



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

THAMIRES OLIVEIRA LIMA

AVALIAÇÃO DE PROCESSAMENTO DO VINHO POR UPLC-MS E
QUIMIOMETRIA

FORTALEZA

2018

THAMIRES OLIVEIRA LIMA

AVALIAÇÃO DE PROCESSAMENTO DO VINHO POR UPLC-MS E QUIMIOMETRIA

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador Pedagógico: Prof. Dr. Jair Mafezoli

Orientador Profissional: Dr^a. Lorena Mara Alexandre e Silva

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L711a Lima, Thamires Oliveira.
Avaliação de Processamento do Vinho por UPLC-MS e Quimiometria / Thamires Oliveira Lima. – 2018.
42 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Jair Mafezoli.
1. Vinho. 2. Uva Touriga Nacional. 3. UPLC-MS. I. Título.

CDD 540

THAMIRES OLIVEIRA LIMA

AVALIAÇÃO DE PROCESSAMENTO DO VINHO POR UPLC-MS E QUIMIOMETRIA

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovada em: ___/___/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jair Mafezoli (Orientador Pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr^a. Lorena Mara Alexandre e Silva (Orientadora Profissional)
Embrapa Agroindústria Tropical

Dr. Elenilson de Godoy Alves Filho
Embrapa Agroindústria Tropical

A Deus.

Aos meus pais, Jonson e Ivani e ao meu noivo
Jhansen, por sempre acreditarem nos meus
sonhos.

AGRADECIMENTOS

Á Deus, no qual creio e me confere saúde, motivação e sempre me mostra o caminho certo á seguir.

Aos meus pais, Jonson e Ivani, e irmã Tayná, por todo amor, dedicação e por tudo que representam em minha vida.

Ao meu noivo Jhansen, por todo amor, atenção e por sempre sonhar junto comigo.

Aos meus familiares e amigos, por toda paciência e carinho.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Jair Mafezoli e a Dr^a. Lorena Mara Alexandre e Silva, pelo tempo, pelos ensinamentos e pela excelente orientação.

Ao examinador da banca Dr. Elenilson de Godoy Alves Filho pelo tempo, pelas colaborações e sugestões.

Aos colegas do Laboratório Multiusuário de Produtos Químicos Naturais da Embrapa, pela ajuda, pelo companheirismo e por tornar essa jornada mais agradável. Em especial as colegas Cristine Soares Vidal e Ana Sheila, por todo apoio, por toda colaboração e por serem especiais para mim.

A Embrapa Agroindústria Tropical por me proporcionar a oportunidade de estagiar em seu laboratório.

Enfim, agradeço a todos que contribuírem, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

“O vinho não flui de uma fonte, mas da mão do homem e da terra de Deus. A Ele e ao homem deixo o silêncio, pois o vinho é um mundo de escutas.”

Luciana L. de A. Lima.

RESUMO

O vinho é uma bebida que possui alto valor cultural e é originada a partir da fermentação alcoólica do mosto de uva sã, fresca e madura. Visando melhorar a qualidade do vinho produzido a partir da uva Touriga Nacional, o presente trabalho tem como objetivo a verificação da influência sobre a produção de vinho quando se utiliza tratamentos distintos, tais como variação na época de colheita da uva, tempo de maturação e tempo de maceração. Para a identificação dos possíveis compostos orgânicos, foi realizada a cromatografia líquida de ultra performance acoplada à espectrometria de massa, cujos dados obtidos sobre as substâncias foram tentativamente identificados realizando observações das fragmentações dos picos e comparando-as a dados anteriormente publicados. Nesta análise, os principais ácidos orgânicos identificados foram ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, estes são os mais importantes ácidos orgânicos que devem fazer parte da estrutura do vinho. Além disso, foram também identificados os principais compostos fenólicos que conferem coloração e agregam sabor ao vinho, sendo estes a catequina, quercetina, campferol, miricetina e o resveratrol. Para obter uma visão geral da variabilidade química dos vinhos após diferentes tratamentos, utilizou-se a quimiometria. Nesta análise, verificou-se que o vinho elaborado em fevereiro de 2017 feito com a uva colhida antes do período de maturação obteve, possivelmente, características com maior distinção das demais bebidas analisadas. Além disso, foi observado que os vinhos produzidos com diferentes durações da etapa de maceração não obtiveram características específicas que pudessem os diferenciar. Portanto, o estudo realizado foi importante para identificar e selecionar os compostos marcadores dos vinhos produzidos na região do Vale do São Francisco com a uva Touriga Nacional elaborados com diferentes tratamentos.

Palavras-chave: Vinho, Uva Touriga Nacional, UPLC-MS.

ABSTRACT

Wine is a drink that has high cultural value and it is originated from the alcoholic fermentation of grape most, of fresh and ripe. In order to improve the quality of wine produced from the Touriga Nacional grape, the present study aimed to verify the influence on wine production under different treatments, such as variation in grape harvest time, maturation time, and time of maceration. For the identification of the possible organic compounds, ultra-performaceous liquid chromatography coupled to mass spectrometry was performed, whose data on the substances were tentatively identified by making observations of the fragmentation of the peaks and comparing them with previously published data. In this analysis, the main organic acids identified were malic acid, citric acid, tartaric acid, these are the most important organic acids that should form part of the structure of wine. In addition, the main phenolic compounds that color and add flavor to the wine were also identified, such as catechin, quercetin, campferol, myricetin and resveratrol. To obtain an overview of the chemical variability of wines after different treatments, chemometrics were used. In this analysis, it was verified that the wine elaborated in February of 2017 made with the grape harvested before the maturation period obtained, possibly, characteristics with greater distinction of the other drinks analyzed. In addition, it was observed that wines produced with different durations of the maceration stage did not obtain specific characteristics that could differentiate them. Therefore, the study was important to identify and select the compounds markers of the wines produced in the region of the São Francisco Valley with the Touriga Nacional grape elaborated with different treatments

Keywords: Wine. Grape Toruiga Nacional. HRLC-MS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Uva Touriga Nacional	18
Figura 2 – Estrutura Química dos ácidos tartárico, málico, láctico, cítrico e succínico..	22
Figura 3 – Estrutura básica dos Flavanóides.....	23
Figura 4 – Cromatograma representativo do vinho T1M1R1 produzido com a uva Touriga Nacional	28
Figura 5 – Cromatograma comparativo dos vinhos produzidos com a uva Touriga Nacional fabricados com tratamentos diferentes.....	33
Figura 6 – a) Escores da PCA dos vinhos produzidos em duas épocas do ano e b) <i>loadings</i>	34
Figura 7 – Escores da PCA dos vinhos produzidos em duas épocas do ano referente ao tempo de maturação da uva.....	35
Figura 8 – Escores da PCA dos vinhos produzidos em duas épocas do ano referente a tempo de maceração sofrida pela uva.....	36
Figura 9 – Escores da PCA dos vinhos fabricados em fevereiro de 2017 referente ao tempo de maturação da uva.....	37
Figura 10 – <i>Loadings</i> da PCA dos vinhos produzidos em fevereiro com a uva colhida antes da maturação.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vinhos elaborados com tempos de maturação distintos.....	26
Tabela 2 – Vinhos elaborados com tempos de maceração distintos.....	26
Tabela 3 – Compostos observados na análise de UPLC-MS.....	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>V. vinífera</i>	<i>Vitis vinífera</i>
UPLC-MS	Cromatografia Líquida de Ultra Performance acoplada a Espectrometria de Massa
PTFE	Filtro Seringa com Membrana de Teflon
QtoF	Quadrupolo com Tempo de Voo
ESI	<i>Electrospray</i>
MSE	<i>Mean Squared Error</i>
PCA	Análise dos Componentes Principais
PC1	Componente Principal 1

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	Revisão Bibliográfica	17
3.1	Vinho	17
3.1.1	<i>Uva Touriga Nacional</i>	17
3.1.2	<i>Maturação da uva para o processo de produção do vinho</i>	18
3.1.3	<i>Maceração da uva para o processo de produção do vinho</i>	19
3.2	Composição e estrutura molecular do vinho	20
3.3	Técnica de UPLC-MS	24
3.4	Quimiometria	25
4	Parte Experimental	25
4.1	Obtenção das amostras de vinho	25
4.1.1	<i>Preparo das amostras de vinho para análise de UPLC-MS</i>	26
4.2	Método de análise para UPLC-MS-Qtof	26
4.3	Caracterização das amostras de vinho	27
4.3.1	<i>Caracterização dos picos referentes aos compostos orgânicos dos vinhos obtidos por UPLC-MS</i>	27
4.3.2	<i>Quimiometria dos compostos obtidos no vinho</i>	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	Identificação dos compostos presentes no vinho utilizando UPLC-MS	28
5.2	Análise quimiométrica dos dados	32
6	CONCLUSÃO	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

O vinho é uma bebida da fermentação alcoólica do mosto de uva sã, fresca e madura (BRASIL, 1988).

No Brasil, a videira foi introduzida em 1532 por Martim Afonso de Souza que trouxe as primeiras videiras da espécie *Vitis vinífera* L. para a capitania de São Vicente, a qual é o atual Estado de São Paulo. No Rio Grande do Sul, as primeiras videiras foram introduzidas em 1626 pelos padres jesuítas e posteriormente cultivares de *V. vinífera* L. foram trazidas pelos imigrantes alemães. Já no Nordeste brasileiro, a videira estava presente desde o século XVI, nos Estados da Bahia e de Pernambuco (LEÃO, 2010). Contudo, apenas no ano de 1875, com a vinda dos imigrantes italianos, foi que a atividade vitivinícola passou a ser uma atividade importante (IBRAVIN, 2018).

