

valorização de um subproduto proveniente do estágio do vinho do Porto:

Borras finas de vinhos Vintage e Tawny como matéria-prima de um novo produto alimentar

Rita dos Santos Ferreira do Nascimento Trindade

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Ciências Gastronómicas

Orientador: Doutora Catarina Paula Guerra Geoffroy Prista (ISA/UL)

Coorientador: Doutora Anabela Cristina da Silva Naret Moreira Raymundo (ISA/UL)

Coorientador: Engenheiro Ricardo Alexandre Ventura das Chagas (ISA/REQUIMTE-FCT)

Júri:

Presidente: Doutor Manuel José de Carvalho Pimenta Malfeito Ferreira, Professor Auxiliar com agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais: Doutora Ana Paula dos Santos Baptista, Bolseira de Pós-doutoramento, Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Doutora Catarina Paula Guerra Geoffroy Prista, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

... a produção de um novo produto alimentar pode parecer uma questão trivial que não merece ser seriamente considerada, isso não é necessariamente assim. O conhecimento tecnológico de que depende cada produto pode exigir um conhecimento científico profundo.

Magnus Pyke (1971)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar os agradecimentos vão para os meus orientadores que me deram o suporte científico e físico para realizar as experiências necessárias para concretizar esta tese: à professora Catarina Prista que me acompanhou nestes dois anos de mestrado e que o seu apoio incentivo que foram fundamentais para realizar e prosseguir este estudo, à professora Anabela Raymundo pelo carinho e disponibilidade para me apoiar cientificamente para a obtenção do produto tão pretendido, e ao Ricardo Chagas e ao laboratório Disease & Stress Biology Laboratory (ISA/ITQB) pela disponibilidade e suporte técnico, material e científico.

Um agradecimento muito especial à empresa Niepoort, em especial ao Dirk Niepoort, por ter confiado e fornecido material, conhecimento e carinho.

Obrigada ao Chefe Vítor Areias e à equipa de cozinha do Restaurante Assinatura pelo apoio material e pelo conhecimento partilhado. Um agradecimento muito especial à professora Paulina Mata que me mostrou um mundo maravilhoso e que definiu e orientou a minha paixão pela gastronomia para o trajeto que estou atualmente a seguir. Os próximos agradecimentos vão para as pessoas que, apesar de não estarem ligadas diretamente à minha tese, que me ajudaram quando mais precisava: a Patrícia Fradinho, a Patrícia Vidigal e a Juliana Oliveira com a sua paciência e apoio e a todos os que, em algum momento me deram a ajuda crucial.

Agora a família: um agradecimento carinhoso aos meus pais por sempre me terem apoiado nos meus interesses e terem proporcionado as condições de continuar a estudar, e um agradecimento muito especial às minhas irmãs que sem elas, desde do início, não teria o suporte emocional e a força para seguir em frente com os meus sonhos. Um beijo enorme aos meus sobrinhos que com um simples sorriso me carregavam de energia.

Amigos: a todos aqueles que acompanharam este trajeto, desde a grande mudança para Lisboa, mas também na partilharam de sorrisos e angústias...muito obrigada por tudo!

Inspiração....

A escolha deste tema e da exploração de um subproduto proveniente de uma bebida tão nobre como o Vinho do Porto veio com a sede de resposta sobre a cada vez mais insistente procura de borras finas de vinhos e de vinho do Porto para usar na cozinha.

Há 4 anos fui ao Douro e tive o prazer de estar na cozinha da Quinta de Nápoles e ver o Dirk Niepoort colocar nuns simples ovos mexidos um líquido espesso e negro. Questionei sobre o que seria e o Dirk disse-me: são borras! Fiquei maravilhada com a imagem e com o sabor.

A entrada no Mestrado em Ciências Gastronómicas, e a exploração da minha paixão pela cozinha e pelo vinho, deu-me ferramentas para delinear um plano de desenvolvimento de um produto que respeitasse a essência do vinho do Porto e que se tornasse acessível e de prática utilização para todos os amantes de cozinha e de vinho.

Durante o estudo para esta tese tive pelo menos duas provas que esta pesquisa tinha razão de ser: foram apresentadas umas bolachas que fizeram notícias em vários jornais com borras de vinho do Porto desenvolvidas por Daniel Roldão chamadas “Simplesmente Porto” e a Santini apresentou um gelado feito com figo seco, nozes e borras de vinho do Porto.

Quando apresentei a ideia de desenvolver um produto com as borras finas de vinho do Porto ao Dirk Niepoort logo me desafiou com uma excelente matéria-prima: um Vintage de 2011 e um Tawny de 20 anos. O primeiro passo para um produto de sucesso!

Por isso foi um enorme prazer desenvolver este projeto com uma pessoa tão fantástica com o Dirk e poder aprender mais sobre o vinho do Porto!

RESUMO

As borras finas são um subproduto da produção de vinho do Porto resultantes da deposição de resíduos no fundo dos recipientes durante o seu estágio. Dada a sua riqueza em cor e aroma, constituem uma matéria-prima de excelência para a criação de produtos alternativos para a indústria alimentar.

No presente trabalho pretendeu-se: (i) caracterizar as borras finas de vinhos do Porto Tawny e Vintage, na forma fresca e liofilizada, com vista à sua utilização como matéria-prima base na indústria alimentar, (ii) desenvolver e caracterizar um novo produto alimentar através da alteração das propriedades físicas da borra fresca, com potencial de aplicação direta em culinária.

A caracterização das borras revelou que as borras finas de vinho do Porto possuem uma cor e sabor intensos, baixos níveis em proteína e lípidos, e elevado teor em polifenóis, mais elevado nas borras de vinho do Porto Vintage. Em termos reológicos, ambas as borras frescas centrifugadas apresentaram um comportamento reofluidificante. Por adição de goma xantana às borras frescas obteve-se um produto microbiologicamente estável, que mantém o comportamento reofluidificante, com um reforço da estrutura que o torna passível de ser utilizado em diversas preparações gastronómicas.

Verificaram-se as potencialidades das borras finas de vinho do Porto enquanto matéria-prima base (borra liofilizada) e enquanto aditivo alimentar inovador (borras frescas).

Palavras-chave: vinho do Porto; borra fina; valorização de subprodutos; atividade antioxidante

ABSTRACT

Wine lees are a byproduct of the production of Port wine resulting from the deposition of waste in the bottom of the containers during the maturation stage. Due to its richness in color and aroma, they result in an excellent raw material for the creation of alternative products for the food industry.

The aim of this essay is to: (i) characterize the lees of two types of Port wine - Tawny and Vintage, in fresh and freeze-dried form, with the objective of using it as a raw material base in the food industry, (ii) develop and characterize a new food product by changing physical properties of fresh lees.

The characterization revealed that the lees of port wine have an intense color and flavor, low in protein and fat, and high in polyphenols, with highest levels in the lees of Vintage Port. In rheological terms, both fresh lees centrifuged showed a shearthinningbehavior. By adding xanthan gum to fresh lees a microbiologically stable product was achieved, also with a shear-thinning behavior, which can be used in several culinary preparations at high temperatures.

These results confirm the potential of port wine lees as a raw material base (lyophilized lee) and as an innovative food additive (fresh lees).

Keywords: port wine; fine lees; marketability of by-products; antioxidant activity

EXTENDED ABSTRACT

The lees are a byproduct of the production of Port wine resulting from the deposition of waste at the bottom of containers during its maturation process. These are mainly formed by yeasts, tartaric acid crystals, residual sugars, inorganic compounds, anthocyanins and phenolic compounds. Due to its richness in color and flavor, they are a raw material with a high potential in the creation of alternative products for the food industry.

Two lots of thin port wine lees were analyzed: one from a Vintage Port wine with 2 years in barrel and one from a Tawny Port wine aged 20 years in barrel, produced by the company Niepoort, according to the traditional methods with the treading in granite mills and stopping the fermentation with the addition of brandy, in the region of Vale de Mendiz, in the county of Alijó.

The purpose of this essay was: (i) to characterize the isolated lees of Vintage and Tawny Port wines, in fresh and freeze-dried form, the view to its use as a raw material base, and (ii) to use this raw material in creation of a new food product by changing its physical properties.

In the first stage of this experiment, the chemical characterization of fine lees, was performed namely, the protein composition (Kjeldahl), total sugars (phenol-sulfuric method) and reducing sugars (method dinitrosalicylic acid (DNS), lipids (Soxhlet method), total fiber, ashes and water relative activity (a_w) (Hygrolab). In addition to the chemical characterization, total polyphenol content was determined using the Folin-Ciocalteu's method. To complement the chemical characterization, alcohol content, pH and density of the material still in its original state, i.e. wine with solids in suspension, were also determined.

Results obtained from the chemical characterization of fine lees of Vintage and Tawny Port wine revealed significant differences in composition, attributed to: total protein in dry weight (63.04 ± 0.01 (V) and 80.00 ± 0.00 (T) mg / g of lee); amount of total polyphenols by dry weight (198 ± 0.022 mg / g (V) and 30 ± 0.00 (T) mg / g of lee); total sugar content (520.22 ± 9.86 (V) and 705.00 ± 15.38 (T) mg /

g of lee); reducing sugar (294.50 ± 7.02 (V) and 464.66 ± 1.40 (T) mg/g of lee); and in relation to fat content (28.93 ± 1.46 (V) and 1.59 ± 0.14 (T) mg/g of lee) .

The second stage of this experiment addressed the creation of a new product with a different structural level, derived from port wine lees in suspension by the addition of hydrocolloids in order to obtain a stable gel that kept the most relevant characteristics of this feedstock and that could be used as a practical food and/or food additive, marketable and innovative product. The choice of the hydrocolloid took into account the organoleptic qualities of Port wine Xanthan Gum was chosen, based on its dissolution at cold temperatures, thus avoiding heating and volatilization of important flavor, and its compatibility with port wine, tolerating high alcohol contents and low pH without the loss of its jellifying properties.

The optimization of the system of thin lees and xanthan gum to be used in the gelation of thin port wine lees was performed by oscillatory rheological tests in a controlled stress rheometer. The curves of each gelling system and the respective mechanical spectrum were evaluated together with the gel melting temperature. These data are crucial for evaluating the behavior of the gels in subsequent technological and culinary operations and their consequent implications for its sensory appreciation.

As the food product developed in this experiment aimed at its use in “haute cuisine”, the sensory analysis encompassed the sensory evaluation by professional kitchen staff and the analysis of the versatility of the gel formed with the thin lees of port wine and xanthan gum when subjected to various culinary applications.

