

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL – IFRS

Programa de Pós-Graduação em Viticultura e Enologia – PPGVE

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**APLICAÇÃO DE RESINA DE TROCA IÔNICA EM VINHOS TINTOS
TERMOVINIFICADOS UTILIZADOS NA ELABORAÇÃO DE ESPUMANTES
ROSÉS POR *ASSEMBLAGE***

GUSTAVO POSTINGHER

Orientador: Prof. Dr. Evandro Ficagna

Coorientador: Prof. Dr. Vitor Manfroi

BENTO GONÇALVES – RS

2024

GUSTAVO POSTINGHER

**APLICAÇÃO DE RESINA DE TROCA IÔNICA EM VINHOS TINTOS
TERMOVINIFICADOS UTILIZADOS NA ELABORAÇÃO DE ESPUMANTES
ROSÉS POR *ASSEMBLAGE***

RELATÓRIO TÉCNICO CONCLUSIVO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Viticultura e Enologia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção de Grau de Mestre em Viticultura e Enologia.

Prof. Dr. Evandro Ficagna (Orientador)

Prof. Dr. Vitor Manfroi (Coorientador)

BENTO GONÇALVES – RS

2024

Dados Internacionais de Catalogação

Postingher, Gustavo.

Aplicação de resina de troca iônica em vinhos tintos termovinificados utilizados na elaboração de espumantes rosés por *assemblage*. /

Gustavo Postingher. -- 2024.

123 f.

Orientador: Evandro Ficagna.

Coorientador: Vitor Manfroi.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Instituto Federal do Rio Grande do Sul, Campus Bento Gonçalves, Programa de Pós-Graduação em Viticultura e Enologia, Bento Gonçalves, BR-RS, 2024.

1. Vitivinicultura. 2. Espumante. 3. Estabilidade oxidativa. 4. *Assemblage*. 5. *Shelf life*. I. Ficagna, Evandro, orient. II. Manfroi, Vitor, coorient. III. Título.

Catalogação na publicação: Bárbara Pilatti Piffer CRB10/2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos professores e colaboradores que me auxiliaram na construção desta pesquisa e trabalho, estando ao meu lado no suporte e apoio ao longo destes últimos dois anos. Um agradecimento especial ao meu orientador Prof. Dr. Evandro Ficagna, coorientador Prof. Dr. Vitor Manfroi, Profa. Dra. Carolina Pretto Panceri, Prof. Dr. Diovane Freire Moterle e Dr. Bruno Cisilotto.

Agradeço ainda aos professores do programa de pós-graduação do IFRS - Campus Bento Gonçalves, na pessoa da Coordenadora Profa. Dra. Shana Sabbato Flores e coordenação adjunta Prof. Dr. Leonardo Cury, pela oportunidade a mim concedida de aprimorar meus conhecimentos e trocar experiências com os nobres colegas de mestrado.

Agradeço também a Cooperativa Vinícola Garibaldi pela confiança no meu trabalho e por financiar a realização desta pesquisa, uma empresa que acredita na mudança através da ciência.

A toda minha família, em especial a minha noiva Débora, que sempre acreditaram no meu potencial, me incentivando e encorajando nessa longa jornada.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características gerais, cromáticas e composição fenólica do vinho Alicante Bouschet nos diversos pHs estudados.	53
Tabela 2 - Resultado do teste de estabilidade oxidativa do vinho tinto Alicante Bouschet com base em parâmetros de tonalidade	56
Tabela 3 - Concentrações de cátions nos diversos tratamentos de vinho tinto Alicante Bouschet com diferentes pHs.....	57
Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos do vinho base Trebbiano/Prosecco.....	60
Tabela 5 - Evolução dos parâmetros de absorvância em 420, 520, 620nm; intensidade corante (IC); e tonalidade de vinhos base Trebbiano/Prosecco rosés obtidos a partir do assemblage com vinho tinto de diferentes pHs tratado com resina catiônica	61
Tabela 6 - Evolução das coordenadas de cor CIELab de vinhos base rosés obtidos a partir do assemblage com vinho tinto de diferentes pHs tratado com resina catiônica	64
Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos do espumante rosé após adição de 2% de vinho Alicante Bouschet com diferentes pHs iniciais, tratados com resina de troca catiônica	66
Tabela 8 - Evolução das coordenadas de cor CIELAB dos espumantes rosés, cortados com vinho tinto de diferentes pHs a cada dois meses durante um período de seis meses.....	67
Tabela 9 - Resultado das coordenadas CIELab dos espumantes rosé obtidos a partir do assemblage com vinho tinto de diferentes pHs tratados com resina de troca catiônica, após teste de estabilidade oxidativa.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Alicante Bouschet (<i>Vitis vinifera</i> L.).....	21
Figura 2 - Esquema de vinificação por termovinificação flash-détente.....	23
Figura 3 - Medição da cor de uma maçã com os valores $L^*a^*b^*$	27
Figura 4 - Equilíbrio dependente de pH e SO_2 entre o cátion flavilium e outras formas moleculares de antocianinas.....	29
Figura 5 - Equilíbrio dos antocianos em função do pH.....	30
Figura 6 – Influência teórica do pH sobre a cor do vinho.....	32
Figura 7 - Imagem de uma resina com aumento de 150 vezes.....	33
Figura 8 -Esquema do funcionamento da troca iônica.....	35
Figura 9 - Fluxograma do processo de termovinificação do vinho Alicante Bouschet.....	39
Figura 10 - Fluxograma do processo de vinificação dos vinhos base Prosecco/Trebbiano.....	40
Figura 11 - Fluxograma do processo de elaboração do espumante brut rosé.....	42
Figura 12 - Dispositivo experimental para realização da troca iônica.....	43
Figura 13 - Calibração do pH do vinho tinto.....	44
Figura 14 - Esquema demonstrando as etapas da passagem do vinho Alicante Bouschet pela resina e a constituição dos seis diferentes tratamentos.....	45
Figura 15 - Esquema demonstrando a formação dos tratamentos experimentais dos vinhos rosés.....	46
Figura 16 - Esquema demonstrando a constituição dos tratamentos experimentais dos espumantes rosés.....	47

Figura 17 – Evolução da Tonalidade, Brilho e Intensidade Corante de espumantes rosés obtidos a partir do assemblage com vinho tinto de diferentes pHs tratados com resina de troca catiônica, a cada dois meses, durante um período de seis meses...69

Figura 18 – Evolução dos comprimentos 420 nm e 520 nm de espumantes rosés obtidos a partir do assemblage com vinho tinto de diferentes pHs tratados com resina de troca catiônica.71

Figura 19 - Resultado de tonalidade e brilho dos espumantes rosé obtidos a partir do assemblage com vinho tinto de diferentes pHs tratados com resina de troca catiônica, após teste de estabilidade oxidativa.....72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C Carbono

Ca Cálcio

CE Comissão Européia

C.I.E. Comissão Internacional de Iluminação

CIELab Mais popular espaço de cores uniformes usados para avaliar as cores

Cu Cobre

Fe Ferro

hL Hectolitro

hPa Hectopascal

HSO₃ Função ácida do tipo sulfônico

HCO₂ Função ácida do tipo carboxílico

IFRS Instituto Federal de Ciências e Tecnologia do Rio Grande do Sul

K Potássio

Na Sódio

IC Intensidade Corante

IPT Índice de polifenóis totais

MAPA Ministério da Agricultura e Pecuária

Meq Miliequivalente

Mg Magnésio

Mn Manganês

N Normal

Nm Nanômetro

OIV Organização Internacional da Vinha e do Vinho

pH Potencial hidrogeniônico

PPO Polifenoloxidasas

S Enxofre

SO₂ Dióxido de enxofre

UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV Radiação ultravioleta

Trat. Tratamento

Zn Zinco

RESUMO

Na última década a elaboração de espumantes no Brasil vem tendo um grande incremento em volume produzido e em qualidade, estimulando nas vinícolas a busca por tecnologias que conduzam a produtos cada vez mais competitivos no mercado mundial. Entre estas tecnologias destacam-se os processos de troca iônica e termovinificação. O primeiro processo promove a redução do pH através da diminuição dos cátions, enquanto o segundo é caracterizado pela aplicação de calor e a geração de vinhos com alta coloração. O objetivo desta investigação foi avaliar os impactos da resina de troca iônica em um vinho tinto termovinificado destinado à elaboração de espumante rosé por *assemblage*. Para tanto, um vinho da variedade Alicante Bouschet, obtido através do processo de termovinificação *flash-détente* com pH inicial de 3,8, foi exposto a resina de troca catiônica para uso enológico. Os tratamentos incluíram amostras com o vinho controle (pH 3,8) e com pHs modificados para 3,6, 3,4, 3,2, 3,0 e 2,0. As amostras com pH reduzido foram analisadas quanto aos parâmetros físico-químicos, composição fenólica (IPT), cor e composição de cátions (K, Ca, Na, Zn, Fe, Mg, Mn, Cu e Na), para verificar a influência do processo de desacidificação no vinho. Em um segundo experimento, os seis tratamentos (pHs 3,8, 3,6, 3,4, 3,2, 3,0 e 2,0) foram utilizados para compor um *assemblage* com vinho branco, com a adição de 2% de vinho tinto, para a elaboração de um vinho base rosé para espumantização. Os vinhos base rosés foram monitorados quanto as coordenadas CIELab e cromáticas, avaliando quadrimestralmente estes parâmetros ao longo de doze meses. Em um terceiro experimento, quatro tratamentos (pH 3,8, 3,4, 3,0 e 2,0) foram utilizados para compor um *assemblage* com espumantes, a partir da adição de 2% de vinho tinto, para a elaboração de espumantes rosés. Foram realizadas análises colorimétricas com base nas coordenadas CIELab e cromáticas com base nos comprimentos 420nm, 520nm e tonalidade, além do teste de estabilidade oxidativa dos espumantes, avaliando bimestralmente estes parâmetros ao longo de seis meses. Nos cenários testados, os tratamentos com maior passagem pela resina catiônica, ou seja, com pHs menores, resultaram em vinhos e espumantes com maior estabilidade oxidativa, apresentando melhores índices colorimétricos e cromáticos ao longo do tempo. Observou-se no vinho tinto uma redução no IPT, antocianas e na composição de cátions (K, Ca, Na, Zn, Fe, Mg, Mn e Na), conforme

diminuição do pH. Os resultados obtidos apontam que a combinação das duas técnicas pode ampliar o *shelf life* de produtos sensíveis como os vinhos e espumantes rosés, que tem um tempo de prateleira curto devido especialmente as alterações oxidativas na cor.

Palavras-chave: Espumante, pH, estabilidade oxidativa, cor, *shelf life*.

ABSTRACT

In the last decade, sparkling wine production in Brazil has experienced a significant increase in both volume and quality, prompting wineries to seek technologies that lead to increasingly competitive products in the global market.) Among these technologies, the ion exchange and thermovinification processes stand out. The former process involves pH reduction through the decrease of cations, while the latter is characterized by heat application and the production of wines with high color intensity. The aim of this research was to assess the impact of ion exchange resin on a thermovinified red wine intended for the production of rosé sparkling wine by *assemblage*. For this purpose, a wine of the Alicante Bouschet variety, obtained through the *flash-detent* thermovinification process with an initial pH of 3.8, was subjected to cation exchange resin for oenological use. The treatments included samples with the control wine (pH 3.8) and with modified pH levels of 3.6, 3.4, 3.2, 3.0 and 2.0. Samples with reduced pH were analyzed for physicochemical parameters, phenolic composition (IPT), colour and cation composition (K, Ca, Na, Zn, Fe, Mg, Mn, Cu and Na), to check the influence of the process on the wine. In a second experiment, the six treatments (pHs 3.8, 3.6, 3.4, 3.2, 3.0 and 2.0) were used to compose an *assemblage* with white wine, with the addition of 2% red wine, to make a rosé base wine for sparkling. The base rosé wines were monitored for CIELab and colour coordinates, with these parameters assessed every four months over twelve months. In a third experiment, four treatments (pH 3.8, 3.4, 3.0 and 2.0) were used to compose an *assemblage* with sparkling wines, with the addition of 2% red wine, for the production of rosé sparkling wines. Colourimetric analyses were carried out based on CIELab coordinates and chromatic analyses based on the lengths 420nm, 520nm and hue, as well as an oxidative stability test of the sparkling wines, evaluating these parameters bimonthly over six months. In the scenarios tested, the treatments with greater passage through the cationic resin, i.e. with lower pHs, resulted in wines and sparkling wines with greater oxidative stability, showing better colourimetric and chromatic indices over time. A reduction in IPT, anthocyanins and cation composition (K, Ca, Na, Zn, Fe, Mg, Mn and Na) was observed in red wine as pH decreased. The results obtained suggest that the combination of these two techniques can extend the shelf life of sensitive products

such as rosé wines and sparkling wines, which have a short shelf life due in particular to oxidative changes in colour.

Keywords: Sparkling wine, pH, oxidative stability, colour, shelf life.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. JUSTIFICATIVA	18
3. APLICABILIDADE DOS RESULTADOS E IMPACTOS	19
4. REFERENCIAL TEÓRICO	21
4.1 VARIEDADE ALICANTE BOUSCHET	21
4.2 TERMOVINIFICAÇÃO <i>FLASH-DÉTENTE</i>	22
4.3 ELABORAÇÃO DE ESPUMANTES ROSÉS	24
4.4 AVALIAÇÃO DA COR EM VINHOS	25
4.5 AS ANTOCIANAS E A EVOLUÇÃO DA COR EM VINHOS E ESPUMANTES	27
4.6 A INFLUÊNCIA DO pH EM VINHOS	31
4.7 RESINAS DE TROCAS IÔNICAS E SUA APLICAÇÃO NA ENOLOGIA	33
5. HIPÓTESES/PROPOSIÇÕES/SUGESTÕES DE POSSÍVEIS SOLUÇÕES	36
6. OBJETIVOS	37
6.1 OBJETIVO GERAL	37
6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
7. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	38
7.1 AMBIENTE PARA O DESENVOLVIMENTO DO PROJETO	38
7.2 VINHOS	38
7.3 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DA TROCA IÔNICA	42
7.4 TRATAMENTOS EXPERIMENTAIS	44
7.4.1 Vinho Alicante Bouschet	44
7.4.2 Vinho Base Rosé	45

7.4.3	Espumante Rosé	47
7.5	MÉTODOS ANÁLITICOS	48
7.5.1	Determinação do pH	48
7.5.2	Açúcares redutores (método de Lane-Eynon)	48
7.5.3	Acidez total	48
7.5.4	Índice de polifenóis totais	48
7.5.5	Densidade relativa	49
7.5.6	Determinação de álcool etílico	49
7.5.7	Determinação de anidrido sulfuroso livre	49
7.5.8	Determinação de anidrido sulfuroso total	49
7.5.9	Determinação de anidrido sulfuroso molecular	50
7.5.10	Acidez volátil corrigida	50
7.5.11	Antocianinas	50
7.5.12	Taninos totais	50
7.5.13	Determinação dos metais	50
7.5.14	Análise de cor	51
7.5.15	Características colorimétricas - Método CIELab	51
7.5.16	Estabilidade Oxidativa	52
7.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	52
8.	RESULTADOS	53
8.1	VINHO ALICANTE BOUSCHET	53
8.1.1	Evolução de parâmetros analíticos e cromáticos	53
8.1.2	Estabilidade oxidativa	56
8.1.3	Influência do conteúdo de cátions na evolução no vinho	57
8.2	VINHO BASE BRANCO TREBBIANO/ PROSECCO	60
8.2.1	Evolução de parâmetros analíticos e cromáticos	60
8.3	ESPUMANTE ROSÉ	65
8.3.1	Evolução de parâmetros analíticos e cromáticos	65
8.3.2	Estabilidade oxidativa	71
9.	PRODUTOS DESENVOLVIDOS	74

9.1	ARTEFATO DESENVOLVIDO- PRODUTO TECNOLÓGICO	74
9.2	ARTEFATO DESENVOLVIDO- ARTIGO CIENTÍFICO	74
10.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
	REFERÊNCIAS	77
	ANEXOS	84
	APÊNDICES	87

1. INTRODUÇÃO

A qualidade de um vinho está relacionada com o conjunto de sensações que este origina no seu consumidor, sendo as mais importantes as percebidas pela visão, olfato e paladar. A percepção visual é o primeiro contato que o consumidor tem com um vinho, sendo este um fator decisivo na sua preferência, podendo antecipar alguma informação sobre o aroma e sabor (Calvão, 2012). Deste modo, o aspecto visual é fundamental na decisão de compra de um vinho por parte do consumidor, especialmente aqueles de cor rosé.

A gestão do pH é de fundamental importância na elaboração de vinhos, uma vez que, determina a qualidade dos vinhos, melhorando cor, brilho e o frescor (Lasanta; Caro; Perez, 2013). O pH de um vinho está intimamente ligado à estabilidade microbiológica e físico-química do produto, pois afeta a seleção de microrganismos, bem como algumas reações químicas cruciais, incluindo o equilíbrio do dióxido de enxofre. Além disso, a acidez e o pH desempenham um papel importante nas propriedades sensoriais e no equilíbrio dos vinhos (Comuzzo; Battistutta, 2018).

A coloração, vivacidade e o brilho, estão associados a vinhos de pH baixo. O pH alto afeta negativamente a cor e o sabor do vinho tinto, além de diminuir a estabilidade microbiana, química e a vida de armazenamento. Portanto, do ponto de vista técnico, um pH menor resulta em uma maior estabilidade e segurança em relação as alterações microbianas (WALKER *et al.*, 2003). Existem algumas alternativas tecnológicas de vinificação em tinto que diminuem a carga microbiana e aumentam a extração de antocianinas resultando em vinho com maior intensidade corante, como é a termovinificação *flash-détente*.

A termovinificação é uma técnica que emprega calor para desestruturar células e as membranas do vacúolo da baga da uva para liberar rapidamente compostos fenólicos e aromas (Ntuli, 2021). É uma alternativa à processos tradicionais de maceração para extração de compostos corantes presente nas cascas das uvas. O processo tem como consequência a geração de vinhos com alta carga de cor, contudo, instabilidade de cor durante o envelhecimento (Neves *et al.*, 2014). Além disso, ocorre o enriquecimento de potássio, produzindo em particular um aumento significativo do pH. A técnica *flash-détente* é uma evolução da termovinificação

tradicional, que permite o processamento contínuo e automatizado de volumes elevados, sendo adequada para grandes vinícolas (Carissimi *et al.*, 2017). Entretanto, os vinhos obtidos por este processo também possuem um pH mais alto (Togores, 2018).

O pH da maioria dos vinhos tintos estão entre 3,5 e 4,1 (Zamora, 2003). Em níveis de pH muito baixos, inferior a 3,0 a principal forma da antocianina que ocorre em solução é o cátion *flavilium*, que apresenta uma cor vermelha viva. Mas, devido à sua acidez, o cátion *flavilium*, é típico em faixas de pH entre 3,0 e 4,0 e se equilibram rapidamente com suas pseudobases incolores de carbinol que se tornam cada vez mais abundantes à medida que o pH atinge valores próximos a 3,7, assim à medida que o nível de pH aumenta, a contribuição de antocianinas para a cor do vinho tinto é reduzida. Uma forma de contornar esse problema técnico é reduzir o pH dos vinhos. O uso de resinas de troca iônica para a correção da acidez e ajuste de pHs de vinhos está sendo estudada a vários anos (Borges *et al.*, 2019).

De acordo com Borges *et al.* (2019), as resinas de troca iônica utilizadas em enologia são as resinas de troca catiônica na forma de hidrogênio, para aumentar a acidez trocando com o íon potássio do vinho. A troca iônica tem sido aplicada para modificar o pH dos vinhos tintos e tem levado a vinhos mais estáveis com valores de pH mais baixos e uma melhoria do aspecto visual (Lasanta; Caro; Perez, 2013). O uso mais comum da troca iônica envolve resinas de troca catiônica na forma H^+ , para aumentar a acidez, remover K^+ , além de outros cátions presentes no vinho (WALKER *et al.*, 2003). Além disso, a redução nos teores de ferro e cobre oferecem uma menor tendência à oxidação de compostos fenólicos (Lasanta, Caro; Perez, 2013; Ntuli, 2021).

Frequentemente vinhos tintos com muita intensidade corante são utilizados em *assemblages* de vinhos brancos, desta forma originando vinhos rosés (Lona, 2006; Bruch, 2012). O corte de um vinho base branco com um vinho base tinto, e posteriormente fermentado em tanques de aço-inoxidável ou em garrafas, pode também originar espumantes róses (Cristofoli, 2014). Entretanto, a cor rosé de vinhos e espumantes, da mesma forma que o tinto, sofre alteração com o envelhecimento.

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar se os impactos da redução do pH com o uso de resina de troca iônica em um vinho tinto termovinificado afetam a

evolução e estabilidade da cor durante o envelhecimento de espumantes rosés elaborador por *assemblage*.

2. JUSTIFICATIVA

O mercado de vinho rosé registra um crescimento mundial de quase 30% nos últimos 15 anos. Para muitos especialistas, a cor do produto desempenha um papel importante nesse crescimento. Coincidentemente ou não, a cor afeta a percepção e o comportamento do consumidor (Peres *et al.*, 2020).

Vinhos rosés claros e vinhos de cor mais intensa possuem grandes diferenças na composição fenólica e principalmente de pigmentos (Leborgne *et al.*, 2022). A cor do vinho rosé, tal como a dos vinhos tintos, se deve à presença de antocianinas extraídas das películas das uvas tintas e de pigmentos adicionais formados a partir delas ou por reações de outros componentes do mosto e do vinho durante a vinificação e o envelhecimento. As antocianinas genuínas são geralmente descritas como cátion *flavilium* vermelho, mas esta forma é predominante apenas em valores de pH muito baixos e as antocianinas estão presentes principalmente em sua forma incolor sob as condições de pH encontradas no vinho.

A utilização de vinhos tintos em *assemblages* de vinhos brancos para elaboração de vinhos e espumantes rosés é uma realidade muito frequente em vinícolas de grande porte, principalmente na elaboração de espumantes pelo método *Charmat*. Sendo que esta prática pode ser realizada antes da tomada de espuma ou ao final, na etapa de filtração, conferindo ao produto uma coloração rosada, boa vivacidade e praticidade na elaboração. O vinho tinto utilizado, geralmente, possui alta intensidade corante evitando o uso de grandes volumes. Neste estudo, a variedade de uva utilizada no estudo foi a Alicante Boushet considerada uma variedade tintória devido ao seu alto conteúdo de antocianinas.

A técnica de termovinificação para elaboração desta tipologia de vinho tinto, é uma ótima opção, pois proporciona grande extração de compostos fenólicos. Os vinhos oriundos desse processo de possuem alta carga de polifenóis, em especial antocianinas e taninos, contudo são enriquecidos de potássio, possuindo na maioria das vezes um alto índice de pH (Dubernet, 2005; Togoeres, 2018). Além disso, o vinho tinto para utilização no *assemblage* fica armazenado ao longo de sua utilização,

muitas vezes perdurando por mais de 12 meses. Desta forma, a manutenção de suas características originais se faz necessária, assim o uso da resina de troca iônica tem grande utilidade na gestão do pH, além da retirada de minerais (potássio e cálcio) e cátions metálicos (ferro e cobre), que influenciam os processos oxidativos.

Tendo em vista a aplicação enológica da resina de troca iônica e sua utilização no aumento da acidez e redução do pH, este projeto foi desenvolvido com o intuito de estudar essa importante tecnologia de alteração do pH de vinhos elaborados por termovinificação, técnica que tem destaque pela produção de vinhos tintos com alta carga corante. Devido a este fator, estes vinhos podem ser direcionados para *assemblages* com vinhos base brancos e produção de espumantes rosés. Já existem vários estudos nesse sentido, como Lasanta; Caro; Perez (2013), Mira *et al.* (2006), Walker *et al.* (2002), Ibeas *et al.* (2015), Just-Borràs *et al.* (2022), Mistala *et al.* (2021) e Cisiloto *et al.* (2019), utilizando a troca iônica em vinhos brancos e tintos, com o objetivo de alterar o pH e conseqüentemente características físico-químicas e sensoriais.

Contudo, além de não haver nenhum trabalho publicado que aborde a utilização de resinas catiônicas em vinho tinto obtido por termovinificação, existe uma demanda do setor produtivo por vinhos e espumantes rosés mais estáveis, que tenham uma longevidade maior, apresentem características joviais por mais tempo, coloração mais atrativa, assim ganhando uma vida de prateleira maior, que é um requisito do mercado consumidor e fator determinante na decisão de compra. Essas demandas, somada a ainda poucos estudos justificam a realização deste estudo.

3. APLICABILIDADE DOS RESULTADOS E IMPACTOS

Este projeto visa contribuir para o setor vitivinícola, dando suporte científico para a utilização de uma importante tecnologia que é o trocador de resina catiônica em vinhos tintos de termovinificação. Esse processo pode ser inserido nas vinícolas, com diferentes objetivos: 1- busca de um pH ideal para o vinho, para que se obtenha a melhor condição para uma estabilidade corante e microbiológica; 2- para o uso em *assemblages* com vinhos brancos, originando vinhos rosés e espumantes rosés, tornando o processo viável tecnicamente e comercialmente.

Outra importante contribuição, está relacionada ao impacto na evolução da cor dos vinhos de termovinificação, que é uma grande demanda do setor, visto que a termovinificação é uma tecnologia que está muito presente nas vinícolas de médio e grande porte, e que tem como um dos principais objetivos aumentar a extração de antocianinas. Contudo, a manutenção de toda cor extraída é um desafio. Isso corrobora para que se busque diferentes técnicas para melhorar a evolução e estabilidade de cor com os vinhos obtidos a partir dessa técnica.

Em função de razões climáticas e do surgimento de novas regiões vitícolas de clima tropical, é constatado o aumento gradual do pH nos vinhos tintos, isso também contribui de forma substancial para que se busque algum processo interventivo para que se obtenha uma regulação desse parâmetro.

O uso da troca iônica é um processo relativamente simples, onde pode-se ter equipamentos de alta sofisticação e com alta capacidade de troca, mas também pode ser usada uma aparelhagem simples, com baixo nível de automação e baixa capacidade de vazão, tendo assim um custo muito menor de aquisição. Dessa forma, a tecnologia está ao alcance de vinícolas com diferentes propostas, tanto em volume produzido como em estilos comerciais de vinho.

A estabilidade da cor da antocianina depende de diferentes fatores como pH, temperatura, tempo de armazenamento, luz, oxigênio, íons metálicos, entre outros. (Muche, Speers, Rupasinghe, 2018). O aumento da vida útil dos espumantes rosés, através da melhoria da estabilidade corante do vinho tinto, pode desacelerar o envelhecimento da coloração do espumante rosé. Existem alguns estudos e trabalhos nesse sentido, usando a troca iônica em vinhos brancos e tintos com o objetivo de alterar o pH e conseqüentemente características físico-químicas e sensoriais. Contudo, o uso de vinhos de termovinificação como tema, ainda possui um grande espaço para discussão, visto que se trata de uma tecnologia que exprime vinhos com características muito diferentes da vinificação tradicional.

Neste estudo, o uso da resina catiônica e termovinificação foram aplicadas na produção de vinhos rosés, com o objetivo de melhorar o *shelf life* dos produtos. Através dos resultados desse estudo, pode-se obter conclusões e insights sobre a temática da alteração de pH e seus efeitos na cor dos vinhos tintos, rosés, e espumantes rosés. Avaliando assim, as conseqüências que o uso da tecnologia da troca iônica tem sobre os vinhos e sua evolução da cor ao longo do tempo.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 VARIEDADE ALICANTE BOUSCHET

Conhecida por ser uma das castas mais tintórias, a Alicante Bouschet (*Vitis vinifera L.*) teve sua origem na França através do cruzamento de Grenache x Petit Bouschet, no ano 1855 por Henry Bouschet. Desde então, a casta foi difundida amplamente em território europeu. É muito cultivada na França, mas também em países como Portugal, Espanha (Garnacha Tintorera), e limitadamente na Itália (Rauscedo, 2020).

A variedade Alicante Bouschet é uma variedade projetada para aumentar a intensidade da cor dos vinhos e melhorar a qualidade das uvas cultivadas na época. Suas características genéticas são reconhecidas pela intensa cor, derivada do elevado teor de antocianinas tanto na casca quanto na polpa (Castillo-Muñoz *et al.*, 2009; Figueiredo-González *et al.*, 2013). É uma cultivar com potencial para ser utilizadas em cortes (Giovannini; Manfroi, 2009). É inclusive utilizada na elaboração de vinhos rosés, sendo usada no *assemblage* com vinhos brancos. Na figura 1, encontra-se a imagem de cacho da variedade na plena maturação.

Figura 1 - Alicante Bouschet (*Vitis vinifera L.*)



Fonte: Rauscedo, 2020

Percebe-se suas características visuais como seu tamanho, sendo cacho médio, cônico e compacto, sua baga é média com película espessa e polpa colorida (Rauscedo, 2020).

4.2 TERMOVINIFICAÇÃO *FLASH-DÉTENTE*

A termovinificação tradicional, extração a quente, ou termomaceração, é um processo de elaboração relativamente antigo que envolve a extração do mosto em temperaturas elevadas em curto espaço de tempo, seguida de fermentação na presença ou ausência das cascas (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). De modo geral, a termovinificação promove aumento da extração de polifenóis e antocianinas, sendo assim particularmente interessante na obtenção de mostos a partir de uvas de maturação desuniforme, danificadas ou com sanidade comprometida (Carissimi *et al.*, 2017).

As vantagens desse processo, incluem a redução da carga microbiana, redução da concentração de pirazina, a inibição das enzimas indesejáveis, como polifenol oxidase e lacase, extração eficiente de antocianinas e outros polifenóis, redução na extração de taninos e do tempo de vinificação (Maza *et al.*, 2019; Ribereau-Gayon *et al.*, 2006; Sevech *et al.*, 2015). Contudo, a instabilidade dos compostos fenólicos é uma característica desse processo (Neves *et al.*, 2014).

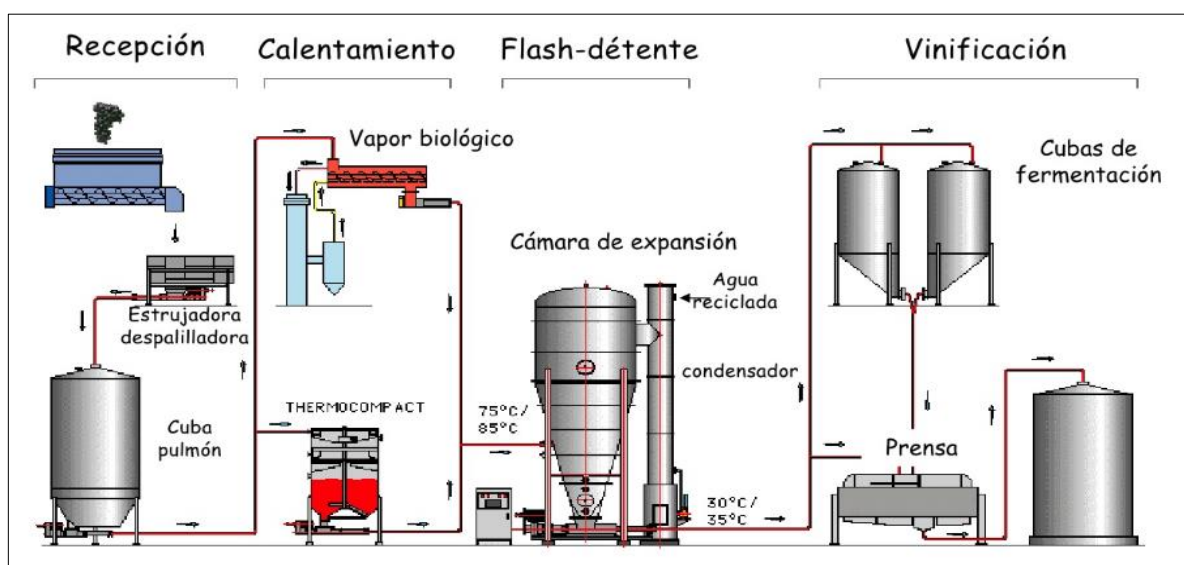
De acordo com Dubernet (2005), a termovinificação produz um efeito sobre a extração dos compostos peliculares. A composição do mosto é modificada, de tal forma que ocorre o enriquecimento de polifenóis, em especial antocianinas e taninos; enriquecimento de potássio, produzindo em particular um aumento significativo do pH; e enriquecimento em compostos aromáticos, precursores de aromas e compostos glicosilados.

Existem alguns fatores que influenciam numa maior extração, como a pressão exercida no processo, qualidade e sanidade das uvas e dureza das bagas (efeito varietal). Esses efeitos da extração, na medida em que são controlados e razoáveis, contribuem para uma melhoria muito clara na qualidade dos produtos termovinificados. Dependendo da qualidade do produto procurado e da matéria-prima, deve-se buscar um manejo adequado desta operação (Dubernet, 2005).

Uma técnica alternativa à termovinificação clássica é a *flash-détente*. A técnica é considerada uma melhoria no processo de termovinificação tradicional. Consiste em conduzir as uvas esmagadas rapidamente a uma temperatura alta (85-90°C), depois resfriando-as quase instantaneamente em alto vácuo. A extração é aprimorada por uma combinação de temperatura mais alta e evaporação instantânea, que causa maior dano celular em comparação com a termovinificação clássica (Davaux & Oubart, 2009; Ntuli, 2021; Ribereau-Gayon *et al.*, 2006).

O equipamento de expansão *flash-détente* consiste em um trocador de calor e uma câmara de vácuo. No trocador de calor, o vapor é injetado diretamente no mosto de uva. O mosto de uva é movido continuamente por dois sem-fins de haste oca através dos quais o vapor entra na câmara de vácuo. Como a câmara está sob pressão negativa (20–25 hPa), a água evapora instantaneamente, enquanto o mosto de uva é resfriado simultaneamente. A quantidade estimada de água evaporada varia entre 6 a 10%. Essa água é condensada em um condensador ligado à câmara de vácuo, e reincorporada no mosto total ou parcialmente, dependendo da quantidade de água em estado gasoso adicionada ao mosto durante o processo de aquecimento. O sistema de liberação de flash-detente requer uma caldeira para produzir vapor de água para aquecimento rápido (Maza *et al.*, 2009). A figura 2 apresenta o esquema de termovinificação *flash-détente*.

Figura 2 - Esquema de vinificação por termovinificação *flash-détente*



Fonte: Zamora, F. (2006) - <https://es.slideshare.net/hosteleriayturismo/problemas-de-maduracion-de-la-uva>.

O esquema geral do processo envolve a recepção da uva seguida de desengace e esmagamento, e transferência para tanque pulmão, do tanque as uvas esmagadas (cascas, polpa, suco e sementes) são transferidas para sistema contínuo de aquecimento e deste para a câmara de descompressão a vácuo. A vinificação posterior à extração pode ser realizada na presença, ou mais comumente, na ausência das cascas (Carissimi *et al.*, 2017). De acordo com Maza (2009), os vinhos resultantes dessa técnica possuem alta quantidade de famílias de compostos fenólicos e sua extração é maior no início do processo de fermentação, contudo a presença de taninos é baixa, visto ser necessário a maceração e a presença de etanol para serem extraídos. Outra constatação é o aumento da intensidade de cor, comparativamente com o método de vinificação tradicional. Os vinhos obtidos por este sistema são ricos em extrato seco e possuem um pH mais alto (Togores, 2018).

4.3 ELABORAÇÃO DE ESPUMANTES ROSÉS

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 de segunda fermentação alcoólica em grandes recipientes (método *Charmat*) ou em garrafas (método *Champenoise/Tradicional*) (Brasil, 2004).

