madrid: Mundi Prensa, 2000. 783 p.

FRIEDMAN, M. Improvement in the Safety of Foods by SH-Containing Amino Acids and Peptides. A Review. **Journal of Agriculture and Food Chemical**. 42(1): 3-20, 1994.

FULEKI, T. Maximizing the nutraceutical content of commercially processed grape juice and wine products in Ontario. Canadá, 2002. Research Summary – **Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs**. Disponível em: <<http://www.gov.on.ca/OMAFRA/English/research/archives/researchfund/ofpdcs/fd4035.htm>>. Acesso em 21 ago. 2017

GIOVANNINI, E.; MANFROI, V. **Viticultura e Enologia**: elaboração de grandes vinhos nos terroirs brasileiros. 1. ed. Bento Gonçalves: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia RS, 2009. v. Único. p. 307-321.

GLORIES, Y. La couleur des vins rouges. 1^a partie: Les equilibres des anthocyanes et des tanins. *Connaiss. Vigne Vin. France*, v.18, n.4, p.195-217, 1984a.

GUERRA, C. C.; ANGELUCCI DE AMORIM, D. Avaliação da qualidade de vinhos tintos elaborados sob diferentes parâmetros de remontagem na fase de maceração. In: *Simpósio Nacional de Fermentações*. UFSC Ed. Florianópolis, Brasil, p. 57-64, 2003.

GUERRA, C.. **Compostos fenólicos do vinho**. In: *Vinho e saúde: vinho como alimento natural* [Organizado por] Jairo Monson de Souza Filho e Vitor Manfrói. – Bento Gonçalves: Ibravin, 2005. p. 39-40.

HOSRY, L. at all. (2009). Browning susceptibility of white wine and antioxidant effect of glutathione. *International Journal and Food Science Technology*. 44: 2459-2463.

IBRAVIN. **Comercialização de Vinhos - Empresas do RS**. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/admin/arquivos/estatisticas/1458840676.pdf>>. Acesso em 15 ago. 2017.

IBRAVIN. **Estudo do Mercado Brasileiro de Vinhos Tranquilos e Vinhos Espumantes Quantitativo** – Oferta. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/downloads/1402931249.pdf>>. Acesso em 22 nov. 2017.

KITAGI, H.; SHIMOI, H.; ITOH, K. Identification and analysis of a static culture-specific cell wall protein, Tirlp1Srplp in *Saccharomyces cerevisiae*. *European Journal of Biochemistry*, v. 249, n. 1, p. 343-349, 1997.

KRITZINGER, E.C.; BAUER, F.F.; DU TOIT, W.J. (2013). Role of glutathione in winemaking: A review. *Journal of Agriculture and Food Chemical*. 61: 269–277.

LABORDE, B. et. al. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 54, p: 4384, 2006.

LEE S.J et al. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. **Food Chemistry** 2005; 91(1): 131-7.

LIMA, M. D. S. et al. Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brasil. **Food Chemistry**, v. 161, n. 0, p. 94-103.

LONA, A. A. **Vinhos: Degustação, Elaboração e Serviço**. 9ª Edição. Porto Alegre: Ed.AGE, 2006. 155 p.

MAGALHÃES, P. J.et al. Isolation of phenolic compounds from hop extracts using polyvinylpyrrolidone: Characterization by high-performance liquid chromatography-diode array detection-electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. 1217, p: 3258-3268, 2010.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 25: 659-664 p. 2005.

MARQUETTE, B., TRIONE, D. The tannins: Wine titles. Proceedings, Australian Society of Viticulture and Oenology. Adelaide, Australia. p. 12-17, 1998.

MIRA, H. et al. Use of ion exchange resins for tartrate wine stabilization. **Journal international des sciences de la vigne et du**, v. 40, n. 4, p. 223-246, 2006.

MONTEIRO, J.M, et al. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.5, p.892-896, 2005.

MUÑOZ-ESPADA, A. C. et al. Anthocyanin quantification and radical scavenging capacity of Concord, Norton, and Marechal Foch Grapes and wines. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, p. 6779-6786, 2004.

NACZK M, SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography**, A 2004; 1054 (1/2): 95-111.

NATIVIDADE, M. M. P. et al. Simultaneous analysis of 25 phenolic compounds in grape juice for HPLC: Method validation and characterization of São Francisco Valley samples. **Microchemical Journal**, v. 110, n. 0, p. 665-674, 2013.

NOCTOR, G., FOYER, C.H. Simultaneous measurement of foliar glutathione, γ -glutamylcysteyne, and amino acids by high-performance liquid chromatography: comparison with two other assay methods for glutathione. **Analytical Biochemistry**, v. 264, p.98-110, 1998.