In microbiological terms, both lees showed low microbial levels, either in fresh or in lyophilized forms, even though the data points to a higher microbial content in Port Tawny lees compared to Port Vintage lees that may be attributed to the fact that Vintage Port wine lees present higher levels of polyphenols with antimicrobial activity that may function as protectors of possible contamination. The existing microbial load in Port wine should take into account the winemaking technique present in the Douro region: the treading and the collection of the lees does not take into account an aseptic environment,

since the fermentation and the addition of brandy will protect wines from any development of pathogens.

Moreover, beyond the alcohol content in wines, these are also conserved by the presence of organic acids which may vary, according to Hutkins (Hutkins, 2008), between 1% and 2%, and are very important to maintain low pH levels (3.0 to 3.5) and providing antimicrobial protection. Gels made of thin lees of Port wine, from both Vintage and Tawny, showed low contamination that may be due to two factors: the alcohol content of around 20°, which turns the environment non favorable to microorganisms, and the addition of Xanthan Gum that binds to the free water in the liquid lee. The microbiological analysis as well as the control of the color change during three months has given assurances that the gel created with the thin lees of Port wine and xanthan gum is a stable product, without signs of growth of pathogenic microorganisms nor of oxidation reactions.

At the end of this stage, the caloric value of lyophilized Port wine thin lees and the gel created with xanthan gum was calculated in kcal, taking into account the value of each of the components present in the lees: proteins and sugars (4 kcal/g), lipids (9 kcal/g) and xanthan gum, considered to function in the body as dietary fiber (2 kcal/g). Thus, the caloric value of the lyophilized Vintage lees is 259.34 kcal/100g and of the Tawny lees is 315.43 kcal/100g, and the caloric value of lyophilized gel with xanthan gum for Vintage lees is 135.47 kcal/100g and for Tawny lees is 156.01 kcal/100g.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO E ENQUADRAMENTO DO TEMA	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.	ENQUADRAMENTO HISTÓRICO.....	3
2.2.	VINHO DO PORTO E ESPECIFICIDADE DA SUA VINIFICAÇÃO	6
2.3.	FORMAÇÃO DE BORRAS FINAS.....	8
2.4.	POLIFENÓIS NO VINHO DO PORTO	10
2.5.	POLIFENÓIS E OS SEUS BENEFÍCIOS PARA A SAÚDE	12
2.6.	VALORIZAÇÃO DO SUBPRODUTO DO ESTÁGIO DO VINHO DO PORTO	12
2.7.	APLICAÇÕES DO VINHO DO PORTO E DAS SUAS BORRAS NA COZINHA	14
2.8.	PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ALIMENTOS.....	15
2.8.1.	Testes reológicos.....	15
2.8.2.	Alteração das características reológicas de um produto.....	17
2.9.	COR.....	19
2.10.	GOMA XANTANA.....	20
2.11.	ESTABILIDADE DE UM NOVO PRODUTO	23
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1.	AMOSTRAS.....	25
3.2.	ISOLAMENTO DAS BORRAS FINAS	26
3.3.	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS BORRAS FINAS.....	26
3.3.1.	Quantificação da proteína total	27
3.3.2.	Extração e quantificação de açúcares	28
3.3.3.	Quantificação de lípidos	29
3.3.4.	Quantificação fibra total	29
3.3.5.	Quantificação polifenóis	30
3.3.6.	Determinação da humidade relativa e cinza.....	31
3.3.7.	Determinação da atividade da água	32
3.3.8.	Determinação do teor alcoólico.....	32
3.3.9.	Determinação do pH e da densidade.....	33
3.4.	ANÁLISE REOLÓGICA	33
3.4.1.	Formação de géis com as borras finas de vinho do Porto.....	33
3.4.2.	Caracterização reológica dos géis	35
3.4.2.1.	Curvas de escoamento.....	35
3.4.2.2.	Avaliação do comportamento viscoelástico linear.....	36
3.4.2.3.	Análise da textura	37
3.5.	ANÁLISE DA COR	37
3.6.	ANÁLISE MICROBIOLÓGICA.....	37

3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. OBTENÇÃO DE BORRAS	39
4.2. QUANTIFICAÇÃO DA PROTEÍNA TOTAL	41
4.3. QUANTIFICAÇÃO DE AÇÚCARES TOTAIS E AÇÚCARES REDUTORES	43
4.4. QUANTIFICAÇÃO DE LÍPIDOS	44
4.5. QUANTIFICAÇÃO DE FIBRAS TOTAIS	45
4.6. QUANTIFICAÇÃO DOS POLIFENÓIS TOTAIS	45
4.7. DETERMINAÇÕES COMPLEMENTARES	47
4.8. DISCUSSÃO GLOBAL DOS RESULTADOS	48
4.9. FORMULAÇÃO E ANÁLISE REOLÓGICA DE UM GELIFICADO À BASE DE BORRAS FINAS DE VINHO DO PORTO	50
4.9.1. FORMULAÇÃO DO PRODUTO	50
4.9.2. ANÁLISE REOLÓGICA	51
4.9.3. Curvas de viscosidade	51
4.9.4. Espectros mecânicos	54
4.9.5. Varrimento em temperatura (aquecimento)	56
4.9.6. Avaliação da Textura	57
4.10. AVALIAÇÃO DA COR	58
4.11. ANÁLISE DA ESTABILIDADE MICROBIOLÓGICA	60
4.12. VALOR CALÓRICO	63
4.13. ANÁLISE SENSORIAL	64
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO A REGIÃO DO ALTO DOURO VINHATEIRO EM PORTUGAL	3
FIGURA 2: QUINTA DE NÁPOLES PERTENCENTE À EMPRESA NIEPOORT	4
FIGURA 3: ANTIGAS GARRAFAS DE VINHO DO PORTO NAS CAVES NIEPOORT EM VILA NOVA DE GAIA	5
FIGURA 4: ESCOLHAS DAS UVAS CHEGADAS À QUINTA DE NÁPOLES NA VINDIMA 13	7
FIGURA 5: PISA A PÉ NA QUINTA DE VALE DE MENDIZ DA NIEPOORT	7
FIGURA 6: PORMENOR DO LAGAR REDONDO DE PEDRA NA QUINTA DE VALE DE MENDIZ DA NIEPOORT	7
FIGURA 7: TONÉIS E BARRICAS NAS CAVES DA NIEPOORT EM VILA NOVA DE GAIA	7
FIGURA 8: TORNEDÓ DE ALHEIRA DE CAÇA COM BORRAS DE VINHO DO PORTO SOBRE COUVE PAKCHOI SALTEADA, RECEITA DO CHEFE AUGUSTO GEMELLI	14
FIGURA 9: MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA TEXTURA UTILIZANDO O TEXTURÓMETRO (TA.XTPLUS); ENSAIO DE PENETRAÇÃO DO GEL ..	16
FIGURA 10: TEXTUROGRAMA CARACTERÍSTICO DE UM GEL	17
FIGURA 11: ETAPAS DE FORMAÇÃO DE UM GEL	18
FIGURA 12: ESPAÇO DE COR CIELAB	20
FIGURA 13: ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE GOMA XANTANA	20
FIGURA 14: <i>XANTHOMONAS CAMPESTRES</i>	21
FIGURA 15: PODER SUSPENDER DE SÓLIDOS DA GOMA XANTANA NUMA BEBIDA, DA COOKING.LAB	22
FIGURA 16: UTILIZAÇÃO DE GOMA XANTANA EM VINAGRETES COMO SUSPENSOR	22
FIGURA 17: RELAÇÃO ENTRE A TAXA DE DETERIORAÇÃO DE ALIMENTOS EM FUNÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA	24
FIGURA 18: ASPETO DAS BORRAS LÍQUIDAS EM SUSPENSÃO	25
FIGURA 19: FASES DE PREPARAÇÃO DAS BORRAS FINAS	26
FIGURA 20: BANHO DE ULTRASSONS	30
FIGURA 21: HYGROLAB (ROTRONIC, ALEMANHA)	32
FIGURA 22: MEDIÇÃO DO TEOR ALCOÓLICO UTILIZANDO UM EBULIÓMETRO	33
FIGURA 23: GOMA XANTANA CLEAR DA SOSA	33
FIGURA 24: HIDRATAÇÃO, AGITAÇÃO E FORMAÇÃO DO GEL DE BORRAS FINAS DE VINHO DO PORTO E GOMA XANTANA A 2%	34
FIGURA 25: REÓMETRO DE TENSÃO CONTROLADA HAAKE RS-75, RHEOSTRESS, ALEMANHA	35
FIGURA 26: COLORÍMETRO MINOLTA CR-300 (MINOLTA, JAPÃO)	37
FIGURA 27: ASPETO DAS BORRAS EM DIFERENTES ESTADOS DE PROCESSAMENTO	40
FIGURA 28: CONCENTRAÇÃO EM PROTEÍNA DETERMINADA PELO MÉTODO KJELDAHL EM BORRAS FINAS LIOFILIZADAS DE VINHOS TAWNY E VINTAGE	41
FIGURA 29: CONCENTRAÇÃO DE AÇÚCARES TOTAIS DETETADA PELO MÉTODO FENOL SULFÚRICO EM BORRAS FINAS LIOFILIZADAS DE VINHOS TAWNY E VINTAGE	43
FIGURA 30: CONCENTRAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES DETETADA PELO MÉTODO DNS EM BORRAS FINAS LIOFILIZADAS DE VINHOS TAWNY E VINTAGE	44
FIGURA 31: CONCENTRAÇÃO DE LÍPIDOS TOTAIS EXTRAÍDOS POR SOXHLET EM BORRAS FINAS LIOFILIZADAS DE VINHOS TAWNY E VINTAGE	45
FIGURA 32: RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE POLIFENÓIS NOS EXTRATOS ETANÓLICOS E METANÓLICOS DE BORRAS DE VINHO DO PORTO VINTAGE E TAWNY	46
FIGURA 33: CONCENTRAÇÃO DE POLIFENÓIS TOTAIS (EQ. A ÁCIDO TÂNICO) NOS EXTRATOS ETANÓLICOS DE BORRAS DE VINHOS TAWNY E VINTAGE	47
FIGURA 34: CARATERIZAÇÃO QUÍMICA (EM PESO HÚMIDO) DAS BORRAS FINAS DE VINHOS ESTILO VINTAGE	49
FIGURA 35: CARATERIZAÇÃO QUÍMICA (EM PESO HÚMIDO) DAS BORRAS FINAS DE VINHOS ESTILO TAWNY	49
FIGURA 36: CURVAS DE VISCOSIDADE SOBREPOSTAS DOS CONCENTRADOS DE TOMATE E DAS BORRAS FINAS DE VINTAGE E TAWNY CENTRIFUGADAS	52
FIGURA 37: CURVAS DE VISCOSIDADE DOS GÉIS FORMADOS PELAS BORRAS FINAS DE VINHO DO PORTO EM SUSPENSÃO DAS DUAS AMOSTRAS EM ESTUDO E GOMA XANTANA A 2%, COM TEMPO DE ESPERA DE 5 MIN, E UMA TAXA DE DEFORMAÇÃO ENTRE OS 0,001PA E OS 1000PA A UMA TEMPERATURA DE 20°C	53