Os vinhos rosés apresentam semelhanças com os vinhos tintos, uma vez que os dois possuem pigmentos corantes da uva, as antocianinas. Entretanto, também apresentam aspectos similares aos vinhos brancos no que diz respeito a frescura e aroma. Algumas técnicas utilizadas na vinificação do vinho branco e vinho tinto são usados para a elaboração do vinho rosé (Vieira, 2020).

Geralmente, os vinhos e espumantes rosés são elaborados com tecnologias análogas à da vinificação em branco, usando variedades tintas. Porém, alguns rosés são obtidos através de uma maceração da uva inteira de algumas horas até alguns dias. Na obtenção da cor desejada, é necessário descobrir no momento preciso (Flanzy, 2000).

Os métodos de elaboração de um vinho rosé são de extrema importância, pois técnicas adequadas devem ser usadas para maior extração de aromas e a coloração

desejada. De acordo com Vieira (2020), os métodos de elaboração de vinhos rosés podem ser por prensagem direta, sangria, maceração carbônica e maceração pelicular pré-fermentativa. Por outro lado, conforme Lona (2006), outra forma de se obter vinhos rosés está no *assemblage* de vinhos brancos e tintos. Da mesma forma, o vinho espumante rosé é uma bebida obtida a partir de uvas tintas que permanecem por um curto período de tempo em contato com as cascas para adquirirem uma leve coloração rosada e/ou entre o corte de um vinho base branco com um vinho base tinto, e posteriormente fermentado em tanques de aço-inoxidável ou em garrafas (Cristofoli, 2014).

4.4 AVALIAÇÃO DA COR EM VINHOS

A cor dos vinhos tintos e rosés é uma das primeiras características percebidas pelos consumidores e uma das mais atraentes, que pode influenciar muito na sua aceitação comercial (Martínez *et al.*, 2001). Extraídas de bagas de uvas tintas, as antocianinas monoméricas contribuem de forma crucial para a cor do vinho tinto jovem (He *et al.*, 2012). Através delas se pode ter uma ideia da evolução no tempo e possíveis defeitos existentes no vinho. A cor pode influenciar significativamente a apreciação do aroma e do gosto do vinho, com uma intensa participação na apreciação global (Cristensen, 1983).

A cor pode ser avaliada por observação visual ou através de um instrumento de medição, contudo para que se tenha um padrão de cor mais objetivo, e que se use com material de referência, é recomendável o uso de instrumentação de medição (Leon, *et al.*, 2006). Os métodos usuais, segundo a Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) são baseados em dois parâmetros: a medição de densidades ópticas em 420nm, 520nm e 620nm, chamado de "intensidade", e a proporção dessas densidades ópticas (A420/A520), chamado "tonalidade" (Martínez *et al.*, 2001).

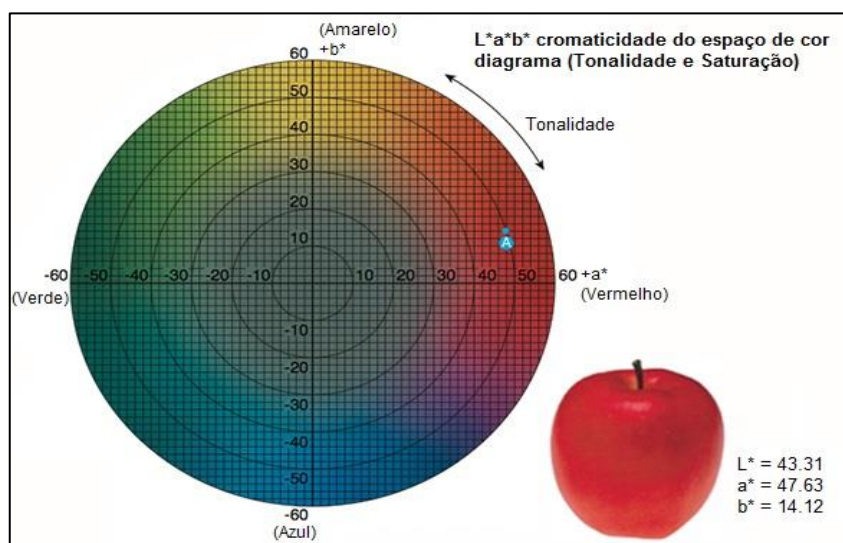
A espectrofotometria utiliza mais de 40 sensores (em alguns espectrofotômetros) para decompor o feixe de luz refletido ou transmitido em seus comprimentos de onda individuais. O espectrofotômetro mede a refletância espectral de um objeto em cada comprimento do espectro visível. A espectrofotometria fornece alta precisão e é normalmente utilizada na pesquisa e nas aplicações de formulação de cor (Konica Minolta, 2022).

A colorimetria é a ciência da medição de cor, e é amplamente empregada no comércio, indústria e laboratórios de desenvolvimento para expressar a cor em termos numéricos e para medir as diferenças de cor entre amostras. Na colorimetria, a quantificação da cor é baseada nos três componentes da teoria da visão colorida, que estabelece que o olho humano possui receptores para as três cores primárias (vermelho, verde e azul), e que todas as outras cores são vistas como misturas dessas cores primárias. Esses três componentes são conhecidos como coordenadas X-Y-Z.

Dentre os espaços de cor amplamente utilizados para definir e expressar esses atributos, destaca-se o sistema CIELab ($L^*a^*b^*$ e L^*C^*h), definido pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (C.I.E.) em 1976. No espaço de cor $L^*a^*b^*$, um espaço de cor sólido e esférico, o valor de L^* indica a luminosidade, e os valores de a^* e b^* as coordenadas de cromaticidade. Aqui os valores de a^* e b^* indicam a direção da cor ($+a^*$ é a direção vermelha, $-a^*$ a direção verde, $+b^*$ é o amarelo e $-b^*$ é o azul). (Konica Minolta, 2022).

O espaço de cor L^*C^*h utiliza o mesmo diagrama do espaço de cor $L^*a^*b^*$, mas emprega coordenadas cilíndricas no lugar de coordenadas retangulares. O valor de L^* é o mesmo encontrado no diagrama $L^*a^*b^*$. O valor de C^* é o croma (cromaticidade) e o valor h é o ângulo de tonalidade. O valor de C^* no centro é 0 para uma cor acromática e aumenta conforme se distancia do centro. O ângulo de tonalidade (h) inicia no eixo $+a^*$ e é expresso em graus no sentido anti-horário. A tonalidade é o termo utilizado na classificação geral da cor, sendo que a região do espectro visível (380 – 700 nm) na qual grande parte da refletância de luz ocorre (Konica Minolta, 2022). Como exemplo, a Figura 3 demonstra a cor de um fruto através da medição com um colorímetro a partir das coordenadas encontradas, assim pode-se compreender o funcionamento dessas medições.

Figura 3 - Medição da cor de uma maçã com os valores $L^*a^*b^*$



Fonte: Adaptado de Konica Minolta (2022).

Aplicando esta tecnologia ao setor enológico, surge a oportunidade de avaliar e expressar a cor de forma exata e universal. A cor de um vinho definida na análise colorimétrica através do CIELab é a cor que a maioria dos consumidores enxergam quando olham para um mesmo vinho. Este sistema permite assim garantir a consistência colorimétrica de um vinho, um dos fatores mais importantes da análise de qualidade (Ferreira, 2021).

4.5 AS ANTOCIANAS E A EVOLUÇÃO DA COR EM VINHOS E ESPUMANTES

Durante o armazenamento de vinhos com presença de antocianinas (tintos e rosés), podem ocorrer mudanças significativas em suas propriedades organolépticas, que estão relacionadas ao sabor, aroma e cor do produto (Malacrida; Motta, 2005).

A cor do espumante rosé é um aspecto muito importante, pois é o primeiro atributo que se observa. A tonalidade e a intensidade da cor são atributos de visão, podendo fornecer informações como qualidade e/ou possíveis defeitos (Hernández-Agero *et al.*, 1993).

As antocianinas, também conhecidas como antocianos ou antocianas, são pigmentos flavonóides responsáveis pela coloração vermelha e/ou azul, da casca das uvas tintas e naturalmente presente no vinho tinto e rosé. No gênero *Vitis*, a principal antocianina é a malvidina monoglicosídeo ou diglicosídeo e até o momento foi

determinada a presença de 17 formas diferentes. Especificamente os cinco monoglicosídeos de cianidinas, peonidinas, delphinidinas, petunidinas e malvidinas, seus correspondentes ésteres dos ácidos acético e cumárico e os ésteres de ácido cafeico de monoglicosídeos de peonidina e malvidina (Zamora, 2003).

Em vinhos tintos jovens, as antocianinas livres ou monoméricas são as principais responsáveis pela cor, mas estas não são particularmente estáveis. Assim sendo, estas antocianinas dão lugar gradativamente a seus derivados, incluindo pigmentos poliméricos e copigmentos, responsáveis em parte pela mudança da cor vermelha/púrpura dos vinhos jovens para as cores vermelha/laranja dos vinhos envelhecidos (Jackson, 2008).

Além disso, as antocianinas encontram-se num equilíbrio dinâmico entre cinco formas moleculares: a base quinoidal, o cátion *flavilium*, a pseudobase carbinol, a chalcona e o flaveno, formado na presença de bissulfito.

Com o envelhecimento, a cor de um vinho ou espumante rosé evolui do vermelho vivo para um vermelho acastanhado, correspondendo a um decréscimo do teor em antocianinas monoméricas e a um incremento em pigmentos poliméricos (Somers, 1976). Vinhos com muita cor tendem a perder a cor em um tempo muito menor do que vinhos com pouca cor, visto que as moléculas dos pigmentos tendem a se unirem umas às outras formando moléculas maiores passando, assim, do estado solúvel para o estado coloidal e, depois, para o estado insolúvel (Freitas, 2006).

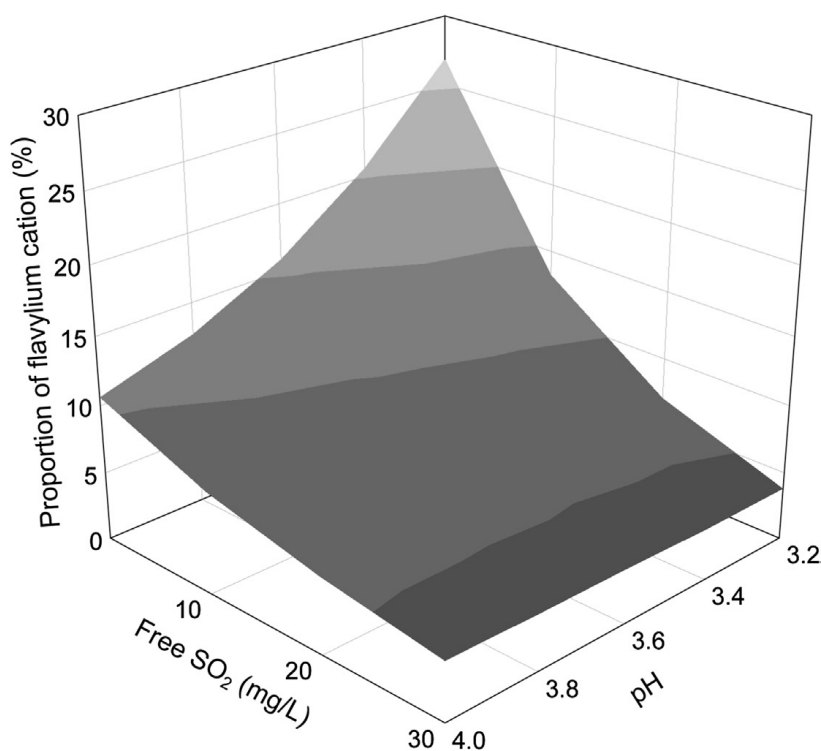
A estabilidade da cor no vinho tinto é influenciada por vários fatores incluindo pH, a presença de antioxidantes, flavanóis, metais de transição e temperatura de armazenamento. Os metais de transição ferro e cobre podem desempenhar um papel central no início da auto-oxidação de compostos fenólicos. Destes fatores, a adição de antioxidantes é regularmente usada para controlar a degradação da cor durante o processamento e envelhecimento (Ntuli, 2021).

Em um estudo avaliando a redução do pH dos vinhos produzidos por termovinificação *flash-détente* combinado com a adição de acetaldeído, percebeu-se uma maior eficácia na preservação da cor vermelha, ao mesmo tempo em que aumentou a coloração violeta, minimizando a proporção de cor marrom em uma avaliação de 12 meses (Ntuli, 2021).

Dentro da faixa típica de pH do vinho, apenas 10 a 25% das antocianinas livres ocorrem na forma do cátion *flavilium* vermelho. No entanto, o SO₂ livre é um fator

importante na diminuição da cor dos vinhos tintos jovens. O SO_2 pode tornar incolor as antocianinas monoméricas por ação nucleofílica e adição na posição 4. Devido à hibridação sp^3 do átomo C e a consequente interrupção do sistema de dupla ligação conjugada, a cor vermelha da molécula desaparece. Felizmente, a ligação de carbono e enxofre (C-S) é fraca e o cátion *flavilium* pode ser regenerado se antagonistas, como o acetaldeído, estiverem presentes no vinho. A figura 4, apresenta da relação de equilíbrio dependente de pH e SO_2 entre o cátion *flavilium* e outras formas moleculares de antocianinas em uma concentração total de malvidina-3-glicosídeo de 100 mg/L (Durner, 2016).

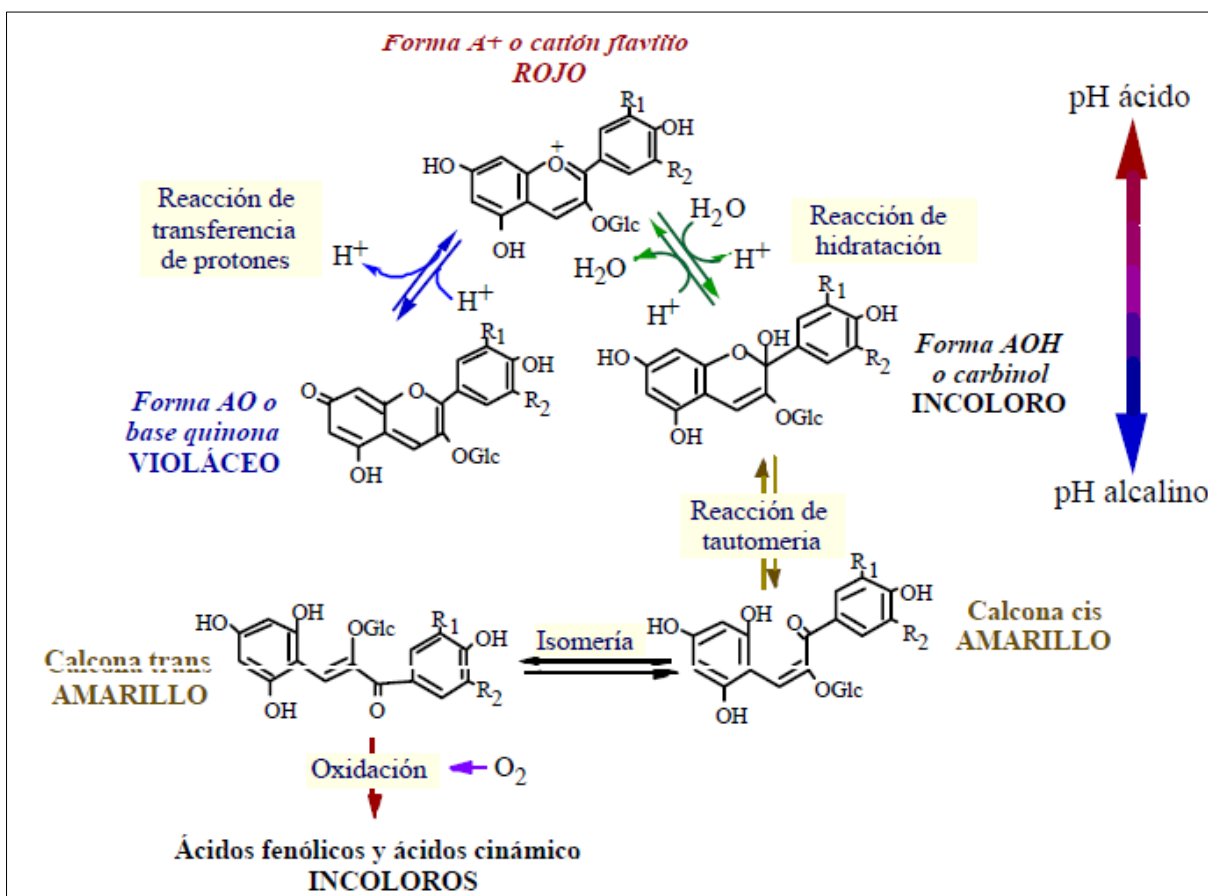
Figura 4 - Equilíbrio dependente de pH e SO_2 entre o cátion *flavilium* e outras formas moleculares de antocianinas



Fonte: Durner (2016). Eixos relacionam proporção de cátion *flavilium* (%); SO_2 Livre (mg/L); e pH.

Geralmente as antocianinas apresentam uma coloração vermelha, uma vez que é o principal componente da cor de um vinho. No entanto, como pode ser visto na Figura 5, as antocianinas podem apresentar uma gama de cores muito mais extensa que vai desde amarelo a violeta (Zamora, 2003).

Figura 5 - Equilíbrio dos antocianos em função do pH



Fonte: Zamora (2003).

Outro aspecto importante que modifica a contribuição das antocianinas para a cor do vinho é a sua combinação com flavanóis. Estas combinações entre antocianinas e flavanóis, apresentam um equilíbrio entre as diferentes formas em função do pH, como ocorre com as antocianinas livres, que possuem uma melhor estabilidade de cor (Zamora, 2003; Durner 2016). A composição dos pigmentos nos vinhos tintos é particularmente influenciada pela disponibilidade da proporção de flavanóis para antocianinas, em reações induzidas por acetaldeído, para as mudanças na composição fenólica (Durner, 2016).

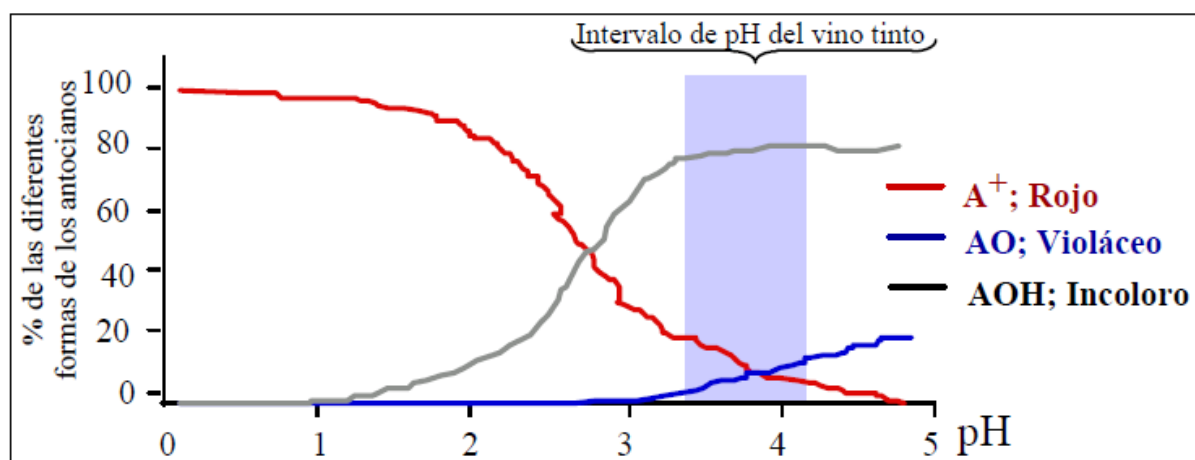
4.6 A INFLUÊNCIA DO pH EM VINHOS

O controle do pH do mosto e do vinho é um dos passos fundamentais na vinificação para melhorar a cor, o brilho e a frescura e conservar a estabilidade microbiológica (Lasanta; Caro; Perez, 2013).

Nos vinhos, baixos valores de pH aumentam a vivacidade e o brilho da cor (Vigara; Amores, 2010). O controle do pH e da acidez na vinificação é imprescindível para conservação da qualidade durante o armazenamento. A coloração tinta, o brilho, e sabores frescos e frutados estão associados a vinhos de pH baixo. O pH alto afeta negativamente a cor e o sabor do vinho tinto e diminui a estabilidade microbiana e química e a vida de armazenamento. O pH de alguns vinhos pode ser reduzido pela adição de ácido tartárico, contudo, a adição de ácido tartárico não é uma opção viável para vinhos com acidez titulável alta, visto que os vinhos se tornam muito ácidos para serem palatáveis. Além disso, a acidificação não gera um rendimento suficiente de prótons (32-46%). Dessa forma o uso da resina de troca iônica é uma alternativa mais viável para redução do pH (Walker *et al.*, 2003).

Existe um equilíbrio entre o pH dos vinhos e as tonalidades das antocianinas. Quanto ao pH do vinho, existe um equilíbrio entre as formas, vermelha, azul e incolor. Quando o pH é baixo, a coloração será mais intensa e predominam os tons vermelhos, enquanto que quando é menos ácido, a cor será menos intensa e os tons que vão predominar na cor azul. O pH da maioria dos vinhos tintos estão entre 3,5 e 4,1, condições em que apenas 20-30% das antocianinas contribuem para a cor. Da mesma forma, em pHs próximos de 4, os vinhos tendem a uma cor mais violácea do que vermelha. Outro aspecto a ter em conta é que a cor dos vinhos envelhecidos é menos sensível às variações de pH. Tudo isto porque o vinho tinto não é simplesmente uma solução de antocianinas puras, mas sim é um meio muito mais complexo (Zamora, 2003). A figura 6 mostra a influência do pH sobre a cor do vinho.

Figura 6 – Influência teórica do pH sobre a cor do vinho



Fonte: Zamora (2003).

A decisão do pH final do vinho vai depender muito de que tipo de vinho se pretende elaborar. Vinhos com pH em torno de 3,2 são mais estáveis do ponto de vista microbiológico e aguentam mais os envelhecimentos prolongados, porém são mais adstringentes e ácidos no paladar (Vigara; Amores, 2010). O pH é particularmente importante em seu efeito sobre diversos fatores: os microrganismos, onde o pH determina a resistência do vinho a alterações microbianas; a intensidade da cor, influenciando a coloração das antocianinas; o sabor; o potencial de oxirredução; a taxa de SO₂ molecular, livre e combinado, sendo que em um pH mais baixo há maior fração molecular e livre de SO₂; sobre a suscetibilidade de turvação pelo fosfato de ferro, que com um pH baixo aumenta a solubilidade das casses; sobre a precipitação de bitartarato de potássio, onde há uma menor formação dos sais com um pH baixo e, por fim, sobre a atividade enzimática, pois um pH baixo dificulta a ação de enzimas polifenoloxidase (PPO) responsáveis pela oxidação (De Ávila, 2002).

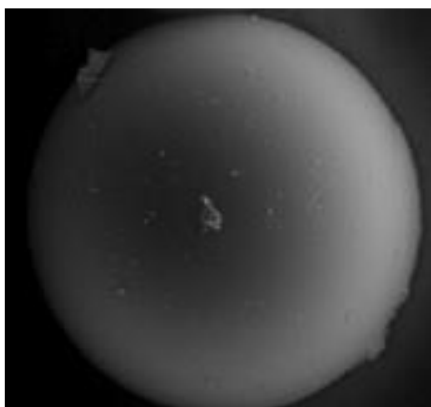
O valor do pH dos vinhos é outro fator determinante para a formação de derivados de antocianinas. A protonação do acetaldeído e a segmentação catalisada por ácido das ligações entre flavanóis e antocianinas ocorrem muito mais rapidamente em valores de pH baixos, sendo ambos necessária para as reações de polimerização. Além disso, a proporção de cátions *flavilium* entre as antocianinas é maior em baixos valores de pH (He *et al.*, 2012).

4.7 RESINAS DE TROCAS IÔNICAS E SUA APLICAÇÃO NA ENOLOGIA

Industrialmente, a utilização de trocadores iônicos teve início do século XX com a aplicação de silicatos naturais de compostos de alumínio, mas que apresentavam uma capacidade de troca muito baixa. Mais tarde, constatou-se que os átomos de carbono sulfonados originavam trocadores de íons, que eram quimicamente e mecanicamente estáveis. As resinas de troca iônica encontram-se divididas em diferentes categorias dependendo dos monômeros que lhes dão origem e do método utilizado para sintetizá-las. Assim, as resinas são classificadas como orgânicas ou inorgânicas dependendo da sua natureza e ainda como naturais ou sintéticas, sendo estas últimas obtidas por polimerização ou condensação. A troca de íons ocorre nos grupos funcionais, ligados à matriz das resinas de troca iônica, que podem ser definidos como grupos funcionais ácidos ou básicos devido à capacidade de trocar ânions e cátions respectivamente (Cruz, 2014).

As resinas de troca iônica podem ser aniônicas ou catiônicas. As resinas aniônicas distinguem-se devido ao grupo funcional aminado NH_3OH , capaz de fixar ânions e de permutá-los entre si. Já as resinas 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). São substâncias granulares insolúveis e polimerizadas, sendo que uma das principais características é a reversibilidade, podendo ser regenerada e atuar por tempo indeterminado (Melero, 2009). A figura 7 mostra um grânulo de resina com aumento de 150 vezes.

Figura 7 - Imagem de uma resina com aumento de 150 vezes



Fonte: Kalaruban *et al.*, 2016

A acidificação pelo processo de troca iônica é baseada no uso de resinas, que são capazes de trocar íons positivos ou negativos fixados em grupos funcionais. Esses íons são trocados com outros íons de mesmo sinal que estão em solução, sem alteração física da troca. A técnica tem sido investigada para melhorar o tratamento de acidificação em vinhos (Lasanta; Caro; Perez, 2013).

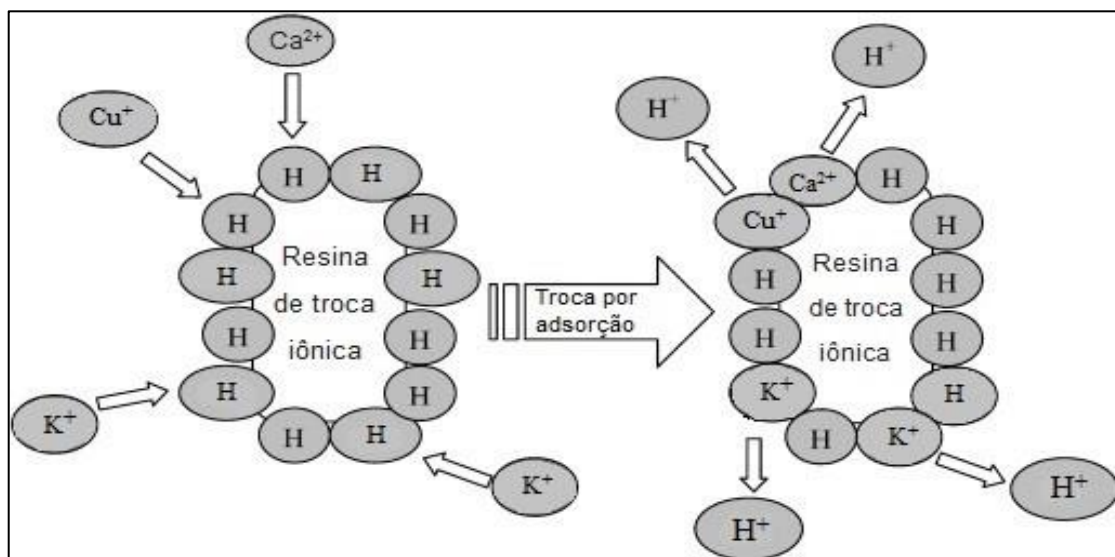
A utilização de resinas de trocas iônicas na enologia surgiu por volta de 1945 na Itália, sendo desde o início um tema muito discutido, principalmente em países como Espanha, França e Itália (Meleró, 2009). A primeira aplicação em vinhos foi para estabilização tartárica mediante uso resinas de forma sódica (Hernández; Mínguez, 1997). Mais tarde comprovou-se como uma técnica eficaz na desmetalização de vinhos (Lasanta; Caro; Pérez, 2005).

Atualmente as resinas de trocas iônicas para mostos e vinhos são constituídas por materiais sintéticos polimerizados chamados estireno e divinilbenzeno. São denominadas resinas porque a matriz porosa tridimensional que suporta os grupos “trocadores” é constituída por uma resina sintética que é obtida por condensação e polimerização (Mira *et al.*, 2006). Essas resinas catiônicas são fortemente encapsuladas conferindo uma elevada estabilidade químico-física e apresentam-se como microesferas compreendidas entre 0,3 e 1,2 mm. A vida útil das resinas pode chegar a estabilizar 140 milhões de litros de vinho (Dyer *et al.* 1993).

O radical ativo das resinas catiônicas é geralmente sulfônico (-SO₃H) mas, como descrito anteriormente, o ácido carboxílico também pode ser utilizado. A taxa de permuta de íons depende do tipo de resina, tamanho da esfera, porosidade e distensibilidade. Uma resina geralmente tem uma afinidade específica para cada um dos diferentes íons. Este fenômeno é devido à vários fatores, incluindo a estrutura polimerizada da matriz, as características químicas dos radicais, capacidade de troca e do pH (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1977).

A troca de cátions em mostos e vinhos mediante resinas de troca iônica tem com princípio o intercâmbio reversível de cátions entre um líquido (mosto ou vinho) e um sólido. Este fato permite diminuir principalmente os sais de K⁺ e Ca²⁺, mas também outros como Na⁺ e Mg²⁺, deixando o vinho mais estável do ponto de vista das precipitações tartáricas (Ripa *et al.*, 2013). Na Figura 08, pode-se visualizar, de forma esquematizada, a troca de cátions com a utilização das resinas.

Figura 8 -Esquema do funcionamento da troca iônica



Fonte: adaptado de Ibeas *et al.* (2015).

O regulamento do parlamento Europeu (CE) nº 606/2009 p. 25, autorizava a utilização, na enologia, das resinas catiônicas para estabilização tartárica dos vinhos, retirando parte dos cátions formadores de sais insolúveis. No ano de 2012, a OIV (2012) previu a utilização nos mostos e vinhos para estabilização tartárica, aumento da acidez total e real (diminuição do pH). No ano seguinte, em 2013, o regulamento do Parlamento Europeu (CE) nº 144/2013, p. 4 foi modificado conforme o codex enológico internacional da OIV (2012).

O Codex Enológico Internacional estabelece, na sua monografia – “Resinas Trocadoras de Íons” - (Oeno 43/2000, ponto 3), as limitações de utilização das resinas de troca iônicas para estabilização tartárica. O tratamento não deve alterar as características do vinho, não deve diminuir a intensidade da cor do vinho, não deve diminuir a concentração de cátions metálicos no vinho quando estiver abaixo de 300 mg/L e não deve fazer baixar o pH do vinho a menos de 3,0, sendo que diminuição do pH não deve exceder 0,3 unidades de pH. A resina não deve transmitir ao vinho matérias ou outras características (resultantes do tratamento da própria resina) que naturalmente não existam no mesmo. Podem ser utilizados agentes para acondicionar as resinas e/ou regenerantes compostos por água e ácidos orgânicos, bases ou sais,

sob condição de que a resina acondicionada ou regenerada seja enxaguada com água até a eliminação completa desses agentes antes da introdução do vinho.

O Codex Enológico Internacional estabelece também normas para acidificação através da resina. As prescrições relativas à esta prática, devem seguir sua monografia - Acidificação por Tratamento com Trocadores Iônicos – Vinho (Oeno 443-2012, parte II, capítulo 3). O mesmo estabelece que o tratamento pode ser efetuado utilizando resinas trocadoras de cátions regeneradas em ciclo ácido. O tratamento deve limitar-se à eliminação dos cátions em excesso. Para evitar que se produzam frações de vinho, o tratamento deve ser realizado de forma contínua, com a incorporação em linha de vinho tratado ao vinho original. A acidificação só deve ser realizada quando garantir que a condição e o valor de acidez inicial não aumentem mais de 54 meq/L. Quando se acidificam mostos e vinhos, o aumento líquido acumulado não deve exceder esse valor. Todas as operações devem ser realizadas sob responsabilidade de um enólogo ou técnico especializado. As resinas devem cumprir as prescrições do Codex Enológico Internacional.

Para o tratamento de mostos e vinhos é recomendável que este esteja o mais límpido possível, aumentando a vida útil da resina e da troca iônica. É importante não haver restos de bentonite, gelatinas, carvões ou qualquer outro sólido insolúvel. Normalmente só uma fração entre 5 a 25% do líquido passa pela resina, sendo a quantidade suficiente para retirar o potássio que se encontra em excesso e que pode causar instabilidade tartárica, no caso da utilização com essa finalidade (Berovic; Kosmerl, 2008).

O uso das resinas de troca catiônica como uma ferramenta é interessante na vinificação de vinhos tintos para melhorar a estabilidade tartárica, embora este tratamento envolvesse diminuição do teor de antocianinas e taninos, compostos intimamente relacionados com a capacidade de envelhecimento (lasanta; Caro; Perez, 2013; Mira *et al.*, 2006).

5. HIPÓTESES/PROPOSIÇÕES/SUGESTÕES DE POSSÍVEIS SOLUÇÕES

Com base na bibliografia estudada conseguimos chegar a algumas hipóteses e proposições:

- A utilização de resina de troca iônica em um vinho tinto termovinificado destinado a obtenção de vinho espumante rosé, influencia na estabilidade da cor deste espumante;
- A utilização da resina de troca iônica no processo de obtenção de vinho base para elaboração de espumantes rosés através da *assemblage* de vinhos, contribuindo na longevidade do produto;
- Vinhos tratados com resina de troca iônica sofrem redução nos níveis de cátions, como potássio, cálcio, ferro e cobre, resultando em vinhos e espumantes com maior estabilidade oxidativa;

Com a redução do pH do vinho tinto termovinificado através da utilização de resina de troca catiônica, esperasse promover a estabilidade, aumentando a longevidade e diminuindo alterações ligadas a cor, tanto neste vinho armazenado quanto nos demais produtos onde ele será incorporado.

6. OBJETIVOS

6.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar se a diminuição do pH como uso de resina de troca iônica em um vinho tinto termovinificado destinado para *assemblage*, afeta a estabilidade de cor, oxidação e longevidade dos produtos elaborados.

6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Observar o comportamento do vinho tinto tratado com resina de troca catiônica, com diferentes pHs, através de análises físico-químicas e cromáticas;
- Analisar as diferenças na composição de cátions do vinho tinto promovidas pela resina de troca catiônica;
- Avaliar o impacto do uso de vinho tinto acidificado com resina catiônica sobre a evolução da cor dos vinhos base rosé e espumantes rosés obtidos por *assemblage*;

- Avaliar os efeitos do uso de vinho tinto acidificado com resina catiônica sobre a estabilidade oxidativa dos vinhos tintos e espumantes rosés.

7. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

7.1 AMBIENTE PARA O DESENVOLVIMENTO DO PROJETO

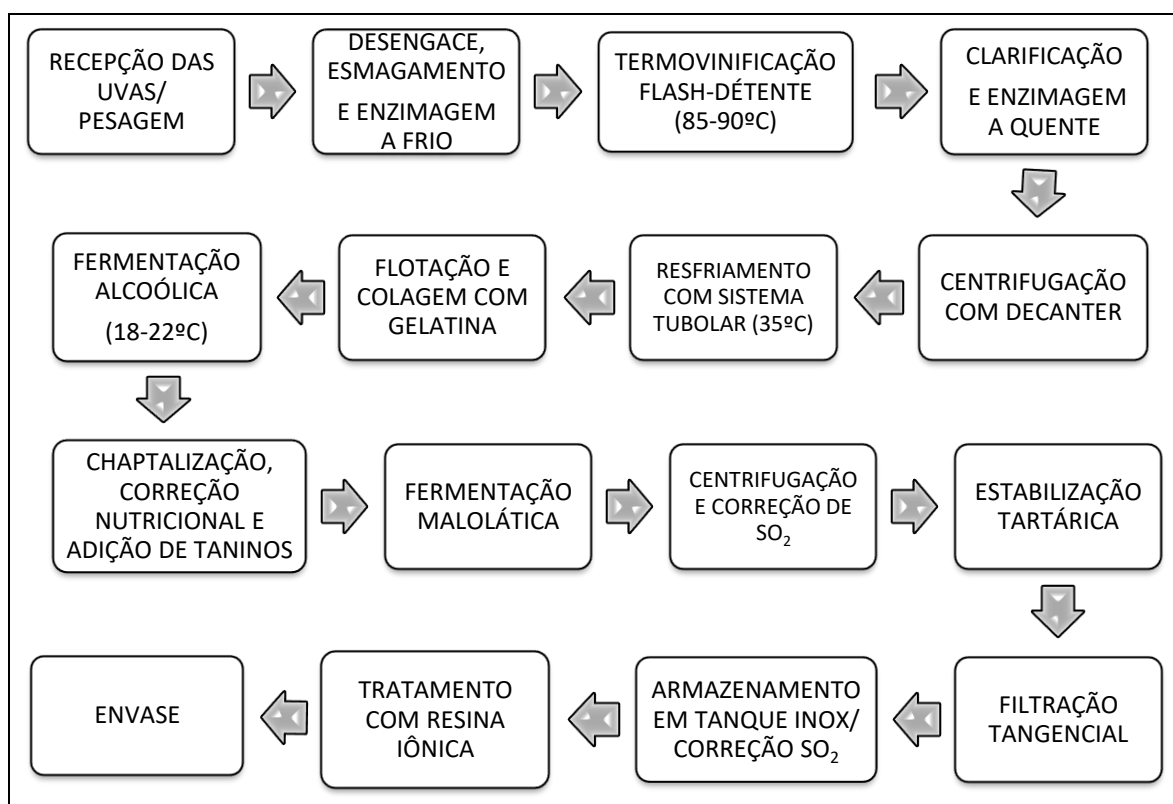
Os experimentos foram realizados na Cooperativa Vinícola Garibaldi e nos dos laboratórios de Enologia e Solos do Instituto Federal de Ciências e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) - Campus Bento Gonçalves. As análises envolveram os laboratórios das duas instituições.

7.2 VINHOS

Para realização do experimento, foram utilizados cerca de 50L de vinho tinto variedade Alicante Bouschet, safra 2022. O processo de vinificação iniciou-se com a recepção das uvas e pesagem, seguido do desengace, esmagamento e enzimação (dose 3 g/hL, fabricante Ever, marca comercial Everzin LCL), termovinificação *flash-détente* a uma temperatura de 85-90°C pelo período de 3 minutos, posteriormente clarificado através de esgotador e prensa contínua (marca DIEMME), enzimação a quente (dose 3 g/hL, fabricante Ever, marca comercial Everzin Thermo), centrifugação com decanter (marca Pierasi, modelo Jumbo 3), flotação (marca AEB, modelo E-Flot 25) e colagem com gelatina (dose 20 g/hL, fabricante AEB, marca comercial Gelsol). No mosto límpido, foram inoculadas leveduras (dose 20g/hL, fabricante Laffort, marca comercial Zymaflore RX60) e iniciada a fermentação alcoólica, posteriormente realizou-se chaptalização com açúcar em 3% vol. (50 g/L), feita a correção nutricional (dose 30g/hL, fabricante AEB, marca comercial Fermoplus Integrateur; dose 30g/hL, fabricante AEB, marca comercial Fermoplus Millennium), adição de taninos (dose 15g/hL, fabricante Laffort, marca comercial VR Color), inoculação de bactérias lácticas para conversão malolática (dose 50 mg/hL, fabricante Laffort, marca comercial Lactoenos 450 preac). Ao final do processo foi realizada correção de SO₂ (dose 40 mg/L, forma de gás, fabricante Veronese) e realizou-se uma nova centrifugação (fabricante STS, marca STS 500), seguida de estabilização tartárica a frio por 10 dias

(-3°C) e filtração tangencial (marca VELO). Após estes processos, o vinho foi armazenado em tanque de aço inox e novamente feita correção de dióxido de enxofre (SO₂) livre para 55 mg/L. Posteriormente, de forma experimental, passou por diferentes tratamentos com resina, originando seis tratamentos diversos que foram envasados, assim servindo como base para primeiro experimento. A figura 9, mostra o fluxograma detalhado dos processos realizados na vinificação do vinho Alicante Bouschet.

Figura 9 - Fluxograma do processo de termovinificação do vinho Alicante Bouschet

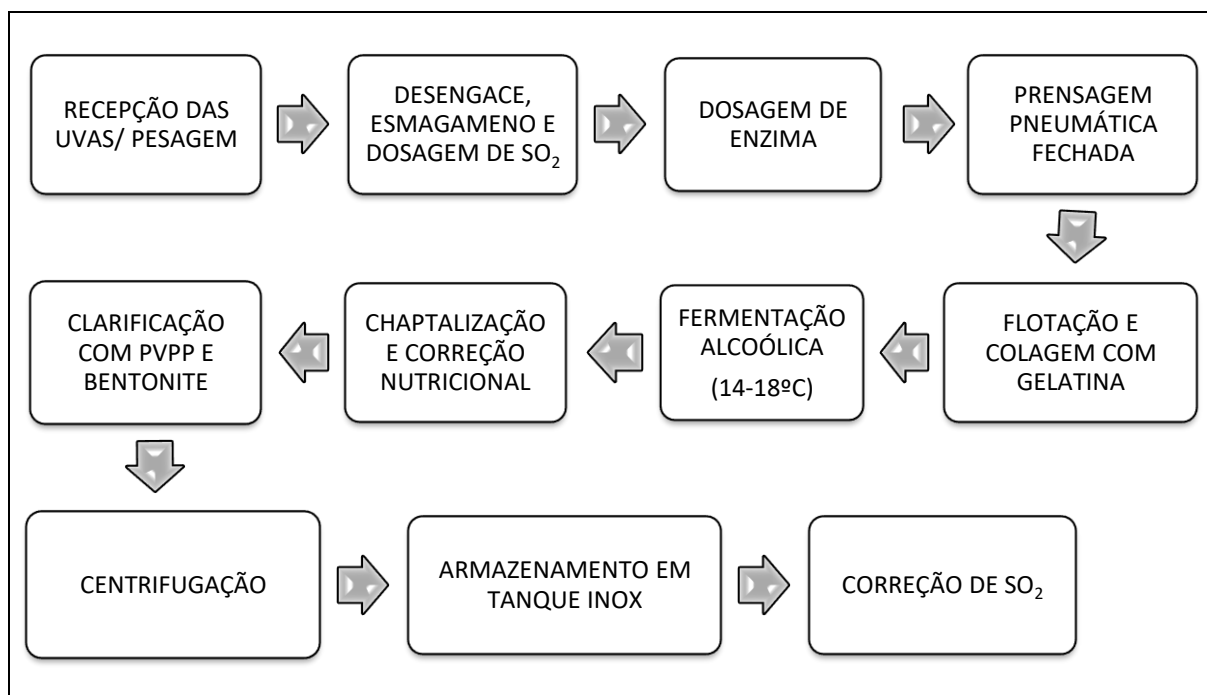


Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram também utilizados no estudo, 18 litros de vinho branco base espumante das variedades Prosecco (60%) e Trebbiano (40%), safra 2022. O processo de vinificação dos vinhos base Prosecco/Trebbiano, inicio-se com a recepção das uvas e pesagem, seguido do desengace, esmagamento, dosagem de SO₂ (dose 20mg/L, fabricante Orange, marca comercial Sulfimaster) e enzimação (dose 6g/hL, fabricante Biotecsul, marca comercial Biozyme Extra L), prensagem com prensa pneumática por duas horas com uso de inertização com CO₂ (prensa SIPREM VS250) e em seguida

clarificado através de flotação (marca AEB, modelo E-Flot 25) e colagem com gelatina (dose 20 g/hL, fabricante AEB, marca comercial Gelsol). Nos mostos límpidos de Trebbiano e Prosecco foram inoculadas leveduras (dose 20g/hL, fabricante Laffort, marca comercial Zymaflore X16) e iniciada a fermentação alcoólica. Posteriormente realizou-se chaptalização de 2% vol. com açúcar (34 g/L), correção nutricional (dose 30g/hL, fabricante AEB, marca comercial Fermoplus Integrateur; dose 30g/hL, fabricante AEB, marca comercial Fermoplus Millennium), clarificação com PVPP (dose 20g/hL, fabricante Ever, marca comercial Clarivin) e bentonite (dose 40g/hL, fabricante AEB, marca comercial Majorbenton C). Ao final do processo fermentativo realizou-se uma centrifugação (centrifuga STS 500), armazenamento em tanque de aço inox e correção de SO₂ (dose 50 mg/L, forma de gás, fabricante Veronese). Esse vinho serviu como base para mistura com os diversos tratamentos do vinho Alicante Bouschet e produção dos vinhos base rosés, criando assim um segundo experimento. A figura 10, mostra o fluxograma detalhado dos processos realizados na vinificação do vinho base Prosecco/Trebbiano.

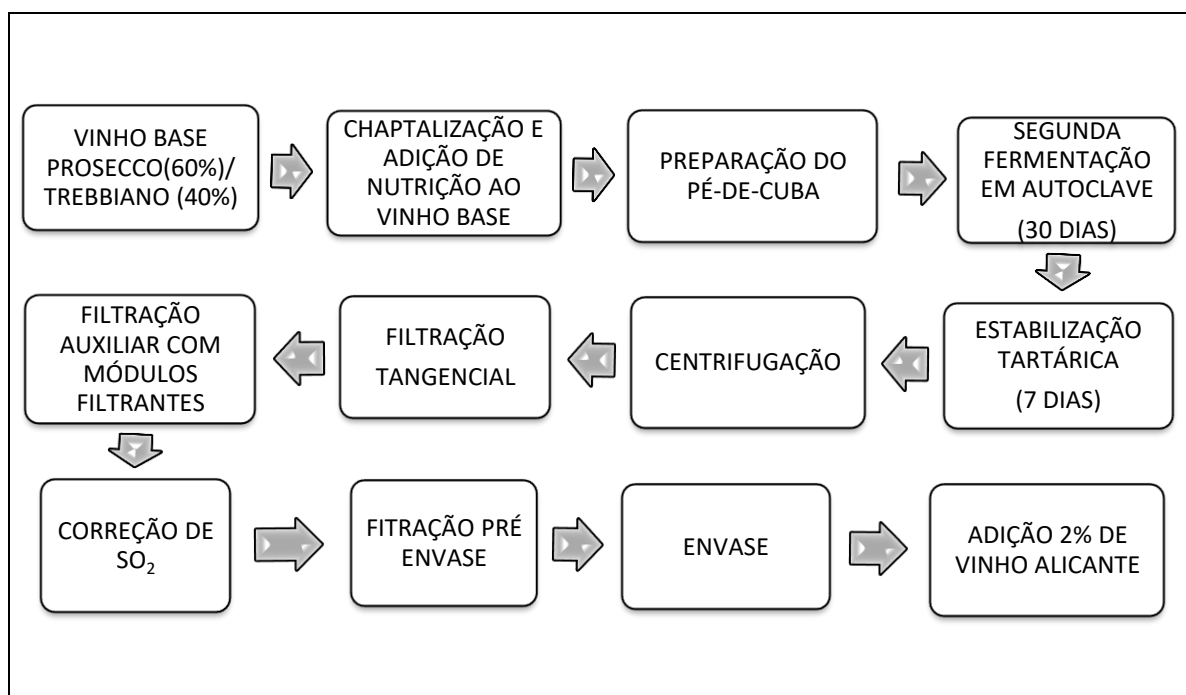
Figura 10 - Fluxograma do processo de vinificação dos vinhos base Prosecco/Trebbiano



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, foram usadas 72 garrafas iguais de espumante brut rosé, espumantizadas pelo método Charmat, das variedades Prosecco (60%) e Trebbiano (40%). O processo de espumantização iniciou-se com a separação do vinho base e posterior adição de açúcar (35 g/L) e nutrientes (dose 15 g/hL, fabricante AEB, marca comercial Fermoplus Integrateur; dose 15 g/hL, fabricante AEB, marca comercial Fermoplus Millennium). Após isso começa o protocolo do pé-de-cuba (dose 20g/hL, fabricante Ever, marca comercial Mycoferm Cru 69), e posterior adição ao vinho base, respeitando protocolo definido de dois dias. A fermentação foi realizada em autoclave a temperatura controlada (16 °C a 18°C) pelo período de 30 dias, até que o espumante chegasse a 6 bar de pressão a 20 °C e com residual de 11 g/L de açúcar, quando foi iniciado o resfriamento e posterior estabilização tartárica a temperatura negativa de 4°C pelo período de 10 dias, após isso ocorreu a centrifugação do espumante (fabricante STS, marca STS 500). Na sequência, foi realizada a filtração tangencial (fabricante VELO), filtração auxiliar (módulo 90S, fabricante 3M, fabricante AEB), correção de SO₂ (dose 30g/hL, fabricante AEB, marca comercial Ridux High), filtração pré-envase (0.5 micra e 0.45 micra, fabricante 3M) e envase, sendo que após isso foram adicionados 2% de quatro diferentes tratamentos vinho tinto Alicante Bouschet, originando 18 garrafas de cada tratamento, que serviram como base para um terceiro experimento. A figura 11, mostra o fluxograma detalhado dos processos de elaboração do espumante brut rosé pelo método Charmat utilizado no estudo.

Figura 11 - Fluxograma do processo de elaboração do espumante brut rosé



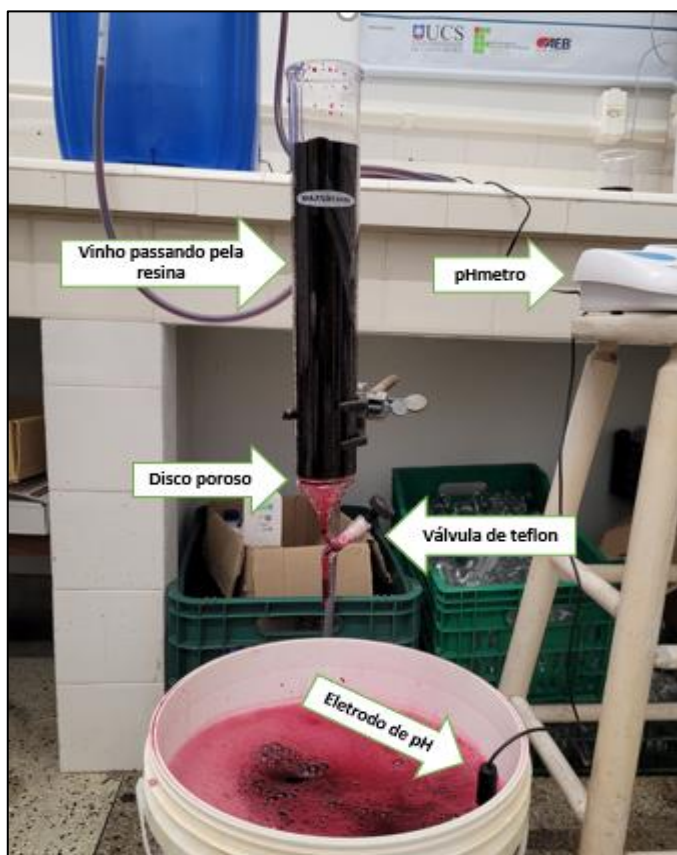
Fonte: Elaborado pelo autor.

7.3 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DA TROCA IÔNICA

A resina de troca iônica utilizadas são possui o nome comercial "pH-STAB" (AEB-group). De acordo com o fabricante, estas resinas possuem uma seletividade alta pelos cátions K⁺ e Ca²⁺, devido a presença de grupos ativos sulfônicos na sua composição e ao produto utilizado na ativação que, nesse caso, é um ácido forte denominado ACID+ (AEB-group) à base de ácido sulfúrico.

Para realizar a troca iônica em escala piloto entre as resinas e o vinho tinto Alicante Bouschet, foi desenvolvido um dispositivo experimental de vidro, no formato cilíndrico, com capacidade volumétrica de 600 mL, dotado de uma válvula de teflon, e um disco poroso tipo filtro. A circulação do vinho pela resina foi realizada manualmente por gravidade até que o volume total estivesse nos níveis de pH desejados. A Figura 12 mostra em detalhe o dispositivo utilizado no experimento para a realização da troca iônica no vinho tinto através das resinas e medição de pH de saída.

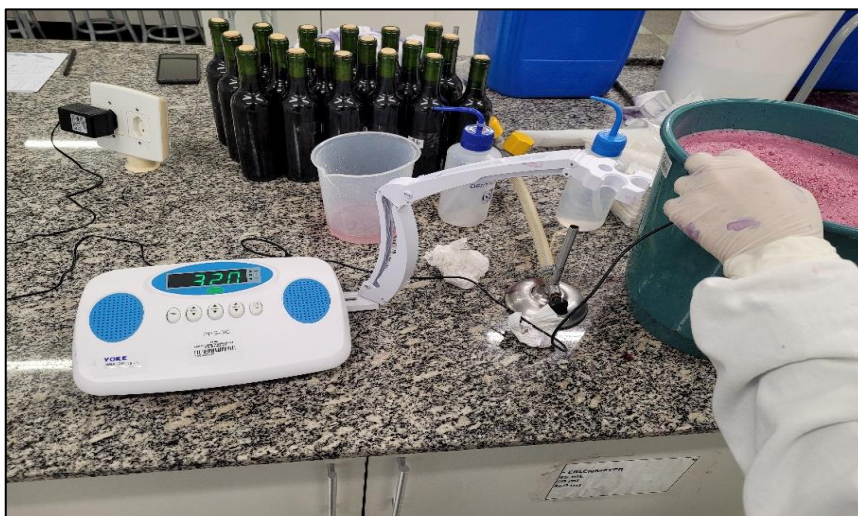
Figura 12 - Dispositivo experimental para realização da troca iônica



Fonte: Arquivo pessoal

Após a passagem do vinho na resina, foram feitas *assemblages* entre os vinhos tintos Alicante Bouschet com passagem e sem passagem, para posterior calibração dos seis índices de pH desejados, após isso, foram separados em recipientes com volumes de 6,75 litros. o vinho foi submetido a uma passagem de 100% pela resina, resultando em um pH extremamente baixo, enquanto no outro tratamento, o vinho foi envasado sem passar pela resina, sendo este considerado o tratamento controle. Os demais tratamentos foram ajustados através de mistura entre o vinho tratado e não tratado. A figura 13 mostra a calibração de um dos parâmetros de pH nos diversos tratamentos do experimento.

Figura 13 - Calibração do pH do vinho tinto



Fonte: Arquivo pessoal

7.4 TRATAMENTOS EXPERIMENTAIS

7.4.1 Vinho Alicante Bouschet

Foi realizada a passagem do vinho tinto da variedade Alicante Bouschet pela resina de troca iônica obtendo um vinho extremamente ácido com pH 2,0. Foram realizados experimentos em que o pH foi ajustado misturando o vinho tratado com o vinho que não passou pela resina até chegar no índice desejado. Foram mesclados em parcelas ajustadas para diferentes índices – pH 3,6 (13% vinho tratado); pH 3,4 (25% vinho tratado); pH 3,2 (37% vinho tratado); pH 3,0 (50% vinho tratado); e pH 2,0 (100% vinho tratado). O outro tratamento é o pH 3,8 que é o vinho controle, o qual não passou pela resina. O tratamento pH 2,0 não atende o disposto no Codex Enológico Internacional, pois apresenta um pH fora do que a normativa estabelece, contudo, a pesquisa objetiva buscar um ponto fora da curva para avaliar o comportamento dos parâmetros analisados comparativamente com os demais tratamentos. Todos os tratamentos foram realizados em triplicata e ao final, as seis diferentes frações de vinho foram envasadas de forma manual, utilizando a rolha de cortiça aglomerada como vedação em garrafas 375 mL para posteriores análises e utilização em dois experimentos. Após o envase, os vinhos permaneceram acondicionados em caixas de papelão, na vertical, numa mesma condição de temperatura ambiente. A figura 14,

apresenta o esquema demonstrando as etapas da passagem do vinho Alicante Bouschet pela resina de troca iônica, passando pelo ajuste do pH, até o envase dos seis diferentes tratamentos, o qual constituiu o primeiro experimento.

Figura 14 - Esquema demonstrando as etapas da passagem do vinho Alicante Bouschet pela resina e a constituição dos seis diferentes tratamentos



Fonte: Arquivo pessoal

Os vinhos tintos obtidos foram submetidos a análises físico-químicas, tais como: pH, álcool, açúcares totais, acidez total, acidez volátil, SO₂ (livre, total e molecular), tonalidade e intensidade de cor, índice de polifenóis totais (IPT), antocianinas, taninos, conforme metodologias do Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA), da Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV). Foi realizado teste de oxidação acelerada, a fim de avaliar a estabilidade oxidativa de cada tratamento (adaptado de Palacios et al., 2001). Foram também quantificados nos vinhos tintos alguns cátions (K, Ca, Na, Zn, Fe, Mg, Mn, Cu) através de uma espectrometria de absorção atômica e de emissão de chama. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

7.4.2 Vinho Base Rosé

O vinho branco base elaborado com Prosecco (60%) e Trebbiano (40%), também foi submetido a análises físico-químicas conforme item 7.5.

Em intervalos de quatro meses, as seis diferentes frações de vinho tinto foram incorporados no vinho base branco, na proporção de 2%, em triplicata, originando dezoito vinhos rosés, assim constituindo o segundo experimento. Na sequência, diferentes parâmetros de cor foram avaliados via espectrofotometria. Este processo simula o ambiente das vinícolas, onde, em diferentes meses ao longo do ano, um vinho tinto é utilizado para produção de espumantes rosé com a finalidade exclusiva de conferir cor. Na avaliação dos vinhos base rosé, o delineamento experimental adotado foi do tipo bifatorial, sendo 6 diferentes vinhos tintos (pHs diferentes) incorporado ao vinho base e quatro tempos distintos onde as avaliações foram realizadas. Foram avaliados em 4 pontos ao longo do tempo – julho/2022; novembro/2022; março/2023; julho/2023, tendo como parâmetros analisados a evolução colorimétrica e coordenadas CIELab. Todas as análises foram realizadas em triplicata. A figura 15, apresenta o esquema demonstrando as etapas de formação dos vinhos base rosés, durante o ciclo vinícola, até a leitura da cor no espectrofotômetro.

Figura 15 - Esquema demonstrando a formação dos tratamentos experimentais dos vinhos rosés



Fonte: Arquivo pessoal

7.4.3 Espumante Rosé

Um terceiro experimento foi realizado dentro da Cooperativa Vinícola Garibaldi. Um espumante branco oriundo de uvas das variedades Prosecco (60%) e Trebbiano (40%), safra 2022, produzido pelo método *Charmat*, recebeu na etapa final (licor de expedição), após o envase, a adição de 2% de quatro diferentes frações de vinho tinto Alicante Bouschet (pH 3,8, pH 3,4, pH 3,0 e pH 2,0). Os espumantes brut foram submetidos a análises físico-químicas após os *assemblages*. Foram analisados alguns parâmetros conforme Item 7.5. A figura 16, apresenta o esquema demonstrando a constituição dos tratamentos experimentais dos espumantes rosés.

Figura 16 - Esquema demonstrando a constituição dos tratamentos experimentais dos espumantes rosés



Fonte: Arquivo pessoal

Na avaliação dos espumantes, o delineamento experimental adotado foi do tipo bifatorial, sendo quatro diferentes vinhos tintos (pHs diferentes) incorporado ao espumante e quatro tempos distintos onde as avaliações foram realizadas. Foram avaliados em quatro pontos ao longo do tempo – janeiro/2023; março/2023; maio/2023; julho/2023. Os parâmetros analisados foram evolução colorimétrica e coordenadas CIELab. Além disso, foram analisadas as coordenadas CIELab, antes e após o teste de oxidação acelerada, a fim de avaliar a estabilidade oxidativa de cada tratamento. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

7.5 MÉTODOS ANÁLITICOS

7.5.1 Determinação do pH

A determinação do pH nos vinhos foi realizada segundo a descrição fornecida pela Embrapa no Livro Metodologia para Análise de Vinho. O método consiste em medir a diferença de potencial entre dois eletrodos mergulhados no líquido estudado, um eletrodo de referência com um potencial constante e outro de medida, com um potencial determinado pelo pH do meio. O potenciômetro foi previamente calibrado com soluções tampão de pH 3,0 e 4,0 (Rizzon, 2010).

7.5.2 Açúcares redutores (método de Lane-Eynon)

Açúcares redutores são aqueles que, quando aquecidos em meio alcalino e na presença de minerais – geralmente o cobre –, têm a propriedade de reduzir em metais. A reação do açúcar contido no vinho com o cobre presente em uma solução cuproalcalina. Os íons cúpricos em excesso são determinados por iodometria. Foi utilizado a solução de Fehling. Os valores encontrados foram expressos em g/L de açúcares redutores (Rizzon, 2010).

7.5.3 Acidez total

A acidez total foi mensurada por neutralização dos ácidos tituláveis até pH 8,2 com solução de hidróxido de sódio 0,1N e fenoftaleína como indicado (Brasil, 1986). Os resultados foram expressos em miliequivalente por litro (mEq/L).

7.5.4 Índice de polifenóis totais

O índice de polifenóis totais (IPT), corresponde ao conjunto de todos os compostos fenólicos do vinho. Os vinhos tintos absorvem consideravelmente radiação ultravioleta (UV) com um mínimo de 280–282 nm, essencialmente à absorção dos núcleos benzênicos, característicos dos compostos fenólicos, princípio utilizado para a determinação dos polifenóis totais, em que o resultado é expresso por um índice (I

280 nm). Para isso, as amostras foram diluídas na proporção 1:100 com água destilada, vertidas para uma cubeta de quartzo de 10 cm de percurso ótico, determinando a absorvância a 280 nm, O resultado final foi obtido pela densidade ótica obtida multiplicada pelo fator de diluição. O Resultado é expresso em absorvância (Rizzon, 2010).

7.5.5 Densidade relativa

Densidade relativa é a relação expressa em quatro casas decimais da massa volumétrica (g/mL) do vinho a 20°C, com a massa volumétrica da água à mesma temperatura. A análise realizada com densímetro (Rizzon, 2010).

7.5.6 Determinação de álcool etílico

A quantificação do álcool etílico (grau alcoólico) ocorreu mediante destilação de 100 mL de amostra, no destilador Super D.E.E. Gibertini, além da adição de 10 mL da solução de óxido de cálcio, para neutralizar a acidez do vinho e evitar a passagem dos ácidos voláteis ao destilado, o que provocaria um aumento da densidade e consequente diminuição do grau alcoólico. Em seguida, ocorreu a medição da densidade do destilado alcoólico a 20°C na balança hidrostática da marca Gibertini (Gibertini, 2007). O álcool foi expresso em porcentagem em volume (% vol/vol).

7.5.7 Determinação de anidrido sulfuroso livre

O anidrido sulfuroso livre foi quantificado por titulação automática com solução aquosa de iodo 0,02 N após sua extração em baixa temperatura por corrente de ar (Gibertini, 2007). A fração foi expressa em mg/L de dióxido de enxofre.

7.5.8 Determinação de anidrido sulfuroso total

O anidrido sulfuroso total foi quantificado por titulação automática com solução aquosa de iodo 0,02 N após submissão da amostra à destilação na presença de ácido

sulfúrico 1:10 sendo o destilado recolhido em hidróxido de sódio 1 N (Gibertini, 2007). A fração foi expressa em mg/L de dióxido de enxofre total.

7.5.9 Determinação de anidrido sulfuroso molecular

O anidrido sulfuroso molecular (forma gasosa), que é a fração ativa de maior atividade antimicrobiana, é calculado através da equação: $SO_2 \text{ molecular} = SO_2 \text{ Livre} / (1 + 10^{pH-1.81})$. As doses necessárias devem ficar acima de 0,8 mg/L em vinhos brancos e 0,6 mg/L em vinhos tintos (Margalit, 1997). A fração foi expressa em mg/L de dióxido de enxofre.

7.5.10 Acidez volátil corrigida

A separação dos ácidos voláteis ocorreu por arraste de vapor em Destilador Super D.E.E. Gibertini. Após a separação, foi realizada uma titulação de neutralização com hidróxido de sódio 0,1 N e indicador fenolftaleína a 1% (Brasil, 1986). A acidez volátil foi expressa em miliequivalente por litro (mEq/L).

7.5.11 Antocianinas

O método se baseia na descoloração dos antocianos em meio ácido através do anidrido sulfuroso (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1980). As antocianinas foram expressas em mg/L.

7.5.12 Taninos totais

O método se baseia na coloração pelo cloreto férrico (5%) dos taninos a marron-verde em meio alcalino e leitura em espectrofotometria a 550 nm (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1980). Os taninos foram expressos em g/L.

7.5.13 Determinação dos metais

A metodologia utilizada para quantificação dos metais foi efetuada conforme Rizzon (2010). Os metais alcalinos terrosos, cálcio (Ca), magnésio (Mg) e os íons

metálico de transição, manganês (Mn), cobre (Cu), ferro (Fe) e zinco (Zn) foram determinadas nos vinhos, através de uma espectrometria de absorção atômica. Já a determinação dos teores dos metais alcalinos, como o potássio (K) e sódio (Na) foram realizadas através de espectrometria de emissão de chama. Todos foram expressos em mg/L.

7.5.14 Análise de cor

Para a determinação dos parâmetros de cor das amostras, foram realizadas leituras da absorbância das amostras aos comprimentos de onda de 420 nm, 520 nm e 620 nm. Uma vez que não existe proporcionalidade entre a absorbância dos vinhos e as amostras não foram diluídas (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Para contornar esta situação, foram utilizadas cubetas de 1 mm de espessura para a leitura das absorbâncias dos vinhos tintos e uma cubeta de 10 mm para os vinhos rosés.

A intensidade de cor corresponde à soma das leituras obtidas aos comprimentos de onda de 420 nm, 520 nm e 620 nm, enquanto a tonalidade corresponde à razão entre a leitura obtida ao comprimento de onda de 420 nm pela obtida ao comprimento de onda de 520 nm (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

A composição da coloração é calculada pela razão entre as absorbâncias medidas aos comprimentos de onda respectivos pela intensidade da cor, valor ao qual se aplica um fator de 100 para apresentar os resultados sob a forma de percentagem (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

O brilho dos vinhos (B) pode ser calculado de acordo com a seguinte fórmula: $B = 1 - \left(\frac{A_{420} + A_{620}}{2 \times A_{520}} \right) \times 100$, onde A_{420} , A_{520} e A_{620} são os valores de absorvância medidos aos comprimentos de onda de 420, 520 e 620 nm, respectivamente. Quanto maior for o valor de B, mais dominante é a coloração vermelha do vinho.

7.5.15 Características colorimétricas - Método CIELab

O procedimento de estudo das características cromáticas dos vinhos utilizado no presente trabalho experimental foi baseado no método publicado pela OIV (2006), com o código OIV-MA-AS2-11, aconselhado para a caracterização dos parâmetros

cromáticos dos vinhos e espumantes de acordo com o sistema CIELab. Todas as amostras foram tratadas segundo o método OIV-MA-AS2-11 para que fosse possível comparar resultados obtidos entre si. Após a centrifugação das amostras, procedeu-se a leitura no espectrofotômetro UV/VIS (PG Instruments T60), usando uma amplitude espectral entre os 380 nm e os 780 nm com um intervalo de 5 nm entre leituras. Foram utilizadas cubetas de quartzo de 1mm de espessura para a leitura das absorbâncias dos vinhos tintos e cubetas de 10 mm para os vinhos rosés.

No sistema de cor CIELab, L^* representa a luminosidade, onde os valores variam do 0 (preto) ao 100 (branco). Além disso, $-a^*$ (verde), a^* (vermelho), $-b^*$ (azul) e b^* (amarelo) são as coordenadas de cor. Os parâmetros C^* e h são derivados das coordenadas colorimétricas anteriormente citadas, onde C^* é a cromaticidade ou saturação da cor (“vivacidade”) e h indica a tonalidade da cor, cuja medida é dada em graus. O centro do espaço de cor CIELab é acromático e a saturação da cor vai aumentando à medida que os valores se afastam da origem (De Oliveira; De Souza; De Oliveira Mamede, 2011).

7.5.16 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada usando amostras de 250 mL de vinho tinto e espumante rosé, nos diversos tratamentos, seladas em frascos de Winkler, com a ausência de oxigênio. As amostras foram incubadas em câmara escura a 45 graus celsius por 10 dias, conforme adaptação do teste de oxidação acelerada (Palacios et al., 2001). A diferença da tonalidade do vinho entre os valores inicial e final foi então calculada. Espera-se que o processo de oxidação afete diretamente a tonalidade de amostras. Sob essas condições experimentais, assumimos o alcance do aumento máximo na tonalidade do vinho e, portanto, quanto maior o aumento, maior a tendência à oxidação do vinho.

7.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Para a realização do experimento do vinho tinto, o delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, sendo constituído de seis tratamentos (diferentes pHs). Na avaliação dos vinhos base rosés, o delineamento experimental

adotado foi do tipo bifatorial, sendo seis diferentes vinhos tintos (pHs diferentes) incorporado ao vinho base e quatro tempos distintos de avaliações. Na avaliação dos espumantes, o delineamento experimental adotado também foi do tipo bifatorial, sendo quatro diferentes vinhos tintos (pHs diferentes) incorporado ao espumante e quatro tempos distintos onde as avaliações foram realizadas. Todos os tratamentos foram realizados em triplicata e os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA), seguida de teste de Tukey (5%), com o software estatístico SPEED Stat 3.0.

8. RESULTADOS

8.1 VINHO ALICANTE BOUSCHET

8.1.1 Evolução de parâmetros analíticos e cromáticos

Para compreender o impacto do uso da resina de troca catiônica no vinho tinto Alicante Bouschet, nos seus diferentes percentuais de vinho tratado, resultando assim em pHs distintos. A tabela 1 mostra os diversos parâmetros analíticos, cromáticos e de composição fenólica de cada tratamento.