NOCTOR, G. et al. Glutathione: biosynthesis, metabolism and relationship to stress tolerance explored in transformed plants. **Journal of Experimental Botany**, v.49, p.623-647, 1998.

OUGH, C. S. **Tratado Básico de Enología**. 1.ed. Zaragoza – Espanha: Editorial Acribia, S. A., 1996. 294 p.

PATO, O. O **vinho**: sua preparação e conservação. 5ª Edição. Lisboa: Livraria Clássica Editora a.M. Teixeira & C. (Filhos), 1976. 411 p.

PEDROSA, I. **Da cor à cor inexistente**. 9.ed. Rio de Janeiro: Léo Christiano Editorial, 2003.

PEÑA-NEIRA, A. et al. Caracterización de taninos enológicos disponibles en el mercado chileno, y sus efectos sobre un vino del cv. Merlot durante su crianza en barricas. In: **Congrès mondial de la vigne et du vin**, 24, Paris, 2000. Annales, Paris: OIV.

PERRY, R. H. G et al. **Manual del ingeniero químico**. McGraw-Hill, 2001.

PIMENTEL, C.V.M.B., FRANCKI V.M., GOLLÜCKE A.P.B. **Alimentos funcionais: introdução às principais substâncias bioativas em alimentos**. São Paulo: Varela; 2005.

PINTO, G.A.S, et al. **Conceitos, produção e aplicação**. Boletim CEPPA, Curitiba, v. 23, n. 2, 2005 p. 435-462.

POTTERS, G. et al. Ascorbate and glutathione: guardians of the cell cycle, partners in crime? **Plant Physiology and Biochemistry**, v.40, p.537-548, 2002.

PROTAS, J. F. S.; CAMARGO, U. A. **Diagnóstico das principais regiões vitivinícolas brasileiras: Aspectos Tecnológicos e Extruturais**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2010.

RAMALHO, V. C; JORGE, N. Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e alimentos Gordurosos. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.4, jul. / ago. 2005.

RIBÉREAU-GAYON, P. et al. **Tratado de Enología: Microbiologia del Vino, Vinificaciones**. Buenos Aires: Hemisferio Sur, 2003.v.1.636 p.

RIZZON, L. A.; MENEGUZZO, J.; MANFROI, L. **Planejamento de uma cantina para elaboração de vinho tinto**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2003. 75 p.

RODRIGUES, E.; MARIUTTI, L. R. B.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoids and Phenolic Compounds from *Solanum sessiliflorum*, an Unexploited Amazonian Fruit, and Their Scavenging Capacities against Reactive Oxygen and Nitrogen Species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 12, p. 3022-3029, 2013.

RUSTIONI, L et al. Tuning color variation in grape anthocyanins at the molecular scale. **Food Chemistry**, 141, 4349–4357, 2013.

SANTOS, S.P. **Vinhos**. 1ª Edição. São Paulo: T.A. Queiroz Editor LTDA, 1982. 260 p.

SILVA FERREIRA, A.C et al. Relationship between potentiometric measurements, sensorial analysis, and some substances responsible for aroma degradation of white wines. **J. Agric. Food Chem.** 51: 4668-4672, 2003.

SIMÕES, M. **Estabilização tartárica em vinhos.** Dissertação (Mestrado). Universidade de Évora, Portugal. Escola de Ciência e Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Viticultura e Enologia, Évora, 2014.

SHAHIDI F, NACZK M. Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications. Lancaster: **Technomic**; 1995.

SOMERS, T.C. Pigment development during ripening of the grape. **Vitis.** V. 14, p.269-277, 1976.

VENTURINI, W. G. F. **Bebidas alcoólicas: Ciência e tecnologia.** São Paulo: Blucher, 2010.v1.214 p.

VIOTTI, E. **O nome da Rosa.** Artigo publicado na Revista Vinho Magazine. Ano 5. N° 47, 2003.

ZANUS, M. **Róseas tendências.** Artigo retirado do Jornal Bon Vivant. Ano 8. N° 87. Maio de 2006.

ZAMORA, F. ELABORACIÓN Y CRIANZA DEL VINO TINTO: Aspectos científicos y prácticos. 1.ed. Madrid: **Ediciones Mundi-Prensa**, 2003. 225p.

ZOECKLEIN, B.W et al. Análisis y producción de vino. Traduzido por: MACARRÓN, E.L. Ed. **Acribia: Zaragoza** (Espanha), 2001.