FIGURA 38: ESPETROS MECÂNICOS A 20°C COMPARATIVOS DOS CONCENTRADOS DE TOMATE E DAS BORRAS FINAS CENTRIFUGADAS DAS AMOSTRAS DE BORRA FINA CENTRIFUGADA DE VINTAGE E TAWNY, A 8000×G/15 MINUTOS/6°C.	54
FIGURA 39: ESPETROS MECÂNICOS, A 20°C DOS GÉIS FORMADOS PELAS BORRAS FINAS DE VINHO DO PORTO EM SUSPENSÃO DAS DUAS AMOSTRAS EM ESTUDO E GOMA XANTANA A 2%.	55
FIGURA 40: CURVAS DE AQUECIMENTO DE 15° C A 100° C (0,017 °C/s), COM TEMPO DE ESPERA 5 MIN A 15°C, DOS GÉIS FORMADOS PELAS BORRAS FINAS DE VINHO DO PORTO EM SUSPENSÃO DAS DUAS AMOSTRAS EM ESTUDO E GOMA XANTANA A 2%.	56
FIGURA 41: COESIVIDADE, ADESIVIDADE E FIRMEZA DOS CONCENTRADOS DE TOMATE COMPAL E GULOSO E DOS GÉIS FORMADOS PELAS BORRAS FINAS DE VINHO DO PORTO EM SUSPENSÃO DAS DUAS AMOSTRAS EM ESTUDO E GOMA XANTANA A 2%.	57
FIGURA 42: PARÂMETROS COR DOS GÉIS FORMADOS PELAS BORRAS FINAS DE VINHO DO PORTO EM SUSPENSÃO DAS DUAS AMOSTRAS EM ESTUDO E GOMA XANTANA A 2%, AO LONGO DO TEMPO, COM % ERRO < 5.	58
FIGURA 43: INTERAÇÃO PROTEÍNAS E TANINOS.	59
FIGURA 44: BACTÉRIAS LÁCTICAS DA ESPÉCIE <i>LACTOBACILLUS HILGARDII</i>	62
FIGURA 45: LEVEDURAS DA ESPÉCIE <i>SCHIZOSACCHAROMYCES POMBE</i>	62
FIGURA 46: CREME PASTELEIRO COM 5 % DE GEL DE BORRAS FINAS COM GOMA XANTANA (2%) E UMA APLICAÇÃO EM PASTELARIA.	66
FIGURA 47: GELADO E SORVETE COM 5 % DE GEL DE BORRAS FINAS COM GOMA XANTANA (2%)	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: RELAÇÃO MASSA BORRA FINA/MASSA VINHO DO PORTO.	40
TABELA 2: PARÂMETROS COMPLEMENTARES DAS BORRAS FINAS LIOFILIZADAS E EM SUSPENSÃO NO RESPECTIVO VINHO DO PORTO.	47
TABELA 3: CONTAGENS DE CONTAMINAÇÃO MICROBIOLÓGICA OBSERVADA EM MEIOS PDA E YPD COM AS AMOSTRAS COM BORRAS FINAS DE VINHO DO PORTO VINTAGE E TAWNY.	61
TABELA 4: VALOR CALÓRICO DE BORRAS FINAS DE VINHO DO PORTO VINTAGE E TAWNY LIOFILIZADAS.	63
TABELA 5: VALOR CALÓRICO DOS GÉIS DE BORRAS FINAS DE VINHO DO PORTO VINTAGE E TAWNY COM GOMA XANTANA (2%)	64

1. INTRODUÇÃO E ENQUADRAMENTO DO TEMA

A produção de vinho do Porto representa um sector bastante importante para o nosso país, pela sua singularidade e potencialidade, e a sua valorização deve ser sempre procurada. Sendo as borras finas um subproduto do estágio de vinho do Porto muito rico em cor e aroma, apresenta imensas potencialidades para ser utilizado na indústria alimentar quer como matéria-prima quer como produto final. Miralles *et al.* (2008) afirmam que o Vinho do Porto é um produto caracteristicamente português e observa que a característica do consumidor “de hoje” é a procura constante de algo novo e inovador sem que se perca a ligação com o país, permitindo que haja oportunidades de negócio para criar novos produtos com o vinho do Porto...nesta perspetiva faz ainda maior sentido o aproveitamento dos seus subprodutos como é o caso das borras finas.

As borras finas de vinho do Porto são um subproduto do seu fabrico e formam-se devido à polimerização dos polifenóis que tomam dimensões coloidais e que se depositam na base dos recipientes onde estagiam os vinhos (Tao *et al.*, 2014), tanto em madeira como em garrafa e, normalmente, são desperdiçadas quando uma garrafa é aberta. Na indústria vínica as borras finas são utilizadas para tornarem os vinhos mais estáveis e macios. Após o engarrafamento, as borras finas restantes podem ser incorporadas noutros vinhos do Porto de categorias inferiores para os enriquecer ou também podem ser queimadas, destiladas ou recicladas.

Atendendo à riqueza das borras em termos de aroma e cor, aliada à elevada concentração de polifenóis com potencial poder antioxidante, há uma procura cada vez mais ativa por esta matéria-prima por parte da indústria alimentar, Chefes e amantes de cozinha. Para além disso, em resposta à inexistência de um produto alimentar vendável, de fácil aquisição e utilização, há necessidade de criar um produto estável que possa ser disponibilizado ao público.

Guiné *et al.* (2014) e (2014) reconheceram o potencial que os produtos feitos com vinho do Porto teriam para o mercado. Em dois estudos, utilizaram as qualidades olfativas do vinho do Porto para criar um sabonete e um novo produto alimentar, um “caviar” de vinho do Porto. Em ambos os produtos é explicada a importância de juntar ao produto a ideia da origem da matéria-prima ser única

no mundo e da sua importância na nossa economia. No estudo para a criação do falso caviar de vinho do Porto houve a intenção de engrandecer a rica vertente organolética com a parte nutricional, visto o vinho do Porto ser rico em compostos antioxidantes.

A constante inovação das técnicas de cozinha abre portas à introdução de produtos com texturas diferentes que incentivem a criatividade de Chefes de cozinha e agradem os clientes mais exigentes.

Uma empresa, quando cria um novo produto, orienta-se para o mercado que quer atingir e tenta compreender as suas necessidades. Esta visão atenta pode ser o fator-chave para o sucesso de um novo produto (Guiné *et al.*, 2014).

No presente trabalho pretendeu-se caracterizar as borras finas isoladas de vinhos do Porto Vintage e Tawny, na forma liofilizada em primeiro lugar, com vista à sua utilização como matéria-prima base, e utilizar as borras finas de vinho do Porto, em suspensão, para a criação de um novo produto alimentar através da alteração das suas propriedades físicas.

Assim, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Obter um produto que respeitasse a essência do vinho do Porto a disponibilizar como matéria-prima no mercado da indústria alimentar numa forma estável a nível microbiológico e organolético – borras finas de vinho do Porto liofilizadas.
- Criar um novo produto alimentar que satisfizesse o mercado “gourmet”, associado a uma imagem e contexto que valorizam o vinho do Porto garantindo todo o sabor e aroma do vinho de forma a mostrar a especificidade de cada lote utilizado na sua elaboração.

O presente trabalho deu origem à participação no 12º Encontro de Química dos Alimentos no dia 11 de Setembro de 2014 com a exposição de um poster e a publicação de um resumo no livro de resumos do congresso (Anexo I).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Enquadramento histórico

De acordo com a definição do Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, o vinho do Porto é um vinho licoroso, produzido na Região Demarcada do Douro, sob condições peculiares derivadas de fatores naturais e de fatores humanos (IVDP, 2014).

Mais concretamente pode afirmar-se que é:

- Um vinho licoroso: vinho doce e alcoólico (entre os 19 e os 22% vol), características conseguidas interrompendo a fermentação do mosto provocada com a adição de aguardente vínica. O teor de açúcar no mosto não é completamente gasto na fermentação (onde este é convertido em álcool) tornando-se, como descrito pela Taylor's (um vinho rico, redondo e macio na boca).
- Produzido exclusivamente na Região Demarcada do Douro: Desde 1756, quando Marquês de Pombal criou a Real Companhia das Vinhas do Alto Douro, que o vinho do Porto só pode ser produzido na Região Demarcada do Douro não podendo ser considerado vinho do Porto em qualquer outra situação (Figura 1).
- Produzido sob específicos fatores naturais: *terroir* único constituído por um terreno xistoso e vários microclimas. O Douro está protegido, a oeste, dos ventos atlânticos pela Serra do Marão e é caracterizado por passar por verões quentes e secos e invernos rigorosos: “9 meses de Inverno e 3 meses de Inferno”.
- Produzido sob específicos fatores humanos: A paisagem duriense é montanhosa e agreste. Foi à custa do trabalho humano que foram criados os socalcos e patamares característicos do Douro (Figura 2) e que deram a possibilidade de plantar vinha e fornecer, até hoje, as uvas, personagens do vinho do Porto. Além da paisagem difícil de trabalhar, o homem teve de lutar

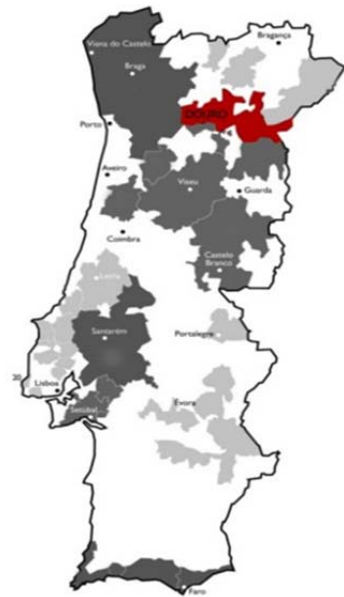


Figura 1: Enquadramento Geográfico a Região do Alto Douro Vinhateiro Em Portugal

contra um rio “de difícil navegar” que só encontrou no século passado a serenidade, após a construção de barragens.



Figura 2: Quinta de Nápoles pertencente à empresa Niepoort.