Tabela 1 - Características gerais, cromáticas e composição fenólica do vinho Alicante Bouschet nos diversos pHs estudados.

pH	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,0
Grau alcoólico (% v/v)	11,63 a ± 0,042	11,60 a ± 0,141	11,58 a ± 0,056	11,55 a ± 0,070	11,55 a ± 0,070	11,54 a ± 0,028
Açúcares totais (g/L)	1,96 a ± 0,198	1,93 a ± 0,106	2,19 a ± 0,127	2,30 a ± 0,056	2,20 a ± 0,141	2,05 a ± 0,212
Acidez Total (meq/L)	50,00 e ± 0,707	53,90 e ± 0,565	61,00 d ± 1,414	65,80 c ± 1,414	70,50 b ± 1,414	93,10 a ± 0,707
Acidez Volátil (meq/L)	5,75 a ± 0,636	5,50 a ± 0,283	5,33 a ± 0,042	5,18 a ± 0,028	5,00 a ± 0,141	5,16 a ± 0,084
SO₂ Livre (mg/L)	53,00 a ± 0,707	46,10 b ± 1,414	34,40 c ± 0	27,70 d ± 0,141	20,90 e ± 0,283	11,75 f ± 0,212
SO₂ Total (mg/L)	100,00 a ± 2,828	94,00 a ± 0,707	84,00 b ± 1,414	73,00 c ± 2,823	51,00 d ± 0	25,00 e ± 0,707

SO₂ Molecular (mg/L)	0,74 f ± 0,012	1,01 e ± 0,014	1,18 d ± 0,011	1,48 c ± 0,021	1,71 b ± 0,020	4,61 a ± 0,012
420 nm	0,44 c ± 0,014	0,46 bc ± 0,028	0,50 bc ± 0,035	0,51 b ± 0,053	0,71 a ± 0,037	0,71 a ± 0,007
520 nm	0,70 d ± 0,035	0,78 d ± 0,009	0,92 c ± 0,042	1,02 b ± 0,011	1,87 a ± 0,014	1,91 a ± 0,028
620 nm	0,17 a ± 0,014	0,17 a ± 0,007	0,17 a ± 0,014	0,17 a ± 0,004	0,16 a ± 0,021	0,15 a ± 0,035
Intensidade	1,31 c ± 0,028	1,40 bc ± 0,141	1,58 bc ± 0,028	1,70 b ± 0,071	2,74 a ± 0,057	2,77 a ± 0,099
Tonalidade	0,62 a ± 0,028	0,59 a ± 0,014	0,56 a ± 0,007	0,50 ab ± 0,071	0,38 b ± 0,007	0,37 b ± 0,035
IPT	69,50 a ± 0,212	68,00 a ± 1,414	66,40 a ± 0,707	65,50 a ± 6,364	64,20 ab ± 0,283	59,50 b ± 2,828
Taninos (g/L)	3,50 a ± 0,028	3,40 a ± 0,113	3,30 a ± 0,424	3,30 a ± 0,141	3,20 a ± 0,353	3,00 a ± 0,212
Antocianinas (mg/L)	795 a ± 5,657	737 b ± 4,243	610 c ± 0,707	546 d ± 7,778	493 e ± 1,414	474 f ± 2,828

Os dados apresentados como média ± desvio padrão (n=3). *Médias seguidas por letras distintas são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (P≤0,05). *420 nm, 520nm e 620 nm = absorvância aos 420 nm, 520nm e 620 nm com espectrofotômetro IPT=Índice de Polifenóis Totais (280 nm).

O tratamento com resina de troca catiônica reduziu significativamente o pH do vinho tratado e dos vinhos do corte, conforme visto em outros estudos (Ibeas *et al.*, 2015; Just-Borràs *et al.*, 2022, Mistala *et al.*, 2021). Os resultados referentes à graduação alcoólica, açúcares totais, acidez volátil, não tiveram diferenças significativas. No que diz respeito a acidez total, os dados da Tabela 1 apresentam diferenças significativas, conforme o pH foi alterado (diminuindo pelo uso da resina ou corte entre vinhos), o parâmetro foi se elevando, sendo que no pH mais baixo, constatou-se o maior valor de acidez total. O aumento da acidez está relacionado ao aumento da quantidade de H⁺ livre e diminuição dos cátions (Tabela 3). Esses resultados vão ao encontro da função da resina catiônica e essa relação progressiva de aumento da acidez junto com a diminuição do pH já foi descrita em outros estudos (Walker *et al.*, 2002; Mira *et al.*, 2006). O fato de não ter sido encontradas mudanças significativas na graduação alcoólica, açúcares totais, acidez volátil mostra que a passagem pela resina não influenciou nesses parâmetros. Esse resultado já havia sido observado nos estudos de Just-Borràs *et al.*, (2022) e Cisilotto *et al.*, (2019),

considerando insignificante o efeito sobre parâmetros como teor de etanol e açúcares residuais em vinhos base espumante.

A relação entre SO₂ ativo e livre só se modifica com o pH (Blouin; Peynaud, 2006). A ação do SO₂ aumenta em torno de 20% com uma diminuição do pH em 0,1, contribuindo para uma melhor estabilidade microbiológica e químico-física (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2007). Pode-se verificar diferenças significativas na fração ativa (molecular) em função do SO₂ livre devido a variação de pH. Percebeu-se que conforme o pH foi diminuído a atividade protetora do SO₂ foi sendo mais elevada, reforçando que a diminuição da necessidade do conservante dependendo do parâmetro de pH. A atividade microbiana perde atividade em níveis mais baixos de pH, aumentando a proteção por dióxido de enxofre.

Em relação à influência dos diferentes pHs devido a acidificação com resina de troca catiônica na cor dos vinhos, os valores de absorbância 420 nm e 520 nm aumentaram significativamente conforme o pH dos vinhos foi diminuído, apresentando um aumento na coloração amarela e vermelha, respectivamente. No estudo de Mistala *et al.*, 2021, constatou-se que os tratamentos por resinas de troca catiônica modificam amplamente a composição química do vermelho (520 nm) dos vinhos. Isso pode ser explicado pela acidez dos vinhos, que aumentou conforme a porcentagem do vinho tratado aumentou, além disso, em pH ácido a forma estrutural da antocianina é a forma protonada, ou seja, cátion flavilium (Mistala *et al.*, 2021).

A tonalidade da cor diminuiu conforme o pH foi diminuindo, mostrando uma menor tendência a oxidação dos vinhos. Como esperado, a intensidade de cor diminuiu conforme o pH do vinho era maior, isso é devido a menor quantidade de pigmentos no vinho e pelo deslocamento das antocianas para suas formas incolores (Forino *et al.*, 2020). Além disso, devem ser tidas em conta as vantagens físico-químicas que se produz nos vinhos tratados, como o baixo pH, a melhoria da cor e a preservação microbiológica dos vinhos (Lasanta; Caro; Perez, 2013; Mira *et al.*, 2006).

Assim como em um estudo realizado com uma variedade de uva tinta americana utilizando resina de troca catiônica em pré-fermentação, o índice de polifenóis totais diminuiu para em alguns tratamentos (Walker *et al.*, 2003). No estudo, não foram observadas diferenças significativas no índice de polifenóis totais. Nos resultados de Mira *et al.* (2004) e Ibeas *et al.* (2015), foi relatado uma diminuição dos

polifenóis de vinhos tintos que foram tratados por resinas iônicas, em função da redução do pH.

Não se percebeu diferenças significativas no teor de taninos na medida que o pH vai diminuindo. Outros autores relatam ligeiras diminuições no teor de taninos dos vinhos tintos após um tratamento com resina iônica (Ibeas *et al.*, 2015; Lasanta; Caro; Perez, 2013).

Observaram-se diferenças significativas no caso das antocianinas que diminuiram com o aumento da percentagem do vinho adicionado. A alta perda de antocianinas pode ser devido à retenção de pigmento na superfície da resina (Mira *et al.*, 2006; Mistala *et al.*, 2021).

8.1.2 Estabilidade oxidativa

Os resultados dos testes de estabilidade oxidativa são mostrados como o valor de matiz final para amostras após um teste de oxidação acelerada. Pode-se observar pelos resultados da Tabela 2, que todos os vinhos com maior porcentagem de vinho tratado por resina iônica, ou seja, com pH menor, possuem significativamente uma melhor estabilidade oxidativa, pois apresentam menor tonalidade, sendo que o tratamento de menor pH apresentou o menor incremento líquido. Este efeito é possivelmente devido à redução dos teores de ferro (Tabela 3), pela influência que esse elemento possui como catalisador de oxidação, e esta poderia ser uma vantagem adicional do uso da técnica de troca iônica para acidificação de vinhos.

Tabela 2 - Resultado do teste de estabilidade oxidativa do vinho tinto Alicante Bouschet com base em parâmetros de tonalidade

pH	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,0
Tonalidade Inicial	0,645 Ba ± 0,006	0,601 Bb ± 0,003	0,555 Bc ± 0,003	0,529 Bd ± 0,002	0,502 Be ± 0,002	0,385 Bf ± 0,006
Tonalidade Final	0,718 Aa ± 0,005	0,674 Ab ± 0,005	0,631 Ac ± 0,004	0,608 Ad ± 0,005	0,577 Ae ± 0,006	0,451 Af ± 0,003
Incremento	0,073	0,073	0,076	0,079	0,074	0,065

Resultados estão expressos com média ± desvio padrão (n=3). Médias seguidas por letras distintas maiúsculas nas colunas (expressando a diferença entre a tonalidade inicial e final de cada tratamento); e letras minúsculas nas linhas (expressando a diferença entre os tratamentos), são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Incremento = diferença entre tonalidade inicial e tonalidade final.

Na tabela 2, é possível visualizar diferenças significativas entre a tonalidade inicial e final em todos os tratamentos, evidenciando que o teste de oxidação teve efeitos nas amostras. Da mesma forma, ocorreram diferenças significativas entre todos os tratamentos, com uma redução significativa na tonalidade à medida que os vinhos possuíam menor pH. Isso corrobora com a teoria de que com menores pHs existe uma melhor estabilidade oxidativa dos vinhos, assim como Lasanta; Caro; Perez (2013) constataram em seu estudo.

8.1.3 Influência do conteúdo de cátions na evolução no vinho

O uso da resina catiônica permite que, além do potássio, o tratamento remova outros cátions do vinho, como cálcio, magnésio, sódio, ferro e cobre. O conteúdo desses cátions, tanto no vinho inicial quanto nos outros tratamentos, está listado na tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações de cátions nos diversos tratamentos de vinho tinto Alicante Bouschet com diferentes pHs

pH	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,0
Potássio (mg/L)	842,33 a ± 7,57	693,93 b ± 5,77	556,94 c ± 8,09	432,86 d ± 9,38	358,42 e ± 6,94	147,80 f ± 5,27
Cálcio (mg/L)	5,58 a ± 0,01	4,91 b ± 0,01	4,55 bc ± 0,00	4,29 cd ± 0,00	3,95 d ± 0,01	3,23 e ± 0,07
Magnésio (mg/L)	5,51 a ± 0,16	4,70 b ± 0,07	3,62 c ± 0,04	2,91 d ± 0,06	2,35 e ± 0,11	0,028 f ± 0,07
Sódio (mg/L)	21,66 a ± 0,11	20,53 b ± 0,21	19,85 bc ± 0,56	19,05 cd ± 0,11	18,03 d ± 0,28	15,30 e ± 0,34
Manganês (mg/L)	3,19 a ± 0,02	2,89 b ± 0,02	2,43 c ± 0,02	2,07 d ± 0,02	1,72 e ± 0,02	0,01 f ± 0,00
Zinco (mg/L)	2,98 a ± 0,14	2,61 b ± 0,26	2,17 c ± 0,07	1,82 d ± 0,01	1,47 e ± 0,06	0,05 f ± 0,07
Ferro (mg/L)	0,483 a ± 0,02	0,475 a ± 0,01	0,416 b ± 0,02	0,400 b ± 0,02	0,349 c ± 0,02	0,144 d ± 0,02
Cobre (mg/L)	0,022 a ± 0,01	0,017 a ± 0,00	0,013 a ± 0,01	0,017 a ± 0,00	0,017 a ± 0,00	0,017 a ± 0,00

* Resultados estão expressos com média ± desvio padrão (n=3). Médias seguidas por letras distintas nas colunas são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (P≤0,05).

O potássio (K) foi um dos metais que tiveram maior interação com a resina. A diminuição ocorreu gradativamente já a partir do pH 3,8 com diferenças significativas

entre todos os tratamentos, sendo que ocorreu uma redução de 82,5% na quantidade de K quando comparadas as amostras de pH 3,8 a 2,0. A redução do potássio influencia diretamente a redução do pH (Just-Borràs *et al.*, 2022). Mesmo levando em consideração que o vinho já havia passado por estabilização tartárica ocorreu uma significativa redução no cátion potássio. Alguns estudos, como de Ibeas *et al.* (2015), Mira *et al.* (2004), Simões (2014), Ponce *et al.*, (2018), obtiveram resultados de melhoras na estabilização tartárica, em testes com a utilização de resinas de troca iônica em vinhos. A redução do cátion K é uma das propostas da utilização das resinas iônicas para estabilização tartárica dos vinhos, o que é muito importante em se tratando do produto final onde a maioria dos consumidores não admite a presença de sais no produto e onde a estabilização à frio tem um custo elevado.

Com o cálcio (Ca) e o magnésio (Mg), também ocorreu uma redução significativa. Iniciou a partir do pH 3,8 até o pH 2,0. Esse resultado vai ao encontro da revisão bibliográfica, a qual, segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (1977), constata-se que a facilidade de troca dos cátions aumenta conforme sua valência. A diminuição no cátion cálcio foi de 42%, quando comparadas as amostras de pH 3,8 e 2,0. Em relação ao magnésio, a redução entre os tratamentos de pHs 3,8 e 3,0 foi de 57,35%, sendo que o pH 2,0 apresentou uma redução muito grande em relação aos demais tratamentos. O cálcio possui uma solubilidade menor que a do potássio, portanto a sua estabilização é mais difícil, já que com sua remoção gera uma menor possibilidade da formação de tartarato de cálcio no vinho (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2007).

No trabalho de Ibeas *et al.* (2015), as análises de potássio e cálcio tiveram uma redução significativa dos tratamentos com redução do pH. Como esperado e observado no estudo de Melero (2009), também ocorreram reduções significativas nos cátions potássio, cálcio, ferro e cobre na análise de vinhos tintos.

O sódio (Na) apresentou uma redução significativa na maior parte dos tratamentos, porém com menores discrepâncias, se comparado com a maioria dos cátions, aproximadamente 29,4%. Apesar de ter a mesma valência que o potássio (K), o sódio possui um menor número atômico, além de ter uma concentração mais baixa de vinho. Entretanto, segundo os nossos resultados essa resina não possui seletividade na remoção dos cátions. (Ibeas *et al.*, 2015)

No estudo de Mira *et al.* (2006), a resina apresentou boa afinidade para potássio, sódio, cálcio e magnésio. A variação da concentração de potássio e sódio

durante o processo é semelhante. O uso da resina catiônica permite que, além do cálcio e potássio, o tratamento remova outros cátions do vinho, como ferro e cobre, favorecendo aspectos ligados a longevidade e estabilidade do vinho (Lasanta; Caro; Perez, 2013).

O zinco (Zn) e manganês (Mn), a exemplo dos outros metais, também obtiveram reduções significativas em todos os tratamentos. Avaliando a diminuição percentual entre os tratamentos de pH 3,8 e pH 2,0, as reduções foram de muito significativas. A presença do manganês no vinho é de origem variada, pode ser pela absorção do solo, através de produtos fitossanitários utilizados na uva ou produtos enológicos usados na vinificação. Os tintos geralmente possuem teores mais altos do metal, que variam de 0,70 a 6,70 ppm. Já o zinco é um constituinte natural da uva, sendo que sua presença no vinho será tanto mais significativa quanto maior for o período de maceração, com teores variando de 0,5 a 4 ppm (Curvelo-Garcia; Catarino, 1998).

Na análise do cobre (Cu), conforme figura 17, não foi observado diferença na concentração das amostras de vinho tinto. Esses resultados concordam com as observações anteriores relatadas por Ibeas *et al.* (2015), onde a resina utilizada não apresentou afinidade com o cobre. Outra possibilidade é o nível de concentração do metal que é baixo, dessa forma, a chance de ocorrer a troca é muito baixa.

Em relação ao teor de ferro (Fe) o tratamento controle e tratamentos com pouco percentual de vinho tratado com resina iônica apresentaram resultados maiores em relação aos que tiveram maior percentual de vinho tratado no corte do vinho tinto. Avaliando os tratamentos de pH 3,8 e pH 3,6, nos teores de Fe, não se percebeu diferenças significativas entre si, mesma situação que ocorreu nos tratamentos de pH 3,4 e pH 3,2. Em relação aos demais tratamentos, foram constatadas diferenças significativas, principalmente comparando os pHs 3,0 e pH 2,0. Acredita-se que a redução nos teores de ferro contribuam para a estabilidade oxidativa (tabela 2), visto que o metal é catalisador de oxidação (Lasanta; Caro; Perez, 2013; Danilewicz, 2018).

O ferro pode atuar como um catalisador de oxidação devido à sua capacidade de facilitar reações de oxidação que podem resultar na deterioração do vinho. O vinho é uma bebida complexa que contém uma variedade de compostos orgânicos, incluindo ácidos, açúcares, polifenóis e compostos aromáticos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Danilewicz, 2016).

Quando o vinho é exposto ao oxigênio, ocorrem várias reações de oxidação que podem alterar suas características sensoriais e reduzir sua qualidade. O ferro presente no vinho pode catalisar essas reações de oxidação, facilitando a conversão de compostos orgânicos, como ácidos fenólicos e taninos, em produtos oxidados indesejáveis. Além disso, conforme o pH vai diminuindo, o residual de Ferro, induzido pelos polifenóis, se torna insignificante (Kontoudakis *et al.*, 2017).

Esses produtos oxidados podem levar a mudanças na cor, sabor e aroma do vinho, resultando em um produto final de qualidade inferior. Portanto, para garantir a estabilidade oxidativa dos vinhos e preservar sua qualidade, é importante minimizar a presença de ferro no vinho, sendo que as resinas de troca iônica podem ser uma boa técnica que pode auxiliar nesse sentido.

8.2 VINHO BASE BRANCO TREBBIANO/ PROSECCO

8.2.1 Evolução de parâmetros analíticos e cromáticos

Antes da realização dos *assemblages* para realização dos experimentos, em junho de 2022, foram realizadas algumas análises prévias no vinho base branco Trebbiano/Prosecco. A tabela 4 apresenta os parâmetros físico-químicos da amostra de vinho base.

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos do vinho base Trebbiano/Prosecco

Álcool (% vol)	Açúcares Totais (g/L)	Acidez Total (meq/L)	Acidez Volátil (meq/L)	pH	SO ₂ Livre (mg/L)	SO ₂ Total (mg/L)
10,75 ± 0,07	1,45 ± 0,03	77,54 ± 0,21	4,10 ± 0,07	3,38 ± 0,01	21,9 ± 0,14	64,3 ± 0,92

* Resultados estão expressos com média ± desvio padrão (n=3).

A Tabela 5 apresenta os principais parâmetros cromáticos dos vinhos base rosés, após *assemblages* quadrimestrais com vinho tinto, a fim de avaliar o comportamento do processo de corte do vinho base com o vinho tinto acidificado com a resina, durante o ciclo vinícola.

Tabela 5 - Evolução dos parâmetros de absorvância em 420, 520, 620nm; intensidade corante (IC); e tonalidade de vinhos base Trebbiano/Prosecco rosés obtidos a partir do *assemblage* com vinho tinto de diferentes pHs tratado com resina catiônica

Parâmetros	Trat.	0 meses	4 meses	8 meses	12 meses
420 nm	pH 2,0	0,20 Da ± 0,003	0,21 Cc ± 0,002	0,23 Bc ± 0,003	0,25 Ac ± 0,001
	pH 3,0	0,20 Da ± 0,002	0,21 Cbc ± 0,002	0,24 Bab ± 0,002	0,25 Ac ± 0,002
	pH 3,2	0,20 Dab ± 0,002	0,22 Cb ± 0,003	0,24 Bbc ± 0,003	0,26 Abc ± 0,001
	pH 3,4	0,19 Db ± 0,002	0,22 Cab ± 0,003	0,25 Ba ± 0,003	0,26 Abc ± 0,002
	pH 3,6	0,19 Dab ± 0,003	0,22 Cab ± 0,002	0,24 Bab ± 0,002	0,26 Ab ± 0,001
	pH 3,8	0,19 Da ± 0,003	0,23 Ca ± 0,002	0,25 Ba ± 0,002	0,27 Aa ± 0,003
520 nm	pH 2,0	0,24 Aa ± 0,002	0,23 Aa ± 0,002	0,22 Ba ± 0,002	0,22 Ba ± 0,002
	pH 3,0	0,23 Ab ± 0,001	0,23 Aab ± 0,003	0,22 Ba ± 0,002	0,21 Cb ± 0,001
	pH 3,2	0,23 Aab ± 0,001	0,23 Aab ± 0,003	0,22 Ba ± 0,002	0,20 Cc ± 0,001
	pH 3,4	0,23 Abc ± 0,002	0,22 Abc ± 0,002	0,21 Bab ± 0,002	0,20 Cc ± 0,002
	pH 3,6	0,22 Acd ± 0,003	0,22 Abc ± 0,002	0,21 Bab ± 0,002	0,19 Cd ± 0,001
	pH 3,8	0,22 Ad ± 0,002	0,22 Ac ± 0,003	0,21 Bb ± 0,003	0,17 Ce ± 0,003
620 nm	pH 2,0	0,03 Ba ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,03 Bc ± 0,003
	pH 3,0	0,03 Ba ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,03 Bbc ± 0,003
	pH 3,2	0,03 Ca ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,04 Bbc ± 0,003
	pH 3,4	0,03 Ba ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,04 Abc ± 0,003
	pH 3,6	0,03 Ba ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,04 Aab ± 0,003
	pH 3,8	0,03 Ba ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,04 Aa ± 0,002	0,04 Aa ± 0,003
Brilho (%)	pH 2,0	52,43 Aa ± 0,971	46,86 Ba ± 0,184	37,63 Ca ± 4,760	34,43 Ca ± 1,446
	pH 3,0	50,21 Aa ± 0,922	44,52 Bab ± 1,493	35,87 Ca ± 0,607	31,85 Da ± 1,601
	pH 3,2	51,22 Aa ± 0,401	43,57 Babc ± 0,242	35,60 Cab ± 2,050	25,49 Db ± 1,587
	pH 3,4	51,33 Aa ± 0,494	43,57 Babc ± 0,459	32,87 Cbc ± 1,253	24,97 Db ± 8,058
	pH 3,6	49,61 Aa ± 1,118	40,60 Bcd ± 1,388	33,30 Cbc ± 0,607	19,04 Dc ± 0,177
	pH 3,8	49,16 Aa ± 0,653	37,55 Bd ± 0,325	31,87 Cc ± 0,803	4,76 Dd ± 2,664
IC	pH 2,0	0,47 Ca ± 0,002	0,48 Ba ± 0,005	0,50 Aa ± 0,005	0,50 Aa ± 0,003
	pH 3,0	0,46 Cab ± 0,002	0,48 Ba ± 0,005	0,50 Aa ± 0,005	0,49 ABab ± 0,004
	pH 3,2	0,46 Cabc ± 0,001	0,49 Ba ± 0,003	0,50 Aa ± 0,003	0,49 ABab ± 0,004
	pH 3,4	0,45 Ccd ± 0,007	0,48 Ba ± 0,007	0,50 Aa ± 1,253	0,49 Bab ± 0,004
	pH 3,6	0,45 Cbcd ± 0,003	0,48 Ba ± 0,003	0,50 Aa ± 0,007	0,49 Aab ± 0,003
	pH 3,8	0,44 Bd ± 0,007	0,49 Aa ± 0,005	0,49 Aa ± 0,803	0,48 Ab ± 0,005
Tonalidade	pH 2,0	0,83 Da ± 0,021	0,88 Cd ± 0,015	1,06 Bc ± 0,016	1,16 Ad ± 0,014
	pH 3,0	0,86 Da ± 0,020	0,93 Ccd ± 0,021	1,11 Bbc ± 0,012	1,20 Ad ± 0,016
	pH 3,2	0,85 Da ± 0,006	0,94 Cc ± 0,014	1,09 Bc ± 0,028	1,30 Ac ± 0,017
	pH 3,4	0,84 Da ± 0,006	0,98 Cbc ± 0,002	1,16 Ba ± 0,015	1,31 Ac ± 0,025
	pH 3,6	0,86 Da ± 0,016	1,01 Cab ± 0,019	1,14 Bab ± 0,009	1,41 Ab ± 0,012
	pH 3,8	0,88 Da ± 0,013	1,05 Ca ± 0,009	1,17 Ba ± 0,008	1,64 Aa ± 0,036

* Os dados apresentados como média ± desvio padrão (n=3). Médias seguidas por letras distintas maiúsculas nas linhas (expressando a diferença da realização do *assemblage* em diferentes tempos); e letras minúsculas nas colunas (expressando a diferença entre os tratamentos), são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05). *420 nm, 520nm e 620 nm = absorvância aos 420 nm, 520nm

e 620 nm com espectrofotômetro; Brilho (%) = porcentagem de brilho; IC= intensidade corante, Trat. = tratamento. Análises a cada 4 meses durante 1 ano.

Em relação à influência dos diferentes tratamentos na cor dos vinhos rosés, os valores do comprimento 420nm, que representa a coloração amarela, apresentou diferenças significativas em quase todos os meses. Na comparação do momento do corte em diferentes tempos, a coloração amarela intensificou, quando nos cortes foram feitos em 4, 8 e 12 meses. Em relação as diferenças dos tratamentos entre si, percebe-se diferenças significativas, principalmente quanto maior for o tempo de avaliação, dessa forma, os tratamentos de pHs mais altos possuem um índice maior de A420 nm.

Em relação ao comprimento 520 nm que representa a coloração vermelha dos vinhos rosés, pelos resultados observados na Tabela 5, percebe-se ao longo dos meses, uma diminuição significativa dos índices em todos os tratamentos estudados. Segundo a avaliação entre os tratamentos, ocorreu um aumento na coloração vermelha, conforme foi sendo utilizado vinho com pH mais baixo no *assemblage* do vinho base rosé. No estudo de Mistala *et al.*, 2021, constatou-se que os tratamentos por resinas de troca catiônica modificam amplamente a composição química do vermelho dos vinhos. Na maioria dos tratamentos, a redução no pH teve influência significativa no aumento do parâmetro, sendo que com o passar do tempo a coloração vermelha se manteve melhor em tratamentos com vinhos de pHs menores, mesmo que com cortes 12 meses após a elaboração dos produtos.

O brilho foi um dos parâmetros que mais apresentou diferenças em relação a avaliação dos tratamentos entre si. Apesar de não ter diferenças significativas no primeiro tempo de avaliação, percebeu-se que ocorreram grandes alterações com o passar do tempo, sendo que após 12 meses as diferenças foram significativas, evidenciando que valores menores de pH tendem a manter uma maior porcentagem de brilho nos vinhos rosés ao longo do tempo. O brilho é um parâmetro que indica a dominância da coloração vermelha, ou seja, quanto mais elevada for a absorvância ao comprimento de onda correspondente ao vermelho, mais elevado será o brilho (Rodrigues, 2011).

A intensidade de cor apresentou aumentos significativos nos vinhos rosés, avaliando as análises. Os tratamentos em que os vinhos tintos do *assemblage*

possuíam pHs menores, apresentaram menores índices de IC. A consequência principal da variação da intensidade corante está ligada ao comprimento 420 nm.

Em relação ao parâmetro da tonalidade. Os tratamentos que tinham na composição do *assemblage* vinhos com pHs menores, apresentaram em todos os períodos de avaliação, índices menores de tonalidade. Com o passar do tempo os índices aumentam significativamente em todos tratamentos. É possível relacionar uma menor variação na tonalidade em tratamentos de pH menores, que é indicativo de menor oxidação ao longo do tempo.

A Tabela 6, apresenta a avaliação das características cromáticas, sob coordenadas CIELab de vinhos base rosés obtidos a partir do *assemblage* com vinho tinto de diferentes pHs tratado com resina de troca catiônica, cada quatro meses durante um período um ano.

Analisando os dados obtidos na Tabela 6, na coordenada L* (luminosidade), em todos os tratamentos não diferiu estatisticamente, independente da data da realização do corte.

Em geral, valores de a^* foram significativamente maiores e os valores de b^* foram menores. Na primeira data de corte, no início do estudo diminuíram com o aumento do avanço das datas de corte, e conseqüente período de envelhecimento do vinho alicante bouschet e base branco.

Os vinhos base rosés, obtidos da adição de vinho tinto com pH menor, apresentaram valores de a^* maiores significativamente, em relação aos tratamentos que tiveram a adição de vinho tinto com pH maior. É possível perceber uma significativa redução nos valores de a^* , conforme a data do corte, evidenciando uma redução na coloração vermelha dos vinhos rosés em todos tratamentos. Este fato pode ser explicado pela acidez dos vinhos que foi maior à medida que a porcentagem de vinho com pH menor aumentou. A quantidade relativa de cada forma estrutural de antocianinas, que coexistem em equilíbrio, é função do pH do meio. Em um pH ácido, a forma predominante é a forma protonada (cátion flavilium) (Mistala *et al*, 2021).

Tabela 6 - Evolução das coordenadas de cor CIELab de vinhos base rosés obtidos a partir do *assemblage* com vinho tinto de diferentes pHs tratado com resina catiônica

Parâmetros	Trat.	0 meses	4 meses	8 meses	12 meses
L*	pH 2,0	87,27 Aa ± 0,712	86,54 Aa ± 0,707	87,03 Aa ± 0,710	88,25 Aa ± 0,084
	pH 3,0	87,35 Aa ± 0,713	87,09 Aa ± 0,711	87,38 Aa ± 0,713	87,56 Aa ± 0,853
	pH 3,2	87,47 Aa ± 0,714	87,79 Aa ± 0,709	87,06 Aa ± 0,711	87,36 Aa ± 0,515
	pH 3,4	87,47 Aa ± 0,717	87,05 Aa ± 0,711	87,35 Aa ± 0,713	87,92 Aa ± 0,198
	pH 3,6	87,85 Aa ± 0,716	87,38 Aa ± 0,713	87,25 Aa ± 0,712	87,82 Aa ± 0,139
	pH 3,8	88,07 Aa ± 0,719	87,12 Aa ± 0,711	88,48 Aa ± 0,714	88,18 Aa ± 0,416
a*	pH 2,0	16,28 Aa ± 0,133	14,20 Ba ± 0,146	12,41 Ca ± 0,101	11,00 Da ± 0,095
	pH 3,0	15,52 Ab ± 0,127	13,93 Bab ± 0,080	12,34 Ca ± 0,101	10,84 Dab ± 0,167
	pH 3,2	15,43 Ab ± 0,126	13,84 Bab ± 0,056	12,12 Cab ± 0,099	10,50 Db ± 0,121
	pH 3,4	14,91 Ac ± 0,122	13,75 Bb ± 0,174	12,16 Cab ± 0,100	10,45 Db ± 0,184
	pH 3,6	14,88 Ac ± 0,121	13,34 Bc ± 0,167	12,05 Cab ± 0,098	10,48 Db ± 0,285
	pH 3,8	14,35 Ad ± 0,117	12,91 Bd ± 0,062	11,91 Cb ± 0,097	8,71 Dc ± 0,221
b*	pH 2,0	4,78 Db ± 0,002	5,86 Cd ± 0,053	8,25 Bc ± 0,040	9,55 Ad ± 0,200
	pH 3,0	4,84 Db ± 0,033	5,89 Cd ± 0,019	8,25 Bc ± 0,134	9,92 Ac ± 0,066
	pH 3,2	4,86 Db ± 0,039	5,95 Ccd ± 0,049	8,41 Bbc ± 0,066	10,17 Ac ± 0,057
	pH 3,4	4,85 Db ± 0,039	6,39 Cab ± 0,068	8,58 Bb ± 0,061	10,46 Ab ± 0,182
	pH 3,6	4,97 Dab ± 0,052	6,18 Cbc ± 0,056	8,57 Bb ± 0,129	10,50 Ab ± 0,145
	pH 3,8	5,21 Da ± 0,040	6,58 Ca ± 0,062	8,88 Ba ± 0,071	10,83 Aa ± 0,135
C*	pH 2,0	17,09 Aa ± 0,140	15,66 Ba ± 0,128	15,04 Ca ± 0,123	13,62 Da ± 0,346
	pH 3,0	16,26 Ab ± 0,133	14,97 Bbc ± 0,122	14,57 Bb ± 0,119	13,35 Cab ± 0,257
	pH 3,2	16,22 Ab ± 0,133	15,15 Bb ± 0,124	14,89 Bab ± 0,121	13,01 Cb ± 0,186
	pH 3,4	15,68 Ac ± 0,128	14,96 Bbc ± 0,122	14,70 Bab ± 0,120	11,90 Cc ± 0,125
	pH 3,6	15,63 Ac ± 0,127	14,57 Bcd ± 0,119	14,70 Bab ± 0,120	10,84 Cd ± 0,085
	pH 3,8	15,15 Ad ± 0,124	14,21 Bd ± 0,116	14,47 Bb ± 0,118	10,67 Cd ± 0,099
h*	pH 2,0	17,77 Dab ± 0,168	23,21 Cd ± 0,189	32,88 Bc ± 0,332	40,16 Ad ± 0,159
	pH 3,0	17,37 Db ± 0,143	23,78 Ccd ± 0,194	34,26 Bb ± 0,241	40,82 Ad ± 0,556
	pH 3,2	17,94 Dab ± 0,146	24,03 Cbcd ± 0,196	34,59 Bab ± 0,283	41,11 Ac ± 0,148
	pH 3,4	18,00 Dab ± 0,510	24,91 Cab ± 0,192	34,15 Bb ± 0,279	42,54 Ab ± 0,107
	pH 3,6	17,83 Dab ± 0,535	24,71 Cabc ± 0,266	34,91 Bab ± 0,285	42,08 Abc ± 0,717
	pH 3,8	18,68 Da ± 0,153	25,64 Ca ± 0,005	35,51 Ba ± 0,290	44,52 Aa ± 1,096

* Os dados apresentados como média ± desvio padrão (n=3). Médias seguidas por letras distintas maiúsculas nas linhas (expressando a diferença ao longo do tempo); e letras minúsculas nas colunas (expressando a diferença entre os tratamentos), são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p≤0,05). L* = luminosidade; a* = componente verde-vermelho; b* = componente azul-amarelo; C* = cromaticidade da cor; h = ângulo da tonalidade da cor; Trat. = tratamento. Análises a cada 4 meses durante 1 ano.

Em todos os casos, a coordenada b* aumentou. É possível acompanhar a evolução dos vinhos através da oxidação e aumento da cor amarela das amostras. Constatou-se um aumento no valor desta coordenada conforme a data de realização do corte ao longo dos meses de avaliação. Apesar do aumento ocorrer em todos os

vinhos, o tratamento controle sempre apresentou os maiores valores, sugerindo uma maior oxidação ao longo do tempo comparando com os vinhos tratados.

Com a medição dos parâmetros CIELab, estudou-se a evolução dos parâmetros colorimétricos do vinho base branco somado ao vinho tinto alicante bouschet e realização do *assemblage* ao longo do ano. Desta análise, concluiu-se que, com o aumento do tempo de armazenamento, as coordenadas colorimétricas a^* e b^* apresentam um comportamento semelhante em todas as amostras, sendo que a^* diminui e b^* aumentou gradualmente no período analisado, traduzindo uma diminuição dos tons vermelhos e um aumento dos tons amarelados no vinho, respectivamente. As coordenadas a^* e b^* seguem a tendência prevista por Hernández *et al.* (2011) em seu estudo sobre a avaliação da evolução de vinhos brancos e rosés.

A coordenada C^* , referente a cromaticidade ou saturação da cor, reflete a vivacidade da cor (De Oliveira, *et al.*, 2011). Percebesse que não há redução significativa em todos tratamentos, conforme avanço da data de corte. Os tratamentos com a adição de vinho tinto com pHs menores, apresentaram maiores valores de C^* , evidenciando que em pHs menores a vivacidade da cor é maximizada, assim como apresentou Heredia *et al.* (1998) em seu estudo.