A vitivinicultura nos estados de clima tropical ainda é um desafio quando comparado ao cultivo em regiões tradicionais de clima temperado e de temperaturas amenas. Isto deve-se às suas características edafoclimáticas, como a elevada temperatura, disponibilidade de água para irrigação e luminosidade abundante. No Brasil, a principal região tropical vitivinícola encontra-se no Vale do rio São Francisco e, especificamente, nos municípios dos Estados de Pernambuco (Santa Maria da Boa Vista e Lagoa Grande) e da Bahia (Casa Nova) (RIBEIRO, 2018).

A região do Vale do São Francisco representa a segunda maior região produtora de vinho do país, possuindo seis empresas instaladas com o intuito de produzir esta bebida. Além disso, é responsável por produzir cerca de 7 milhões de litros de bebida por ano em uma área de 700 hectares, abastecendo cerca de 15 % do mercado interno nacional (PEREIRA, 2007). Devido às características edafoclimáticas dessa região, as videiras apresentam ciclo contínuo, o que permite a realização de até duas safras anuais (LIMA, 2010).

Entretanto, devido à alta incidência de radiação solar sobre a videira, verifica-se que a uva atinge precocemente o teor de sólido solúveis ideal e que os ácidos orgânicos presentes na baga diminuirá mais rapidamente, antecipando a maturação tecnológica. Desta forma, a uva poderá ser colhida antes da maturação fenólica. Como consequência, o vinho apresentará menor intensidade de cor, uma vez que as antocianinas que se acumulam durante a maturação da uva estarão em menor concentração, antecipando a perda de estabilidade (MORAIS et al., 2013).

Dessa forma, é sugerido prorrogar o tempo de maceração dos vinhos obtidos das uvas não suficientemente maduras, uma vez que as antocianinas e os taninos podem se condensar, formando complexos que proporcionam o aumento da cor, além de serem mais estáveis do que a antocianina livre, o que promove o aumento da estabilidade da bebida (MORAIS et al., 2013).

A partir de interesses evidenciados pelos setores governamentais, acadêmicos e produtivos que visam estabelecer o desenvolvimento vitivinícola do Submédio do Vale do São Francisco, para assim melhorar a qualidade do vinho pela busca da agregação de valor ao produto final, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da época de colheita da uva, do tempo de maturação e do tempo de maceração para a preparação do vinho feito da uva Touriga Nacional por meio da técnica de Cromatografia Líquida de Ultra Performance acoplada a Espectroscopia de Massa (UPLC-MS) e quimiometria.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da variação na época de colheita da uva, no tempo de maturação e no tempo de maceração do vinho preparado com a uva Touriga Nacional da região do Vale do São Francisco utilizando a técnica de Cromatografia Líquida de Ultra Performance acoplada a Espectroscopia de Massa e quimiometria.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar os compostos presentes no vinho originado da uva Touriga Nacional da região do Vale do São Francisco por meio da técnica de UPLC-MS.
- ✓ Analisar a influência tanto sobre o vinho produzido em fevereiro de 2017 quanto sobre o vinho produzido em julho de 2017.
- ✓ Analisar a influência do tempo de maturação para vinho preparado com a uva colhida antes, durante e após a maturação tecnológica.
- ✓ Analisar a influência do tempo de maceração para o vinho elaborado com 7 dias, 14 dias e 21 dias de duração da etapa de maceração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Vinho

O vinho é a bebida obtida a partir da fermentação alcoólica parcial ou total do mosto (sumo da uva fresca resultante da prensagem da fruta) da uva, com uma graduação alcoólica mínima de 8,5° %v/v. Essa é uma das bebidas fermentadas consideradas mais antigas que apresenta elevado valor cultural, devido a sua identidade com o clima, o solo e com a população da região de onde provém (RIZZON; DALL'AGNOL, 2007).

De um modo geral, o vinho é elaborado com uvas maduras, frescas, sadias, isentas de resíduos de pesticidas e de metais pesados, provenientes do contato durante o armazenamento e o transporte. Para a produção do vinho tinto, utilizam-se apenas uvas tintas que possuam em sua película antocianinas e compostos fenólicos responsáveis pela cor. Esses compostos passam para o mosto desde o início do processamento da uva, por ocasião do esmagamento; até o final do processo de maceração, momento em que a parte sólida (película e semente) é separada do mosto. Com isso, a maceração é uma das principais etapas do processo de obtenção do vinho tinto (RIZZON; DALL'AGNOL, 2007).

Os vinhos tintos elaborados na região do Vale do São Francisco, geralmente, utilizam uvas das variedades Syrah, Tempranillo e Barbera para vinhos jovens secos e/ou doces/suave. Já para vinhos de guarda que passam pelo processo de envelhecimento, utilizam uvas das variedades Syrah, Touriga Nacional, Alicante Bouschet e Cabernet Sauvignon. Os vinhos tintos jovens são frutados, leves, agradáveis, enquanto os vinhos tintos de guarda apresentam coloração muito intensa, aromas frutados, com toques de especiarias, intensos ao paladar, precisando de alguns meses de repouso para consumo (BIROLO; ZANELLA, 2017).

3.1.1 Uva Touriga Nacional

A uva Touriga Nacional, originária de Portugal, é vigorosa, seus bagos são pequenos, de cor azul escuro, de forma ligeiramente oval, com mosto pouco corado e alta concentração de compostos aromáticos e fenóis na película (QUINTA DO CÔTTO, 2007). Esta cultivar tem demonstrado grande potencial e boa adaptação ao clima de regiões tropicais, como é o caso do Submédio do Vale do São Francisco, que se caracteriza por temperatura média anual de 26,5°C e insolação de 3.000 h/ano. A vitivinicultura nesta região se distingue

pelo escalonamento produtivo, podendo produzir duas safras de uvas durante o ano (CARVALHO *et al.*, 2017). A Figura 1 mostra a uva Touriga Nacional.

Figura 1 – Uva Touriga Nacional



Fonte: Disponível em: < <http://programador6666.blogspot.com/2008/09/uva-do-dia-letra-touriga-nacional.html> >. Acesso em: 13/11/2018.

3.1.2 Maturação da uva para o processo de produção do vinho

O principal destino das uvas da variedade *Vitis vinífera* é a elaboração de vinho. Para a obtenção de vinho de qualidade é necessário monitorar diversos fatores naturais e humanos. O aperfeiçoamento dessas condições pode resultar em uma melhoria considerável na qualidade do vinho, aperfeiçoando a atividade vitivinícola de uma determinada região e agregando valor ao vinho (GUERRA; ZANUS, 2003). Para alcançar uma qualidade máxima é necessário fazer o acompanhamento da maturação para que a colheita da uva seja realizada em época adequada, pois este parâmetro pode variar de safra para safra (GUERRA; ZANUS, 2003).

As etapas de evolução completa da maturação da uva compreendem, respectivamente, a mudança de cor, maturação e sobrematuração. Assim, o período da maturação se inicia com a mudança de cor na uva e termina com sua colheita, podendo perdurar de 30 a 70 dias, dependendo do cultivar e da região de cultivo. A primeira etapa abrange desde a formação do grão até a mudança de cor da película da baga, cujo período varia de acordo com o cultivar e as condições climáticas da safra. No segundo estágio, as

bagas das uvas que originam o vinho tinto mudam de coloração do verde ao roxo azulado, já nas brancas, do verde ao verde-amarelado. A mudança de cor vem acompanhada de mudanças físicas, uma vez que a baga adquire elasticidade e amolece à medida que ocorre o avanço da maturação (GUERRA; ZANUS, 2003).

Durante a etapa de maturação, ocorre o amolecimento progressivo da baga, devido à perda de rigidez celular da película e da polpa. Além disso, ocorre um aumento no teor dos pigmentos antociânicos nas variedades tintas e de açúcares (glicose e frutose), assim como uma redução acentuada na acidez. No processo propriamente dito como maturação são observados três tipos. O primeiro é chamado de maturação tecnológica, que é o ponto da maturação a partir do qual não há acúmulo significativo de açúcares na baga da uva, nem expressiva queda de acidez, e, os teores de açúcares glicose e frutose se equivalem. A segunda é maturação fisiológica, que diz respeito às transformações fisiológicas e morfológicas que ocorrem na uva à medida que a maturação avança. O terceiro é a maturação fenólica, que expressa a evolução quantitativa e qualitativa dos polifenóis da baga (GUERRA; ZANUS, 2003). Existe ainda a sobrematuração que se inicia a partir da maturação tecnológica. As variações dos teores de açúcares e ácidos nesta fase se devem a fenômenos de diluição ou murcha das bagas, ocasionados por ocorrência de chuvas ou de períodos de seca, respectivamente. Em contrapartida, os teores de polifenóis das cascas continuam a aumentar nesta fase. Em regiões de verão e outono secos, a sobrematuração caracteriza-se por um certo dessecamento da uva e é nessa etapa que os teores de frutose passam a ser maiores que o de glicose (GUERRA; ZANUS, 2003).