Refletindo sobre as palavras em torno do vinho do Porto e considerando os nomes das grandes empresas produtoras depara-se com a importância que os ingleses tiveram na história do vinho do Porto. Apesar de haver provas de que a viticultura no Vale do Douro remonta ao tempo dos romanos, as primeiras referências ao vinho do Porto aparece por volta de 1670. Foi graças aos ingleses que o vinho do Porto começou a ser comercializado em grande escala e é um produto com as características que hoje conhecemos. Dadas as características singulares do Vale do Douro, justificase pois que, em 1756, se tenha tornado na primeira das grandes regiões vinícolas clássicas a ser legalmente demarcada e em Dezembro de 2001, a UNESCO tenha elevado o Alto Douro Vinhateiro a Património da Humanidade (IVDP, 2014).

O vinho do Porto surgiu com a necessidade de conservar os vinhos desde a região do Alto Douro até ao Porto, onde era exportado depois até Inglaterra (daí o seu nome estar associado à cidade do Porto e não ao Alto Douro). Para o proteger durante a longa viagem por mar, o vinho era "fortificado" pela adição antes do embarque de uma pequena quantidade de aguardente vínica, a qual aumentava o seu teor alcoólico e impedia que este se deteriorasse. A técnica da adição de uma pequena porção de aguardente para manter o vinho em bom estado durante o transporte não deve no entanto ser

confundida com o processo de adição de aguardente vínica ao vinho durante a fermentação que é, atualmente, um aspeto essencial da produção do vinho do Porto tal como reforça a Taylor's (2014). O método de fortificação só foi adotado universalmente muito mais tarde.

A partir de meados do século XVIII, o interesse dos ingleses no comércio do vinho foi crescendo e os ingleses começaram a instalar-se no norte de Portugal, principalmente no Porto, Gaia e Viana do Castelo, com vista a estabelecer entrepostos comerciais para exportação do vinho do Porto, o que foi reforçado pela assinatura de acordos entre Portugal e Inglaterra que facilitavam as trocas comerciais. Em breve, os ingleses repararam no potencial do Douro e criaram empresas de produção de vinho do Porto para depois exportar para Inglaterra (Taylor's, 2014).



Figura 3: Antigas garrafas de vinho do Porto nas Caves Niepoort em Vila Nova de Gaia

O aparecimento do *Vintage* dá-se com a evolução da garrafa de vidro. Anteriormente as garrafas eram bulbosas (Figura 3) pois serviam igualmente como jarros para serem levados à mesa. A evolução das garrafas para recipientes mais estreitos e cilíndricos, permitiu que estas fossem guardadas deitadas, permitindo assim ao vinho do Porto evoluir em garrafa. Segundo Pereira (1996), a palavra *Vintage* foi dada pelos ingleses e significava simplesmente “a” vindima. Não uma vindima qualquer, mas a vindima de um ano excecional. Até à segunda metade do século passado, o termo português foi “Vinho de Novidade”, mesmo

quando traduzido de escritos ingleses. Depois, o termo *Vintage* foi entrando na literatura especializada. Pereira (1996) ainda acrescenta que a palavra *Vintage*, associada a uma categoria especial, só aparece pela primeira vez em 1932, para designar “os vinhos extremes de uma determinada colheita, de superior qualidade, (*Vintage*) ”, que como tais tenham sido reconhecidos pela Comissão de Viticultura do Douro.

O autor afirma também que o gosto inglês teve uma influência decisiva na evolução do processo de vinificação e que é bem provável que, sem o mercado britânico, o vinho do Porto tivesse evoluído de

forma diferente, o que não quer dizer que fosse pior ou melhor (Pereira, 1996). Aliás, quando, se começou a exportar vinho do Porto em grandes quantidades para Inglaterra, já existia na região do Douro uma cultura milenar de produção de vinhos finos, principalmente, dentro dos mosteiros da zona.

2.2. Vinho do Porto e especificidade da sua vinificação

Os especialistas da Taylor's afirmam que, muito embora cerca de trinta variedades de uva possam ser usadas para fazer vinho do Porto, as vinhas mais modernas são normalmente compostas por uma seleção de cinco ou seis castas tintas de alta qualidade, geralmente reputadas por produzir os melhores vinhos: Touriga Nacional, Touriga-francesa, Tinta-barroca, Tinta-Roriz e Tinto-cão (Taylor's, 2014).

Para além das referidas, Loureiro (2002) acrescenta a estas cinco as seguintes:

- Tintas: Bastardo, Castelão (Periquita), Cornifesto, DonzELHO Tinto, Malvasia Preta, Marufo, Rufete, Tinta Francisca e Trincadeira (Tinta Amarela).
- Brancas: Malvasia Fina, Viosinho, Gouveio, Códéga, Rabigato e Fernão Pires.

As condições edafoclimáticas da região demarcada do Douro potenciam a qualidade dos vinhos aí produzidos tornando-os únicos e procurados em todo o mundo. Além das condições de produção, este vinho distingue-se na sua vinificação. Descrevendo as técnicas utilizadas na Niepoort: as uvas chegam a Vale de Mendiz e são escolhidas segundo a sua qualidade e descartados qualquer cacho danificado ou componentes que não sejam uvas (como folhas, galhos, pedras, etc.) e que venham juntamente nas caixas (Figura 4).

Posteriormente são encaminhadas para lagares de pedra e os cachos inteiros são pisados a pé até que haja toda a extração do sumo dos bagos (Figura 5 e 6).



Figura 4: Escolhas das uvas chegadas à Quinta de Nápoles na Vindima 13



Figura 5: Pisa a pé na Quinta de Vale de Mendiz da Niepoort

Este mosto começa a fermentar mas esta fermentação alcoólica é interrompida “quando cerca de metade do açúcar natural do sumo da uva foi transformado em álcool pela fermentação” (Taylor's, 2014), e o enólogo dá o sinal para dar início ao processo de fortificação com a adição de aguardente vínica a 77º álcool.



Figura 6: Pormenor do lagar redondo de pedra na Quinta de Vale de Mendiz da Niepoort



Figura 7: Tonéis e barricas nas Caves da Niepoort em Vila Nova de Gaia

Após essa paragem, o vinho é encaminhado para tonéis (600 a 900 L) ou barricas (225 L) de madeira, consoante o interesse do enólogo (Figura 7) onde estagia ou seja sofre uma fase de maturação, durante a qual ocorre a polimerização dos polifenóis (Miralles *et al.*, 2008; Loureiro, 2011). Como há uma paragem na fermentação uma grande parte do açúcar não é convertido em álcool, e o vinho fica com um grau de doçura entre os 40 (extra-seco) e os 130 (muito doce) g/L de açúcar.

O vinho do Porto não é um produto único, é uma família de diferentes categorias e de “personalidades” também diferentes. Estas categorias podem-se agrupar em dois grandes grupos: os vinhos Ruby e os vinhos Tawny. A separação nestes dois grupos resulta de dois aspetos: o primeiro prende-se com o tamanho do recipiente em madeira em que os vinhos estagiam durante os primeiros anos e onde depois vão continuar o seu estágio. Os vinhos Ruby passam os primeiros anos em recipientes de madeira grandes permitindo uma menor relação de área de contato do vinho com a madeira e depois estagiam em garrafa permitindo o seu envelhecimento em ambiente redutor, isto é, sem a presença de oxigénio. Os vinhos Tawny resultam de vinhos que passam os seus primeiros anos em recipientes de madeira mais pequenos havendo uma maior relação de contacto entre o vinho e a madeira e estagiam nesses mesmos recipientes envelhecendo num ambiente oxidativo, na presença de oxigénio (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Os vinhos do Porto "Ruby", menos oxidados, mantêm todas as características frescas e frutadas dos vinhos jovens. O nome “Ruby” deve-se à sua cor vermelha. Os portos “Tawny” devem o seu nome ao tom alourado e apresentam aromas evoluídos devido à oxidação a que são sujeitos (IVDP, 2014).

2.3. Formação de borras finas

O Regulamento (CE) n.º 1493 (1999) define a borra de vinho como “o resíduo que fica depositado nos recipientes que contenham vinho após fermentação ou aquando da armazenagem ou após tratamento autorizado, bem como o resíduo obtido pela filtração ou pela centrifugação deste produto”, e mais especificamente a borra fina de vinho: “o resíduo que fica depositado nos recipientes que contenham mosto de uvas, aquando da armazenagem ou após tratamento autorizado e o resíduo obtido aquando da filtração ou da centrifugação deste produto” (Pérez-Serradilla e de Castro, 2008). Estas duas distinções vêm ao encontro da definição de borra grossa e borra fina. Enquanto as borras grossas são constituídas por detritos vegetais e por compostos de texturas mais granulosas como

substâncias tartáricas e outros produtos provenientes da fermentação (Silva, 2003), as borras finas têm uma granulometria muito pequena e uma textura macia entre os dedos, e são constituídas por leveduras, bactérias lácticas, polifenóis, açúcares e outra matéria corante (Salmon *et al.*, 2000; Cardoso, 2007). Para os enólogos as borras são o resíduo formado no fundo de recipientes contendo vinho após a fermentação ou durante o armazenamento (Mena *et al.*, 2014). Estas borras finas são reconhecidas pelos consumidores como as partículas depositadas normalmente no fundo de uma garrafa de vinho do Porto quando esta fica sujeita a muitos anos de guarda, sendo rejeitada pelos escanções e pelo serviço de vinhos mais clássico por produzir um cálice de vinho do Porto turvo e com partículas na boca quando ingerido.

A formação de borras finas está relacionada com o tempo e forma de estágio do vinho do Porto que, por sua vez, influenciam também as características organoléticas do vinho do Porto. As borras finas formadas podem ser incorporadas noutros vinhos (Cardoso, 2007), técnica esta praticada pela Niepoort para melhoramento qualitativo dos vinhos do Porto de categoria inferior. O estágio do vinho em contato com borras melhora-o organoleticamente. Em termos de sabor, reduz o amargor e a adstringência e em termos de aroma, enriquece-o com aromas mais complexos. Nesta fase, as leveduras sofrem autólise, isto é, as suas paredes celulares são destruídas e os compostos que possuíam no seu interior, tais como açúcares, proteínas e lípidos, são libertados para o vinho, afetando tanto a sua composição química como a das borras finas (Mazauric e Salmon, 2005; Blasco *et al.*, 2011; Del Barrio-Galán *et al.*, 2011; Loira *et al.*, 2013; Tao *et al.*, 2014).