No ângulo de tonalidade (h), pode ser observado na tabela 6, que ocorreu um aumento gradativo nos valores da coordenada conforme o avanço das datas de corte, obtendo diferenças significativas. Em relação a avaliação comparativa dos tratamentos, as diferenças mais significativas ocorreram entre as datas extremas de corte (que diferiram 12 meses entre si). Ficou evidenciado a relação entre o aumento de b^* (amarelo) e diminuição de a^* (vermelho), implicando em um envelhecimento do vinho base rosé.

8.3 ESPUMANTE ROSÉ

8.3.1 Evolução de parâmetros analíticos e cromáticos

A tabela 7 apresenta os parâmetros físico-químicos dos espumantes brut após os *assemblages* com vinho Alicante Bouschet (2%) em diferentes pHs iniciais (experimento 1).

Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos do espumante rosé após adição de 2% de vinho Alicante Bouschet com diferentes pHs iniciais, tratados com resina de troca catiônica

pH do Alicante Bouschet	Álcool (% vol)	Açúcares Totais (g/L)	Acidez Total (meq/L)	Acidez Volátil (meq/L)	pH	SO ₂ Livre (mg/L)	SO ₂ Total (mg/L)
pH 3,8	12,02 a ± 0,021	12,11 a ± 0,120	74,38 a ± 1,414	6,90 a ± 0,071	3,34 ab ± 0,007	64,00 a ± 1,414	142,30 a ± 0,990
pH 3,4	11,89 a ± 0,057	12,06 a ± 0,028	75,03 a ± 0,707	6,00 b ± 0,212	3,35 a ± 0,010	58,30 ab ± 0,990	136,10 b ± 1,273
pH 3,0	11,91 a ± 0,064	11,89 a ± 0,127	75,75 a ± 0,536	6,31 ab ± 0,035	3,32 ab ± 0,014	51,30 b ± 1,838	126,28 c ± 0,035
pH 2,0	11,94 a ± 0,035	11,66 a ± 0,226	79,20 a ± 0,243	7,03 a ± 0,318	3,30 b ± 0,014	32,20 c ± 3,111	121,55 c ± 2,051

* Os dados estão apresentados como média ± desvio-padrão (n=3). Valores seguidos de letras diferentes, na mesma coluna, dentro de cada parâmetro físico-químico, apresentam diferença significativa ao nível de 5% de significância.

Conforme observado na Tabela 7, os espumantes rosés obtidos a partir do vinho tinto controle e tratamentos com diferentes pHs, não apresentaram diferenças significativas no teor alcoólico, açúcares totais e acidez total. A acidez volátil, dióxido de enxofre livre e dióxido de enxofre total e o pH resultante do espumante com a adição de vinho tinto, apresentaram diferenças significativas principalmente quando o *assemblage* foi com o vinho de menor pH.

Mesmo que utilizando uma parcela pequena de vinho tinto (2%) no *assemblage* dos espumantes, com o objetivo de conferir cor aos espumantes, os tratamentos realizados apresentaram diferenças sutis no pH dos espumantes finais.

A cor é uma das propriedades visuais mais importantes dos vinhos e fornece informações consideráveis sobre a sua qualidade. A cor é uma característica visual percebida a partir da refração ou reflexão da luz na superfície dos objetos. A Tabela 8, apresenta a avaliação das características cromáticas, sob coordenadas CIELab, dos espumantes rosés obtidos por *assemblage* com vinho Alicante Bouschet com diferentes pHs 3,8, 3,4, 3,0 e 2,0.

Tabela 8 - Evolução das coordenadas de cor CIELAB dos espumantes rosés, cortados com vinho tinto de diferentes pHs a cada dois meses durante um período de seis meses.

Coordenadas	Trat.	0 meses	2 meses	4 meses	6 meses
L*	pH 2,0	91,81 Ba ± 0,13	92,25 ABa ± 0,21	92,35 ABa ± 0,19	93,05 Aa ± 0,21
	pH 3,0	91,19 Ba ± 0,04	91,90 ABa ± 0,99	92,06 ABa ± 0,12	92,30 Aa ± 0,42
	pH 3,4	91,35 Ba ± 0,03	91,70 Ba ± 0,28	92,02 Ba ± 0,07	93,05 Aa ± 0,21
	pH 3,8	91,61 Ba ± 0,09	91,80 ABa ± 0,57	91,91 ABa ± 0,07	92,75 Aa ± 0,21
a*	pH 2,0	9,36 Aab ± 0,09	8,44 Ba ± 0,08	8,16 Ba ± 0,12	7,67 Ba ± 0,09
	pH 3,0	9,89 Aa ± 0,04	8,70 Ba ± 0,03	7,95 Ca ± 0,13	7,08 Dab ± 0,19
	pH 3,4	9,61 Aab ± 0,07	8,74 Ba ± 0,04	8,09 Ca ± 0,06	7,33 Dab ± 0,76
	pH 3,8	9,25 Ab ± 0,04	8,81 Aa ± 0,12	7,99 Ba ± 0,09	6,84 Cb ± 0,26
b*	pH 2,0	4,53 Ca ± 0,01	4,82 Ca ± 0,08	5,53 Ba ± 0,05	6,13 Aa ± 0,10
	pH 3,0	4,46 Ca ± 0,50	4,93 BCa ± 0,09	5,18 Ba ± 0,06	5,96 Aab ± 0,05
	pH 3,4	4,10 Ba ± 0,21	4,60 Ba ± 0,05	5,27 Aa ± 0,17	5,71 Aab ± 0,09
	pH 3,8	3,99 Ba ± 0,09	4,39 Ba ± 0,10	5,52 Aa ± 0,44	5,52 Ab ± 0,04
C*	pH 2,0	12,89 Aa ± 0,04	11,54 Ba ± 0,16	9,37 Ca ± 0,03	8,52 Da ± 0,61
	pH 3,0	12,53 Aa ± 0,40	11,22 Ba ± 0,05	9,22 Ca ± 0,05	8,53 Ca ± 0,34
	pH 3,4	12,24 Aa ± 0,15	11,07 Ba ± 0,07	9,32 Ca ± 0,15	8,61 Da ± 0,34
	pH 3,8	12,22 Aa ± 0,05	10,86 Ba ± 0,14	9,06 Ca ± 0,07	8,28 Da ± 0,27
h*	pH 2,0	30,96 Ca ± 0,04	32,46 Ca ± 0,03	48,62 Ba ± 1,59	57,01 Aab ± 1,59
	pH 3,0	29,92 Ca ± 0,14	32,17 Ca ± 0,08	48,25 Ba ± 1,46	56,67 Aab ± 1,15
	pH 3,4	29,42 Ca ± 0,03	30,95 Ca ± 0,09	47,12 Ba ± 1,04	57,61 Aa ± 1,80
	pH 3,8	29,63 Ca ± 0,12	30,40 Ca ± 0,12	46,78 Ba ± 0,52	54,91 Ab ± 0,04

Os dados apresentados como média ± desvio padrão (n=3). Médias seguidas por letras distintas maiúsculas nas linhas (expressando a diferença ao longo do tempo); e letras minúsculas nas colunas (expressando a diferença entre os tratamentos), são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (P≤0,05). L* = luminosidade; a* = componente verde-vermelho; b* = componente azul-amarelo; C* = cromaticidade da cor; h = ângulo da tonalidade da cor; Trat. = tratamento.

Analisando os dados da Tabela 8, na coordenada L* (luminosidade), todos os tratamentos tiveram um aumento dos valores ao longo de seis meses, existindo uma diferença significativa entre o primeiro ponto avaliado e o sexto mês de avaliação, para os tratamentos de pHs 2,0, 3,0 e 3,8. Já para o tratamento pH 3,4, os pontos de 0, 2 e 4 meses apresentaram diferença para o ponto de 6 meses de avaliação. No caso dessa coordenada, os valores obtidos são próximos e as diferenças encontradas são relativamente baixas em todos os meses, inclusive nos que se obtiveram diferenças estatísticas. Avaliando os tratamentos entre si, não se obteve diferenças estatísticas.

Seguindo a tabela 8, na coordenada a* todos os espumantes tiveram uma diminuição significativa na coloração vermelha ao longo dos meses. Avaliando os

tratamentos entre si, o ponto inicial de avaliação apresentou diferenças estatísticas entre os pHs 3,0, com maior valor e pH 3,8, com menor valor. Após 2 e 4 meses, não se obteve diferenças significativas. Após 6 meses, ocorreu uma diferença significativa entre o pH 2,0, com menor valor e pH 3,8, com maior valor.

Na coordenada b^* é possível acompanhar a evolução dos vinhos através da oxidação e aumento da cor amarela das amostras. Percebe-se um aumento no valor desta coordenada ao longo dos meses de avaliação. A única diferença significativa entre a avaliação dos tratamentos foi após 6 meses, onde ocorreu uma alteração significativa entre o pH 3,8, menor valor e pH 2,0, maior valor. Os resultados da coordenada b^* tiveram um aumento gradativo já esperado em todos os tratamentos devido à oxidação química que ocorre nos vinhos, porém na maioria dos tempos houve pouca diferença entre os tratamentos. Da mesma forma que nesse estudo avaliando o marcador de cor amarela (Figura 19- 420 nm), um estudo com vinhos base espumante, onde, os vinhos provenientes de mostos tratados com resina apresentaram índices de intensidade de cor amarela mais baixos que os tratamentos controle, indicando menor oxidação do que o tratamento padrão ao longo do tempo (Cisiloto *et al.*, 2019).

Com relação ao valor de croma (C^*), é possível observar que os tratamentos não tiveram diferenças significativas entre eles no mesmo ponto de avaliação, contudo percebeu-se diferenças em todas as amostras, com uma redução ao longo de 6 meses de armazenamento.

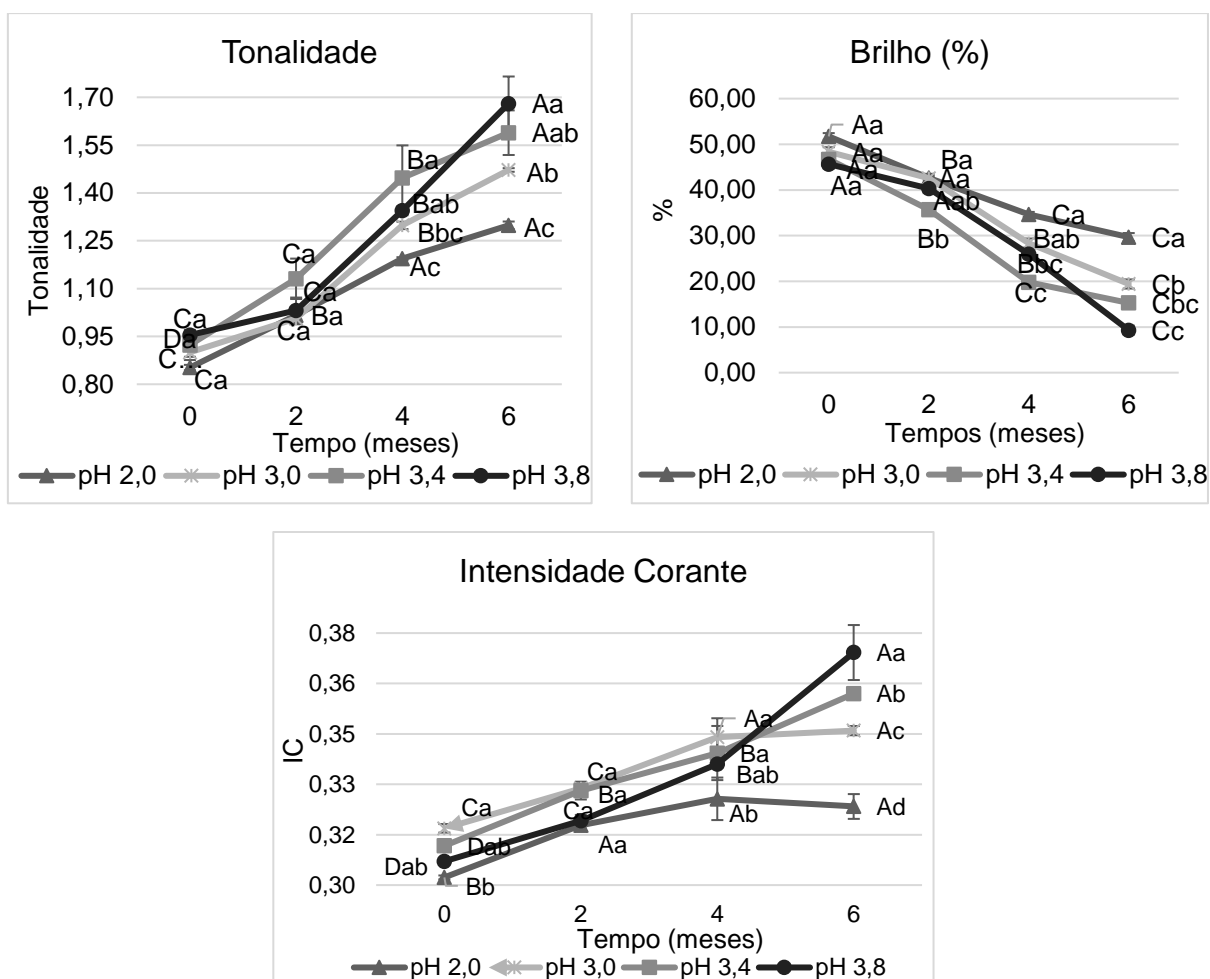
No ângulo de tonalidade (h), pelos resultados expressos na Tabela 9, ocorreu um aumento gradativo nos valores da coordenada com o passar dos meses. Em relação a avaliação comparativa dos tratamentos, a única diferença significativa ocorreu após 6 meses, onde o pH 3,8 teve o menor valor e se diferenciou do tratamento pH 3,4, o restante não obteve diferenças significativas.

De maneira geral as análises das coordenadas b^* (amarelo) e de a^* (vermelho), mostram um aumento e aumento de b^* e diminuição de a^* , implicando em uma maior evolução dos espumantes.

Em relação a porcentagem de brilho, a Figura 17 apresenta em forma de gráfico de linha, que no ponto inicial (0 meses) não ocorreram diferenças significativas entre os tratamentos. Após 2 meses, ocorreram diferenças significativas, sendo que o pH 3,4 obteve o menor valor de brilho, obtendo alterações significativa para os pH 3,0 e

2,0, com os maiores valores. Os pontos 4 e 6 meses tiveram diferenças significativas entre a maioria dos tratamentos, sendo que os menores valores de brilho foram os de pH mais alto. A variação da evolução do brilho, evidenciou em decréscimo nos valores ao longo do tempo, com diferenças significativas. Com o passar do tempo, os vinhos para corte com menor pH apresentaram melhores desempenhos em relação ao brilho dos espumantes.

Figura 17 – Evolução da Tonalidade, Brilho e Intensidade Corante de espumantes rosés obtidos a partir do *assemblage* com vinho tinto de diferentes pHs tratados com resina de troca catiônica, a cada dois meses, durante um período de seis meses.



Os dados apresentados como média \pm desvio padrão ($n=3$). Médias seguidas por letras distintas maiúsculas (expressando a diferença ao longo do tempo para o mesmo tratamento); e letras minúsculas (expressando a diferença entre os tratamentos no mesmo ponto de avaliação), são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

O brilho é um parâmetro que indica a dominância da coloração vermelha, ou seja, quanto mais elevada for a absorvância ao comprimento de onda

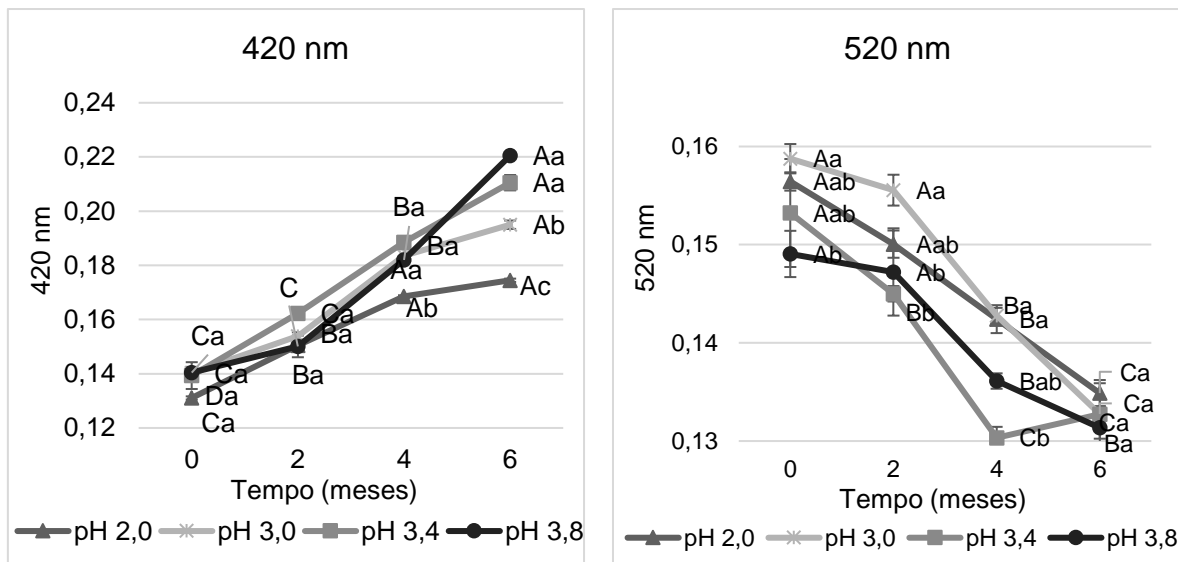
correspondente ao vermelho, mais elevado será o brilho (Rodrigues, 2011). No estudo de Moriones, 2023, vinhos rosés submetidos a degradação acelerada com radiação UV, em diferentes tipos de embalagem, evidenciam o aumento progressivo das tonalidades amarelas e conseqüentemente diminuição do componente vermelho e brilho.

Analisando os dados da intensidade corante obtidos (Figura 17), pôde-se perceber uma diferença significativa no ponto inicial de avaliação entre os pHs 2,0, menor valor, e 3,0, com maior valor, contudo valores relativamente próximos. Após 2 meses, não se obteve diferença significativa entre os tratamentos. Já após 4 meses, ocorreu uma diferença significativa entre os pHs 2,0, menor valor e pH 3,0 e 3,4, maiores valores, contudo, também com valores próximos. Na avaliação de 6 meses que se percebeu as maiores diferenças significativas entre os tratamentos. Avaliando os tratamentos ao longo do tempo, pode-se ver diferenças significativas entre todos os meses. O pH 2,0 apresentou valores mais próximos na evolução entre o tempo 0 e 6 meses, diferentemente do tratamento de pH 3,8 que apresentou a maior discrepância evolutiva no ponto inicial e final. É possível relacionar uma menor variação na intensidade corante em pH menores.

A figura 17 apresenta o parâmetro da tonalidade. Não se percebeu diferença significativa entre os tratamentos nos pontos 0 e 2 meses. Contudo, após 4 e 6 meses observou-se diferenças significativas entre os tratamentos, sempre com valores de tonalidade menores, ligados a adição de vinho tinto com pHs mais baixos no *assemblage*. Avaliando os tratamentos ao longo do tempo, pode-se ver diferenças significativas entre todos os meses. O pH 2,0 apresentou valores mais próximos, diferentemente do tratamento de pH 3,8 que apresentou a maiores diferenças. É possível relacionar uma menor variação na tonalidade em pH menores, que é indicativo de menor oxidação ao longo do tempo.

Pode-se observar na Figura 18, o comprimento 420nm, que representa a coloração amarela do vinho, apresentou diferenças significativas em quase todos os meses, na comparação da evolução ao longo do tempo, sendo que a coloração amarela vai se intensificando com o passar do tempo. Em relação as diferenças dos tratamentos entre si, percebesse diferenças significativas, principalmente quanto maior for o tempo, dessa forma os cortes com vinho tinto de pHs mais altos, resultam em espumantes com um índice mais alto de 420 nm.

Figura 18 – Evolução dos comprimentos 420 nm e 520 nm de espumantes rosés obtidos a partir do *assemblage* com vinho tinto de diferentes pHs tratados com resina de troca catiônica.



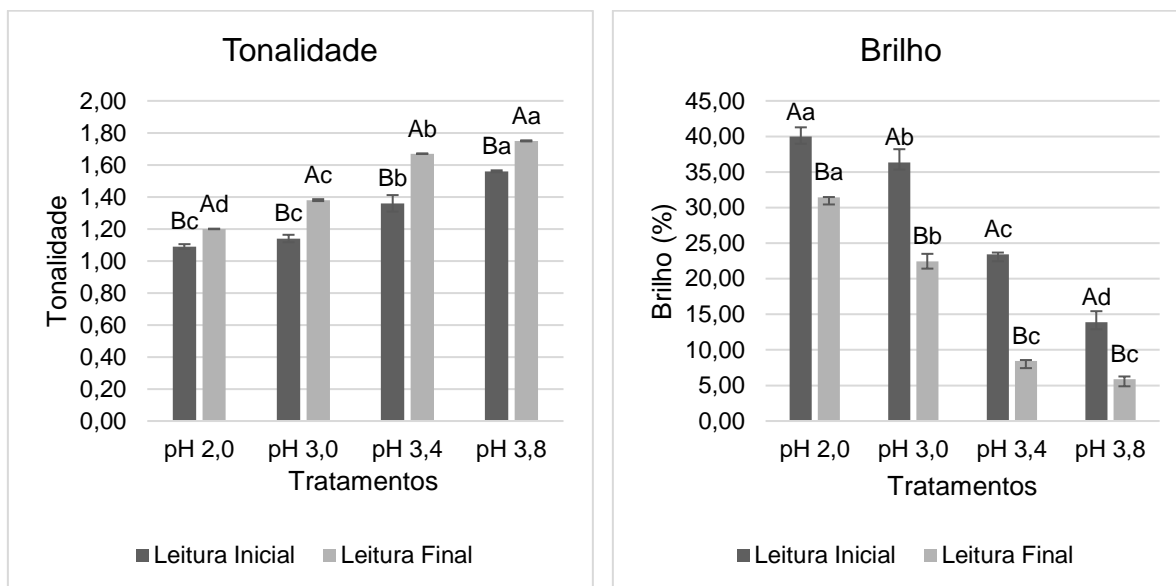
Os dados apresentados como média \pm desvio padrão ($n=3$). Médias seguidas por letras distintas maiúsculas na linha (expressando a diferença do tratamento ao longo do tempo); e letras minúsculas (expressando a diferença entre os tratamentos no mesmo ponto de avaliação), são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Avaliação a cada dois meses, durante um período de seis meses.

Em relação ao comprimento 520 nm que representa a coloração vermelha, pelos resultados observados na figura 18, percebe-se ao longo dos meses, uma diminuição significativa dos índices em todos os tratamentos estudados. Segundo a avaliação entre os tratamentos, ocorreu um aumento na coloração vermelha, conforme foi sendo utilizado pH mais baixo no *assemblage* do espumante rosé. Na maioria dos tratamentos, a redução no pH teve influência significativa no aumento do parâmetro, sendo que com o passar do tempo a coloração vermelha se manteve melhor em tratamentos com vinhos de pHs menores.

8.3.2 Estabilidade oxidativa

Os resultados dos testes de estabilidade oxidativa são mostrados como o valor de matiz final para amostras após um teste de oxidação acelerada. Pode-se observar pelos resultados da Figura 19, que todos os espumantes rosés, cujo tratamento possui vinho Alicante Bouschet com pH menor, possuem significativamente uma melhor estabilidade oxidativa, pois apresentam menor tonalidade.

Figura 19 - Resultado de tonalidade e brilho dos espumantes rosé obtidos a partir do *assemblage* com vinho tinto de diferentes pHs tratados com resina de troca catiônica, após teste de estabilidade oxidativa



Os dados estão apresentados como média \pm desvio-padrão (n=3). Médias seguidas por letras distintas maiúsculas (expressando a diferença entre leitura inicial e final de cada tratamento); e letras minúsculas (expressando a diferença entre leitura inicial e final entre todos tratamentos), apresentam diferença significativa ao nível de 5% de significância.

Apesar do aumento no índice de tonalidade comparativamente com o vinho que sofreu oxidação, o aumento teve menor proporção em pHs menores. Segundo Lasanta; Caro; Perez (2013), este efeito é possivelmente devido à redução dos teores de ferro e cobre e podendo ser uma vantagem adicional do uso da técnica de troca iônica com vinhos. Segundo Melero (2009), no caso dos vinhos tintos, o uso da resina é uma prática importante, pois os metais estão envolvidos em certos processos de oxidação, afetando a matéria corante dos vinhos. A remoção através da acidificação com resina pode significar uma estabilização do ponto de vista da cor.

Em relação ao brilho, percebe-se um aumento significativo conforme o pH vai diminuindo. A maior porcentagem de brilho é referente ao pH 2,0 e a menor porcentagem para o pH 3,8. Além disso, na comparação entre o vinho normal e oxidado, percebe-se que a relação de perda de brilho é muito maior em pHs mais altos.

Tabela 9 - Resultado das coordenadas CIELab dos espumantes rosé obtidos a partir do *assemblage* com vinho tinto de diferentes pHs tratados com resina de troca catiônica, após teste de estabilidade oxidativa

Coordenadas		Leitura Inicial	Leitura Final
L*	pH 2,0	92,52 Aa ± 0,019	93,17 Aa ± 0,457
	pH 3,0	91,56 Aab ± 0,104	91,47 Ab ± 0,153
	pH 3,4	91,41 Bb ± 0,543	92,41 Aab ± 0,661
	pH 3,8	91,96 Bab ± 0,422	93,37 Aa ± 0,847
a*	pH 2,0	8,56 Aa ± 0,073	8,16 Ba ± 0,067
	pH 3,0	7,85 Ab ± 0,195	7,52 Bb ± 0,117
	pH 3,4	7,54 Ac ± 0,050	6,53 Bc ± 0,001
	pH 3,8	7,19 Ad ± 0,036	6,06 Bd ± 0,029
b*	pH 2,0	9,90 Ac ± 0,121	9,28 Bc ± 0,041
	pH 3,0	9,95 Ac ± 0,015	9,43 Bc ± 0,013
	pH 3,4	10,57 Ab ± 0,384	10,39 Ab ± 0,228
	pH 3,8	10,40 Aa ± 0,089	11,05 Aa ± 0,088
C*	pH 2,0	14,02 Aa ± 0,111	13,98 Aa ± 0,114
	pH 3,0	13,17 Ab ± 0,425	12,83 Ab ± 0,254
	pH 3,4	12,44 Ac ± 0,126	11,48 Bc ± 0,010
	pH 3,8	12,98 Ac ± 0,033	11,08 Bc ± 0,019
h*	pH 2,0	52,25 Bc ± 0,015	52,71 Ad ± 0,015
	pH 3,0	53,42 Bb ± 0,315	54,09 Ab ± 0,315
	pH 3,4	54,14 Ba ± 0,093	55,29 Ab ± 0,093
	pH 3,8	54,43 Ba ± 0,013	56,87 Aa ± 0,013

* Médias seguidas por letras distintas maiúsculas nas linhas (expressando a diferença ao longo do tempo); e letras minúsculas nas colunas (expressando a diferença entre os tratamentos), são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). L* = luminosidade; a* = componente verde-vermelho; b* = componente azul-amarelo; C* = cromaticidade da cor; h = ângulo da tonalidade da cor.

Analisando os dados da Tabela 9, na coordenada L* (luminosidade), é possível observar que tanto no tratamento controle, quanto no oxidado, os tratamentos que tiveram adição de vinho tinto com pHs menores (pH 2,0 e 3,0), apresentaram menores diferenças entre eles.

Na coordenada a*, todos os espumantes tiveram um aumento significativo na coloração vermelha conforme o pH do espumante era menor no início do teste. Avaliando os tratamentos entre si, no pH 2,0 percebeu-se uma proximidade maior entre a diferença da leitura inicial e final, entre o tratamento controle e o produto oxidado, redução de 5%. Em relação ao pH 3,8, que apresentou uma disparidade maior redução de 16%. Isso demonstra que a coloração vermelha é mais estável em pHs menores, assim menos suscetíveis a oxidação.

Na coordenada b^* , onde é possível acompanhar a evolução dos vinhos através da oxidação e aumento da cor amarela das amostras. Percebe-se uma diminuição significativa entre leitura inicial e o produto final, para os pHs 2,0 e 3,0. Já para os pH 3,4, percebe-se uma diminuição pequena. O pH 3,8 apresentou um incremento nesse índice. A coordenada b^* , evidencia que não há diferença significativa entre os tratamentos 2,0 e 3,0, diferente da diferença apresentada nos tratamentos de pH 3,4 e pH 3,8.

Com relação ao valor de croma (C^*), é possível observar que tanto no tratamento controle, quanto no oxidado, os tratamentos que tiveram adição de vinho tinto com pHs menores, apresentaram índices maiores e obtiveram menores diferenças entre si. Na comparação entre os testes, percebeu-se diferenças menores, entre controle e oxidado, nos que tiveram adição de vinho tinto com pHs menores (pH 2,0 e 3,0), atestando que em parâmetros como esse, podemos perceber uma melhora na vivacidade da cor.

No ângulo de tonalidade (h), pelos resultados expressos na tabela, ocorreu um aumento significativo nos valores do vinho inicial em relação ao vinho oxidado, sendo que o aumento teve menor proporção em pHs menores, da mesma forma que o parâmetro cromático da tonalidade.

9. PRODUTOS DESENVOLVIDOS

9.1 ARTEFATO DESENVOLVIDO- PRODUTO TECNOLÓGICO

Foi desenvolvido como produto tecnológico, um relatório técnico conclusivo, com o objetivo de apresentar o relatório do projeto de pesquisa, desde o planejamento até as conclusões, a fim de auxiliar na contribuição técnica/científica do assunto abordado.

9.2 ARTEFATO DESENVOLVIDO- ARTIGO CIENTÍFICO

O artigo científico produzido foi submetido à Revista Científica - Food and Nutrition Science - ISSN 2157-9458 (classificação qualis A4 pela CAPES) na data de 18/02/2024, link da revista <https://www.scirp.org/journal/journalarticles?journalid=208>.

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tratamento de troca catiônica do vinho tinto Alicante Bouschet tornou possível aumentar a acidez titulável e reduzir o pH do vinho tinto, que posteriormente foi utilizado para *assemblage* de vinhos espumantes. Este efeito está intimamente associado à redução dos níveis de potássio. Por outro lado, essa técnica promoveu alteração na composição fenólica, diminuindo a concentração de antocianas e o IPT.

Em relação a composição cromática percebeu-se um aumento na intensidade e diminuição na tonalidade, visto que mesmo constatando um aumento nos comprimentos 420nm e 520nm. O índice 520nm (vermelho) teve um acréscimo maior conforme ocorreu a diminuição do pH do vinho. No teste de oxidação acelerada, percebeu-se que todos os vinhos com maior passagem por resina, ou seja, com pH menor, apresentaram melhor estabilidade oxidativa. A concentração catiônica foi reduzida significativamente, em especial o ferro, potássio e cálcio, principalmente nos vinhos que apresentaram pHs menores.

Tendo em vista a elaboração de vinhos base rosé, através do *assemblage* do vinho tinto (2%), os tratamentos que tiveram na composição do corte vinho tinto de menor pH, tiveram os melhores resultados na evolução ao longo do tempo, principalmente avaliando parâmetros ligados a coloração vermelha (520 nm) e amarela (420 nm), evidenciando uma menor tendência a oxidação, principalmente avaliando a evolução ao longo do tempo. Além disso, os parâmetros colorimétricos de tonalidade e brilho atestaram a mesma lógica anterior, apresentando resultados com menor tendência de oxidação numa avaliação a longo prazo.

Em relação a evolução colorimétrica dos espumante rosés produzidos por *assemblage*, mesmo utilizando uma parcela pequena de vinho tinto (2%), para conferir cor aos espumantes, os tratamentos que tiveram na composição do corte vinho tinto de menor pH, tiveram os melhores resultados na evolução ao longo do tempo. Destaca-se também, os valores de tonalidade e brilho, que apresentaram uma melhor performance em tratamento que continham vinho tinto com pH menor na composição do *assemblage*. No teste de oxidação acelerada, os espumantes apresentaram melhor estabilidade oxidativa em tratamentos com menor pH.

Acreditamos que os objetivos desse estudo tenham sido alcançados, uma vez que foi possível ampliar os conhecimentos sobre a utilização de resinas de troca iônica

em vinhos e espumantes. Foi possível também comparar diversos parâmetros físico-químicos e colorimétricos, observar vantagens e desvantagem que a técnica possui.

Embora este trabalho tenha fornecido resultados significativos sobre o tema da troca catiônica em vinhos e espumantes, ainda há espaço para aprofundamento e expansão do conhecimento nesta área. Pode-se incluir uso de biotecnologias na elaboração ou outras novas técnicas no processo. Portanto, sugere-se que novos estudos sejam realizados para complementar e enriquecer os resultados obtidos em nosso estudo.

REFERÊNCIAS

Arantes, J. V. **Padronização da cor de vinhos verdes rosés-estudo da sua evolução**. Tese de Doutorado. Universidade do Minho, Portugal, 2021.

Berovic, M.; Kosmerl, T.; **Monitoring of Potassium Hydrogen Tartrate Stabilization by Conductivity Measurement**. Acta chimica slovenica, v. 55, n. 3, p. 535-540, 2008.

Blouin, J.; Peynaud, E.; **Enología Práctica: Conocimiento y elaboración del vino** 4 ed. Mundi- Prensa: Madrid, 2006.

BRASIL. **Ministério da Agricultura. Portaria nº 76 de 26 de novembro de 1986. Dispõe sobre os métodos analíticos de bebidas e vinagre**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 28 nov. 1986.

Bruch, K. L. **Nem tudo que tem uva é vinho**. Bento Gonçalves: IBRAVIN, 2012.

Borges, R.; Fernandes, C.; Marques, C.; Matos, C.; Vilela, A.; Filipe-Ribeiro, I.; Nunes, F. M.; Cosme, F. Tratamento do vinho com resinas de troca iônica: Impacto no pH. **Revista Tecnológica: Dossier Química Alimentar**, Bragança, ed. 18, p. 27-29, 2019.

Calvão, B. Efeito da poda e de produtos enológicos na evolução da cor do vinho tinto. **Universidade de Aveiro**, 2012.

Carissimi, G.; Marcon, A.R.; Delamare, A. P. L.; Vanderlinde, R.; Echeverrigaray, S. **Características de vinhos termovinificados produzidos com distintas cepas de Saccharomyces**. Revista Brasileira de Viticultura e Enologia, Bento Gonçalves, v. 9, p. 96-103, 2017.

Carvalho, A.M.X.; Mendes, F.Q.; Mende S, F.Q.; Tavares, L.F. SPEED Stat: a free, intuitive, and minimalist spreadsheet program for statistical analyses of experiments. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v. 20, n. 3, p. e327420312, 2020.

Castillo-Munoz, N. *et al.* Red-color related phenolic composition of Garnacha Tintorera (*Vitis vinifera* L.) grapes and red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 17, p. 7883-7891, 2009.

Christensen, C. M.; **Effects of color on aroma, flavor and texture judgments of foods**. Journal of Food Science, v. 48, n. 3, p. 787-790, 1983.

Comuzzo, P.; Battistutta, F. Acidification and pH control in red wines. In: **Red wine technology**. Academic Press, 2018. p. 17-34.

Cristofoli, K. **Preparação e caracterização de filmes de PEBD aditivos com fotoestabilizantes para a proteção de espumantes roses**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/715> Acesso em: 09 out. 2022.

Cruz, A. S. **Estabilização tartárica de vinhos com resinas de troca catiónica: avaliação da eficiência das resinas e alteração das características físico-químicas e composição volátil dos vinhos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química - Química Analítica e Qualidade) Universidade de Aveiro, Aveiro, 2014.