3.1.3 Maceração da uva para o processo de produção do vinho

A maceração da uva corresponde ao período em que o mosto mantém-se em contato com a parte sólida da uva, principalmente com a película e a semente (RIZZON; DALL'AGNOL, 2007). Essa é uma das etapas mais importantes para a elaboração de vinhos tintos, que ocorre, geralmente, concomitantemente à fermentação alcoólica, em um meio complexo e sujeito a grandes variações das condições físicas e químicas. Nessa fase, cabe ao enólogo adotar alguns procedimentos para obter uma extração seletiva dos diferentes compostos contidos nas partes sólidas da uva, de modo a extrair o máximo possível daqueles que influenciam na qualidade do vinho e o mínimo possível dos que limitam sua qualidade (GUERRA, 2003).

É na etapa de maceração que os compostos importantes que contribuem para a composição química e qualidade do vinho tinto são obtidos, uma vez que os compostos das películas das uvas passam para o mosto, atribuindo cor (antocianinas) e estrutura (taninos, compostos nitrogenados, minerais, polissacarídeos) ao vinho. (RIZZON; DALL'AGNOL, 2007). As antocianinas (pigmentos) são provenientes das cascas, sendo extraídas majoritariamente no início da maceração. Já os taninos, principalmente os flavanóis, são extraídos das cascas e sementes, além de ter extração mais lenta comparada a de antocianinas, sendo diretamente proporcional à quantidade de álcool do meio. (GUERRA, 2003)

O tempo de duração no processo de maceração é determinado pelo tipo de vinho que se deseja obter e pela qualidade da uva utilizada. Comumente, macerações mais demoradas (por mais de 6 dias) são realizadas para elaborar vinhos de guarda que são mais estruturados, o que é possível quando se dispõe de uvas bem maduras e com sanidade adequada. Dessa forma, uvas que não atingem estágio adequado de maturação não são apropriadas para produzir vinhos de guarda, por originarem vinhos desequilibrados e normalmente com gosto amargo e herbáceo. Normalmente, macerações mais curtas, entre 3 a 6 dias, são utilizadas para a elaboração de vinhos jovens, nos quais predominam os aromas frutados. (GUERRA; ZANUS, 2013)

3.2 Composição orgânica do vinho

Os principais compostos que estão presentes no vinho são água, álcoois, açúcares, ácidos orgânicos, sais de ácidos minerais e orgânicos, compostos fenólicos, pigmentos, substâncias nitrogenadas, pectinas, gomas e mucilagens, compostos voláteis (aldeídos e cetonas), vitaminas, sais e anidrido sulfuroso. (MORAES; LOCATELLI, 2012). Conhecendo-se a constituição química dos vinhos, pode-se legitimar a sua qualidade, estabilidade, bem como a concentração de componentes básicos que permitem a obtenção do perfil químico único dos vinhos de uma determinada região (SOUZA, 2014).

A água apresenta-se como o constituinte majoritário do vinho, correspondendo à 85 % do seu volume total e, exerce um papel essencial no estabelecimento das características físicas, químicas e sensoriais desta bebida (SOUZA, 2014). Em conjunto com a água, o álcool etílico e o glicerol configuram os componentes mais importantes no vinho. O álcool etílico e o glicerol, em proporção de 5 a 10 g/L respectivamente, são provenientes da fermentação alcoólica (MORAES; LOCATELLI, 2012). O etanol constitui-se como o álcool mais importante dessa bebida, sendo elementar para sua estabilidade, o seu envelhecimento e para

as suas características sensoriais. Esse composto é capaz de inibir a ação de micro-organismos indesejáveis na fermentação, além de agir como um solvente para a extração de pigmentos e taninos durante a vinificação de uvas tintas. Além disso, favorecendo dissolução de compostos voláteis durante a fermentação e maturação do vinho, evitando a perda destes compostos durante estes processos (SOUZA, 2014).

Além dos compostos supracitados, tem-se também que o butilenoglicol e o inositol, que possuem propriedades vitamínicas; e o metanol, que é um composto tóxico, estão normalmente presentes no vinho (MORAES; LOCATELLI, 2012). Os açúcares da uva, como a glicose e a frutose, são originados a partir da hidrólise enzimática da sacarose. A glicose também pode ser obtida através da hidrólise do amido na videira. Os açúcares redutores presentes no vinho são substâncias que não foram transformados em álcool etílico durante o processo de fermentação pelas leveduras, e são responsáveis pela doçura do vinho (SOUZA, 2014).

Os principais ácidos orgânicos observados no vinho são o D-tartárico, que na indústria farmacêutica é utilizado como um laxante, o L-málico e o L-cítrico, que são provenientes da uva, e o succínico, o láctico e o acético, provenientes da fermentação. Alguns outros ácidos são encontrados na bebida em pequena quantidade (MORAES; LOCATELLI, 2012). O ácido tartárico é o mais forte ácido encontrado no vinho, portanto influi no pH e nas características sensoriais do vinho. Já o ácido acético é o principal ácido volátil dessa bebida, por isso é o principal componente da acidez volátil (SOUZA, 2014). A Figura 2 mostra a estrutura dos principais ácidos presente nesta bebida alcoólica.

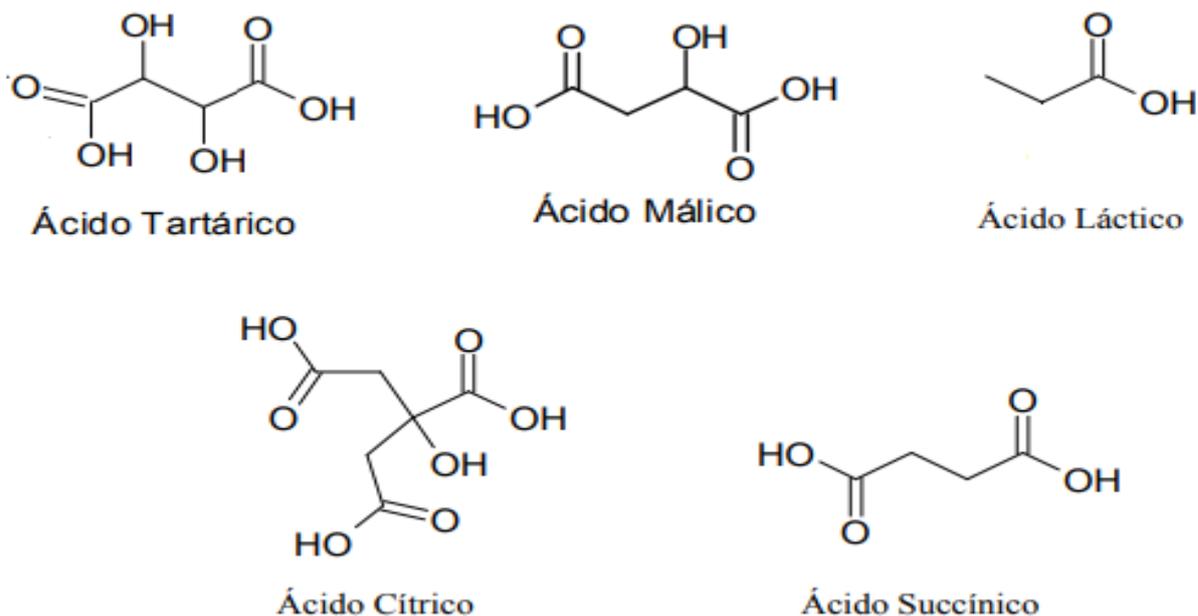


Figura 2 – Estrutura Química dos ácidos tartárico, málico, láctico, cítrico e succínico.

Fonte: Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/8137/1/arquivo3062_1.pdf> . Acesso em: 13/11/2018.

Em relação aos sais de ácidos minerais e orgânicos encontrados no vinho, tem-se que os principais constituintes são os ânions minerais, sulfato, fosfato, cloreto e sulfito e, os orgânicos, tartarato, malato e lactato, além de alguns cátions como o K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{2+} e Cu^{2+} . Os sais de cálcio e ferro são utilizados na medicina para o tratamento de descalcificação e anemia (MORAES; LOCATELLI, 2012).

Os compostos fenólicos são muito importantes no vinho por conferir coloração e grande parte do sabor, além de proteger a uva contra fungos, bactérias, vírus e radiação solar (MORAES; LOCATELLI, 2012). Esses compostos podem ser provenientes das próprias uvas, do metabolismo de micro-organismos e até mesmo da madeira dos barris durante a maturação da bebida. Portanto, sua composição e concentração dependem da variedade de uva utilizada na vinificação, do processo empregado para a produção do vinho e das reações químicas que ocorrem durante seu envelhecimento (SOUZA, 2014).

O sabor dos vinhos tintos e brancos é identificado pela presença dos compostos fenólicos, que apresentam ação benéfica à saúde principalmente em razão das propriedades antioxidantes, bactericidas e vitamínicas, auxiliando na prevenção de doenças cardiovasculares (MORAES; LOCATELLI, 2012).

Os polifenóis são subdivididos em dois grandes grupos: os flavonóides e os não flavonóides. Os flavonóides mais observados em vinhos são catequinas, epicatequina

(flavanóis), antocianinas (em vinhos tintos), quercetina, campferol e miricetina. Já os compostos não-flavonóides correspondem basicamente aos ácidos fenólicos (ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos) e estilbenos. (SOUZA, 2014) Na figura 3 está representada a estrutura básica dos flavanóides.