O tempo de estágio tem em conta o estilo do vinho e o seu custo. Um vinho pode passar por um estágio em inox, material impermeável ao oxigénio, ou em madeira, material permeável ao oxigénio, e pode ainda estagiar em garrafa. Durante o tempo de estágio em barricas de madeira, o vinho vai absorver produtos provenientes da madeira, dependendo esta absorção da superfície e do tempo de contacto, sendo menor quanto menor o tempo e maior o recipiente onde ocorre a fase de maturação (Guiné *et al.*, 2014). Os aromas dos vinhos Tawny, sujeitos a vários anos em barrica, são descritos por Silva Ferreira *et al.* (2003) como um conjunto de aromas a madeira, a frutos secos e a

especiarias. É interessante referir que esse conjunto de aromas, é resultado, em parte, da presença de uma molécula designada por sotolon comum nos vinhos que estagiam em madeira. A micro-oxigenação, além de diminuir os defeitos do vinho, também potencia a alteração dos aromas do vinho, tornando-os menos vegetais e mais frutados, estabiliza a cor e controla a agressividade dos taninos tornando-os mais macios na boca. Apesar das maiores alterações se darem em vinhos que estagiam em madeira, mesmo durante o estágio em garrafa podem acontecer as reações de oxidação (muito embora em menor escala), devido à difusão do oxigénio através da rolha de cortiça. Para evitar este acontecimento, procura-se não só usar rolhas de elevada qualidade como também deixar as garrafas a fim de manter a rolha sempre húmida para evitar a sua secagem e posterior contração (Cardoso, 2007).

2.4. Polifenóis no vinho do Porto

Os polifenóis são compostos produzidos pelas plantas para se protegerem das agressões das radiações ultravioleta, de predadores e de doenças. São encontrados no chá, no café, no chocolate, no vinho, e de uma maneira geral no reino vegetal, e a sua produção é influenciada pelas condições edafo-climáticas envolventes. Durante o processo de vinificação, principalmente do vinho do Porto ou dos vinhos com pisa a pé, os polifenóis são transferidos das uvas para o mosto e, quanto maior for o contacto deste com as películas e grainhas das uvas, mais extração de compostos fenólicos irá acontecer. Os polifenóis existem em todas as variedades de uvas, mas as uvas tintas apresentam teores mais elevados (Hutkins, 2008).

O grupo dos polifenóis está dividido em duas famílias: flavonóides e não-flavonóides. Os flavonóides são os responsáveis pelas propriedades organoléticas. Dentro destes encontram-se as antocianinas (pigmentos roxos) responsáveis pela cor característica do vinho tinto e os taninos, responsáveis pela adstringência (Mateus, 2009; Pandey e Rizvi, 2009). As antocianinas estão presentes principalmente na película e, nas castas tintureiras, também presentes na polpa. Os taninos presentes no vinho

podem ter duas origens: podem provir das uvas (onde estão contidos nas películas e grainhas) ou também da madeira onde o próprio vinho estagiou (Carrera, 2007). Os taninos são polifenóis existentes no vinho e que reagem com as proteínas salivares, formando com estas complexos estáveis e insolúveis, interferindo com a lubrificação da boca e deixando a sensação de boca seca (Mazauric e Salmon, 2005; Mateus, 2009). Esta sensação na boca chamada de adstringência pode ser sentida também no chocolate e no chá preto por também serem ricos em taninos.

Apesar de se poderem encontrar alguns compostos fenólicos nas uvas de castas brancas (cerca de 0,01% do peso total) a quantidade destes é muito inferior à quantidade presente nas castas tintas (cerca de 0,2%) variando o seu teor de casta para casta (Karbowiak *et al.*, 2009). A sua atividade antioxidante é observada nas vindimas e presenciada pessoalmente num estágio de vindima no Douro em 2013: as uvas brancas são muito mais suscetíveis aos ataques de fungos e apodrecem com mais facilidade quando sujeitas a chuvas fortes.

A grande diferença de teores de compostos fenólicos entre o Vintage novo e o Tawny velho prende-se com facto de durante a fermentação haver muita libertação dos compostos fenólicos mas estes, durante o estágio e em contacto com o oxigénio, formarem complexos entre eles e as proteínas provenientes da levedura, tornando-se mais densos que a água e precipitando, o que leva à diminuição da sua concentração e à produção de compostos acastanhados, as melaninas (Sousa *et al.*, 2003). Durante o estágio, uma parte dos polifenóis existente no vinho é também adsorvida pelas borras.

O estudo da cor do vinho do Porto e da sua alteração com o envelhecimento tem suscitado interesse. Em vinhos do Porto com dois anos de estágio foi detetada uma classe de pigmentos da família das antocianinas com características únicas, as portisinas. A característica destes pigmentos é a tonalidade azul em meios ácidos (Mateus, 2009). Daí a cor característica dos vinhos do Porto jovens: retinta, escura, com tons arroxeados.

A recuperação dos polifenóis em borras de vinhos tem vindo a ser feita, principalmente de vinhos tintos e de romã (Mena *et al.*, 2014; Tao *et al.*, 2014), podendo constituir uma forma de valorização.

2.5. Polifenóis e os seus benefícios para a saúde

Os polifenóis são produzidos nas plantas e são atualmente muito procurados devido aos benefícios para a saúde que têm demonstrado, diminuindo o risco de cancro, doenças cardiovasculares, diabetes, entre outros (Alonso *et al.*, 2002). É possível encontrar polifenóis em várias frutas como em uvas. Cada 100 g de frutas vermelhas frescas contêm 200-300 mg de polifenóis (Pandey e Rizvi, 2009). A mesma quantidade pode ser encontrada em dois a três copos de vinho tinto ou em duas a três chávenas de chá ou café.

Vários estudos têm observado a relação entre a diminuição da taxa de mortalidade de consumidores de vinho e o teor de polifenóis existente no vinho. No seu livro, Hutkins (2008) fala de um estudo nos Estados Unidos da América onde se analisou a taxa de mortalidade de cerca de 130 mil adultos da Califórnia, observando-se que esta era menor nos que bebiam vinho em relação aos que bebiam cerveja, principalmente devido à redução do risco de doenças coronárias. Outro estudo descrito neste livro demonstra que o consumo regular e moderado de vinho pode ajudar a prevenção da doença de Alzheimer.

2.6. Valorização do subproduto do estágio do vinho do Porto

A vinificação é por si só um dos métodos mais antigos para dar “um valor acrescentado” a um alimento, é “um exemplo de uma antiga tecnologia que adotou a ciência do século XXI.” Há milhares de anos que a vinificação é feita, mesmo antes a evolução da microbiologia e do conhecimento dos microrganismos responsáveis pela fermentação, o vinho era produzido somente com as leveduras existentes nas películas das uvas (Hutkins, 2008).

Os subprodutos do vinho do Porto vão desde as partes sólidas das uvas e dos engaços às borras, grossa e finas e a sua valorização é importante na perspetiva ambiental e económica (Silva, 2003; Bustamante *et al.*, 2008).

Atualmente, o principal destino das borras grossa e finas é o seu encaminhamento para as destilarias a fim de produzir aguardente (Silva, 2003) e para serem exploradas para a recuperação de leveduras, de compostos fenólicos ou para a produção de óleo de semente de uva (Bustamante *et al.*, 2008). Para além disso, podem também ser fonte de ácidos tartáricos e de álcool (Pato, 1963). É ainda comum direcionar as borras de vinho para compostagem ou para serem usadas como fertilizante por estas serem ricas em matéria orgânica. No entanto, o seu teor baixo de pH e a presença de compostos antioxidantes comprometem a degradação no solo afetando negativamente o ambiente (Bustamante *et al.*, 2008).

Dado o problema ambiental que geram, os resíduos dos subprodutos víquicos e de outras indústrias alimentares podem e devem ser diminuídos, desenvolvendo-se novos métodos de processamento e de recuperação que as convertem em biocombustíveis, ingredientes alimentares e outros bio produtos de valor agregado (Makris *et al.*, 2007). A incorporação de borras em alimentos de valor nutricional acrescentado torna-as mais disponíveis para consumo e, simultaneamente, diminui a deposição ambiental deste resíduo (Manoais e Morales, 2014). Assim, a utilização de subprodutos víquicos para a recuperação de compostos que sejam antioxidantes pode representar um avanço significativo na manutenção do equilíbrio do meio ambiente visto as grandes quantidades de resíduos gerados nas empresas vitivinícolas representarem também um problema ecológico (Rockenbach *et al.*, 2008).

Outra solução para o aproveitamento das borras passa pela criação de um produto alimentar inovador tendo como base as borras finas de vinho do Porto.

Um novo produto é aquele que nunca foi produzido ou introduzido no mercado pela marca ou aquele que lhe foi dada uma nova imagem, ou nova forma num mercado que ainda não tinha sido explorado

(Fuller, 2011). Há, contudo, uma grande discrepância entre os produtos alimentares declarados inovadores e as verdadeiras novidades. Stewart-Knox e Mitchell (2003) afirmam que somente 7 a 25% dos produtos que se afirmam como novidades são realmente novos para o consumidor. Realçam também para o facto de qualquer novo produto alimentar dever ser inserido no mercado apenas depois de uma análise sensorial que determine a aceitação do consumidor e de incorporar as opiniões dos envolvidos na futura comercialização do produto.

2.7. Aplicações do vinho do Porto e das suas borras na cozinha

Na obra de Alfredo Saramago sobre o papel do vinho do Porto na história da gastronomia podemos entender quais as qualidades deste vinho procuradas ao longo dos tempos na confeção de variados pratos (Saramago, 1995). O vinho é usado na cozinha desde o tempo dos Romanos para aromatizar carnes, provavelmente, para disfarçar certos odores de carnes não frescas. Com o aparecimento do vinho do Porto, um vinho rico em cor e doçura, a sua aplicação foi incorporada na gastronomia portuguesa. Para que um vinho seja bom para cozinhar, deve suportar altas temperaturas mantendo as suas características aromáticas após o álcool ter evaporado. Para além disso, o vinho do Porto ainda tem a particularidade de possuir glicerol na sua composição, que funciona como um ligante, podendo ser poupada a utilização de gorduras. O glicerol é uma substância viscosa e incolor e de sabor doce que se forma durante a fermentação alcoólica do mosto. A característica dos vinhos ricos em glicerol é a “lágrima” que deixa no copo. O glicerol, ou glicerina (denominação comercial corrente), é usado na indústria alimentar como emulsionante porque facilita a ligação da gordura com a água (Carrera, 2007). No seu livro, Saramago compilou receitas antigas onde o vinho do Porto é um dos ingredientes principais, sendo possível observar que é usado nestas receitas principalmente para aromatizar os pratos. Um exemplo disto é o recurso ao vinho para incorporar em pratos com caça e amenizar o sabor forte desta



Figura 8: Torredó de alheira de caça com borras de vinho do Porto sobre couve Pakchoi salteada, 14 receita do Chefe Augusto Gemelli

carne, como no caso do prato apresentado na Figura 8 que representa uma receita do Chefe Gemelli, onde as borras são misturadas na alheira, amenizando a sua textura gordurosa.