Curvelo-Garcia, A. S.; Catarino, S. Os metais contaminantes dos vinhos. Origens da sua presença, teores, influência dos factores tecnológicos e definição de limites. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 13, n. 1-2, p. 49-70, 1998.

Danilewicz, J. C. [Fe (III)]:[Fe (II)] ratio and redox status of red wines: Relation to so-called "reduction potential". **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 69, n. 2, p. 141-147, 2018.

Danilewicz, J. C. Fe (II): Fe (III) ratio and redox status of white wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 67, n. 2, p. 146-152, 2016.

Davaux, F.; Oubart, C. A thermo-detente: uma nova abordagem à termovinificação. **Revista Internet Viticultura e Enologia**, ed. 7, p. 01-07, 2009. Disponível em: <https://www.infowine.com/intranet/libretti/libretto7378-01-1.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2021.

De Ávila, L. D.; **Metodologias Analíticas Físico-químicas**. Laboratório de Enologia. Bento Gonçalves, Centro Federal de Educação Tecnológica de Bento Gonçalves (CEFET), 2002.

De Oliveira, L. C.; De Souza, S. O.; De Oliveira Mamede, M. E. Avaliação das características físico-químicas e colorimétricas de vinhos finos de duas principais regiões vinícolas do Brasil. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, 70(2), 158-167, 2011.

De Orduña, R. M. Climate change associated effects on grape and wine quality and production. **Food Research International**, Geneva (NY), 2010, v. 43, ed. 7, p. 1844–1855, 2010.

Dubernet, M. *et al.* La thermo-détente, une nouvelle dimension apportée à la thermovinification. **Revue Francaise D'Oenologie**, v. 214, p. 24, 2005.

Durner, D. Improvement and stabilization of red wine color. In: **Handbook on Natural Pigments in Food and Beverages**. Woodhead Publishing, 2016. p. 239-264.

Dyer, A.; Hudson, M. J.; Williams, P. A.; **Ion exchange processes: advances and applications**. 1993.

Ferreira, N. F. M. **Implementação do sistema cielab na avaliação colorimétrica de vinhos brancos e vinhos rosados**. Tese de Doutorado. Universidade NOVA de Lisboa, Portugal, 2021.

Figueiredo-González, M.; Cancho-Grande, B.; Simal-Gándara, J. Garnacha Tintorera-based sweet wines: Chromatic properties and global phenolic composition by means of UV–Vis spectrophotometry. **Food chemistry**, v. 140, n. 1-2, p. 217-224, 2013.

Fonseca, F. J. R. da; Pulcineli, A. **Análise de Cobre em Destilados e Vinhos**. Instrução de trabalho – Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento (MAPA). Goiás, 2013.

Forino, M., Picariello, L., Rinaldi, A., Moio, L.; Gambuti, A. How must pH affects the level of red wine phenols. **LWT**, [s. l.], v. 129, p. 109546, 2020.

Freitas, D.M. **Varição dos compostos fenólicos e de cor dos vinhos de uvas (Vitis vinífera) tintas em diferentes ambientes**. Tese (Doutorado). Universidade de Santa Maria. Santa Maria, 2006.

Gama, F.C.B. A nova geografia da produção vitivinícola do Brasil: concentração e desconcentração espacial. **Revista Brasileira de Viticultura e Enologia**, Bento Gonçalves, v. 10, p. 156-165, 2018.

Garrido, Á. Efecto sobre la copigmentación en mezclas de vinos de las variedades Carménère con Pinot noir y Syrah con Sauvignon Blanc. **Memoria Ingeniero Agrónomo. Santiago, Chile: Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile. 57p**, 2006.

Gibertini. **Metodi di analisi dei vini e delle bevande spiritose**. 9ª ed. Milano: Itália. 2007.

Giovannini, E; Manfroi, V. Elaboração de grandes vinhos nos terroirs brasileiros. **Livro Viticultura e Enologia**, IFRS, Bento Gonçalves/RS. 2009.

He, F.; Liang, N.N.; Mu, L.; Pan, Q.H.; Wang, J.; Reeves, M.J.; Duan, C.Q. Anthocyanins and their variation in red wines II. Anthocyanin derived pigments and their color evolution. *Molecules*, v.17, p.1483-1519, 2012.

Heredia, F. J., Francia-Aricha, E. M., Rivas-Gonzalo, J. C., Vicario, I. M., & Santos-Buelga, C. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes—I. pH effect. **Food Chemistry**, v. 63, n. 4, p. 491-498, 1998.

Hernández, B., Sáenz, C., Alberdi, C., Alfonso, S. & Diñeiro, J. M. (2011). “**Colour evolution of rosé wines after bottling**.” *South African Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 32, 42–50. Disponível em: <https://doi.org/10.21548/32-1-1365> Acesso em: jul.2023

Ibeas, V.; Correia, A. C.; Jordão, A. M.; **Wine tartrate stabilization by different levels of cation exchange resin treatments: impact on chemical composition, phenolic profile and organoleptic properties of red wines**. *Food Research International*, v. 69, p. 364-372, 2015.

Jackson, R. S. *Wine Science: Principle and Applications*, 3rd ed.; Elsevier-Academic Press: Oxford, UK, 2008.

Just-Borràs, A.; Pons-Mercadé, P.; Gombau, J.; Giménez, P.; Vilomara, G.; Conde, M.; Cantos, A.; Canals, J. M.; Zamora, F. Effects of using cationic exchange for reducing pH on the composition and quality of sparkling wine (Cava). **OENO One**, [S.

I.], v. 56, n. 2, p. 179–192, 2022. DOI: 10.20870/oenone.2022.56.2.5399.

Disponível em: <https://oenone.eu/article/view/5399>. Acesso em: 17 set. 2023.

Kalaruban, M. *et al.* Removing nitrate from water using iron-modified Dowex 21K XLT ion exchange resin: Batch and fluidised-bed adsorption studies. **Separation and Purification Technology**, [s. *I.*], v. 158, p. 62–70, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615303919>.

Konica Minolta. **Colorimetria**: como medir as diferenças de cor. Disponível em: <<https://sensing.konicaminolta.us/wp-content/uploads/KMSA-Colorimetry-White-Paper.pdf>>. Acesso em: jun. 2022.

Hernández, P.; Mínguez, S. Uso de resinas de intercambio iónico en enología. Estabilización tartárica. **Revue française d'oenologie**, [s. *I.*], n. 162, p. 32–35, 1997.

Kontoudakis, N.; CLARK, A.C. **Sulfide-binding to Cu (II) in wine**: Impact on oxygen consumption rates. *Food chemistry*, v. 316, p. 126352, 2020.

Kontoudakis, N.; Smith, M.; Guo, A.; Smith, P. A.; Scollary, G. R.; Wilkes, E. N.; Clark, A. C. The impact of wine components on fractionation of Cu and Fe in model wine systems: Macromolecules, phenolic and sulfur compounds. **Food Research International**, v. 98, p. 95-102, 2017.

Lasanta, C.; Caro, I.; Perez, L. The influence of cation exchange treatment on the final characteristics of red wines. **Food Chemistry**, [s. *I.*], v. 138, n. 2–3, p. 1072–1078, 2013.

Lasanta, C.; Caro, I.; Perez, L. Theoretical model for ion exchange of iron (III) in chelating resins: Application to metal ion removal from wine. **Chemical Engineering Science**, [s. *I.*], v. 60, n. 13, p. 3477–3486, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925090500151X>.

Leborgne, C.; Lambert, M.; Ducasse, M. A.; Meudec, E.; Verbaere, A.; Sommerer, N.; Boulet, J.-C.; Masson, G.; Mouret, J. R.; Cheynier, V. Elucidating the Color of Rosé Wines Using Polyphenol-Targeted Metabolomics. **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1359, 2022.

Leon, K. *et al.* Color measurement in L* a* b* units from RGB digital images. **Food research international**, v. 39, n. 10, p. 1084-1091, 2006.

Lona, A. A. Vinhos: Degustação, Elaboração e Serviço. 9ª Edição. Porto Alegre: Ed. AGE, 2006.

Malacrida, C. R.; Motta, S. da. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. **Food Science and Technology**, [s. *I.*], v. 25, p. 659–664, 2005.

Margalit, Y. Concepts in wine chemistry. The Wine Appreciation Guild Ltd: San Francisco, CA, USA). p. 255-257, 1997.

Martínez, J. A. *et al.* Note. Visual and Instrumental Color Evaluation in Red Wines. **Food Science and Technology International**, [s. *I.*], v. 7, n. 5, p. 439–444, 2001.

Disponível em: <https://doi.org/10.1106/VFAT-5REN-1WK2-5JGQ>. Acesso em: 27 jun. 2022.

Maza, M.; Álvarez, I.; Raso, J. Thermal and non-thermal physical methods for improving polyphenol extraction in red winemaking. **Beverages**, v. 5, n. 3, p. 47, 2019.

Melero, C. M. L.; **Estudio y aplicación de nuevos procesos para la mejora de la elaboración de vinos tintos en zonas de clima cálido**. Tese de Doutorado. Universidad de Cádiz, 2009.

Mira, H.; Leite, P.; Da Silva, J. M. R.; Curvelo García, A. S.; **Resinas permutadoras de iões para estabilização tartárica de vinhos**. 6º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo, Lisboa. p. 15-24, 2004.

Mira, H.; Leite, P.; Da Silva, J. M.R., Curvelo García, A. S. Use of ion exchange resins for tartrate wine stabilization. **OENO One**, v. 40, n. 4, p. 223-246, 2006.

Mislata, A. M.; Puxeu, M., Nart, E.; De Lamo, S.; R. Preliminary study of the effect of cation-exchange resin treatment on the aging of tempranillo red wines. **LWT**, v. 138, p. 110669, 2021.

Muche, B. M.; Speers, R. A.; Rupasinghe, H. V. Storage temperature impacts on anthocyanins degradation, color changes and haze development in juice of “Merlot” and “Ruby” grapes (*Vitis vinifera*). **Frontiers in Nutrition**, v. 5, p. 100, 2018.

Neves, N. A.; Pantoja, L. A.; Santos, A. S. Thermovinification of grapes from the Cabernet Sauvignon and Pinot Noir varieties using immobilized yeasts. **European Food Research and Technology**, v. 238, n. 1, p. 79-84, 2014.

Ntuli, R. G. **Development of Flash Détente Applications for Impacting Red Wine Style and for Production of Colour Stable Red Wines and Concentrate**. 2021. Tese de Doutorado.

Peynaud, É.; Blouin, J.; **O gosto do vinho**. WMF Martins Fontes: São Paulo, 2010.

Simões, M.; **Estabilização tartárica em vinhos**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Évora, Portugal, 2014.

Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV). RESOLUCIÓN OIV-OENO 442. **Acidificación por tratamiento com intercambiador de cationes - mosto**. OIV, 2012.

Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV). RESOLUCIÓN OIV-OENO 443. **Acidificación por tratamiento com intercambiador de cationes - vino**. OIV, 2012.

Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV). **Codex Enológico Internacional. (Oeno 43/2000)**. Resinas Permutadoras de cationes, 2000. Disponível em: <<https://www.oiv.int/public/medias/4036/f-coei-1-reseca.pdf> > Acesso em: 26 nov. de 2021.

Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV). **Determination of chromatic characteristics according to CIELab**. OIV, 2006. Disponível em: <<https://www.oiv.int/public/medias/2478/oiv-ma-as2-11.pdf>> Acesso em: 16 de out. 2022.

Palacios, V. M.; Caro, I.; Pérez, L. Application of ion exchange techniques to industrial process of metal ions removal from wine. **Adsorption**, v. 7, n. 2, p. 131-138, 2001.

Peres, S.; Giraud-Heraud, E.; Masure, A. S.; Tempere, S. **Rose Wine Market: Anything but Colour?** *Foods* **2020**, 9, 1850.

Rauscedo, V. C. **Catálogo geral das castas e dos clones de uva de vinho e de mesa**. Itália, 2020. Disponível em <https://vivairauscedo.com/contributi/download/catalogo-pt-2020.pdf> . Acesso em: 16 out. 2020.

Règlement (CE) n° 606/2009 de la Commission. **Journal officiel de l'Union européenne**, 10 juillet, 2009. Disponível em: <<https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:193:0001:0059:FR:PDF>> Acesso em: 26 novembro de 2021.

Regulamento de Execução (UE) n°144/2013. **Jornal oficial da união Europeia**, 19 de fevereiro de 2013. Disponível em: <<https://eurlex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2014:157:FULL&from=EN>> Acesso em: 26 novembro de 2021.

Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D. *Handbook of Enology: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*. 2 ed., John Wiley and Sons, Ltd. West Sussex.141-205, 2006.

Ribéreau-Gayon, P.; Dubourdieu, D.; Donèche, B.; Lonvaud, A.; **Trattato di enologia I: Microbiologia del vino** Vinificazioni 3.ed. Edagricole: Italia, Bologna, 2007.

Ribéreau-Gayon, J.; Peynaud, E.; Ribéreau-Gayon, P.; Sudraud, P.; **Sciences et Techniques du Vin**. Vol. IV: Clarification et Stabilization. Matériels et Installations. Dunod, Paris, 1977.

Ribéreau-Gayon. J., Peynaud. E., Sudraud. P., Ribéreau-Gayon. P *Ciências y Técnicas Del Vino*. Tomo I. Editorial Hemisfério Sur, 1980.

Ripa, J. S.; Mendonza, M.C.; Martinez, N.; Echeverría, C.; Aguirre Lopes, L.; Diestro, M.; Vano, L.; Betet, X.; Escudero, G.; **Estabilización Tartárica de Vinos Tintos de Navarra por Resinas de Intercambio Catiónico (RIC): Análisis Físico-químico e Organoléptico**, España, 2013.

Rizzon, L. A. Metodologia para análise de vinho. **Brasília: Embrapa Informação Tecnológica**, [s. l.], p. 120, 2010.

Rizzon, L. A.; Zanuz, M. C.; Miele, A. Evolução da acidez durante a vinificação de uvas tintas de três regiões vitícolas do Rio Grande do Sul. **Food Science and Technology**, Bento Gonçalves, v. 2, p. 179-183, 1998. DOI <https://doi.org/10.1590/S0101-20611998000200007>. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0101-20611998000200007>. Acesso em: 22 nov. 2021.

Rodrigues, J. A. **Determinação da actividade antioxidante e composição fenólica de vinhos portugueses e correlação com parâmetros de cor**. 2011. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências e Tecnologia.

Simões, M.; **Estabilização tartárica em vinhos**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Évora, Portugal, 2014.

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

Traynor, M.; Ahmad, I.. Impact of a commercially available ion-exchange resin used in red wines to reduce toxic compounds: effect on pH, oxidation–reduction potential, color, and sensory attributes. **Journal of food science and technology**, v. 55, p. 4859-4866, 2018.

Togores, J.H. Tratado de Enología, vol. 2. **Madrid: Ediciones Mundi-Prensa**, 2 ed., 2018.

Vieira, C. E. **Caracterização física e química de vinhos rosés comerciais chilenos**. 2020. Tese de Doutorado. ISA.

Vigara, J. J. M.; Amores, R. A. P.; **Química Enológica**. Mundi-Prensa: Madrid (Espanha), 2010.

Walker, T. *et al.* Control of cynthiana wine attributes using ion exchange on different prefermentation treatments. **AMERICAN JOURNAL OF ENOLOGY AND VITICULTURE**, [s. l.], v. 54, n. 1, p. 67–71, 2003.

Zamora, F. **Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos**. 1ª ed. AMV Ediciones. Ediciones Mundi-Prensa. Espanha (Madrid), 225f. 2003.

ANEXOS

ANEXO 1

FICHA TÉCNICA DA RESINA DE TROCA IÔNICA pH - STAB

FICHA TÉCNICA



pH-STAB

Estabilizante das precipitações tartáricas

→ DESCRIÇÃO TÉCNICA

pH-Stab permite diminuir os Sais de K e Ca no vinho tornando-o estável do ponto de vista das precipitações tartáricas; a diminuição de iões eletropositivos contribui para diminuir o pH dos vinhos tratados. A ação das resinas de permuta iônica baseia o seu funcionamento na alteração das características químico-físicas do vinho através de simples contato.

pH-Stab apresenta-se sob forma de microesferas com diâmetros que variam de 0,3 e 1,2 mm que podem ser utilizadas soltas no interior de um suporte ou em sacos de 7,5 L (5 kg) que permitem a sua reação com o vinho. As esferas também podem ser colocadas diretamente no depósito a tratar, soltas, tendo o cuidado de recuperá-las durante o seu esvaziamento.

pH-Stab é obtido a altas temperaturas (e em % específica para uso enológico) através de um processo de polimerização de Estireno e DVB com grupos activos sulfônicos, que lhes conferem uma elevada estabilidade químico-física e uma estrutura física em gel que não permite a adsorção de substâncias orgânicas. pH-Stab é capaz de permutar reversivelmente os catiões, como K⁺, Ca⁺⁺, com o ião H⁺.

pH-Stab retém uma quantidade estequiométrica de Sais, depois do que, deve ser regenerado para uma sucessiva utilização; esta operação é efetuada com ACID+, ativador higienizante à base de ácido sulfúrico, o qual volta a trazer a resina para a forma ácida.

Após 5 lavagens ácidas de pH-Stab deve ser feita uma lavagem alcalina com ALCA (detergente à base de KOH ativado com fosfatos específicos) para remover eventuais estratificações de substância orgânica que podem estar depositadas sobre a superfície das esferas.

→ COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS

Resinas catiónicas fortes, em forma de gel, específicas para vinho.

→ DOSES RECOMENDADAS

De 0,5 g/L a 10 g/L, em função do resultado pretendido. 1 g de pH-Stab permuta 1,4 meq de iões H⁺.



AEB BIOCQUÍMICA LATINO AMERICANA S/A + Rua Tavares de Lyra, 3728 Afonso Pena,
83065-180, São José dos Pinhais - PR (BR) + +55 4138885200 + aeb@aab-brasil.com.br + www.aeb-group.com

ANEXO 2

FICHA TÉCNICA DA RESINA DE TROCA IÔNICA pH - STAB

FICHA TÉCNICA



pH-STAB

→ MODO DE APLICAR

pH-Stab pode ser adicionado directamente no vinho, ou através de um suporte ou por recirculação; as doses podem variar de 0,5 g/L a 10 g/L, em função do resultado pretendido. A ação acontece entre 1 - 2 horas após a adição, até um máximo de 12 horas, momento em que os 100% dos iões permutáveis estarão permutados. Se o tratamento não for suficiente podem ser feitas posteriores adições. Importante 1 g de **pH-Stab** permuta 1,4 meq de iões H+ (meq é a massa, em g, de substância que pode reagir com 1 mol de electrões).

→ INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Procedimento de lavagem antes da primeira utilização

Frequência: após cada utilização

Fase: enxaguamento

Utilizar: Água desmineralizada

Concentração/ % água: 2 vezes o volume de pH-água

Fase: regeneração

Utilizar: ACID+

Concentração/ % água: em 1,5 do volume da solução total 17,5 % de regenerante

Fase: lavagem enxaguamento

Utilizar: Água desmineralizada

Concentração/ % água: 5 vezes o volume de **pH-stab**

Procedimento de lavagem após 5 utilizações

Frequência: após 5 utilizações lavagem alcalina

Fase: Enxaguamento

Utilizar: Água desmineralizada

Concentração / % água: 2 vezes o volume de **pH-Stab** Após

Fase: remoção orgânica

Utilizar: ALCA-

Concentração / % água :2 volumes água 6% de detergente

Fase: lavagem/ enxaguamento

Utilizar:Água desmineralizada

Concentração / % água: 3 volumes **pH-Stab**



AEB BIOCQUÍMICA LATINO AMERICANA S/A • Rua Tavares de Lyra, 3728 Afonso Pena,
83065-180, São José dos Pinhais - PR (BR) • +55 4138885200 • aeb@aab-brasil.com.br • www.aeb-group.com

ANEXO 3

FICHA TÉCNICA DA RESINA DE TROCA IÔNICA pH - STAB

FICHA TÉCNICA



pH-STAB

Fase: regeneração de regenerante

Utilizar: ACID +

Concentração / % água: em 1,5 o volume de solução total 17,5%

Fase: lavagem/ enxaguamento

Utilizar: Água desmineralizada

Concentração / % água: 5 vezes o volume de **pH-Stab**

→ À CONSERVAÇÃO E EMBALAGENS

Armazenar em local fresco e seco, ao abrigo da luz e de calor direto.

Sacos de 5 kg (em caixas com 25 kg).



AEB BIOQUÍMICA LATINO AMERICANA S/A • Rua Tavares de Lyra, 3728 Afonso Pena,
83065-180, São José dos Pinhais - PR (BR) • +55 4138885200 • aeb@aeb-brasil.com.br • www.aeb-group.com

APÊNDICES

APÊNDICE A – FORMULÁRIO CADASTRO PRODUTO TECNOLÓGICO

Conforme Relatório do GT de Produção Técnica

APÊNDICE B – PRODUTO TECNOLÓGICO

APLICAÇÃO DE RESINA DE TROCA IÔNICA EM VINHOS TINTOS TERMOVINIFICADOS UTILIZADOS NA ELABORAÇÃO DE ESPUMANTES ROSÉS POR ASSEMBLAGE

Gustavo Postinger (Mestrando)

Prof. Dr. Evandro Ficagna

Prof. Dr. Vitor Manfroi

RESUMO

A elaboração de espumantes no Brasil vem crescendo em volume e em qualidade, estimulando a busca por tecnologias que conduzam a produtos ainda mais competitivos no mercado mundial. Entre estas tecnologias destacam-se a troca iônica e a termovinificação. O uso destas tecnologias, no entanto, pode influenciar quimicamente o vinho de forma positiva (aumento de cor) ou negativa (instabilidade no armazenamento). O objetivo desta investigação foi avaliar os impactos da redução do pH de vinho tinto termovinificado usando resina de troca catiônica, bem como as características de espumante rosé adicionados deste vinho, durante armazenamento. Um vinho da variedade Alicante Bouschet, obtido por termovinificação *flash-détente* com pH inicial 3,8, foi exposto a resina de troca catiônica até redução do pH para 2,0, sendo elaboradas amostras com pHs modificados para 3,6, 3,4, 3,2 e 3,0 a partir do corte entre eles. As amostras com pH modificado foram analisadas quanto aos parâmetros físico-químicos, composição fenólica (IPT), cor e composição de cátions (Fe, Cu, Mg, Ca e K). Um segundo experimento utilizou quatro destes tratamentos, pH 3,8, 3,4, 3,0 e 2,0 para produção de espumantes rosés. Os espumantes foram analisados no momento do *assemblage* e durante 6 meses de armazenamento. Foram avaliados parâmetros colorimétricos, cromáticos e estabilidade oxidativa. Este estudo mostrou que, o uso de resina catiônica provocou alterações no índice de polifenóis totais, antocianinas e cátions (Fe, Cu, Mg, Ca e K) do vinho tratado. Já os espumantes obtidos no *assemblage* com vinhos tratado em resina catiônica apresentaram maior estabilidade oxidativa. Os

resultados obtidos apontam que a combinação das duas técnicas pode ampliar o *shelf life* de produtos sensíveis como os vinhos e espumantes rosés, que tem um tempo de prateleira curto devido especialmente as alterações oxidativas na cor.

Palavras-chave: Resina de troca iônica, pH, estabilidade oxidativa, cor, *shelf life*.

INTRODUÇÃO

A gestão do pH é de fundamental importância na elaboração de vinhos e espumantes, uma vez que, determina a qualidade, melhorando cor, brilho e o frescor (Lasanta; Caro; Perez, 2013). A coloração, vivacidade e o brilho, estão associados a vinhos de pH baixo. O pH alto afeta negativamente a cor e o sabor do vinho tinto, além de diminuir a estabilidade microbiana, química e o tempo de armazenamento. Portanto, do ponto de vista técnico, um menor pH resulta em uma maior estabilidade e segurança em relação as alterações microbianas (Walker *et al.*, 2003). Existem algumas alternativas tecnológicas de vinificação em tinto que diminuem a carga microbiana e aumentam a extração de antocianinas resultando em vinho com maior intensidade corante, como é a termovinificação *flash-detente*.

A termovinificação é uma técnica de vinificação que emprega calor para danificar células e as membranas de vacúolo da baga da uva para liberar rapidamente compostos fenólicos e aromas (Ntuli, 2021). O processo produz vinhos com alta concentração de antocianinas e intensidade de cor, contudo, durante o envelhecimento a cor é instável (Neves *et al.*, 2014). Além disso, o processo resulta no enriquecimento de potássio no vinho, o que provoca um aumento significativo do pH do produto. Os vinhos obtidos por este processo também possuem um pH mais alto (Togores, 2018).

O pH da maioria dos vinhos tintos tem entre 3,5 e 4,1 (Zamora, 2003). Em níveis de pH, abaixo de 3,0 a cor predominante é a vermelha viva. Mas, à medida que o pH sobe e atinge valores próximos a 3,7, a contribuição das antocianinas para a cor do vinho tinto é reduzida. Neste cenário o uso de resinas de troca iônica para a correção da acidez e ajuste de pHs de vinhos está sendo estudada a vários anos (Borges *et al.*, 2019).

As resinas iônicas para uso enológico voltadas para aumentar a acidez do vinho tornaram-se uma opção técnica desde 2012, quando a Organização Internacional de Vinha e Vinho (OIV) autorizou a sua utilização na produção de uva mostos e vinhos para aumento do valor real e total acidez, resultando em redução do pH, melhor estabilização tartárica e durabilidade do vinho (OIV, 2018). A troca iônica tem sido aplicada para modificar o pH dos vinhos tintos e tem levado a vinhos mais estáveis com valores de pH mais baixos e uma melhoria da aspecto visual (Lasanta; Caro; Perez, 2013). Além disso, a redução nos teores de ferro e cobre oferecem uma menor tendência à oxidação de compostos fenólicos (Lasanta, Caro; Perez, 2013; Ntuli, 2021).

A utilização de vinhos tintos em *assemblages* de vinhos brancos para elaboração de vinhos e espumantes rosés é uma realidade muito frequente em vinícolas de grande porte, principalmente na elaboração de espumantes pelo método Charmat. Sendo que este *assemblage* é realizado logo no início da segunda fermentação ou antes da filtração final, conferindo ao produto final uma coloração rosada, boa vivacidade e praticidade na elaboração. O vinho tinto que é geralmente utilizado, possui alta intensidade corante, assim evita o uso de grandes quantidades. A técnica de termovinificação para elaboração desta tipologia de vinho tinto, é uma ótima opção, pois é uma técnica que proporciona grande extração de compostos fenólicos.

Dessa forma, existe uma demanda do setor produtivo por vinhos e espumantes rosés mais estáveis, que tenham uma longevidade maior, apresentem características joviais por mais tempo, coloração mais atrativa, assim ganhando uma vida de prateleira maior, que é um requisito do mercado consumidor e fator determinante na decisão de compra. Diante disso, decidimos testar se a redução do pH de um vinho tinto termovinificado com resinas de troca iônica afetam a evolução e estabilidade da cor durante o envelhecimento de espumantes rosés elaborador por *assemblage* com vinho tinto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram estruturados e realizados na Cooperativa Vinícola Garibaldi, nas dependências do laboratório de Enologia e Solos do Instituto Federal de Ciências e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) - Campus Bento Gonçalves. Os vinhos utilizados no estudo são provenientes de uvas da Serra Gaúcha (Brasil), os quais seguiram os protocolos de vinificação usuais da Cooperativa Vinícola Garibaldi.

Para realizar a troca catiônica entre o vinho tinto e as resinas, em escala piloto, foi desenvolvido um dispositivo experimental de vidro em formato cilíndrico, com volumetria capacidade de 600 mL com válvula de Teflon® e tampa porosa tipo de filtro de disco que reteve a resina.

Em um primeiro momento, aproximadamente 15,5 litros de vinho tinto Alicante Bouschet passaram pela coluna, entrando em contato com a resina de troca iônica, reduzindo seu pH para 2,0. A partir do pH 2,0 foram realizados *assemblages* com o vinho original (pH 3,8), para a obtenção de amostras pH 3,6 (13% vinho tratado); pH 3,4 (25% vinho tratado); pH 3,2 (37% vinho tratado); pH 3,0 (50% vinho tratado); e pH 2,0 (100% vinho tratado). O resultado foi comparado com o vinho controle (pH 3,8), que não passou pela resina. Buscou-se avaliar seis diferentes tratamentos no vinho tinto, para que se obtivesse uma evolução em escala detalhada sobre os efeitos do pH do vinho ajustado com uso de resina de troca catiônica.

Em um segundo experimento, foram usadas garrafas de espumante brut rosé, espumantizadas pelo método Charmat em escala industrial. O espumante utilizado foi produzido com vinhos base das variedades Prosecco (60%) e Trebbiano (40%), na safra 2022. O espumante branco, recebeu na etapa final, antes do envase, a adição de 2% de quatro diferentes parcelas de vinho tinto Alicante Bouschet (pH 3,8, pH 3,4, pH 3,0 e pH 2,0), originando quatro distintos tratamentos de espumantes rosés, sendo que foram produzidas a nível experimental 18 garrafas de cada tratamento. Foram escolhidos tratamentos de vinho tinto para o *assemblage*, cujo pontos de pH possuíam maiores escalas, assim a visualização de diferenças seria maior, pois a porcentagem adicionada do vinho tinto é baixa.

Os diversos tratamentos de vinho tinto foram analisados quanto aos parâmetros físico-químicos, composição fenólica, cromática e composição de cátions (Fe, Cu, Mg, Ca e K). No espumante rosé, foram analisados no momento do *assemblage* e durante o período de 6 meses de armazenamento quanto aos parâmetros colorimétricos e cromáticos (CIELab, absorvância a 420nm, 520nm, brilho e tonalidade). No teste de estabilidade oxidativa, as amostras foram incubadas em câmara escura a 45 graus celsius por 10 dias, conforme teste de oxidação acelerada (adaptado de Palacios et al., 2001).

Para a realização do experimento, o delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, sendo constituído para o vinho tinto de seis tratamentos (diferentes pHs). Na avaliação dos espumantes, o delineamento experimental adotado foi do tipo bifatorial, sendo quatro diferentes vinhos tintos (pHs diferentes) incorporado ao espumante e quatro tempos distintos onde as avaliações foram realizadas. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA), seguida de teste de Tukey (5%), com o software estatístico SPEED Stat 3.0.

RESULTADOS

Características do vinho Alicante Bouschet

As características físico-químicas das amostras de vinho tinto tratado com resinas de troca catiônica são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1- Características gerais, cromáticas e composição fenólica do vinho Alicante Bouschet nos diversos pHs estudados

pH	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,0
Grau alcoólico (% v/v)	11,63 a ± 0,042	11,60 a ± 0,141	11,58 a ± 0,056	11,55 a ± 0,070	11,55 a ± 0,070	11,54 a ± 0,028
Açúcares totais (g/L)	1,96 a ± 0,198	1,93 a ± 0,106	2,19 a ± 0,127	2,30 a ± 0,056	2,20 a ± 0,141	2,05 a ± 0,212
Acidez Total (meq/L)	50,00 e ± 0,707	53,90 e ± 0,565	61,00 d ± 1,414	65,80 c ± 1,414	70,50 b ± 1,414	93,10 a ± 0,707
Acidez Volátil (meq/L)	5,75 a ± 0,636	5,50 a ± 0,283	5,33 a ± 0,042	5,18 a ± 0,028	5,00 a ± 0,141	5,16 a ± 0,084
SO₂ Livre (mg/L)	53,00 a ± 0,707	46,10 b ± 1,414	34,40 c ± 0	27,70 d ± 0,141	20,90 e ± 0,283	11,75 f ± 0,212
SO₂ Total (mg/L)	100,00 a ± 2,828	94,00 a ± 0,707	84,00 b ± 1,414	73,00 c ± 2,823	51,00 d ± 0	25,00 e ± 0,707
SO₂ Molecular (mg/L)	0,74 f ± 0,012	1,01 e ± 0,014	1,18 d ± 0,011	1,48 c ± 0,021	1,71 b ± 0,020	4,61 a ± 0,012
420 nm	0,44 c ± 0,014	0,46 bc ± 0,028	0,50 bc ± 0,035	0,51 b ± 0,053	0,71 a ± 0,037	0,71 a ± 0,007
520 nm	0,70 d ± 0,035	0,78 d ± 0,009	0,92 c ± 0,042	1,02 b ± 0,011	1,87 a ± 0,014	1,91 a ± 0,028
620 nm	0,17 a ± 0,014	0,17 a ± 0,007	0,17 a ± 0,014	0,17 a ± 0,004	0,16 a ± 0,021	0,15 a ± 0,035
Intensidade	1,31 c ± 0,028	1,40 bc ± 0,141	1,58 bc ± 0,028	1,70 b ± 0,071	2,74 a ± 0,057	2,77 a ± 0,099
Tonalidade	0,62 a ± 0,028	0,59 a ± 0,014	0,56 a ± 0,007	0,50 ab ± 0,071	0,38 b ± 0,007	0,37 b ± 0,035
IPT	69,50 a ± 0,212	68,00 a ± 1,414	66,40 a ± 0,707	65,50 a ± 6,364	64,20 ab ± 0,283	59,50 b ± 2,828
Taninos (g/L)	3,50 a ± 0,028	3,40 a ± 0,113	3,30 a ± 0,424	3,30 a ± 0,141	3,20 a ± 0,353	3,00 a ± 0,212
Antocianinas (mg/L)	795 a ± 5,657	737 b ± 4,243	610 c ± 0,707	546 d ± 7,778	493 e ± 1,414	474 f ± 2,828

Resultados estão expressos com média ± desvio padrão (n=3). Médias seguidas por letras distintas são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05). *420 nm, 520nm e 620 nm = absorbância aos 420 nm, 520nm e 620 nm com espectrofotômetro IPT=Índice de Polifenóis Totais.

O tratamento com resina de troca catiônica reduziu significativamente o pH do vinho tratado. No que diz respeito a acidez total, conforme a proporção de vinho tinto tratado pela resina aumentava em cada tratamento, o parâmetro também foi se elevando, sendo que no pH mais baixo constatou-se o maior valor de acidez total.