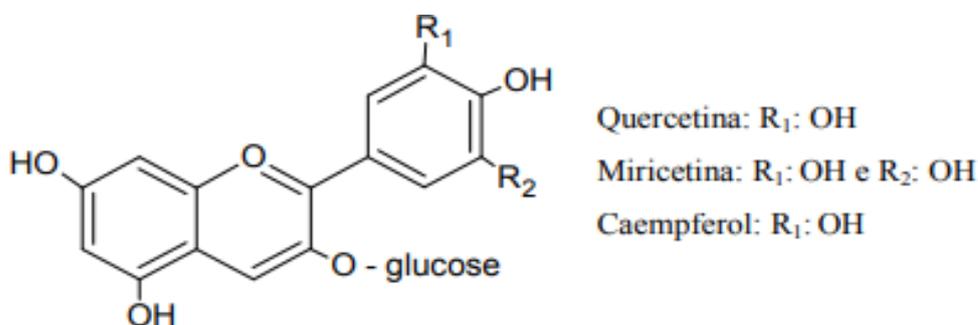


Figura 3 – Estrutura básica dos Flavanóides.

Fonte: Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/8137/1/arquivo3062_1.pdf> . Acesso em: 13/11/2018.

O resveratrol é considerado o composto fenólico mais importante do vinho, e é encontrado na casca da uva. Este apresenta atividade bioquímica, age como inibidor da agregação plaquetária e coagulação, além de apresentar ação anti-inflamatória, como regulador do metabolismo lipoproteico e age como quimiopreventivo (MORAES; LOCATELLI, 2012).

Dentre os compostos fenólicos mais relevantes para a coloração dos vinhos tem-se as antocianinas. Estas estão concentradas principalmente na casca da uva, com exceção de poucas variedades cuja polpa também é pigmentada, por isso estão majoritariamente presentes em vinhos tintos já que no processo de fabricação desses vinhos é realizado com a presença da casca da uva, local onde são encontrados esses pigmentos. Os pigmentos antociânicos predominantes são malvidina-3-glicosídeo, petunidina-3-glicosídeo, cianidina-3-glicosídeo, delphinidina-3-glicosídeo, peonidina-3-glicosídeo (SOUZA, 2014).

Em relação às substâncias nitrogenadas, estas apresentam menor interferência no sabor do vinho, entretanto são meios nutritivos indispensáveis às leveduras e bactérias. Os compostos nitrogenados que se destacam são as proteínas, os polipeptídeos e os aminoácidos (MORAES; LOCATELLI, 2012).

Os aldeídos são compostos importantes para a qualidade sensorial dos vinhos. A sua presença está associado com o grau de aeração a qual foi submetido o vinho. Um

importante intermediário nas reações químicas é o acetaldeído, o qual é derivado da reação de oxidação do etanol, que resultam em alterações de cor e de aroma (SOUZA, 2014).

O anidrido sulfuroso é um componente necessário para a elaboração de um vinho, cujo limite de uso é de acordo com a legislação de cada país. No Brasil é permitido utilizá-lo até 350 mg/L como SO₂ total (MORAES; LOCATELLI, 2012).

Existem ainda algumas vitaminas presentes no vinho, tais como a tiamina, a riboflavina, o ácido pantotênico e a pirodoxina (MORAES; LOCATELLI, 2012).

3.3 Técnica de UPLC-MS

A Cromatografia Líquida de Ultra Performance acoplada a Espectroscopia de Massa (HRLC-MS) é uma técnica a qual combina a capacidade física de separação de substâncias da cromatografia líquida com a capacidade de análise de massa de compostos da espectrometria de massa. A técnica de UPLC-MS é robusta utilizada em muitas aplicações cuja sensibilidade e seletividade são elevadas. Em geral, sua utilização é orientada quando se necessita detectar e identificar potenciais compostos químicos na presença de vários outros compostos, ou seja, quando há uma mistura complexa (WAGENINGEN, 2018, tradução nossa).

Com isso, verifica-se que a técnica possibilita análises qualitativas e quantitativas, incluindo a identificação de compostos desconhecidos, a composição isotópica de elementos de uma molécula e a determinação da estrutura de um composto pela observação de sua fragmentação (WAGENINGEN, 2018, tradução nossa).

O sistema de UPLC-MS que foi utilizado é composto por uma bomba quaternária, um amostrador automático com controle de temperatura, forno para as colunas e espectrometro de massa com o analisador quadrupolo e um tempo de voo (TOF do inglês Time of Flight). Além disso, possui duas fontes para ionizar as amostras que são *electrospray ionization* (ESI) e *atmospheric pressure chemical ionization* (APCI). O controle do equipamento e a aquisição e o tratamento de dados é realizado pelo software Masslynx (UFJF, 2018).

3.4 Quimiometria

A quimiometria pode ser definida com o campo da química que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para realizar o planejamento e a otimização das

condições experimentais, além de extrair informações químicas relevantes de dados químicos multivariados (RIBEIRO *et al.*, 2018).

A diferença entre as análises univariadas para multivariados está na estrutura dos dados, uma vez que no primeiro a análise é realizada mediante a observação do comportamento de uma única variável de cada vez. Já para os dados multivariados é possível analisar mais de uma variável simultaneamente, dessa forma, identificar a correlação entre tais variáveis. Com isso, é possível observar que esse tipo de análise permite um entendimento mais completo e sistematizado dos resultados analíticos (RIBEIRO *et al.*, 2018).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Obtenção das amostras de vinho

O vinho elaborado a partir da uva Touriga Nacional é produzido na Embrapa Semiárido em Petrolina-PE e suas amostras foram encaminhadas para o Laboratório Multiusuário de Produtos Químicos Naturais na sede da Embrapa Agroindústria Tropicais, a fim de realizar diversas análises, incluindo as de UPLC-MS e quimiometria.

Os vinhos receberam tratamentos diferentes em sua fabricação, conforme pode ser observado a seguir:

- ✓ Os vinhos foram fabricados em fevereiro de 2017 utilizando as uvas recolhidas na segunda safra de 2016, sendo nomeados como T1, T2 e T3, referenciando a três tipos de tratamentos.
- ✓ Outros vinhos foram elaborados em julho de 2017 utilizando as uvas recolhidas na primeira safra de 2017, sendo nomeados como T4, T5 e T6, utilizando os mesmos tratamentos já utilizados, assim T4 = T1; T5 = T2 e T6 = T3 (em relação aos tratamentos utilizados).
- ✓ Esses tratamentos supracitados correspondem à maturação da uva, os mesmos estão mostrados na tabela 1.

Tabela 1 – Vinhos elaborados com tempos de maturação distintos.

Vinhos	Tratamento de maturação utilizado
T1 ou T4	Vinho elaborado com a uva colhida antes de atingir maturação tecnológica
T2 ou T5	Vinho elaborado com a uva colhida na maturação tecnológica
T3 ou T6	Vinho elaborado com a uva colhida após maturação tecnológica

Fonte: Autora.

- ✓ Cada tratamento foi realizado em triplicata, com isso a representação foi feita como R1, R2 e R3.
- ✓ Além disso, os três tratamentos foram subdivididos em M1, M2 e M3, correspondentes aos vinhos elaborados com duração da etapa de maceração diferentes. A tabela 2 mostra esses tratamentos utilizados.

Tabela 2 – Vinhos elaborados com tempos de maceração distintos.

Vinhos	Tratamento de maceração utilizado
T1 (T4) ou T2 (T5) ou T3 (T6)	Vinho elaborado com duração de 7 dias da etapa de maceração
T1 (T4) ou T2 (T5) ou T3 (T6)	Vinho elaborado com duração de 14 dias da etapa de maceração
T1 (T4) ou T2 (T5) ou T3 (T6)	Vinho elaborado com duração de 21 dias da etapa de maceração

Fonte: Autora.

No total foram elaborados vinhos com oito tratamentos feitos em triplicata utilizando cada safra, que foram: T1M1R1, T1M1R2, T1M1R3, T1M2R1, T1M2R2, T1M2R3, T2M1R1, T2M1R2, T2M1R3, T2M2R1, T2M2R2, T2M2R3, T2M3R1, T2M3R2, T2M3R3, T3M1R1, T3M1R2, T3M1R3, T3M2R1, T3M2R2, T3M2R3, T3M3R1, T3M3R2, T3M3R3, T4M1R1, T4M1R2, T4M1R3, T4M2R1, T4M2R2, T4M2R3, T5M1R1, T5M1R2, T5M1R3, T5M2R1, T5M2R2, T5M2R3, T5M3R1, T5M3R2, T5M3R3, T6M1R1, T6M1R2, T6M1R3, T6M2R1, T6M2R2, T6M2R3, T6M3R1, T6M3R2, T6M3R3.

4.1.1 Preparo das amostras de vinho para análise de UPLC-MS

Os vinhos foram filtrados utilizando seringa com filtro de membrana de terflon (PTFE) de 0,2 μm (Whatman, Merck, Alemanha) para vials.

4.2 Método de análise para UPLC-MS-qTOF

Após o preparo das amostras do vinho, estas foram injetadas em um sistema de Acquity UPLC-MS (Waters), acoplado a um sistema de Quadrupolo / Tempo de Voo (QtoF, Waters) equipado com uma fonte de ionização *electrospray* (ESI) pertencente a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA.

A separação cromatográfica foi realizada utilizando uma coluna Waters Acquity UPLC BEH (150,0 \times 2,1 mm \times 1,7 μm) com temperatura ajustada em 40 °C. A água e acetonitrila foram utilizadas na fase móvel, ambas com 0,1% de ácido fórmico. O gradiente variou de 2 a 95% de água em 15 min a um fluxo de 0,4 mL/min com um volume de injeção amostral de 5,0 μL .