Na mesma linha, enquanto aromatizante, surge a receita clássica de redução do vinho do Porto para enriquecer pratos salgados ou doces. Nesta redução são adicionados outros ingredientes para que o vinho do Porto se torne num líquido espesso e brilhante. No Douro a incorporação de borras de vinho em aplicações gastronómicas é usual, especialmente em estufados.

2.8. Propriedades físicas dos alimentos

2.8.1. Testes reológicos

As propriedades físicas dos alimentos estão diretamente relacionadas com a aceitabilidade destes por parte do consumidor. A sua análise é também importante para definir condições de processamento. A ciência que estuda estas propriedades é a Reologia, que pode ser definida como a análise da deformação e do comportamento de um material quando é sujeito a uma tensão em função do tempo (Tabilo-Munizaga e Barbosa-Cánovas, 2005).

Para definir as características da estrutura de um novo produto são frequentemente efetuados testes reológicos de forma a definir a sua viscosidade e a textura.

Por definição, viscosidade é a força de atrito por unidade de área, aplicada entre dois planos no seio do fluido que se deslocam com uma diferença de velocidade unitária e estão distanciados entre si de uma unidade (Sousa, 2009) ou, pode ser definido, como a resistência de um líquido ao fluxo causada pela sua fricção interna (Katzbauer, 1998). A viscosidade dos materiais depende de vários fatores. Um deles refere-se às características do fluido em estudo, podendo este ser Newtoniano ou não Newtoniano. Num fluido com comportamento Newtoniano a tensão aplicada é diretamente proporcional à taxa de deformação. Nos fluídos não Newtonianos essa relação não é linear, podendo apresentar desvios mais ou menos acentuados relativamente ao comportamento ideal (Tabilo-Munizaga e Barbosa-Cánovas, 2005). Os outros fatores que influenciam a viscosidade dos materiais

referem-se às condições da própria formação do gel: concentração do biopolímero (neste caso da goma xantana), temperatura, concentração de sais, e de pH. No caso da goma xantana, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, e aumenta com o aumento do teor em sais (García-Ochoa *et al.*, 2000).

No presente trabalho, para além da avaliação da viscosidade, realizaram-se testes oscilatórios dinâmicos, que são especialmente importantes pra a caracterização de materiais viscoelásticos, como é o caso das borras e dos seus gelificados. Estes testes determinam as relações entre tensão, deformação e tempo e têm como função determinar a organização macromolecular e avaliar as interações intermoleculares que ocorrem entre os componentes do sistema. Estes testes são não destrutivos e são aplicadas baixas tensões mostrando a zona de viscoelasticidade linear (Tabilo-Munizaga e Barbosa-Cánovas, 2005).

A textura dos alimentos pode ser definida como "a manifestação sensorial e funcional da estrutura, propriedades mecânicas e de superfície de alimentos detetada através dos sentidos da visão, audição, tato e cinestesia" (Szczeniak, 2002). A propriedade multissensorial da textura é uma consequência da estrutura interna do alimento e das interações moleculares dos seus constituintes (Sousa, 2009). Para determinar a textura de um alimento recorre-se a um texturómetro (Figura 9), constituído por um dinamómetro que transfere a energia mecânica ao material a uma velocidade constante obtendo-se como resposta a força ou a tensão que essa energia provoca no material, ao longo do tempo ou da distância (Bourne, 2002).

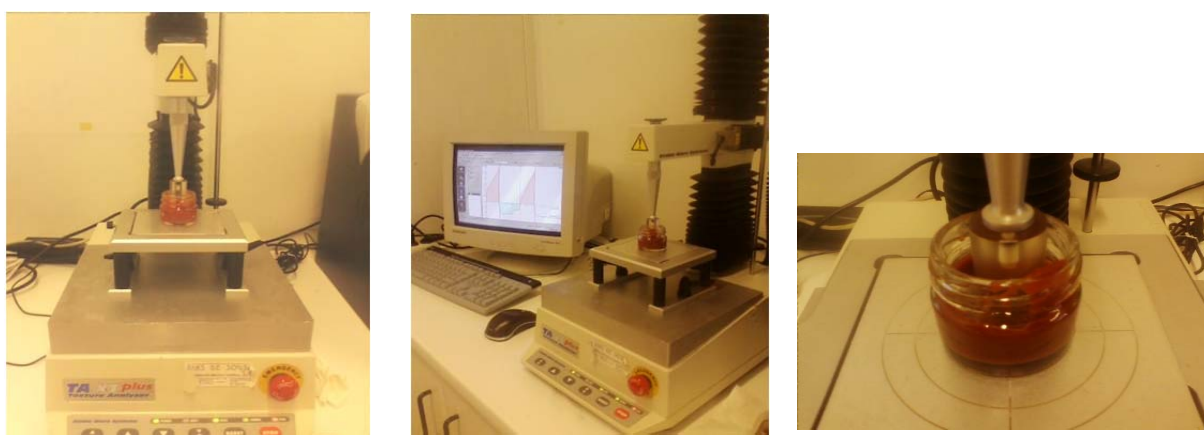


Figura 9: Método de determinação da textura utilizando o texturómetro (TA.XTplus); ensaio de penetração do gel.

A partir do texturograma (Figura 10) conseguem-se determinar as seguintes características:

- **Firmeza:** força máxima registada na primeira dentada e representa a força necessária para comprimir a nossa amostra entre os dentes molares (sólidos) ou entre a língua e o palato (semissólidos);
- **Adesividade:** é um valor negativo pois representa a força que a sonda tem de oferecer para ser removida da amostra, isto é, o trabalho necessário para ultrapassar as forças de atração entre o material e a superfície da sonda. Pode ser encarada como a força necessária para remover o material aderente à boca (palato) durante o processo normal de mastigação (Área 3);
- **Coesividade:** razão entre o trabalho realizado na segunda dentada (Área 2) e o trabalho realizado na primeira dentada (Área 1). Mede a compressão da substância, entre os dentes antes de quebrar.

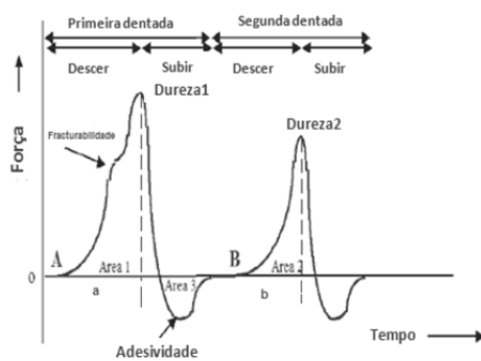


Figura 10: Texturograma característico de um gel

Fonte:(Sousa, 2009)

2.8.2. Alteração das características reológicas de um produto

As propriedades reológicas (em termos de textura, viscosidade e comportamento viscoelástico) de um produto podem ser alteradas por adição de vários compostos, sendo os hidrocolóides os mais utilizados.

A adição de certos hidrocolóides permite a formação de géis estáveis a partir de suspensões com elevadas concentrações de sólidos em suspensão como é o caso das borras líquidas de vinho do Porto.

Por definição, um gel é um sistema formado por uma fase líquida, ou contínua, que pode ser uma solução, uma dispersão ou uma suspensão, e uma fase sólida ou dispersa, que irá criar uma estrutura de rede que imobilizará a fase líquida no seu interior, formando assim uma nova estrutura designada por colóide (Tabilo-Munizaga e Barbosa-Cánovas, 2005). Dado ser um material viscoelástico, estado intermédio entre o estado líquido e o estado sólido, a sua organização permite manter a forma e resistir a certas tensões (Michel *et al.*, 1984). Mas o estado de gel não pode ser considerado um estado de equilíbrio verdadeiro, pois evolui com o tempo, representando um compromisso entre as interações polímero/polímero e polímero/solvente e a maioria das ligações responsáveis pela estrutura são ligações fracas.

Olhando para as borras líquidas podemos observar que são constituídas por duas fases:

- A fase dispersa: as borras finas
- A fase contínua: o vinho do Porto onde estão mergulhadas

O gel passa por três fases até ficar formado, uma fase de hidratação, uma fase de rearranjo numa malha tridimensional e uma última fase em que se estabelecem as ligações entre as moléculas do polissacárido (Figura 11).

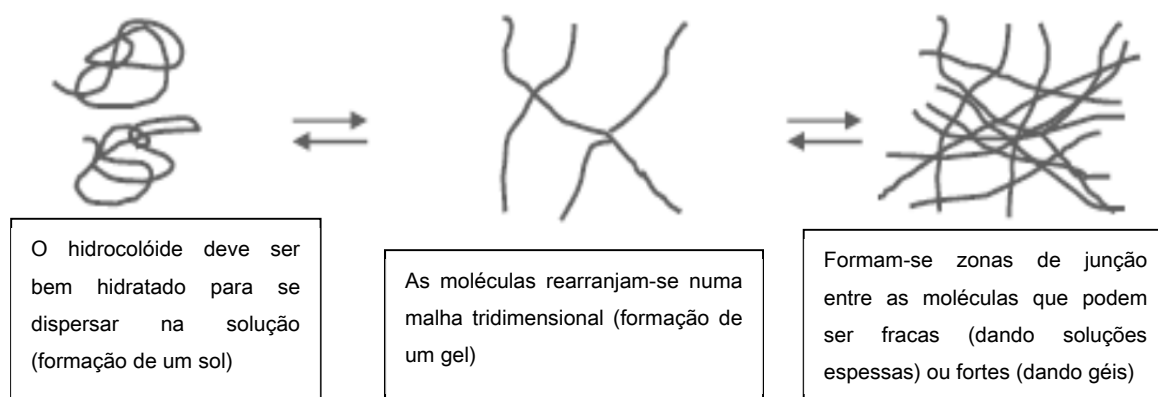


Figura 11: Etapas de formação de um gel. Fonte: Phillips e Williams (2009)

A partir dos ensaios dinâmicos é possível analisar as temperaturas da transição dos estados e o tempo de maturação do gel.

As borras por si só não têm a capacidade de formar um gel, daí que para obter um produto com as características de um gel seja necessário recorrer à adição de uma substância que tenha a capacidade de formar um colóide immobilizando a fase líquida das borras (a fase contínua), constituída em grande parte por água, isto é, um hidrocolóide (Saha e Bhattacharya, 2010).