Os resultados referentes à acidez volátil, graduação alcoólica, açúcares totais não tiveram diferenças significativas entre as amostras. Pode-se verificar diferenças significativas na fração molecular em função do SO₂ livre nos vinhos tintos estudados

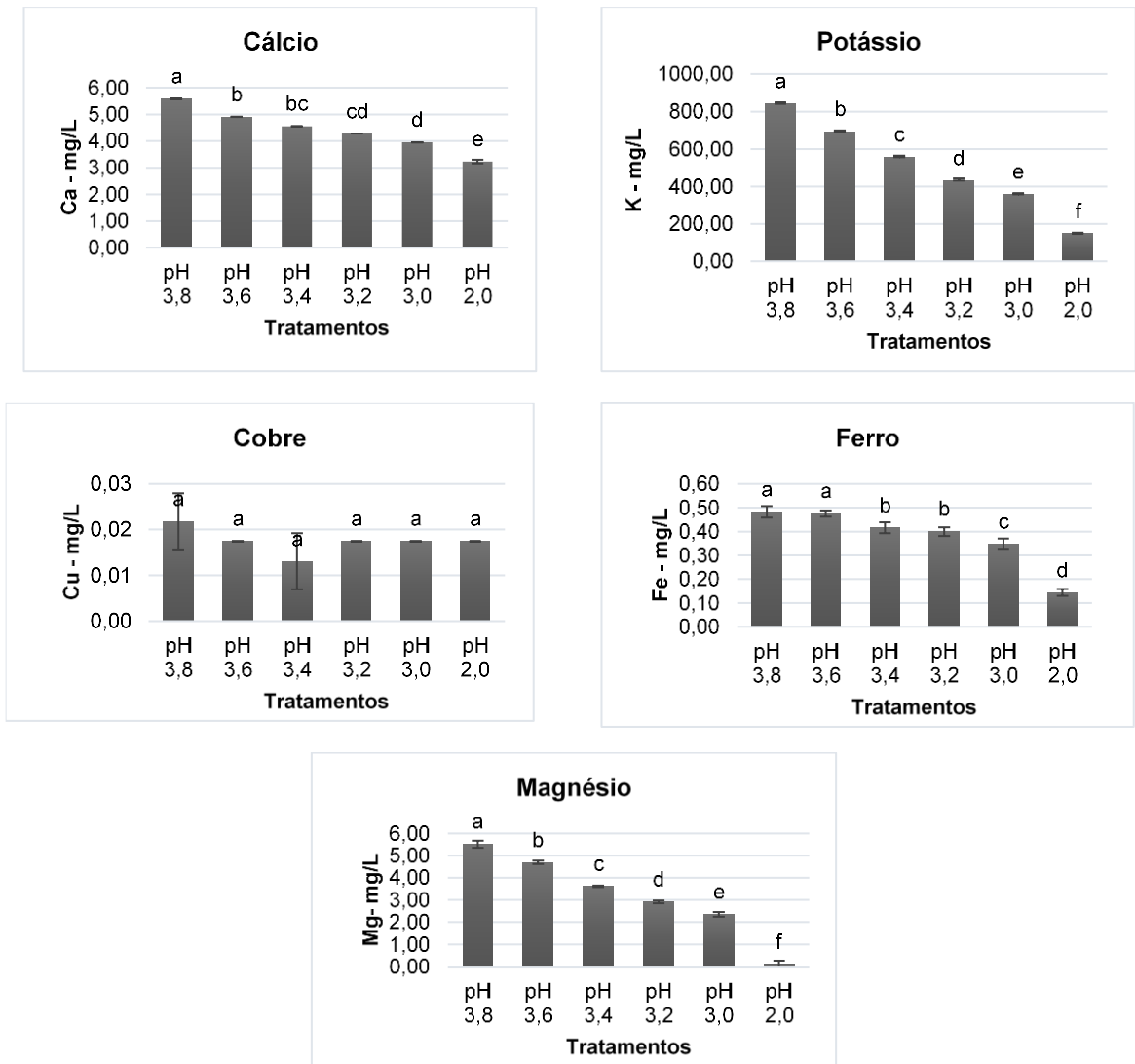
conforme a variação de pH. Percebeu-se que conforme o pH do meio reduziu, a demanda de adição de SO₂ também tende a diminuir.

Em relação à influência dos diferentes pHs devido a acidificação com a resina de troca catiônica na cor dos vinhos, os valores de absorbância 420 nm e 520 nm aumentaram significativamente conforme o pH dos vinhos foi diminuindo, apresentando um aumento na coloração amarela e vermelha, respectivamente. A tonalidade diminui, uma tendência que é consistente conforme o pH vai diminuindo, mostrando uma menor tendência a oxidação, pois o pH tem um efeito significativo na cor dos vinhos tintos (Lasanta; Caro; Perez, 2013). Da mesma forma, a intensidade de cor diminui conforme o pH do vinho é maior. Os vinhos elaborados a partir do corte entre vinho inicial e vinho tratado apresentaram menores IPTs conforme o percentual de vinho tratado aumentou na composição do corte.

À medida que o pH das amostras foi alterado através do assemblage de vinho tratado por resina de troca catiônica com vinho não tratado, esperava-se uma diminuição no teor dos taninos, porém este fenômeno não foi observado. Por outro lado, observaram-se diferenças significativas no caso das antocianinas, as quais diminuíram com o aumento da percentagem do vinho tratado adicionado as amostras.

A Figura 1, apresenta os resultado do conteúdo de cátions do vinho inicial (pH 3,8) do vinho tratado com resina catiônica (pH 2,0) e dos vinhos elaborado a partir do corte entre eles (pH 3,6; 3,4; 3,2; e 3,0).

Figura 1 - Evolução nas concentrações de cátions nos diversos tratamentos de pH



*Letras distintas indicam diferença significativa entre amostras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O potássio (K) foi um dos minerais que tiveram maior interação com a resina. A diminuição apresentou diferenças significativas entre todos os tratamentos. Cálcio (Ca) e o magnésio (Mg), também apresentaram redução significativa entre as amostras. Na análise do cobre (Cu), conforme Figura 1, não foi observado diferença na concentração entre amostras de vinho tinto estudadas. Esses resultados concordam com as observações anteriores relatadas por Ibeas et al. (2015), onde a resina utilizada não apresentou afinidade com o cobre. É possível que devido as baixas concentrações

encontradas no vinho controle, a probabilidade de troca com esse cátion específico seja baixa e difícil de acontecer. Em relação ao teor de ferro (Fe) o vinho inicial (pH 3,8) e os tratamentos com pouco percentual de vinho tratado (pH 2,0, pH 3,0) apresentaram resultados maiores em relação aos que tiveram maior percentual de vinho tratado (pH 3,2, pH 3,4, pH 3,8) no corte ou tratamento controle (pH 3,8).

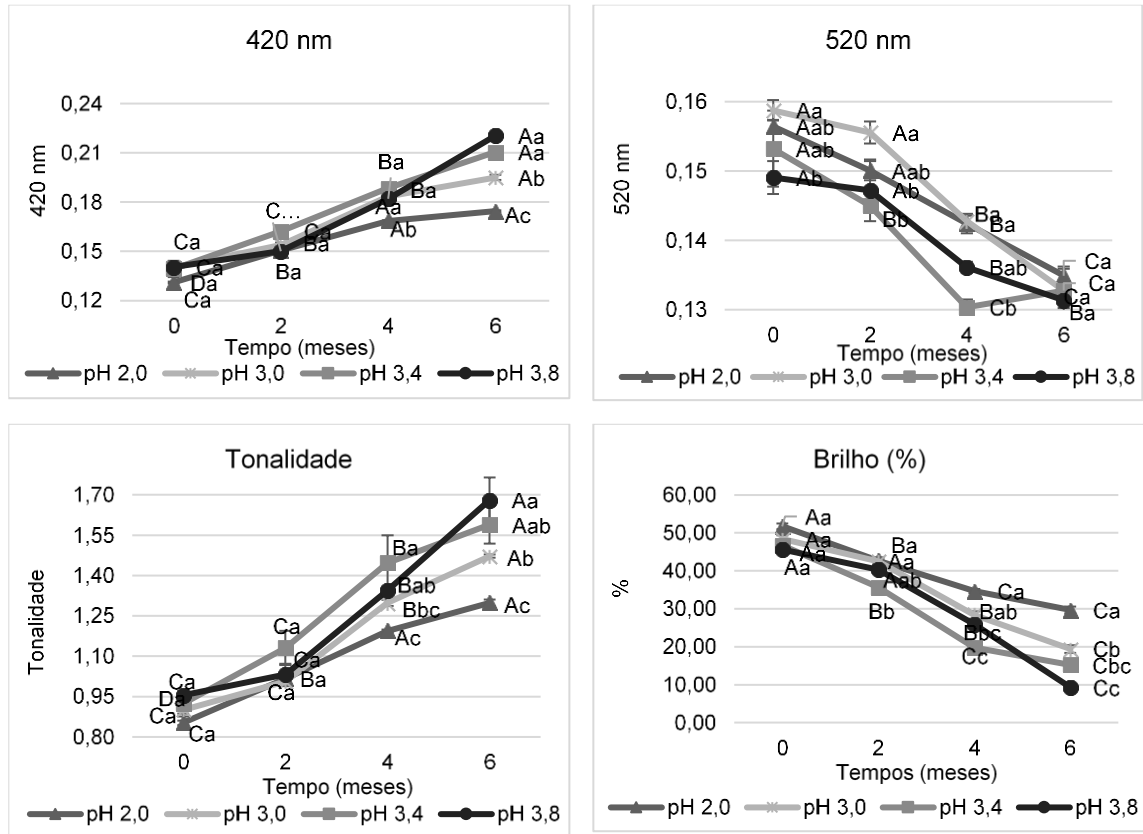
Espumante Rosé

A figura 2 apresenta a evolução dos parâmetros cromáticos entre os tratamentos. As medições de absorvância foram feitas em 420 nm e 520 nm para escurecimento e cor vermelha, respectivamente. A medida de absorvância a 420 nm estimou a concentração de pigmentos amarelo-acastanhados presentes no vinho. Em relação ao 420 nm, pode se perceber diferenças significativas em quase todos os meses, na comparação da evolução ao longo do tempo, sendo que a coloração amarela vai se intensificando com o passar do tempo. Em relação as diferenças dos tratamentos entre si, percebesse diferenças significativas, sendo tratamentos de pHs menores tiveram índices menores ao longo do tempo.

A medida de absorvância a 520 nm estimou a concentração de antocianinas de cor vermelha. Percebesse ao longo dos meses, uma diminuição significativa dos índices em todos os tratamentos estudados. Na maioria dos espumantes, a adição de vinho tinto com pH menor teve influência significativa no aumento do parâmetro, sendo que com o passar do tempo a coloração vermelha se manteve maior espumantes que foram adicionados de vinhos tintos com pHs mais baixos.

Em relação a porcentagem de brilho, percebesse o decréscimo nos valores ao longo do tempo, com diferenças significativas. Com o passar do tempo, os espumantes rosés obtidos de *assemblage* com vinhos tinto de menor pH apresentaram melhores desempenhos em relação ao brilho dos espumantes. A tonalidade não apresentou diferença significativa entre os tratamentos da primeira avaliação e após dois meses. Já os tratamentos analisados após quatro e seis meses apresentaram diferenças significativas, sempre com valores baixos de tonalidade, ligados a espumantes que receberam vinhos tintos de pHs menores.

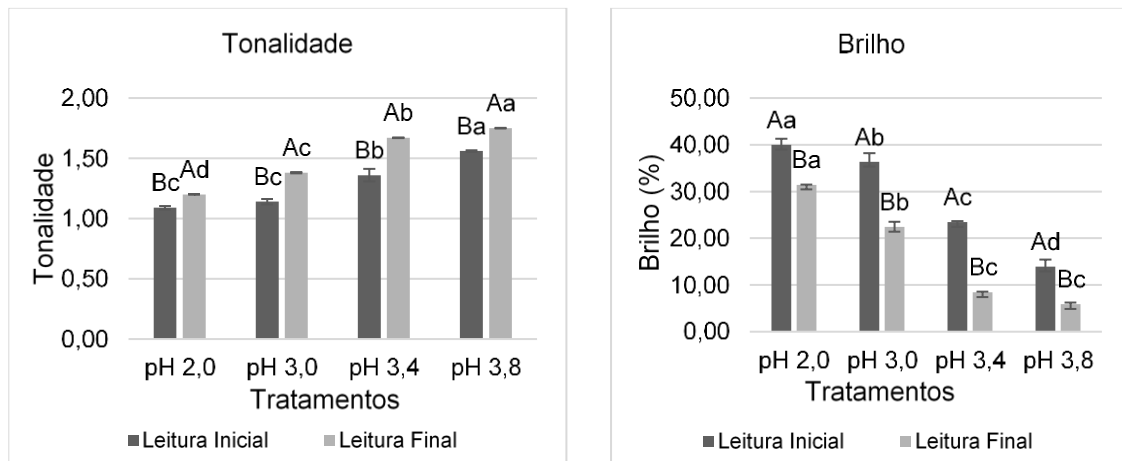
Figura 2 - Evolução dos parâmetros de cor (420 nm, 520 nm), % brilho e tonalidade de espumantes rosés obtidos a partir do assemblage com vinho tinto de diferentes pHs tratados com resina de troca catiônica, a cada dois meses, durante um período de seis meses.



Os dados apresentados como média \pm desvio padrão (n=3). Médias letras maiúsculas comparando cada tratamento ao longo do tempo e minúsculas comparando os tratamentos entre si no mesmo tempo, seguidas por letras distintas são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). 420 nm, 520nm = absorbância aos 420 nm, 520nm; brilho (%) = porcentagem de brilho.

Os resultados dos testes de estabilidade oxidativa são mostrados como o valor de matiz final para amostras após um teste de oxidação acelerada. Pode-se observar pelos resultados da Figura 3, que todos os espumantes, cujo tratamento possui vinho Alicante Bouschet com pH menor, possuem significativamente uma melhor estabilidade oxidativa, pois apresentam menor tonalidade.

Figura 3 - Resultado do teste de estabilidade oxidativa do espumante rosé com base em parâmetros cromático de Tonalidade e Brilho.



Os dados estão apresentados como média \pm desvio-padrão (n=3). Médias seguidas por letras distintas maiúsculas (expressando a diferença entre leitura inicial e final de cada tratamento); e letras minúsculas (expressando a diferença entre leitura inicial e final entre todos tratamentos), apresentam diferença significativa ao nível de 5% de significância.

Apesar do aumento no índice de tonalidade comparativamente com o vinho que sofreu oxidação, o aumento teve menor proporção em pHs menores. Segundo Lasanta; Caro; Perez (2013), este efeito pode ser devido à redução dos teores de ferro e cobre e podendo ser uma vantagem adicional do uso da técnica de troca iônica com vinhos. Segundo Melero (2009), no caso dos vinhos tintos, o uso da resina é uma prática importante, pois os metais estão aplicados em certos processos de oxidação, afetando a matéria corante dos vinhos. A remoção através da técnica pode significar uma estabilização do ponto de vista da cor.

Em relação ao brilho, percebe-se um aumento significativo conforme o pH vai diminuindo. A maior porcentagem de brilho é referente ao pH 2,0 e a menor porcentagem para o pH 3,8. Além disso, na comparação entre o brilho inicial e brilho final, percebe-se que a relação de perda de brilho é muito maior nos espumantes que foram adicionados de vinho tinto com pHs mais altos.

CONCLUSÕES

O tratamento de troca catiônica do vinho tinto tornou possível aumentar a acidez titulável e reduzir o pH do vinho tinto utilizado para assemblage na produção de espumantes. Este efeito está intimamente associado à redução dos níveis de potássio. Por outro lado, essa técnica promoveu alteração na composição fenólica, diminuindo a concentração de antocianinas e o IPT. Em relação a composição cromática percebeu-se um aumento na intensidade e diminuição na tonalidade, visto que mesmo constatando um aumento nos comprimentos 420nm e 520nm. O índice 520nm (vermelho) teve um acréscimo maior conforme ocorreu a diminuição do pH do vinho. A concentração catiônica foi reduzida significativamente, em especial o potássio, cálcio e ferro.

Em relação a evolução colorimétrica dos espumante rosés produzidos por assemblage, mesmo utilizando uma parcela pequena de vinho tinto (2%), para conferir cor aos espumantes, os tratamentos realizados com vinho tinto de menor pH, tiveram os melhores resultados na evolução ao longo do tempo. Destaca-se os valores de tonalidade e brilho. No teste de oxidação acelerada, os espumantes apresentaram melhor estabilidade oxidativa em tratamentos adicionados de vinho tinto com menor pH.

REFERÊNCIAS

Borges, R.; Fernandes, C.; Marques, C.; Matos, C.; Vilela, A.; Filipe-Ribeiro, I.; Nunes, F. M.; Cosme, F. Tratamento do vinho com resinas de troca iônica: Impacto no pH. **Revista Tecnoalimentar: Dossier Química Alimentar**, Bragança, ed. 18, p. 27-29, 2019.

Lasanta, C.; Caro, I.; Perez, L. The influence of cation exchange treatment on the final characteristics of red wines. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 138, n. 2–3, p. 1072–1078, 2013.

Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV). **Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis**, Vol. 2, 837 p., OIV, Paris, 2018.

Palacios, V. M.; Caro, I.; Pérez, L. Application of ion exchange techniques to industrial process of metal ions removal from wine. **Adsorption**, v. 7, n. 2, p. 131-138, 2001.

Ntuli, R. G. **Development of Flash Détente Applications for Impacting Red Wine Style and for Production of Colour Stable Red Wines and Concentrate.** 2021. Tese de Doutorado.

Togores, J.H. Tratado de Enología, vol. 2. **Madrid: Ediciones Mundi-Prensa**, 2 ed., 2018.

Zamora, F. **Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos.** 1ª ed. AMV Ediciones. Ediciones Mundi-Prensa. Espanha (Madrid), 225f. 2003.

Walker, T. *et al.* Control of cynthiana wine attributes using ion exchange on different prefermentation treatments. **AMERICAN JOURNAL OF ENOLOGY AND VITICULTURE**, [s. l.], v. 54, n. 1, p. 67–71, 2003.

APÊNDICE C – ARTIGO SUBMETIDO

Submetido em: Food and Nutrition Science ISSN 2157-9458 (classificação qualis A4 pela CAPES) na data de 18/02/2024



De: fns@scirp.org
Para: gpostingher@yahoo.com.br

dom., 18 de fev. às 21:18 ★

Dear Dr. Gustavo Postingher,

Thank you for submitting your paper "APPLICATION OF CATION EXCHANGE RESIN IN THERMAL VINIFICATED RED WINE USED IN THE PREPARATION OF SPARKLING ROSÉS BY ASSEMBLAGE" to the Food and Nutrition Sciences (FNS). We have received your submission and would like to provide you with the following information:

Manuscript ID: 2703841

Author: Gustavo Postingher

Submission Time: 2024-02-19 08:17:45

E-mail: gpostingher@yahoo.com.br

User Name: gpostingher@yahoo.com.br

APPLICATION OF CATION EXCHANGE RESIN IN THERMAL VINIFICATED RED WINE USED IN THE PREPARATION OF SPARKLING ROSÉS BY ASSEMBLAGE

Gustavo Postingher^{1*}, Bruno Cisilotto¹, Carolina Pretto Panceri³, Diovane Freire Moterle¹, Vitor Manfro², Evandro Ficagna^{1*}

¹ Instituto Federal do Rio Grande do Sul, Câmpus Bento Gonçalves, Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul, Brasil.

² Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

³ Instituto Federal de Santa Catarina, Câmpus Urupema, Urupema, Santa Catarina, Brasil.

* Corresponding authors: Tel.: + 55 (54) 99920-6102; + 55 (54) 99407-7997 e-mail: gpostingher@yahoo.com.br; evandro.ficagna@bento.ifrs.edu.br
(Received date. Accepted date)

ABSTRACT

The production of sparkling wines in Brazil has been growing in volume and quality, stimulating the search for technologies, which lead products that are more competitive on the world market. Among these technologies, ion exchange and thermovinification stand out. The use of these technologies, however, can chemically influence the wine in a positive (increased color) or negatively (storage instability) way. The objective of this

investigation was to evaluate the impacts of reducing the pH of thermovinified red wine using cation exchange resin, as well as the characteristics of sparkling rosé wine added of this red wine, during storage. Alicante Bouschet wine, obtained by thermovinification with an initial pH of 3.8, was exposed to cation exchange resin until the pH was reduced to 2.0, with this samples other wines were prepared with modified pHs to 3.6, 3.4, 3.2 and 3.0 from the mixture between them. Samples of red wines with modified pH were analyzed for physical-chemical parameters, phenolic composition index (IPT), total anthocyanins, color and cation composition (Fe, Cu, Mg, Ca and K). A second experiment used four of these red wines samples with pH 3.8, 3.4, 3.0 and 2.0 to produce sparkling rosé wines by assemblage. The sparkling wines were analyzed at the time of assemblage and during 6 months of storage for colorimetric parameters (CIELab and absorbance at 420nm and 520nm) and oxidative stability. This study showed that the use of cationic resin caused changes in the IPT, anthocyanins and cations (Fe, Cu, Mg, Ca and K) of the treated wine. The sparkling wines obtained from the assemblage with wines treated in cationic resin showed greater oxidative stability.

Keywords: Ion exchange resin, pH, oxidative stability, color, shelf life.

INTRODUCTION

The management of pH is of fundamental importance in wine production, as it determines the quality of the wines, enhancing color, brightness, and freshness (Lasanta; Caro; Perez, 2013). The pH of a wine is closely linked to the microbiological and physicochemical stability of the product, as it affects the selection of microorganisms, as well as some crucial chemical reactions, including the balance of sulfur dioxide. Additionally, acidity and pH play a significant role in the sensory properties and balance of wines (Comuzzo; Battistutta, 2018).

Color, liveliness, and brightness are associated with wines with low pH. High pH negatively affects the color and flavor of red wine, as well as reduces microbial and chemical stability and storage time. Therefore, from a technical standpoint, a lower pH results in greater stability and safety in relation to microbial changes (Walker et al., 2003). There are some technological alternatives in red winemaking that reduce microbial load and increase anthocyanin extraction, resulting in wines with higher color intensity, such as flash détente thermovinification.

Thermovinification is a winemaking technique that employs heat to damage cells and vacuole membranes of grape berries, rapidly releasing phenolic compounds and aromas (Ntuli, 2021). The process produces wines with a high concentration of anthocyanins and colour intensity; however, the colour becomes unstable during ageing (de Andrade Neves et al., 2014). Additionally, the process results in the enrichment of potassium in the wine, leading to a significant increase in the product's pH. The flash détente technique is an evolution of traditional thermovinification, allowing for continuous and automated processing of large volumes, making it suitable for large wineries (Carissimi et al., 2017). Wines obtained through this process also have a higher pH (Togores, 2018).

The pH of most red wines ranges between 3.5 and 4.1 (Zamora, 2003). At very low pH levels, below 3.0, the main form of anthocyanin in solution is the flavilium cation, which exhibits a vibrant red colour. However, due to its acidity, flavilium cation is typical in pH ranges between 3.0 and 4.0 and quickly balances with its colourless carbinol pseudobases, which become increasingly abundant as the pH approaches values close to 3.7. As the pH level increases, the contribution of anthocyanins to the colour of red wine is reduced. In this scenario, the use of ion exchange resins for acidity correction and pH adjustment in wines has been studied for several years (Borges et al., 2019). Ionic resins for oenological use aimed at increasing wine acidity have become a technical option since 2012 when the International Organisation of Vine and Wine (OIV) authorised their use in grape must and wine production for increasing real and total acidity, resulting in reduced pH, improved tartaric stabilisation, and wine durability (OIV, 2018).

According to Borges et al. (2019) and Walker et al. (2003), ion exchange resins used in oenology are cation exchange resins in the hydrogen form, employed to increase acidity by exchanging with potassium ions and other cations present in the wine. Ion exchange has been applied to modify the pH of red wines, leading to more stable wines with lower pH values and improved visual appearance (Lasanta; Caro; Perez, 2013). Additionally, the reduction in iron and copper levels offers a lower tendency for the oxidation of phenolic compounds (Lasanta, Caro; Perez, 2013; Ntuli, 2021).

Frequently, red wines with high colour intensity are used in blends with white wines, thereby producing rosé wines (Lona, 2006), which can be used as base wines for the production of sparkling wines through the traditional bottle fermentation process or in pressure tanks (Cristofoli, 2012). The colour stability of rosé sparkling wines undergoes changes during the bottle aging period, posing a challenge for the winemaking industry (Sartor, 2019).

Several studies have been conducted on the use of cation exchange in grape must and wine and its effects on composition and quality (Ibeas et al., 2015; Mira et al., 2006; Lasanta, Caro; Perez, 2013; Mistala et al., 2021). However, to the best of our knowledge, only a few studies have focused on base wines and sparkling wines (Cisilotto et al., 2020; Cisilotto et al., 2019; Just-Borràs et al., 2022), and none have specifically addressed the impact on rosé sparkling wines produced from blends of red wines. Therefore, the aim of this study is to assess the impacts of ion exchange resin on a thermovinified red wine intended for the blending of rosé sparkling wine.

MATERIALS AND METHODS

Red wine Alicante Bouschet

The wine "Alicante Bouschet" was industrially produced using 10,000 kg of grapes harvested in the Serra Gaúcha region of Brazil. The grapes underwent destemming, crushing, and enzymatic treatment (3 g/hL, Everzin LCL®), followed by the flash-detente thermovinification process. Subsequently, the must was separated from the skins using a drainer and continuous press (DIEMME® brand), and centrifuged with a decanter (Jumbo 3®). Flotation (E-Flot 25®) and gelatin fining (20 g/hL, Gelsol®) were performed. In the clear must, yeast was inoculated (20 g/hL, Zymaflore RX60®), and alcoholic fermentation was initiated at 20°C. After that, lactic acid bacteria were inoculated for malolactic conversion (50 mg/hL, Lactoenos 450 preac®). At the end of the fermentation process, free sulfur dioxide (SO₂) was adjusted to 40 mg/L as gas, followed by a new centrifugation (STS 500®), cold tartaric stabilization for 10 days (-3°C), and tangential filtration (VELO®). After these processes, the wine was stored in stainless steel tanks, and sulfur dioxide

(SO₂) correction was again made to achieve a free SO₂ level of 55 mg/L. Subsequently, experimentally, 40.5 liters of wine were allocated to the experiment, undergoing treatments with cation exchange resin, resulting in six different treatments with final pH values of 3.8, 3.6, 3.4, 3.2, 3.0, and 2.0 (6.75 liters each). These were individually bottled in 375mL bottles. The wines were stored vertically in cardboard boxes, protected from light in a closed room, at room temperature (20-22°C), to maintain a consistent level of light and temperature.

Cation exchange resin

The cation exchange resins (pH-Stab®) and sulphuric acid (ACID+®) used in this study were obtained from AEB Bioquímica Latino Americana S.A. (Brazil). The cation exchange resin (pH-Stab®) is a styrene-divinylbenzene copolymer matrix with sulphonic functional groups, marketed in the form of microspheres ranging in size from 0.3 to 1.2 mm. According to the manufacturer, one gram of the resin can exchange 1.4 milliequivalents of H⁺. The dosages, application method, washing procedure and resin regeneration followed the manufacturer's recommendations.

Cation exchange system and experiments

To carry out the cation exchange between red wine and the resins on a pilot scale, a cylindrical glass experimental apparatus was devised, with a volumetric capacity of 600 mL. It features a Teflon® valve and a porous disc-type filter cap that retained the resin.

In the initial stage, approximately 15.5 liters of Alicante Bouschet red wine passed through the column, coming into contact with the ion exchange resin, reducing its pH to 2.0. From pH 2.0, assemblages were performed with the original wine (pH 3.8). To obtain samples with pH 3.6 (13% treated wine); pH 3.4 (25% treated wine); pH 3.2 (37% treated wine); pH 3.0 (50% treated wine); and pH 2.0 (100% treated wine). The results were compared with the control wine (pH 3.8), which did not undergo resin treatment. The aim was to evaluate six different treatments in red wine, providing a detailed scale of the effects of wine pH adjusted using cation exchange resin.

Brut Rosé Sparkling Wine

For a second experiment, identical bottles of Brut Rosé sparkling wine produced using the Charmat method on an industrial scale were used. The sparkling wine used was made from Prosecco (60%) and Trebbiano (40%) base wines from the 2022 harvest. The second fermentation was carried out with selected yeasts (20g/hL Mycoferm Cru 69®) at a controlled temperature of $16\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ for a period of 30 days. Tartaric stabilisation then began at a temperature of -4°C for 10 days, after which the sparkling wine was centrifuged (STS 500®). This was followed by tangential filtration (VELO®), auxiliary filtration (90S module, 3M®), free SO₂ correction (30g/hL Ridux High®), pre-bottling filtration (0.5 microns and 0.45 microns, 3M®) and bottling.

The white sparkling wine, in its final stage before bottling, received the addition of 2% of four different portions of Alicante Bouschet red wine (pH 3.8, pH 3.4, pH 3.0, and pH 2.0), resulting in four distinct treatments of rosé sparkling wines. Red wine treatments were selected for assemblage, with higher pH values to enhance differences, given the low percentage of red wine added. Experimentally, 18 bottles of rosé sparkling wine were produced for each treatment. The sparkling wines were stored vertically in cardboard boxes, protected from light in a closed room, at room temperature (20-22°C), to maintain a consistent level of light and temperature.

The physico-chemical evaluations of the rosé sparkling wines commenced in January 2023 and continued until July 2023. The quantitative evolution of chromatic and colorimetric parameters was monitored every two months over a total period of six months, resulting in four experimental points over time (0, 2, 4, and 6 months of storage). The oxidative stability test was assessed solely at the end of the six-month storage period.

Physico-chemical analyses

The pH determination was conducted using a benchtop PHS-3C pH meter (MB®) (Rizzon, 2010). The determination of reducing sugars followed Rizzon's methodology, 2010. The ethanol content was determined by distillation, and the density of the distillate was

measured at 20°C under hydrostatic equilibrium (Gibertini®, Italy). Total acidity was determined by neutralizing titratable acids using NaOH solution (Portaria n° 76/1986). Volatile acidity separation was determined by steam distillation in a Super DEE distillator (Gibertini®, Italy), subsequently quantified by titration (Portaria n° 76/1986). Both total and volatile acidity were expressed in meq/L. Free and total sulfur dioxide were quantified using an automatic SO₂ Gravimeter® titrator with a 0.02N aqueous solution of iodine (Gibertini®, Italy). Both parameters were expressed in mg/L of sulfur dioxide. The molecular SO₂ (gaseous form), which is the active fraction with higher antimicrobial activity, is calculated using the equation

$$\text{Molecular SO}_2 = \text{Free SO}_2 / (1 + 10^{\text{pH}-1.81}).$$

The required doses should be above 0.8 mg/L in white wines and 0.6 mg/L in red wines (Margalit, 1997).

The total polyphenol index (TPI) was determined by absorbance at 280 nm using a UV/VIS spectrophotometer T60 (PG Instruments®, England), following the method outlined in Rizzon, 2010. The determination of tannins was performed using the ferric chloride method (5%) for tannins, with readings at 550 nm using spectrophotometry (Ribéreau-Gayon et al., 1980). The determination of anthocyanins was based on the discoloration of the molecule in an acidic medium through sulfur dioxide (Ribéreau-Gayon et al., 1980). Tannins and anthocyanins were expressed in mg/L.

For the determination of color parameters in the samples, absorbance readings were taken at wavelengths of 420 nm, 520 nm, and 620 nm using a UV/VIS spectrophotometer T60 (PG Instruments®, England) (Ribéreau-Gayon, et al., 2006). The intensity corresponds to the sum of the readings obtained at wavelengths of 420 nm, 520 nm, and 620 nm, while the hue corresponds to the ratio between the reading obtained at the wavelength of 420 nm and that obtained at the wavelength of 520 nm. The brightness of the wines (B) can be calculated according to the following formula

$$B = 1 - ((A_{420} + A_{620})/2 * A_{520}) * 100$$

Where A_{420} , A_{520} , and A_{620} are the absorbance values measured at wavelengths of 420 nm, 520 nm, and 620 nm, respectively (Ribéreau-Gayon, et al., 2006).

The colorimetric characteristics of the wines were conducted following the OIV-MA-AS2-11 method, published by OIV (2006), using the CIELab system. After centrifuging the samples, readings were taken on a UV/VIS spectrophotometer (PG Instruments T60), with a spectral range between 380 nm and 750 nm at 5 nm intervals. Quartz cuvettes with a thickness of 1 mm were used for reading the absorbances of red wines, and 10 mm cuvettes for rosé sparkling wines. Subsequently, the calculation of CIELAB system colorimetric parameters (L^* , a^* , and b^*) was performed using the MSCV® computer program connected to the spectrophotometer, based on the procedure proposed by OIV in document OIV-MA-AS2-11.

Mineral composition analysis

The concentration of cations was determined following the methodology outlined by Rizzon (2010). The alkaline earth metals, calcium (Ca), magnesium (Mg), and the transition metal ions, copper (Cu) and iron (Fe), were determined in the wines using an atomic absorption spectrometer, model Analyst 100®, by PerkinElmer® (USA). The determination of alkali metal levels, such as potassium (K), was carried out through flame photometry, model 910M®, by Analyser® (BR). All results were expressed in mg/L.

Determination of oxidative stability

The oxidative stability was determined by sealing 250 mL samples of sparkling wines in Winkler flasks in the absence of oxygen. The samples were incubated in a dark chamber at 45 °C for 10 days, as an accelerated oxidation test (adapted from Palácios et al., 2001). The difference in wine hue between the initial and final values was then calculated. It is expected that the oxidation process will directly impact the hue of the samples. Under these experimental conditions, the greater the difference in results, the higher the tendency for wine oxidation.

Statistical analysis

To carry out the experiment with red wine, a completely randomized experimental design was employed, consisting of six treatments with different pH levels. In the assessment of sparkling wines, a bifactorial experimental design was adopted, considering four distinct types of red wines (with different pHs) incorporated into the sparkling wines and four different time points at which evaluations were conducted. All analyses were performed in triplicate, and the results were subjected to analysis of variance (ANOVA), followed by Tukey's test (5%), using the statistical software SPEED Stat 3.0 (Carvalho et al., 2020).

RESULTS

Characteristics of Alicante Bouschet wine

The physicochemical characteristics of the red wine samples treated with cation exchange resins are shown in Table 1. Treatment with cation exchange resin significantly reduced the pH of the treated wine, as has already been observed by other authors (Ibeas et al. 2015; Just-Borràs et al. 2022, Mistala et al. 2021) and was used to cut and make the other red wines in this study with different pHs.

With regard to total acidity, the data in Table 1 show significant differences: as the proportion of red wine treated with the resin increased in each treatment, the parameter also increased, with the highest total acidity value being found at the lowest pH. As expected and already observed by other studies, Mira et al. (2006), Cabrita et al. (2014), Ibeas et al. (2015) and Ponce et al. (2018), the treatment of red and white wines with cation exchange resin results in a lower pH and a higher total acidity.

The increase in total acidity is related to the increase in H⁺ content, confirming the data obtained by Walker et al. (2002) and Mira et al. (2006). The results for volatile acidity, alcohol content and total sugars showed no significant differences between the samples. The fact that no significant changes were found indicates that passing through the resins at these analysed levels has no influence on these parameters, as observed in the studies by Just-Borràs et al. (2022) and Cisiloto et al. (2019), considering the effect of the resin

on parameters such as ethanol content and residual sugars in base sparkling wines to be insignificant.

The relationship between molecular and free SO₂ only changes with pH (Blouin; Peynaud, 2006). The action of SO₂ increases by around 20% with a decrease in pH by 0.1, contributing to better microbiological and physicochemical stability (Ribéreau-Gayon et al., 2007). Significant differences can be observed in the molecular fraction based on the free SO₂ in the studied red wines according to the variation in pH. It was noted that, depending on the pH of the medium, the amount of preservative added to the wine can be reduced.

With regard to the influence of different pH levels due to acidification with cation exchange resin on the colour of the wines, the absorbance values at 420 nm and 520 nm increased significantly as the pH of the wines decreased, showing an increase in yellow and red colour, respectively. In the study by Mistala et al., 2021, it was found that treatments with cation exchange resins largely modify the chemical composition of red wines.

The hue decreases, a trend that is consistent as the pH decreases, indicating a lower tendency for oxidation, as pH has a significant effect on the color of red wines (Lasanta; Caro; Perez, 2013). Conversely, color intensity decreases as the wine pH increases. This is due to a lower quantity of pigments in the wine and the shift of anthocyanins to their colorless forms (Forino et al., 2020). Additionally, the physico-chemical advantages produced in treated wines should be considered, such as low pH, improved color, and the organoleptic preservation of wines (Lasanta; Caro; Perez, 2013; Mira et al., 2006).