O gás de dessolvatação foi o nitrogênio e sua temperatura foi ajustada para 350 °C com uma vazão de 350 L/h com temperatura da fonte de ionização de 120 °C. A voltagem capilar foi ajustada para 3.200 V. As voltagens das energias de colisão/cone foram ajustadas em 6 eV / 15 V (baixo) e 30-50 eV / 30 V (alto) para conseguir uma fragmentação suficiente.

As variedades de vinhos foram analisadas utilizando a ionização no modo negativo, uma vez que resultados anteriores demonstraram que os resultados mais relevantes foram obtidos no modo negativo entre 100 Da e 1180 Da. A análise de UPLC-MS foi realizada com modo tandem MSE (*Mean Squared Error*).

4.3 Caracterização das amostras de vinho

4.3.1 Caracterização dos picos referentes aos compostos orgânicos dos vinhos obtidos por UPLC-MS.

Para identificar os compostos orgânicos presentes nos vinhos, após análise por UPLC-MS, utilizou-se o programa MassLynx V4.1. Neste processo de identificação utilizou-se uma tabela de referência da literatura. Todos os compostos observados foram colocados na Tabela 3.

4.3.1 Quimiometria dos compostos presentes no vinho.

Para se obter uma visão geral e comparativa sobre os principais compostos presentes no vinho e poder verificar se houve alguma mudança nessas bebidas, utilizou-se a quimiometria. As análises quimiométricas foram realizadas utilizando a região cromatográfica de 0,65 a 7,12 minutos. Os cromatogramas foram convertidos para ASCII (*American Standard Code for Information Interchange*) e a matriz construída com o auxílio do programa Origin. Assim, essa matriz foi importada pelo programa Unscrambler XTM (versão 10.4) para realização das análises dos componentes principais (PCA). Foi realizado o alinhamento da matriz e os dados foram normalizados e centralizados na média. A PCA foi realizada utilizando o algoritmo *Singular Value Decomposition* (SVD).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Identificação dos compostos presentes no vinho utilizando UPLC-MS

Na Figura 4 está apresentado o cromatograma representativo do vinho T1M1R1 produzido com a uva Touriga Nacional mostrando os compostos identificados através da análise de UPLC-MS.

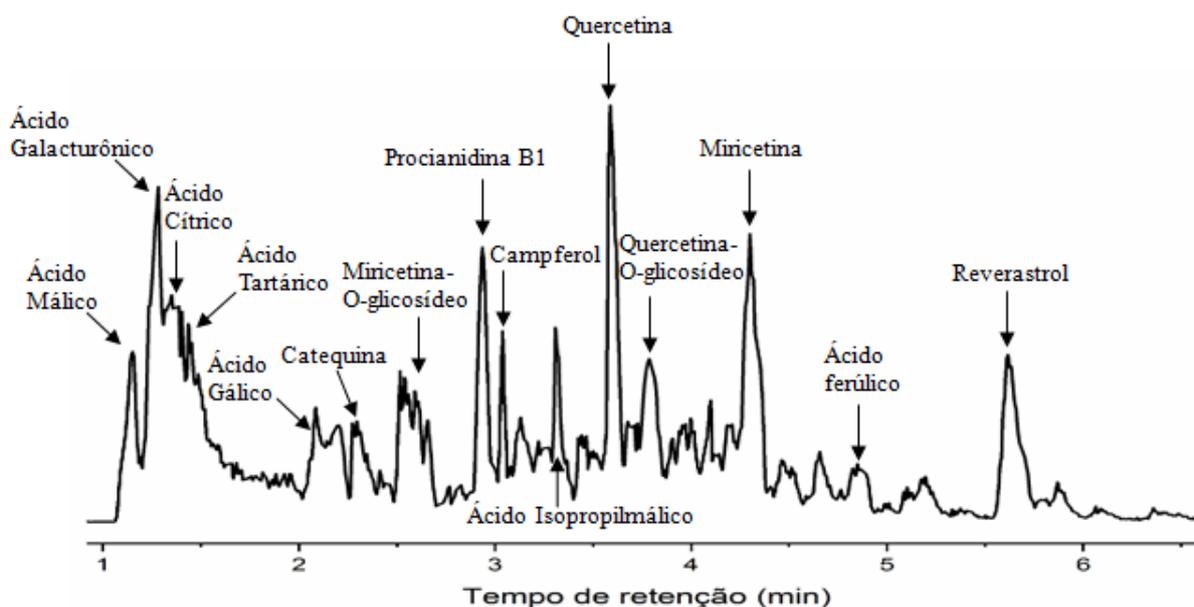


Figura 4 – Cromatograma representativo do vinho T1M1R1 produzido com a uva Touriga Nacional.

Fonte: Autora.

Na Tabela 3 estão sumarizados os compostos, que estão representados pela Figura 4, identificados na amostra de vinho T1M1R1 e avaliados através da observação suas massas observadas e calculadas, os seus respectivos íons produzidos, suas fórmulas empíricas e o erro da precisão dos resultados em ppm.

Tabela 3 – Compostos tentativamente identificados por UPLC-MS do vinho T1M1R1.

Pico N°	TR min	[M-H]⁺ Observado	[M-H]⁺ Calculado	Íons produzidos (MS/MS)	Fórmula Empírica	ppm (erro)	Nome provável	Referências
1	1.267	133.0135	133.0137	115.3849	C ₄ H ₅ O ₅	-1.5	Ácido málico	Spínola, Pinto, & Castilho, 2015
2	1.454	193.0347	193.0348	-	C ₆ H ₉ O ₇	-0.5	Ácido Galacturônico	Lena do Nascimento Silva et al. 2015
3	1.629	191.0185	191.192	111.0072	C ₆ H ₇ O ₇	-3.7	Ácido cítrico	Spínola, Pinto, & Castilho, 2015
4	1.765	149.0081	149.0086	-	C ₄ H ₅ O ₆	-3.4	Ácido tartárico	Lena do Nascimento Silva et al. 2015
5	2.380	169.139	169.137	125.0224	C ₇ H ₅ O ₅	1.2	Ácido gálico	Flamini, 2013
6	2.466	289.0709	289.0712	249.0694/ 205.0362/ 179.0419	C ₁₅ H ₁₃ O ₆	-1.0	Catequina	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007
7	2.616	616.1082	616.1085	167.0145/ 149.0092	C ₂₃ H ₂₆ N ₃ O ₁₅ S	-0.5	Ácido glutationil cafárico	Flamini, 2013
8	2.777	479.0825	479.0826	317.0654/ 316.1670	C ₂₁ H ₁₉ O ₁₃	-0.2	Miricetina- <i>O</i> -glucosídeo	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007

9	3.005	577.1342	577.1345	451.0917/ 425.0903/ 407.0713/ 289.0699	$C_{30}H_{25}O_{12}$	-0.7	Procianidina B1	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007
10	3.072	179.0347	179.0344	135.0409	$C_9H_7O_4$	1.7	Ácido cafeico	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007
11	3.089	443.1920	443.1917	-	$C_{21}H_{31}O_{10}$	0.7	<i>Dihydrophaseic acid hexoide</i>	Rizzuti et al., 2015
12	3.097	311.399	311.403	179.0307/ 149.0107/ 135.0401	$C_{13}H_{11}O_9$	-1.3	Ácido caftárico	Flamini, 2013
13	3.105	477.1027	477.1033	315.0711	$C_{22}H_{21}O_{12}$	-1.3	<i>Isorhamnetin-O- hexoside</i>	Flamini, De Rosso & Bavaresco, 2015
14	3.180	285.0405	285.0399	-	$C_{15}H_9O_6$	2.1	Campferol	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007
15	3.408	175.0605	175.0606	115.0658	$C_7H_{11}O_5$	-0.6	Ácido isopropilmálico	Silva et al., 2018
16	3.553	449.1077	449.1084	303.0621/ 285.0377	$C_{21}H_{21}O_{11}$	-1.6	<i>Astilbin</i>	Souquet, Labar e, Le Guernévé, Chey nier, Moutounet, 2000
17	3.915	463.0875	463.0877	301.0275	$C_{21}H_{19}O_{12}$	-0.5	Quercetina <i>O</i> - glucosideo	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007

18	3.976	301.0346	301.348	-	C ₁₅ H ₉ O ₇	-0.7	Quercetina	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007
19	3.990	477.0668	477.0669	301.0345	C ₂₁ H ₁₇ O ₁₃	-0.2	Quercetina O- glucuronido	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007
20	4.259	197.0453	197.0450	169.0115/ 124.0143	C ₉ H ₉ O ₅	1.5	Galato de Etila	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007
21	4.276	315.0711	315.0716	153.0481/ 152.0140	C ₁₃ H ₁₅ O ₉	-1.6	Ácido glucosídico protatequina	Rizzuti et al., 2015
22	4.624	317.0296	317.0297	179.0023/ 151.0044	C ₁₅ H ₉ O ₈	-0.2	Miricetina	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007
23	4.960	193.507	193.501	149.0479/ 134.0413	C ₁₀ H ₉ O ₄	3.1	Ácido ferúlico	
24	5.355	227.0708	227.0708	-	C ₁₄ H ₁₁ O ₃	0	Resveratrol	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007
25	5.616	273.0764	273.0763	167.0381	C ₁₅ H ₁₃ O ₅	0.4	(<i>epi</i>)-Afzelechin	Lin, Sun, Chen, Monagas, & Harnly, 2014
26	5.711	207.0658	207.0657	179.0387/ 161.0228/ 135.0423/ 133.0259	C ₁₁ H ₁₁ O ₄	0.5	Derivado de ácido cafeico	Sun, Liang, Bin, Li, & Duan, 2007

Fonte: Autora.