Os hidrocolóides são constituídos por cadeias de polissacáridos e proteínas e podem ter varias origens: extratos de plantas, algas e de origem microbiológica. Para além de modificarem a microestrutura dos alimentos também se consegue, com o seu recurso, modificar e melhorar a textura, sabor e tempo de vida de prateleira (Dickinson, 2003). Os hidrocolóides são ingredientes cada vez mais utilizados na indústria alimentar para fazer jus ao cliente cada vez mais exigente. Segundo Moura (2011), a sua utilização está cada vez mais presente na restauração procurando trazer inovação a novas receitas. As cozinhas em pequena escala começaram a preocupar-se em otimizar métodos de confeção utilizando a ciência para explicar os fenómenos que acontecem aos alimentos quando cozinhados. Os hidrocolóides foram um elo de ligação entre a cozinha e a ciência quando Chefes se aperceberam dos potenciais destes ingredientes para modificar texturas, apesar de hidrocolóides com propriedades gelificantes ou espessantes já serem comuns nas cozinhas há muitos anos, como o amido, a farinha, a gelatina, entre outros.

2.9. Cor

Codes (2003) descreve a colometria como sendo a ciência e a tecnologia usada para quantificar e descrever (pela ajuda de modelos matemáticos) as perceções humanas da cor. O parâmetro da cor é importante para este trabalho pois, para além de ser um atributo das borras finas de vinho do Porto, a sua alteração pode representar um sinal de oxidação e dá-nos um sinal sobre a estabilidade do gelificado.

Para descrever a cor observada é utilizado o sistema CIE (Comissão Internacional de Iluminação) que descreve a cor segundo um conjunto de coordenadas designada espaço CIELAB (Figura 12):

- L^* mede a luminosidade: 0 = preto; 100 = branco;
- $a^* > 0$ = vermelho/púrpura; $a^* < 0$ = verde;
- $b^* > 0$ = amarelo; $b^* < 0$ = azul (De Oliveira, 2011)

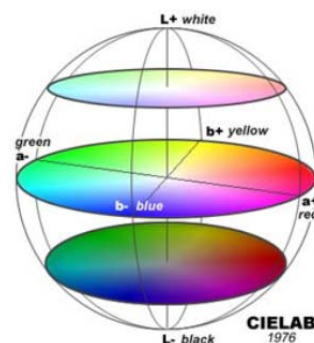
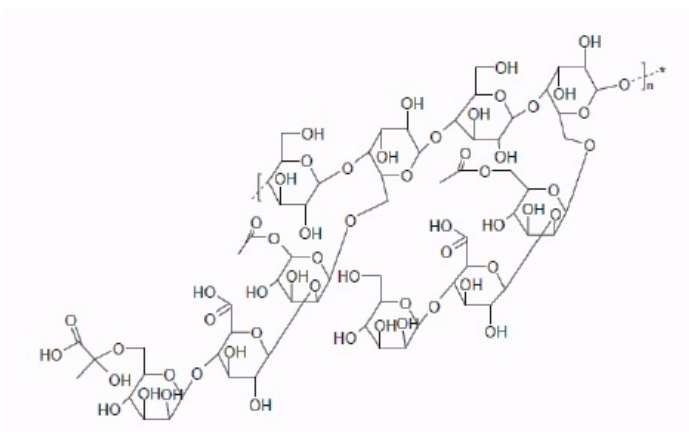


Figura 12: Espaço de cor CIELAB

2.10. Goma Xantana

Um dos hidrocolóides mais usados para alterar as propriedades reológicas dos alimentos é a goma xantana que faz parte da lista de aditivos alimentares autorizados na União Europeia, dentro da categoria dos emulsionantes, estabilizantes, espessantes e gelificantes, como E415 (Moura, 2011). A goma xantana não é tóxica e é segura, funcionando como fibra alimentar dado não ser digerível pelo Homem (García-Ochoa *et al.*, 2000).

A goma xantana é um polissacárido (hidrato de carbono de cadeia longa) de origem microbiana obtida a partir da fermentação do amido pela bactéria *Xanthomonas campestris* (Figura 13). Este polissacárido é constituído por uma cadeia principal de unidades de D-glucose unidas entre si por



ligações β -1,4, com cadeias laterais compostas por resíduos de D-manose e ácido D-glucorónico.

Figura 13: Estrutura da molécula de goma xantana.

Fonte: García-Ochoa *et al.* (2000)

Naturalmente, a bactéria produz este polissacárido nas folhas de couve (Figura 14 a) como forma de se proteger contra outras bactérias e vírus. Atualmente, a goma xantana é produzida industrialmente por esta bactéria, utilizando substratos ricos em açúcares como amido de milho hidrolisado (Figura 14 b).

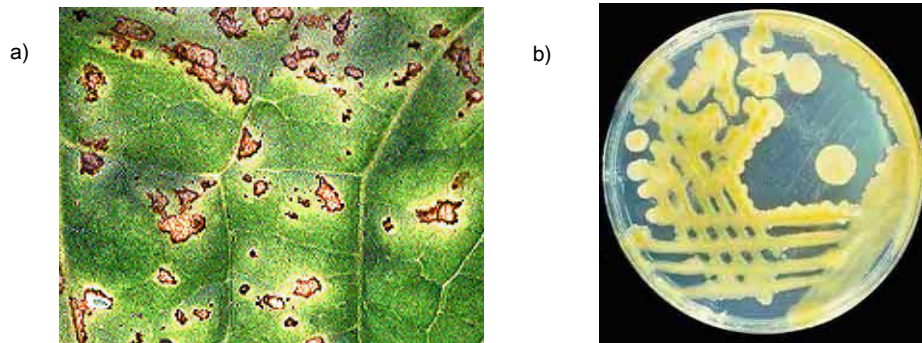


Figura 14: *Xanthomonas campestris*.

a) Folha de couve atacada pela bactéria, b) Placa isolamento da bactéria

Fonte: <http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/azucares/xantana.html>

A goma xantana foi o hidrocolóide escolhido dentro da vasta gama de hidrocolóides disponíveis para a área alimentar. Esta escolha teve por base vários fatores (Katzbauer, 1998):

- Capacidade de se dissolver a frio – dado que o aquecimento levaria à libertação de aromas tão valorizadas no produto;
- Tolerância ao teor de álcool superior a 50% – dado que nas borras o teor de álcool é superior a 20% e o facto da goma xantana se dispersar com mais facilidade em líquidos doces e alcoólicos;
- Adaptado a valores de pH ácido – dado que as borras apresentam teores de pH na ordem dos 3;
- Poder suspensor – permitindo manter as borras finas líquida se manter estáveis. Devido à sua elevada viscosidade este hidrocolóide é muito utilizado em suspensões (Figura 15);
- Boa libertação de sabor - quando ingerido, o gelificado formado com a goma xantana torna-se mais fluído na nossa boca contactando com mais áreas recetoras do paladar.

Os géis formados com goma xantana apresentam alta viscosidade e são termoreversíveis, isto é, tornam-se menos viscosos com o aumento da temperatura (García-Ochoa *et al.*, 2000). A goma xantana apresenta uma boa sinergia com a goma guar, goma de alfarroba e o konjac aumentando as suas propriedades reológicas (Katzbauer, 1998).

A goma xantana tem outras propriedades que a tornam interessante para a Indústria alimentar tais como o aumento da viscosidade na presença de sais, interações moleculares fracas em concentrações baixas, viscosidade estável a temperaturas elevadas e numa ampla gama de valores de pH, e tolerância ao álcool. Além das já propriedades mencionadas, a goma xantana não apresenta sabor nem tem cor e é solúvel em água fria. Uma característica das soluções espessas formadas goma xantana promove são as suas propriedades reofluidificantes, isto é, quanto maior a



velocidade de deformação aplicada, menos viscosa se torna, isto porque a estrutura interna é destruída. Esta característica representa uma vantagem interessantíssima para os gastrónomos, na medida em que quando esse gel é introduzido na boca, se desfaz com a força da mastigação e, ocorrendo também a libertação de sabor que se torna mais intenso.

Figura 15: Poder suspender de sólidos da goma xantana numa bebida, da Cooking.Lab

Por todas estas características, a goma xantana pode ser encontrada em produtos alimentares à base de óleos vegetais (como vinagretes) (Figura 16), de leite (como leite achocolatado e gelados) e, inclusive, na alimentação infantil. A ausência de sabor da goma xantana é explorada para substituir o amido como espessante e substituir a gelatina como uma alternativa à gelatina de origem animal.



Figura 16: Utilização de goma xantana em vinagretes como suspensor.

Fonte: <http://www.popsugar.com/fitness/Label-Able-Xanthan-Gum-1044595>

No mercado podemos encontrar, pelo menos, três tipos de goma xantana: a normal em pó, a Clear e a Premium. Apesar de a goma normal já apresentar as características pretendidas a goma xantana escolhida para os géis criados neste trabalho foi a Clear da Sosa. Esta escolha teve em conta o facto de a xantana Clear proporcionar géis mais transparentes não influenciando, portanto, na cor e brilho do gel de borras e ainda a relação objetivo/custo, dado que a goma Premium acrescentava somente uma melhor dispersão sendo o seu custo muito mais elevado, não se justificando o seu uso uma vez que as borras líquidas não apresentavam qualquer dificuldade em hidratar e dispersar bem a goma xantana.

Um inconveniente do uso da goma xantana é o seu elevado custo de produção. Todo o seu processo de fabrico industrial que envolve a inoculação e o acompanhamento do polímero tem vindo a ser alvo de estudo na tentativa de se arranjar alternativas de produção mais baratas. Um dos pontos é a escolha do substrato de forma a ser mais rentável a produção da goma xantana.

No entanto, o uso generalizado da goma xantana tem feito com que aumente a sua disponibilidade a que se associa uma redução gradual de custo (Phillips e Williams, 2009).

2.11. Estabilidade de um novo produto

Pretende-se que o novo produto criado seja estável, isto é, que se mantenha isento de microrganismos patogénicos e que as suas características organoléticas se mantenham inalteradas. Esta estabilidade está dependente de fatores intrínsecos, dependentes da qualidade e tipologia da matéria-prima (pH, a_w , presença de compostos antioxidantes, presença de oxigénio, composição química, microflora existente), de fatores extrínsecos (como o uso de conservantes) e de fatores relacionados com o seu processamento (Kilcast e Subramaniam, 2000).

A atividade de água (a_w) é um fator determinante para a estabilidade. Na determinação de a_w mede-se a relação entre a pressão do vapor de água da solução e a pressão de vapor da água pura. Este

valor varia entre 0 e 1 e depende da fração de água livre presente na amostra, disponível para o crescimento de microorganismos, já que a outra fração, a água “aprisionada” ou “ligada” aos solutos do alimento, está menos disponível para utilização pelos microorganismos (Rousseau e Doneche, 2001). Apesar dos microorganismos necessitarem de um nível mínimo de a_w para crescerem. O abaixamento do a_w elimina possíveis microorganismos patogénicos, apenas os inativa.