Regarding the total polyphenol index, the wine treated with cation exchange resin (pH 2.0) showed a significant reduction (59.50) compared to the initial wine (pH 3.8; TPI = 59.50). Consequently, wines produced from the blend of the initial wine and treated wine showed lower TPIs as the percentage of treated wine increased in the blend. The decrease in pH in wines treated with cation exchange resin has been observed by Walker et al. (2003), Mira et al. (2004), and Ibeas et al. (2015), corroborating the data obtained in this study.

As the pH of the samples was adjusted with the addition of wine treated by cation exchange resin, a decrease in tannin content was expected; however, this phenomenon was not observed. Other authors report slight decreases in the tannin content of red wines after treatment with ion exchange resin (Ibeas et al., 2015; Lasanta; Caro; Perez, 2013). On the other hand, significant differences were observed in the case of anthocyanins, which decreased with the increasing percentage of treated wine added to the samples. The substantial reduction in anthocyanin content in red wines added with different percentages of wine treated by cation exchange resin may be due to the retention of residues on the resin surface (Mira et al., 2006; Mistala et al., 2021).

Analytical parameters	Wines					
	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,0
pH						
Alcoholic strength (% v/v)	11,63 a ± 0,042	11,60 a ± 0,141	11,58 a ± 0,056	11,55 a ± 0,070	11,55 a ± 0,070	11,54 a ± 0,028
Total sugars (g/L)	1,96 a ± 0,198	1,93 a ± 0,106	2,19 a ± 0,127	2,30 a ± 0,056	2,20 a ± 0,141	2,05 a ± 0,212
Total acidity (meq/L)	50,00 e ± 0,707	53,90 e ± 0,565	61,00 d ± 1,414	65,80 c ± 1,414	70,50 b ± 1,414	93,10 a ± 0,707
Volatile acidity (meq/L)	5,75 a ± 0,636	5,50 a ± 0,283	5,33 a ± 0,042	5,18 a ± 0,028	5,00 a ± 0,141	5,16 a ± 0,084
Free SO ₂ (mg/L)	53,00 a ± 0,707	46,10 b ± 1,414	34,40 c ± 0	27,70 d ± 0,141	20,90 e ± 0,283	11,75 f ± 0,212
Total SO ₂ (mg/L)	100,00 a ± 2,828	94,00 a ± 0,707	84,00 b ± 1,414	73,00 c ± 2,823	51,00 d ± 0	25,00 e ± 0,707
Molecular SO ₂ (mg/L)	0,74 f ± 0,012	1,01 e ± 0,014	1,18 d ± 0,011	1,48 c ± 0,021	1,71 b ± 0,020	4,61 a ± 0,012
420 nm	0,44 c ± 0,014	0,46 bc ± 0,028	0,50 bc ± 0,035	0,51 b ± 0,053	0,71 a ± 0,037	0,71 a ± 0,007
520 nm	0,70 d ± 0,035	0,78 d ± 0,009	0,92 c ± 0,042	1,02 b ± 0,011	1,87 a ± 0,014	1,91 a ± 0,028
620 nm	0,17 a ± 0,014	0,17 a ± 0,007	0,17 a ± 0,014	0,17 a ± 0,004	0,16 a ± 0,021	0,15 a ± 0,035
Colour Intesity	1,31 c ± 0,028	1,40 bc ± 0,141	1,58 bc ± 0,028	1,70 b ± 0,071	2,74 a ± 0,057	2,77 a ± 0,099
Tonality	0,62 a ± 0,028	0,59 a ± 0,014	0,56 a ± 0,007	0,50 ab ± 0,071	0,38 b ± 0,007	0,37 b ± 0,035
TPI	69,50 a ± 0,212	68,00 a ± 1,414	66,40 a ± 0,707	65,50 a ± 6,364	64,20 ab ± 0,283	59,50 b ± 2,828

Tannins (g/L)	3,50 a ± 0,028	3,40 a ± 0,113	3,30 a ± 0,424	3,30 a ± 0,141	3,20 a ± 0,353	3,00 a ± 0,212
Anthocyanas (mg/L)	795 a ± 5,657	737 b ± 4,243	610 c ± 0,707	546 d ± 7,778	493 e ± 1,414	474 f ± 2,828

Table 1. Physicochemical characteristics of red wine samples obtained from the blend of untreated wine produced by thermovinification (pH 3.8) with red wine treated in cation exchange resin (pH 2.0).

Results are expressed as mean \pm standard deviation (n=3). Means followed by different letters are significantly different according to the Tukey test ($p < 0.05$). *420 nm, 520 nm, and 620 nm = absorbance at 420 nm, 520 nm, and 620 nm with a spectrophotometer. TPI = Total Polyphenol Index.

Influence of cation exchange resin on cation content

Figure I presents the results of cation content in the initial wine (pH 3.8), the wine treated with cation exchange resin (pH 2.0), and wines produced from blends between them (pH 3.6, 3.4, 3.2, and 3.0). Potassium (K) was one of the minerals that showed significant interaction with the resin. The decrease exhibited significant differences among all treatments, with an 82.5% reduction in the amount of K when comparing the samples initially at pH 3.8 and finally at pH 2.0. The reduction in potassium directly influences the pH reduction (JUST-BORRÀS et al., 2022). Even considering that the wine had already undergone tartaric stabilization, there was a significant reduction in the potassium cation. Some studies, such as those by Ibeas et al. (2015), Mira et al. (2004), Simões (2014), Ponce et al. (2018), have reported improved results in tartaric stabilization tests using ion exchange resins in wines.

Calcium (Ca) and magnesium (Mg) also showed a significant reduction between the initial wine sample (pH 3.8) and the final one (pH 2.0), starting from pH 3.8 to pH 2.0. This result aligns with the literature review, which, according to Ribéreau-Gayon et al. (1977), indicates that the ease of cation exchange increases with their valence. The reduction in calcium cation was 42% when comparing samples at pH 3.8 and 2.0. Regarding magnesium, the reduction between the initial wine and the blend with pH 3.0 was 57.35%,

with pH 2.0 showing a significantly greater reduction compared to other treatments. Calcium has lower solubility than potassium, making its stabilization more challenging, as its removal reduces the possibility of calcium tartrate formation in the wine (Ribéreau-Gayon et al., 2007).

When analysing copper (Cu), as shown in Figure I, no difference in concentration was observed between the red wine samples studied. These results are in line with previous observations reported by Ibeas et al. (2015), where the resin used showed no affinity for copper. However, copper can have a significant impact on the rate of oxygen consumption (Kontoudakis & Clark, 2020).

With regard to the iron (Fe) content, the initial wine (pH 3.8) and treatments with a lower percentage of treated wine (pH 2.0, pH 3.0) showed higher results compared to those with a higher percentage of treated wine (pH 3.2, pH 3.4, pH 3.8) in the blend or control treatment (pH 3.8). Evaluating the pH 3.8 and pH 3.6 treatments, despite the slight reduction in Fe levels, no significant differences were observed between them, a situation similar to the pH 3.4 and pH 3.2 treatments. Significant differences were found in relation to the other treatments, especially when comparing the initial (pH 3.0) and treated (pH 2.0) wines. It is expected that the reduction in iron levels will result in better oxidative stability, as the metal acts as an oxidation catalyst (Lasanta; Caro; Perez, 2013; Danilewicz, 2018).

In this study, a decrease in minerals was observed as the percentage of treated wine increased in the blend. In the work of Ibeas et al. (2015), the analysis of potassium and calcium in red wines that passed through cation exchange resin showed a significant reduction in treatments with pH reduction. Melero (2009) also obtained significant reductions in potassium, calcium, iron, and copper cations in the analysis of red wines.

In the study by Mira et al. (2006), the resin showed good affinity for potassium, calcium, and magnesium. The variation in potassium and sodium concentration during the process is similar. The use of cation exchange resin allows the treatment to remove not only

calcium and potassium but also other cations from the wine, such as iron and copper (Lasanta; Caro; Perez, 2013).

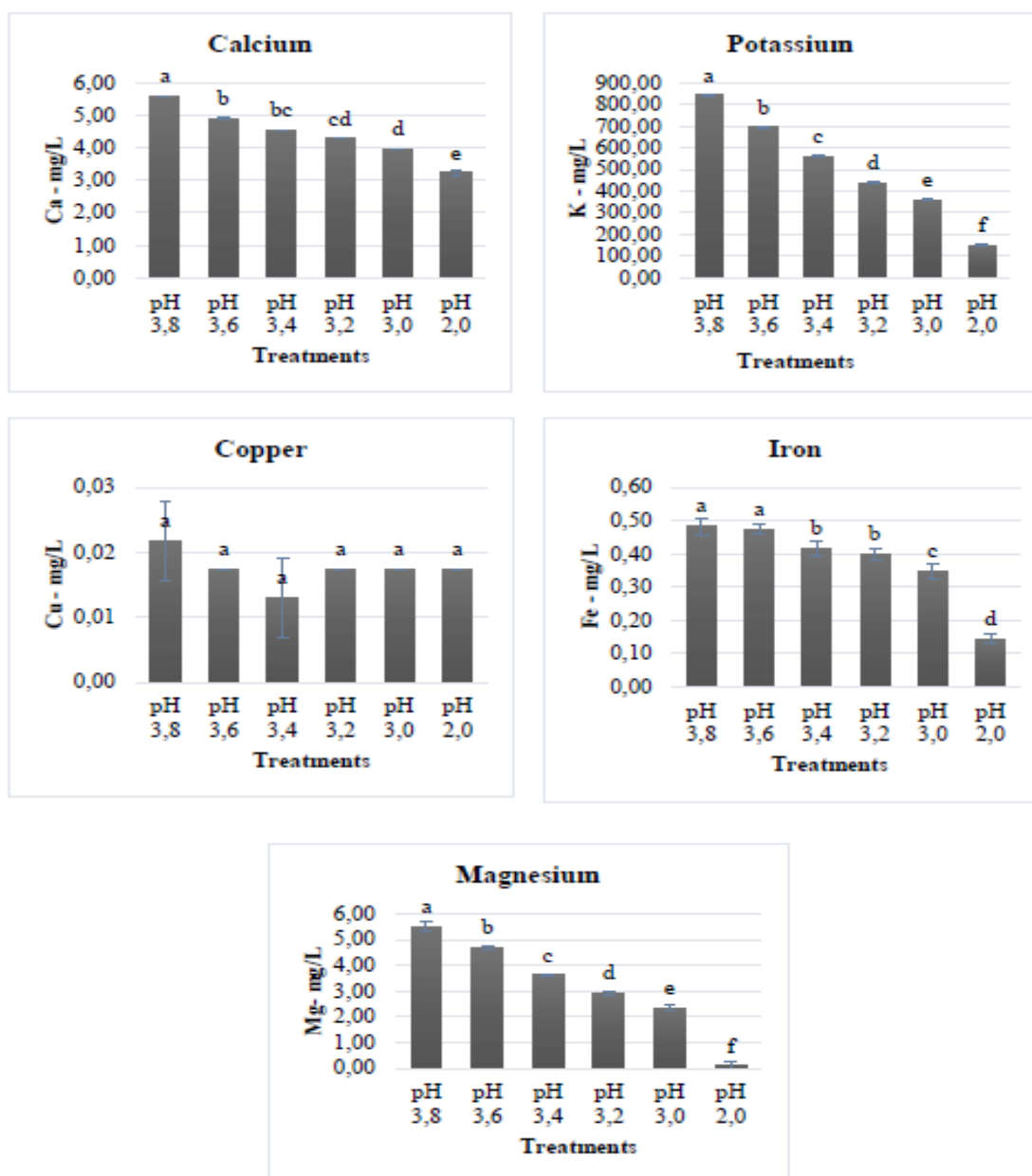


Figure 1. Concentration of metals Calcium, Potassium, Magnesium, Copper, and Iron in samples of red wine obtained from the blend between untreated wine produced by thermovinification (pH 3.8) and red wine treated with cation exchange resin (pH 2.0). Different letters indicate significant differences between samples by Tukey's test ($p < 0.05$).

Ponce et al. (2018) evaluated ion exchange resins applied to wines with various varieties of white and red grapes, both in laboratory and industrial scales, and demonstrated a significant reduction in concentrations of Ca, K, Na, Mg, Cu, Mn, Fe, and Zn after treatment. Similar results were obtained by Palacios et al. (2001) after the passage of Sherry wines through the resin, and Tamasi et al. (2018) using two types of resin in sweet and dessert wines. Additionally, various authors such as Cabrita et al., 2014, and Ibeas et al., 2015, emphasized that the reduction in cation concentrations in wines treated with cation exchange resin resulted in greater tartaric stability due to an increase in tartaric acid concentration and a consequent reduction in tartrate salts.

Rosé Sparkling Wine

As observed in Table II, the rosé sparkling wines showed no significant differences in alcohol content, total sugars, and total acidity, indicating that the addition of red wines with different pH levels did not affect these parameters. Volatile acidity, free sulfur dioxide, total sulfur dioxide, and the resulting pH of the sparkling wines exhibited significant differences, particularly when red wines with lower pH were added.

Treatments	Alcoholic strength (% v/v)	Total sugars (g/L)	Total acidity (meq/L)	Volatile acidity (meq/L)	pH	Free SO ₂ (mg/L)	Total SO ₂ (mg/L)
pH 3,8	12,02 a ± 0,020	12,11 a ± 0,120	74,38 a ± 1,414	6,90 a ± 0,071	3,34 ab ± 0,007	64,00 a ± 1,414	142,30 a ± 0,990
pH 3,4	11,89 a ± 0,057	12,06 a ± 0,028	75,03 a ± 0,707	6,00 b ± 0,212	3,35 a ± 0,010	58,30 ab ± 0,990	136,10b ± 1,273
pH 3,0	11,91 a ± 0,064	11,89 a ± 0,127	75,75 a ± 0,536	6,31 ab ± 0,035	3,32 ab ± 0,014	51,30 b ± 1,838	126,28 c ± 0,035
pH 2,0	11,94 a ± 0,035	11,66 a ± 0,226	79,20 a ± 0,243	7,03 a ± 0,318	3,30 b ± 0,014	32,20 c ± 3,111	121,55 c ± 2,051

Table 2. Physicochemical parameters of rosé sparkling wine after the addition of 2% (v/v) of Alicante Bouschet wine with different initial pHs, obtained from the blend of initial wine (pH 3.8) and wine treated with cation exchange resin (pH 2.0).

Data presented as mean \pm standard deviation (n=3). Values followed by different letters in the same column for each physicochemical parameter indicate a significant difference at the 5% significance level, according to the Tukey test.

Color is one of the most important visual properties of wines and provides considerable information about their quality. Color is a visual characteristic perceived from the refraction or reflection of light on the surface of objects. The evaluation of chromatic characteristics throughout storage, under CIELab coordinates, of the rosé sparkling wines obtained by blending with control Alicante Bouschet wine and with different pHs obtained from treatment with cation exchange resin is presented in Table 3.

Similar to Mistala et al. (2021) and Hernández et al. (2011), among all treated wines, no clear effect on L* can be observed, and overall, changes were not significant in terms of the analysis between treatments. However, the treatments exhibited significantly higher luminosity values after 6 months.

In general, significantly higher a* values and lower b* values were obtained. These differences were clearly observed at the beginning of the study and decreased with the increase in aging period. Treatments with the addition of red wine with a higher content of resin-treated wine exhibited a more purple or red-blueish color. This can be explained by the acidity of the red wines used, which was higher as the percentage of treated wine (pH 2.0) increased in the blend.

Based on the CIELab coordinates, it was concluded that, with the increase in storage time, the colorimetric coordinates a* and b* exhibit a similar behavior in all samples, with a* decreasing over time and b* gradually increasing up to 6 months of storage (Hernández et al., 2011).

With regard to the colour value (C*), the treatments did not differ significantly from each other. However, there were differences in all the samples, with a significant reduction in the chroma value (C*). The chroma (C*) values were close to the origin of the CIELab

spatial coordinates, as stated in the study by De Oliveira; De Souza; De Oliveira Mamede (2011), which evaluated white and red wines.

In the hue angle (h), according to the results expressed in Table 3, there was a gradual increase in the coordinate values over the months, resulting in significant differences

Coord.	Trat.	0 months	2 months	4 months	6 months
L*	pH 2,0	91,81 Ba ± 0,13	92,25 ABa ± 0,21	92,35 ABa ± 0,19	93,05 Aa ± 0,21
	pH 3,0	91,19 Ba ± 0,04	91,90 ABa ± 0,99	92,06 ABa ± 0,12	92,30 Aa ± 0,42
	pH 3,4	91,35 Ba ± 0,03	91,70 Ba ± 0,28	92,02 Ba ± 0,07	93,05 Aa ± 0,21
	pH 3,8	91,61 Ba ± 0,09	91,80 ABa ± 0,57	91,91 ABa ± 0,07	92,75 Aa ± 0,21
a*	pH 2,0	9,36 Aab ± 0,09	8,44 Ba ± 0,08	8,16 Ba ± 0,12	6,84 Cb ± 0,26
	pH 3,0	9,89 Aa ± 0,04	8,70 Ba ± 0,03	7,95 Ca ± 0,13	7,33 Cab ± 0,76
	pH 3,4	9,61 Aab ± 0,07	8,74 Ba ± 0,04	8,09 Ca ± 0,06	7,08 Dab ± 0,19
	pH 3,8	9,25 Ab ± 0,04	8,81 Aa ± 0,12	7,99 Ba ± 0,09	7,67 Ba ± 0,09
b*	pH 2,0	4,53 Ca ± 0,01	4,82 Ca ± 0,08	5,53 Ba ± 0,05	6,13 Aa ± 0,10
	pH 3,0	4,46 Ca ± 0,50	4,93 BCa ± 0,09	5,18 Ba ± 0,06	5,96 Aab ± 0,05
	pH 3,4	4,10 Ba ± 0,21	4,60 Ba ± 0,05	5,27 Aa ± 0,17	5,71 Aab ± 0,09
	pH 3,8	3,99 Ba ± 0,09	4,39 Ba ± 0,10	5,52 Aa ± 0,44	5,52 Ab ± 0,04
C*	pH 2,0	12,89 Aa ± 0,04	11,54 Ba ± 0,16	9,37 Ca ± 0,03	8,52 Da ± 0,61
	pH 3,0	12,53 Aa ± 0,40	11,22 Ba ± 0,05	9,22 Ca ± 0,05	8,53 Ca ± 0,34
	pH 3,4	12,24 Aa ± 0,15	11,07 Ba ± 0,07	9,32 Ca ± 0,15	8,61 Da ± 0,34
	pH 3,8	12,22 Aa ± 0,05	10,86 Ba ± 0,14	9,06 Ca ± 0,07	8,28 Da ± 0,27
h*	pH 2,0	30,96 Ca ± 0,04	32,46 Ca ± 0,03	48,62 Ba ± 1,59	57,01 Aab ± 1,59
	pH 3,0	29,92 Ca ± 0,14	32,17 Ca ± 0,08	48,25 Ba ± 1,46	56,67 Aab ± 1,15
	pH 3,4	29,42 Ca ± 0,03	30,95 Ca ± 0,09	47,12 Ba ± 1,04	57,61 Aa ± 1,80
	pH 3,8	29,63 Ca ± 0,12	30,4 Ca ± 0,12	46,78 Ba ± 0,52	54,91 Ab ± 0,04

Table 3. Evolution of CIELab colour coordinates of rosé sparkling wines obtained from the batch with the addition of red wine with different pHs, produced from the batch between untreated wine vinified using the thermovinification technique (pH 3.8) and red wine treated with cation exchange resin (pH 2.0), every two months for a period of six months.

Data presented as mean \pm standard deviation ($n=3$). Means followed by uppercase letters in rows and lowercase letters in columns are significantly different according to the Tukey test ($p<0.05$). L^* = luminosity; a^* = green-red component; b^* = blue-yellow component; C^* = color chroma; h = hue angle; Trat. = treatment; Coord.= Coordinates.

The absorbance measurement at 520 nm estimated the concentration of red anthocyanins. Throughout the months, a significant decrease in indices was observed in all treatments studied. In most sparkling wines, the addition of red wine with a lower pH had a significant influence on increasing the parameter, and over time, the red.

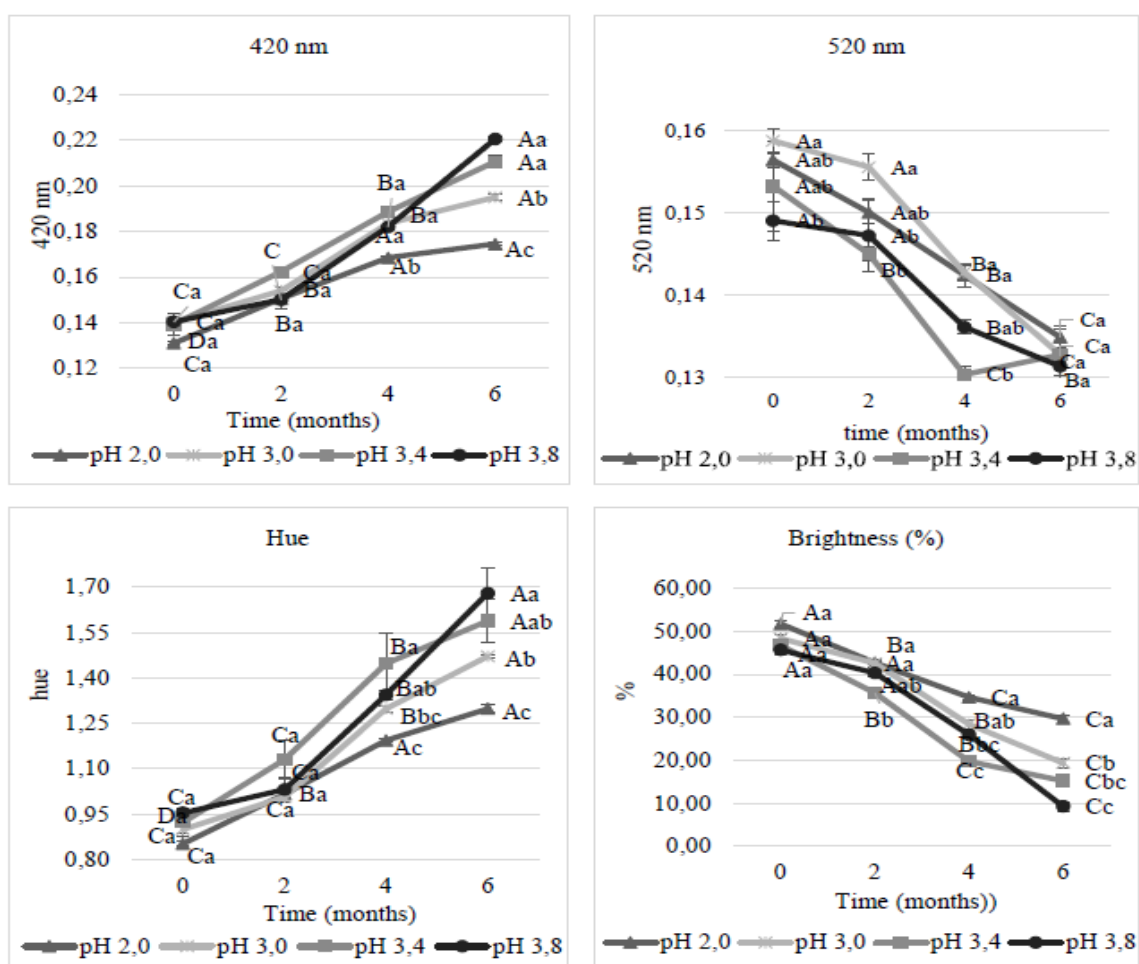


Figure 2. Evolution of colour parameters (420 nm, 520 nm), % luminosity and hue of rosé sparkling wines obtained by blending with red wines of different pHs, from blending

between red wine produced by thermovinification (pH 3.8) and red wine treated with cation exchange resin (pH 2.0) every two months for a period of six months.

Data presented as mean \pm standard deviation (n=3). Means with capital letters comparing each treatment over time and with lower case letters comparing the treatments with each other at the same time, followed by different letters, are significantly different according to Tukey's test ($p < 0.05$). 420 nm, 520nm = absorbance at 420 nm, 520 nm; luminosity (%) = percentage of luminosity.

Regarding the percentage of brightness, a noticeable decrease in values over time is observed, with significant differences. Over time, the rosé sparkling wines obtained from blending with lower pH red wines performed better in terms of sparkle. Brightness is a parameter indicating the dominance of red coloration; that is, the higher the absorbance at the wavelength corresponding to red, the higher the brightness (Rodrigues, 2011). In the study by Moriones et al., 2023, rosé wines subjected to accelerated degradation with UV radiation in different types of packaging showed a progressive increase in yellow hues and consequently a decrease in the red component and brightness.

The hue did not show significant differences among treatments in the initial assessment and after two months. However, treatments analyzed after four and six months showed significant differences, consistently with low hue values, associated with sparkling wines that received red wines with lower pHs. Evaluating treatments over time, significant differences can be observed between all months.

Oxidative Stability

The results of oxidative stability tests are shown as the final hue value for samples after an accelerated oxidation test. As seen from the results in Table 4, all sparkling wines, where the treatment involves Alicante Bouschet wine with lower pH, significantly exhibit better oxidative stability, as they show lower final hue and a smaller increment, which is the difference between the initial and final hue. In the study by Lasanta; Caro; Perez (2013), significant differences were also found in the accelerated oxidation test in red

wines treated with resin. This effect is possibly due to the reduction in iron levels (Figure 1), and this could be an additional advantage of using ion exchange techniques in wines.

Regarding brightness, a significant increase is observed as the pH decreases. The highest brightness percentage corresponds to pH 2.0, and the lowest percentage is for pH 3.8. Additionally, in comparing the initial brightness with the final brightness, it is noticeable that the loss of brightness is much greater in sparkling wines that were added with red wine with higher pHs.

pH	3,8	3,4	3,0	2,0
Initial Brightness (%)	13,91 Ad ± 1,530	23,45 Ac ± 0,230	36,33 Ab ±1,880	39,98 Aa ± 1,31
Final Brightness (%)	5,88 Bc ± 1,530	8,43 Bc ± 0,230	22,42 Bb ±1,880	31,44 Ba ± 1,31
Inicial Hue	1,46 Ba ± 0,006	1,36 Bb ± 0,051	1,14 Bc ± 0,023	1,09 Bc ± 0,015
Final Hue	1,75 Ba ± 0,003	1,67 Bb ± 0,002	1,38 Bc ± 0,006	1,20 Bc ± 0,002
Increment	0,29	0,31	0,24	0,11

Tabela 4. Results of the oxidative stability test of rosé sparkling wines obtained from blending with red wine of different pHs treated with cation exchange resin.

The data presented as mean ± standard deviation (n=3). Means followed by distinct uppercase letters in the rows and lowercase letters in the columns are significantly different according to the Tukey test ($p < 0.05$). Increment = difference between initial and final hue.

In terms of brightness, a significant increase is observed as the pH decreases. The highest percentage of brightness is associated with pH 2.0, and the lowest percentage is for pH 3.8. Additionally, when comparing the initial brightness with the final brightness, it is noticeable that the loss of brightness is much greater in sparkling wines that were added with red wine at higher pH levels.

CONCLUSIONS

The treatment using cation exchange resin made it possible to increase titratable acidity and reduce the pH of the red wine used for blending in sparkling wine production. This effect is closely associated with the reduction of potassium levels. On the other hand, this technique brought about changes in phenolic composition, decreasing the concentration of anthocyanins and total polyphenol index (TPI) of the red wine.

Regarding the chromatic composition, an increase in intensity and a decrease in hue were observed. Despite noting an increase in wavelengths at 420nm and 520nm, the values for red color (520nm) showed a greater increase as the pH of the wine decreased. The cationic concentration, especially of iron, potassium, and calcium, was significantly reduced after treating the red wine with the cation exchange resin.

With regard to the evolution of the colour of rosé sparkling wines produced by assemblage, even using a small percentage of red wine (2%) to impart colour to the sparkling wines, the treatments with lower pH red wine showed the best results in terms of evolution over time. Particularly noteworthy were the colour and luminosity values. In the accelerated oxidation test, sparkling wines showed better oxidative stability when produced with red wine treated with cation exchange resin at a lower pH.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

REFERENCES

- Borges, R., Fernandes, C., Marques, C., Matos, C., Vilela, A., Filipe-Ribeiro, L., Nunes, F. M., & Cosme, F. (2019). Tratamento do vinho com resinas de troca iónica: Impacto no pH. *Revista Tecnoalimentar*, (18), 27-29.
- Blouin, J. & Peynaud, E. (2006). *Enología práctica: Conocimiento y elaboración del vino* (E. Cotillas, Trans.). Madrid: Mundi Prensa. (Original work published 2003).
- Carissimi, G., Marcon, A.R, Delamare, A. P. L., Vanderlinde, R., & Echeverrigaray, S., (2017). Características de vinhos termovinificados produzidos com distintas cepas de

Saccharomyces. *Revista Brasileira de Viticultura e Enologia*, Bento Gonçalves, (9), 96-103.

Carvalho, A. M. X., Mendes, F. Q., Mendes, F. Q., & Tavares, L. F. (2020) SPEED Stat: a free, intuitive, and minimalist spreadsheet program for statistical analyses of experiments. *Crop Breeding and Applied Biotechnology*, 20(3), 1-6.
<https://doi.org/10.1590/1984-70332020v20n3s46>

Cisilotto, B., Rossato, S. B., Ficagna, E., Wetzstein, L. C., Gava, A., Gugel, G. M., & Echeverrigaray, S. (2020). The effect of ion-exchange resin treatment on grape must composition and fermentation kinetics. *Heliyon*, 6(3), e03692.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03692>

Cisilotto, B., Rossato, S. B., Ficagna, E., Wetzstein, L. C., Gava, A., Gugel, & G. M., Echeverrigaray, S. (2019). The effect of cation exchange resin treatment of grape must on the chemical and sensory characteristics of base wines for sparkling wine. *Ciencia e Tecnica Vitivinicola*, 34(2), 91–101.
<https://doi.org/10.1051/ctv/20193402091>

Cristofoli, K. (2014). *Preparação e caracterização de filmes de PEBD aditivos com fotoestabilizantes para a proteção de espumantes roses* (Master's dissertation). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
<https://repositorio.ucs.br/handle/11338/715>

Ferreira, N. F. M. (2021). *Implementação do Sistema CIELab na Avaliação Colorimétrica de Vinhos Brancos e Vinhos Rosados* (Master's dissertation). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
<https://run.unl.pt/handle/10362/125042>

Hernández, B., Sáenz, C., Alberdi, C., Alfonso, S., & Diñeiro, J. M. (2011). Colour evolution of rosé wines after bottling. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 32(1), 42-50.
<https://doi.org/10.21548/32-1-1365>

Ibeas, V., Correia, A. C., & Jordão, A. M. (2015). Wine tartrate stabilization by different levels of cation exchange resin treatments: Impact on chemical composition, phenolic profile and organoleptic properties of red wines. *Food Research International*, 69, 364-372.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.01.003>

Just-Borràs, A., Pons-Mercadé, P., Gombau, J., Giménez, P., Vilomara, G., Conde, M., Cantos, A., Canals, J. M., & Zamora, F. (2022). Effects of using cationic exchange for reducing pH on the composition and quality of sparkling wine (Cava). *OENO One*, 56(2), 179-192.
<https://doi.org/10.20870/oeno-one.2022.56.2.5399>

Lona, A. A. (1997). *Vinhos-Degustação, Elaboração e Serviço*. Editora AGE Ltda.

- International organisation of vine and wine. (2019). «COMPENDIUM OF INTERNATIONAL METHODS OF WINE AND MUST ANALYSIS » volume 2.
- Palacios, V. M., Caro, I., & Pérez, L. (2001). Application of Ion Exchange Techniques to Industrial Process of Metal Ions Removal From Wine. *Adsorption*, 7(2), 131–138. <https://doi.org/10.1023/A:1011600207978>
- Ponce, F., Mirabal-Gallardo, Y., Versari, A., & Gleisner, F. L. (2018). The use of cation exchange resins in wines: Effects on pH, tartrate stability, and metal content. *Ciencia e investigación agraria: revista latinoamericana de ciencias de la agricultura*, 45(1), 82-92. <https://doi.org/10.7764/rcia.v45i1.1911>
- Kontoudakis, N., & Clark, A. C. (2020). Sulfide-binding to Cu (II) in wine: Impact on oxygen consumption rates. *Food chemistry*, 316, 126352. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126352>
- Margalit, Y. (1997). *Concepts in Wine Chemistry*. The Wine Appreciation Guild Ltd: San Francisco, CA, USA.
- Melero, C. M. L. (2009). Estudio y aplicación de nuevos procesos para la mejora de la elaboración de vinos tintos en zonas de clima cálido (Tese de Doutorado). Universidad de Cádiz. <https://rodin.uca.es/handle/10498/15775>
- Moriones, J., Jiménez-Moreno, N., Ancín-Azpilicueta, C., de Ara, J. F., Navarcorena, B., Almandoz, E., Esparza, I. (2023). Development of an irradiation equipment to accelerate the degradation of rosé wine in antique green and flint bottles. *Current Research in Food Science*, 6, 100501. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2023.100501>
- Mira, H., Leite, P., Ricardo-Da-Silva, J. M., & Curvelo-Garcia, A. S. (2006). Use of ion exchange resins for tartrate wine stabilization. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 40(4), 223–246. <https://doi.org/10.20870/oeno-one.2006.40.4.865>
- Mislata, A. M., Puxeu, M., Nart, E., de Lamo, S., & Ferrer-Gallego, R. (2021). Preliminary study of the effect of cation-exchange resin treatment on the aging of tempranillo red wines. *LWT*, 138, 110669. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110669>
- De Andrade Neves, N., de Araújo Pantoja, L., & Dos Santos, A. S. (2014). Thermovinification of grapes from the Cabernet Sauvignon and Pinot Noir varieties using immobilized yeasts. *European Food Research and Technology*, 238, 79-84. <https://doi.org/10.1007/s00217-013-2062-2>
- Ntuli, R. G. (2021). Development of Flash Détente Applications for Impacting Red Wine Style and for Production of Colour Stable Red Wines and Concentrate (Doctoral Thesis). University of Adelaide.

<https://digital.library.adelaide.edu.au/dspace/handle/2440/132532>

Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B., & Lonvaud, A. (2007). *Trattato di enologia I: Microbiologia del vino Vinificazioni* (3rd ed.). Edagricole: Bologna, Italy.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. (2006). *Handbook of Enology, Volume 2: The chemistry of wine stabilization and treatments*. John Wiley & Sons.

Ribéreau-Gayon, J., Peynaud, E., Sudraud, P., Ribéreau-Gayon, P., (1980). *Ciências y Técnicas Del Vino. Tomo I*. Editorial Hemisfério Sur.

Ribéreau-Gayon, J., Peynaud, E., Ribéreau-Gayon, P., & Sudraud, P. (1977). *Sciences et Techniques du Vin. Vol. IV: Clarification et Stabilization. Matériels et Installations*. Dunod: Paris.

Rizzon, L. A. (2010). *Metodologia para análise de vinho*. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 120.

Sartor, S. (2019). *Vinhos espumantes brasileiros elaborados pelo método tradicional: efeito da adição de agentes enológicos, e influência do tempo de envelhecimento sobre borra na composição química* (Doctoral Thesis). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Florianópolis.

Zamora, F. (2003). *Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos*. Ediciones Mundi--Prensa, Madrid, España. 224p.

Walker, T. L., Morris, J. R., Threlfall, R. T., & Main, G. L. (2003). Control of cynthiana wine attributes using ion exchange on different prefermentation treatments. *American journal of enology and viticulture*, 54(1), 67-71.
<https://doi.org/10.5344/ajev.2003.54.1.67>