Os ácidos orgânicos mais relevantes para a composição do vinho que puderam ser encontrados por essa técnica são o ácido málico, ácido cítrico e ácido tartárico, que segundo Guerra (2002, p.180) são os principais ácidos orgânicos encontrados no vinho. Além disso, foram observados também os compostos fenólicos catequina, quercetina, campferol, miricetina e o resveratrol, estes conferem coloração e sabor ao vinho, além de conferirem inúmeros benefícios à saúde humana, especialmente em razão de suas propriedades antioxidantes, sendo o resveratrol o componente fenólico mais importante do vinho (Boas, 2017).

O restante dos vinhos analisados obtiveram os mesmos resultados apresentados na Tabela 3, tendo como diferenças variações nas intensidades dos sinais relativos a variações advindas dos processamentos que serão avaliados através da quimiometria descrita a seguir.

A análise comparativa visual de todos os cromatogramas dos vinhos produzidos com diferentes tratamentos é bastante complicada, uma vez que os picos ficam dispostos em forma caótica, conforme pode ser observado na Figura 5.

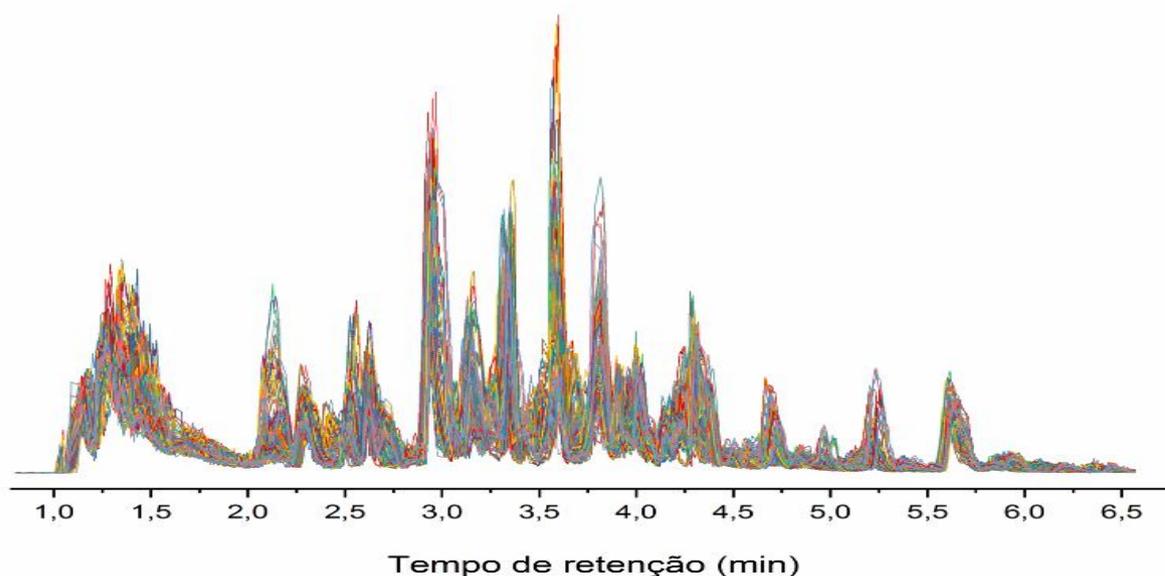


Figura 5 – Cromatograma comparativo dos vinhos produzidos com a uva Touriga Nacional fabricados com tratamentos diferentes.

Fonte: Autora.

Devido a esta problemática observada pela Figura 5, faz-se necessário à utilização do método de quimiometria a fim de realizar uma análise comparativa dos dados.

5.2 Análise quimiométrica dos dados

Na Figura 6 ilustra os resultados quimiométricos adquiridos por análise dos componentes principais (PCA) a partir dos vinhos preparados em épocas distintas (em fevereiro e julho de 2017), com o gráfico de escores apresentado pela letra “a)” e *loadings* pela letra “b)”. A Figura 6 a) mostra que a época do ano de colheita e de preparo do vinho foram os fatores que mais influenciaram na variabilidade química dos vinhos. Os vinhos produzidos em julho de 2017 estão dispostos em escores negativos de PC1 (componente principal 1) e os vinhos produzidos em fevereiro de 2017 estão dispostos em escores positivos de PC1.

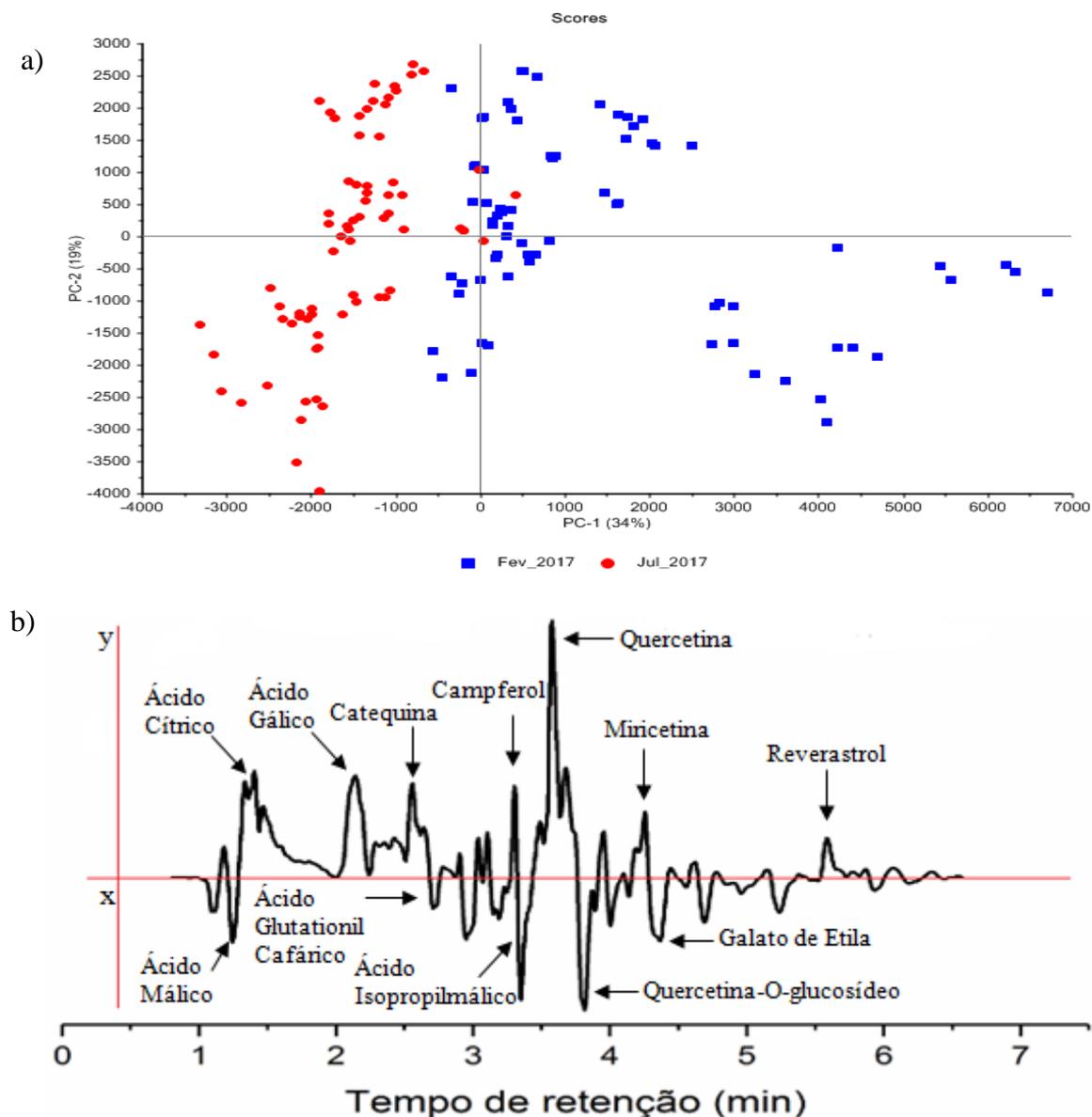


Figura 6 – a) Escores da PCA dos vinhos produzidos em duas épocas do ano e b) *loadings*.

Fonte: Autora.

A Figura 6 b) mostra os compostos responsáveis por essa separação, uma vez que os compostos que estão na parte positiva do eixo Y são aqueles que estão em maior proporção na bebida produzida em fevereiro e já os que estão dispostos na parte negativa do eixo Y são aqueles compostos que estão em maior proporção no vinho produzido em julho.

A Figura 7 ressalta PCA dos vinhos fabricados em diferentes tempos de maturação da uva. Pode-se observar que a bebida produzida em fevereiro (escore positivo) possui maiores variações. Assim, a maturação zero, que corresponde ao vinho produzido com a uva colhida na primeira data de colheita (antes da maturação tecnológica) é bastante distinta das demais. Como consequência, os vinhos fabricados com 7 e 14 dias de maturação que correspondem, respectivamente, ao vinho elaborado com a uva colhida na maturação tecnológica e ao vinho fabricado com a uva colhida na sobrematuração, estão dispostos em escores negativos, sendo este equivalente a bebida produzida em julho. Essa evidência mostra que para o vinho elaborado em fevereiro ocorre uma significativa mudança na bebida quando se utiliza a uva antes da maturação tecnológica.

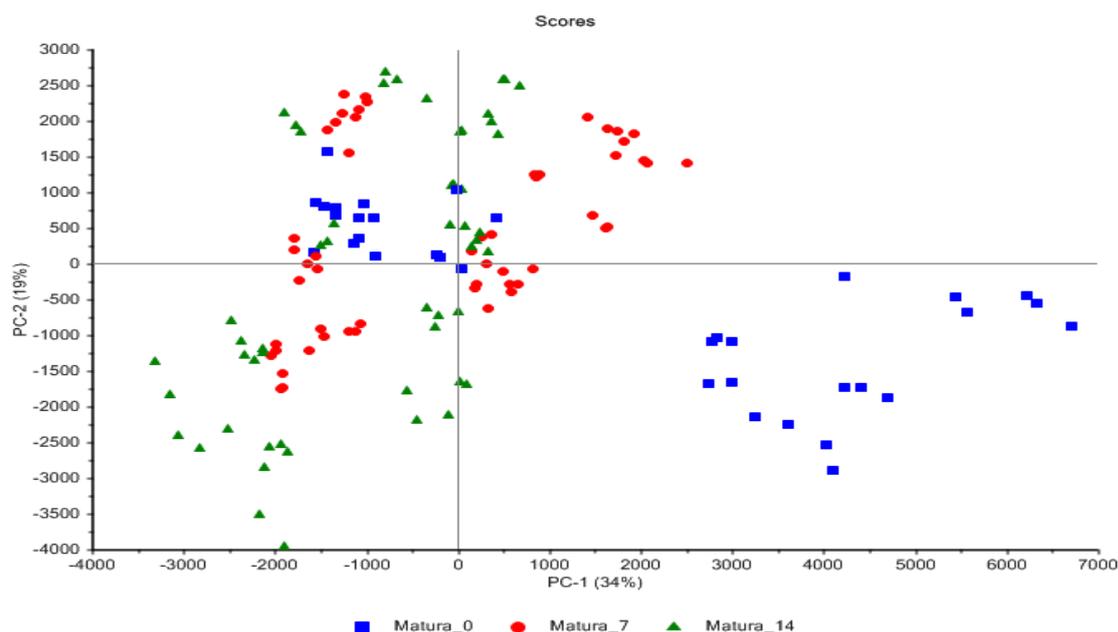


Figura 7 – Escores da PCA de separação dos vinhos produzidos em duas épocas do ano com uvas em diferentes estágios de maturação.

Fonte: Autora.

Em relação ao tempo de maceração para a fabricação do vinho (observando as duas épocas do ano) verifica-se através da PCA que não houve uma separação clara das

amostras conforme mostrado na Figura 8. Isso demonstra que a produção do vinho não sofre pronunciada mudança quando ocorre modificação do tempo de maceração do vinho.

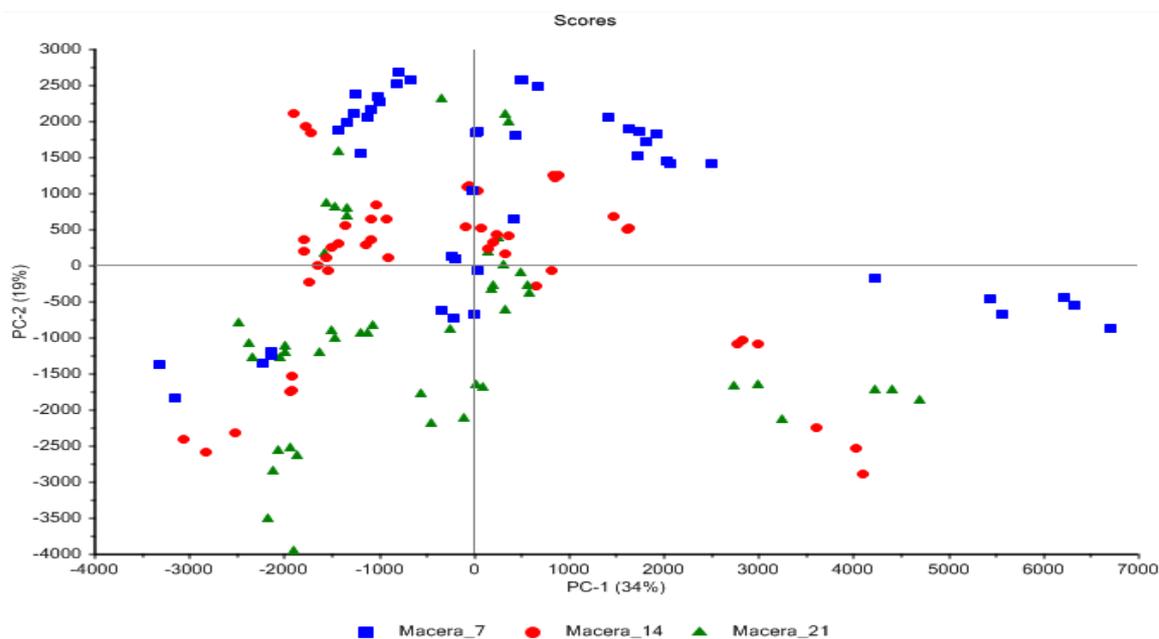


Figura 8 – Escores da PCA dos vinhos produzidos em duas épocas do ano referente a tempo de maceração sofrida pela uva.

Fonte: Autora.

Portanto, pode-se verificar que a produção de vinho possui uma mudança evidente quando se elabora a bebida em fevereiro de 2017 com a uva colhida antes da maturação tecnológica. Com isso, o enfoque para a análise de PCA e *loadings* manteve-se para esse tratamento.

A análise subsequente foi realizada com a bebida elaborada em fevereiro a fim de verificar mais detalhadamente as mudanças observadas para as maturações tecnológicas. Como pode ser observado na Figura 9, a tendência já verificada em análises anteriores se repete, sendo esta referente à maturação tecnológica no estágio da uva colhida antes de completar essa maturação (Matur._0) que mostra as bebidas fabricadas com esta condição uma propensão diferente daquelas produzidas com a uva colhida na maturação tecnológica (Matura._7) e com a uva colhida na sobrematuração (Matura._14). Portanto, o vinho com nomenclatura T1, que foi o fabricado com a uva colhida antes do período de maturação, é a bebida que deve possuir características mais distintas das demais.

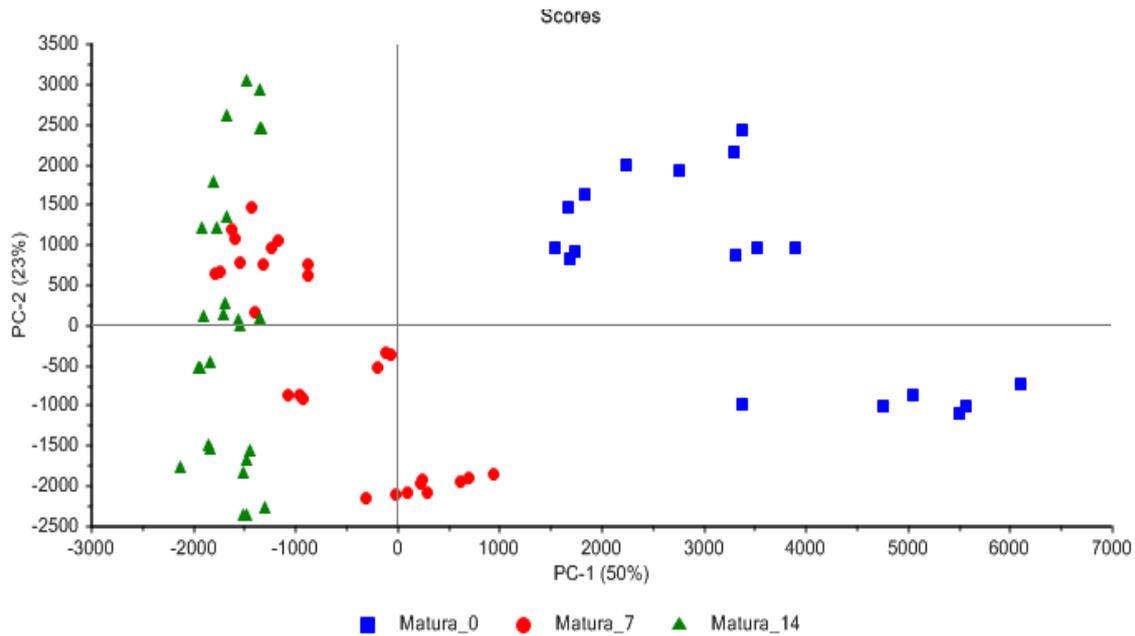


Figura 9 – Escores da PCA dos vinhos fabricados em fevereiro de 2017 referente ao tempo de maturação da uva. Fonte: Autora.

A Figura 10 mostra os *loadings* dos vinhos elaborados em fevereiro de 2017. Os picos que estão nos *loadings* positivos são os que se referem à bebida feita com a uva colhida antes da maturação tecnológica (Matura._0), já que na figura 9 este tratamento manteve-se em escores positivos. Já os picos que se encontram nos *loadings* negativos são os que se referem ao vinho produzido com a uva colhida tanto na maturação tecnológica quanto na sobrematuração.

Portanto, a identificação dos compostos responsáveis por essa separação manteve-se para os vinhos fabricados em fevereiro com a uva colhida antes de atingir a maturação tecnológica.

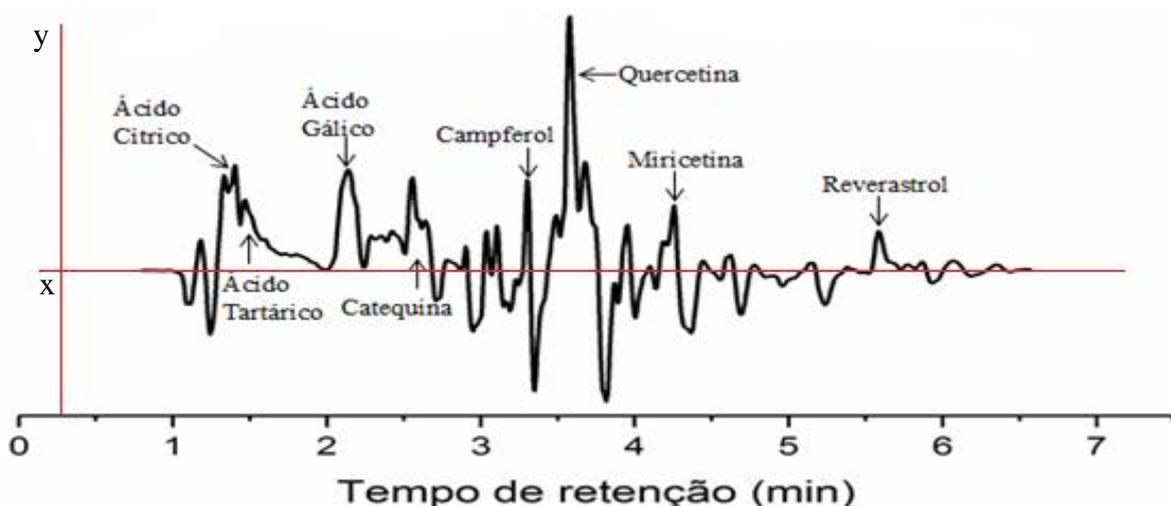


Figura 10 – *Loadings* da PCA dos vinhos produzidos em fevereiro com a uva colhida antes da maturação. Fonte: Autora.

Os principais compostos que puderam ser observados no vinho elaborado em fevereiro de 2017 com a uva colhida no período antes da maturação tecnológica são ácido cítrico, ácido tartárico, ácido gálico, os polifenóis catequina, campferol, quercetina, miricetina e reverastrol. Estes são compostos importantes na composição dessa bebida alcoólica.

6 CONCLUSÃO

Foi possível caracterizar vinte e seis possíveis compostos presentes no vinho produzido na região do Vale do São Francisco por meio da técnica de UPLC-MS.

Pôde ser verificado através da análise quimiométrica que o vinho produzido em fevereiro de 2017 com a uva Touriga Nacional colhida antes da maturação tecnológica obteve resultado mais diferenciado quando comparado aos demais tratamentos. Nesta bebida, constatou-se maior quantidade dos compostos ácido cítrico, ácido tartárico, ácido gálico, os polifenóis catequina, campeferol, miricetina e reverastrol, compostos de grande importância para uma boa produção do vinho.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Portaria Nº 229, de 25 de outubro de 1988. Dispõe sobre a complementação de padrões de identificação e qualidade do vinho. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br>.>

LEÃO, Patrícia Coelho de Souza. Breve histórico da vitivinicultura e a sua evolução na região semiárida brasileira. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agrônômica**, Recife, vol. 7, p.81-85, 2010. Disponível em: <<http://www.journals.ufrpe.br/index.php/apca/article/view/121/110>>.

IBRAVIN. **Vinhos brasileiros**. Instituto Brasileiro de Vinho, 2018. Disponível em: < <http://www.vinhosdobrasil.com.br/pt/vinho-brasileiro/historia>>.

RIBEIRO, Marcelino. **Trópico Semiárido: A nova geografia do mundo do vinho**. Bahia: Embrapa Semiárido, 2018. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/35257935/dia-de-campo-na-tv--tropico-semiarido-a-nova-geografia-do-mundo-do-vinho>>.

PEREIRA; Giuliano Elias. **Notas Técnicas**. Instituto do vinho Vale do São Francisco. p.1, 2003. Disponível em: < <http://www.vinhovaf.com.br/site/internas/valetecnico.php> >.

LIMA, Luciana Leite de Andrade. **Caracterização e Estabilização dos Vinhos Elaborados no Vale do Submédio São Francisco**. Recife, PE: UFPE, p. 23-26, 2010. Disponível em: < https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/8137/1/arquivo3062_1.pdf>.

MORAIS, L. R. V; OLIVEIRA, J. B.; VASCONCELOS, J.S.; TIMACO, A. C.; NATIVIDADE, M. M. P.; PEREIRA, G. E.; BIASOTO, A. C. T. **Influência do tempo de duração de maceração sobre a qualidade do vinho ‘Syrah’ produzido no Submédio do Vale do São Francisco**. Jornada de iniciação científica da Embrapa Semiárido, n.8, p. 321-327, 2013. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/semiarido/busca-de-publicacoes/-/publicacao/978502/influencia-do-tempo-de-duracao-da-maceracao-sobre-a-qualidade-do-vinho-syrah-produzido-no-submedio-do-vale-do-sao-francisco>>.

RIZZON, Luís Antenor; DALL’AGNOL, Irineo. **Vinho Tinto**. 1 ed. Brasília, Embrapa Informação Tecnológica, p.13 e p.23-24, 2007. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/58590/1/RIZZON-VinhoTinto-2007.pdf>>.

BIROLO, Fernanda; ZANELLA, Viviane. **Produção Nacional**. Brasília, Embrapa, 2017. Disponível em:< <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/24428422/producao-nacional>>.

QUINTA DO CÔTTO. **Glossário**. Montez Champalimaud, 2007. Disponível em: < <http://www.quintadocotto.com/glossario.php?q=t>>.

CARVALHO, Erika Samantha Santos de; MARQUES, Aline Teles Biasoto; SANTOS, Fernanda Nogueira dos; NUNES, Grace da Silva; SANTOS, Renata Torres dos Santos e; MARQUES, Emanuel José Nascimento; LIMA, Maria Auxiliadora Coelho de; DRUZIAN, Janice Izabel. Evolução da maturação da uva 'Touriga Nacional' em clima tropical durante o período do ano de altas temperaturas. **Biblioteca Embrapa Semiárido**, p.2, 2017. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1084574/evolucao-da-maturacao-da-uva-touriga-nacional-em-clima-tropical-durante-o-periodo-do-ano-de-altas-temperaturas>>.

GUERRA, Celito Crivellaro; ZANUS, Mauro Celso. Uvas viníferas para processamento em regiões de clima temperado. **Embrapa Uva e Vinho**, versão eletrônica, 2003. Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/UvasViniferasRegioesClimaTemperado/colheita.htm>>.

GUERRA, Celito Crivellaro. Influência de parâmetros enológicos da maceração na vinificação em tinto sobre a evolução da cor e a qualidade do vinho. **Embrapa Uva e Vinho**, versão eletrônica, p.15, 2003. Disponível em: < <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPUV/5305/1/cbve10-cyted1.pdf>>.

MORAES, Vanderléia de; LOCATELLI, Claudriana. Vinho: Uma revisão sobre a composição química e benefícios à saúde. **ResearchGate**, Evidência, Joaçaba v. 10 n. 1-2, p. 57-68, 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/277848484_Vinho_uma_revisao_sobre_a_composicao_quimica_e_beneficios_a_saude>.

SOUZA, Michele Izolina Lopes. **Caracterização físico-química de vinhos de uvas viníferas e uvas americanas e avaliação do processo oxidativo por ozonização**. 2014. Dissertação (Mestrado em Magister Scientiae) – Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, p. 5-7, 2014. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/2942/texto%20completo.pdf?sequence=1>>.

WAGENINGEN UNIVERSITY & RESERACH. Ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometer. Disponível em: <<https://www.wur.nl/en/show/Ultra-performance-liquid-chromatography-tandem-mass-spectrometer-UPLCMSMS.htm>>.

LABORATÓRIO MULTIUSUÁRIO DE BIOPRODUTOS E BIOPROCESSOS. CentralBio. Universidade Federal de Juiz de Fora. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/centralbio/laboratorio/equipamentos/uplc-ms/>>.

RIBEIRO, Fabiana L. A.; BARBOSA, Fernando D.; BREITKREITZ, Márcia C.; MARTINS, José A. Conselho Regional de Química - 4ª, São Paulo, 2018 Região. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/informativomat_235>.

GUERRA, Celito Crivellaro. Maturação da uva e condução da vinificação para elaboração de vinhos finos. **Embrapa Uva e Vinho**, versão eletrônica, 2002. Disponível em: < <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1054864/1/GuerraSMVEp179192.pdf> >.

BOAS, Ana Carolina Vilas. **Caracterização físico-química, atividade antioxidante e perfil de compostos fenólicos em vinhos de inverno produzidos e comercializados no sul de Minas Gerais**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, p.28, 2017. Disponível em: <
http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/12223/1/TESE_Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20f%C3%ADsicoqu%C3%ADmica%2C%20atividade%20antioxidante%20e%20perfil%20de%20compostos%20fen%C3%B3licos%20em%20vinhos%20de%20inverno....pdf>.