Na Figura 17 pode-se observar quais os valores mínimo de a_w para o crescimento microbiano.

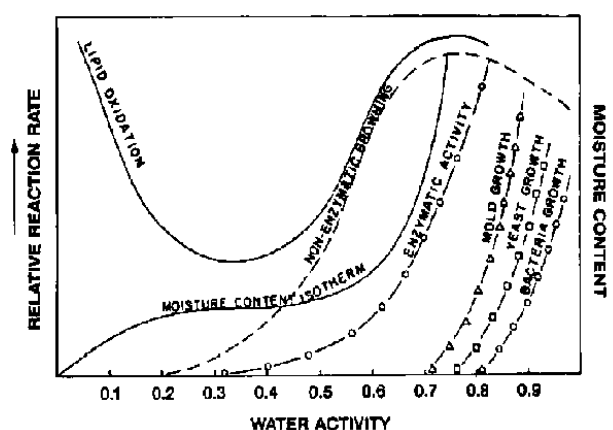


Figura 17: Relação entre a taxa de deterioração de alimentos em função da atividade de água.

(Fonte: Barbosa-Cánovas (2003))

Segundo Gianezini *et al.* (2012) pode-se garantir que o vinho não é sujeito a contaminações microbiológicas devido ao baixo valor de pH, ao alto teor alcoólico. Para além disso, para controlar possíveis contaminações no mosto que podem influenciar a fermentação alcoólica competindo com as leveduras, além de uma rigorosa escolha dos cachos, recorre-se à adição de anidrido sulfuroso (SO_2) que pode ter influência na menor contaminação das borras finas (Fleet, 1993). O SO_2 é usado como antioxidante e desinfetante (Grainger e Tattersall, 2005) e a quantidade adicionada ao mosto depende das condições sanitárias das uvas que são influenciadas pelas condições climatéricas durante a maturação, mas principalmente, na altura da vindima.

As leveduras e as bactérias lácticas são os microorganismos mais presentes no vinho, e provavelmente nas borras. As leveduras, fungos unicelulares, do género *Saccharomyces*, são importantes pois são elas as responsáveis pela fermentação alcoólica. Para além das 500 espécies

de leveduras conhecidas, apenas 15 a 20 são importantes na vinificação. A relação entre as leveduras e as borras finas prende-se ao facto de grande parte das proteínas e gorduras analisadas nas borras finas serem derivadas da autólise das leveduras durante o estágio (Fleet, 1993). Tal como as leveduras, as bactérias lácticas existem naturalmente nas uvas, e são responsáveis por uma segunda fermentação que ocorre após a fermentação alcoólica, a fermentação maloláctica, onde o ácido málico é convertido em ácido láctico por ação bactérias lácticas diminuindo a acidez do vinho. No vinho do Porto, com a adição de aguardente a 77° álcool, as bactérias ficam em latência e não se dá esta fermentação (Carrera, 2007).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostras

Foram analisados dois lotes de borras finas de vinho do Porto: um constituído por borras finas provenientes de um vinho do Porto Vintage com 2 anos em barrica e outro constituído por borras finas de um vinho do Porto Tawny com 20 anos em barrica, produzidos pela empresa Niepoort segundo a metodologia tradicional, com a pisa a pé em lagares de granito e a paragem da fermentação com a adição de aguardente vínica, na região de Vale de Mendiz, no concelho de Alijó (Anexo II) (Figura 18).

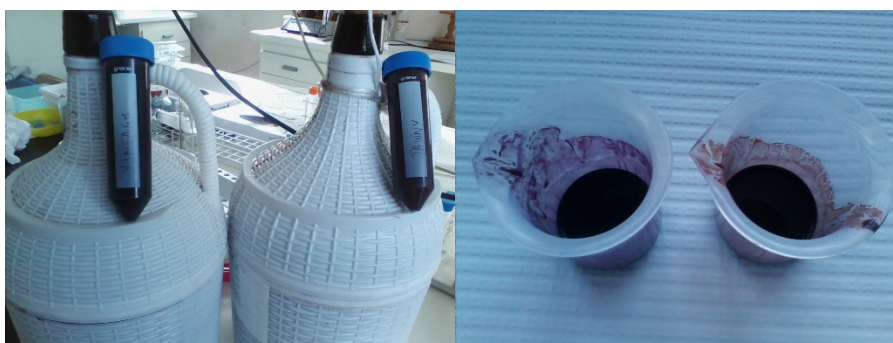


Figura 18: Aspeto das borras líquidas em suspensão

3.2. Isolamento das borras finas

As borras finas de vinho do Porto foram centrifugadas 15 minutos a 8000 g (Allegra 25R centrifuge, Beckman Coulter) para separar os sólidos em suspensão (as borras finas) do sobrenadante (vinho do Porto) (Figura 19a). Após centrifugação, como se pode observar na Figura 19, uma parte das borras finas foi congelada com o recurso do azoto líquido (Figura 19b) e liofilizada (Figura 19c), e outra parte foi mantida sem liofilizar e congeladas. O processo de liofilização foi escolhido porque permite que se sublime a água e o álcool sem que se percam os nutrientes e as características organoléticas.



Figura 19: Fases de preparação das borras finas. a) após centrifugação, b) congelação com azoto líquido, c) liofilização

3.3. Caracterização química das borras finas

Hutkins (2008) realça o facto de como é surpreendente os dois principais componentes do vinho, a água e o etanol, não terem sabor, cor ou aroma, e serem os outros componentes os responsáveis pelas características organoléticas desta bebida.

Com vista à caracterização química das borras finas liofilizadas, realizaram-se análises à sua composição relativamente ao teor em proteína (Kjeldahl) (Helrich, 1990), açúcares totais (método fenol-sulfúrico) (Maness, 2010) e redutores (método DNS) (Goncalves *et al.*, 2010), lípidos (NP-4168, 1991), fibra total (método de Van Kramer e Van Ginkel) e o teor em polifenóis totais (método Folin-Ciocalteu). Adicionalmente determinou-se o teor de humidade (NP-516, 2000), cinzas (NP-518, 1986) e atividade da água (Hydroclip). Foi determinado ainda o teor em álcool (ebuliómetro), o pH

(potenciómetro) e a densidade (densímetro) no material ainda no seu estado original, isto é, vinho com sólidos em suspensão.

3.3.1. Quantificação da proteína total

Para quantificar a proteína total existente nas amostras de borras finas de vinho do Porto utilizou-se um método que resulta de uma adaptação do método Kjeldahl (Helrich, 1990). Este método quantifica o teor de azoto que será convertido em teor de proteína multiplicando-o por um fator de conversão de azoto que depende da amostra e que neste caso considerou-se o fator 6,25. As amostras (0,5g) foram hidrolizadas com 25 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) juntamente com uma pequena porção de catalisador (mistura de $CuSO_4$ e K_2SO_4 na proporção 10/90) num tubo de Kjeldahl e foi aquecido num digestor a $500^\circ C$ durante 5 horas. Durante este procedimento a amostra passa de uma cor preta para incolor. Adicionou-se um pouco de água para arrefecer a amostra e depois o tubo foi sujeito a uma destilação com 20 mL de hidróxido de sódio (NaOH) a 40 % até a solução ficar com uma cor verde. O líquido passou depois para um Erlenmeyer e adicionaram-se 5 mL de ácido bórico (H_3BO_3) a 4% e 3 gotas de indicador (mistura de verde de bromocresol com vermelho de metilo). Em seguida, titulou-se o líquido com ácido clorídrico (HCl) a 0.055 M até a solução ficar cor-de-rosa claro.

Calculou-se depois a percentagem de azoto presente na amostra com base na seguinte equação:

$$\text{Azoto (\%)} = \frac{V \text{ HCl gasto na titulação da amostra (mL)} \times 1,4 \times [\text{HCl}]}{m \text{ massa da amostra (g)}}$$

Para determinação da quantidade de proteína total, multiplicou-se o valor obtido para o azoto através da aplicação do fator de conversão 6,25.

3.3.2.Extração e quantificação de açúcares

3.3.2.1. Extração de açúcares

A extração e análise dos hidratos de carbono solúveis foi efetuada segundo o método descrito por Maness (2010). A 200 mg de borra liofilizada de Vintage e de Tawny adicionaram-se 10 mL de água Milli-Q e agitou-se no vórtex para boa dispersão. Os tubos foram aquecidos a 60 °C num thermomixer durante 20 min a 350 rpm. As soluções foram centrifugadas a 20000 *g* durante 10 min a 20 °C. Estes três passos foram repetidos tendo-se obtido no final 60 mL de sobrenadante (extrato) de cada tipo de borra (400 mg no total).

3.3.2.2. Quantificação açúcares totais

Para a quantificação dos açúcares totais foi utilizado o método fenol sulfúrico (Maness, 2010). Construiu-se uma reta de calibração com soluções padrão de glucose (Anexo III). Numa microplaca adicionou-se a cada poço 210 µL amostra (extrato) + 210 µL de solução Fenol 5 % + 107 µL H₂SO₄ 96%, em triplicado, incubando-se 10 min à temperatura ambiente seguido de 20 min a 30 °C. Leram-se as absorvâncias das amostras a 488 nm.

3.3.2.3. Quantificação de açúcares redutores

Os açúcares redutores foram quantificados segundo o método DNS descrito por Goncalves *et al.* (2010). A 5 g de ácido dinitrosalicílico adicionaram-se 250 mL de água a 80 °C. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e adicionaram-se 100 mL de 2N NaOH, 150 g de sal de tartarato tetra hidratado e água destilada até perfazer 500 mL. Depois, em eppendorfs de 1,5 mL adicionaram-se 500 µL da solução de ácido dinitrosalicílico e 500 µL de extrato de borra, de vinho ou de solução padrão de glucose. Os eppendorfs foram incubados a 100 °C durante 5 minutos e, passado esse

tempo, foram colocados em gelo até chegarem à temperatura ambiente. Numa microplaca colocou-se em cada poço 300 µL da mistura reacional das amostras e dos padrões de glicose, em triplicado. A absorvância foi lida a 540 nm (Anexo III).

3.3.3. Quantificação de lípidos

Para quantificar o teor em lípidos das borras finas de vinho do Porto Vintage e Tawny utilizou-se um método que resulta de uma adaptação do método de determinação da matéria gorda total em cereais e derivados descritos na norma (NP-4168, 1991)(Portuguesa, 1991) ao descrito no esquema Weende praticado internamente do ISA (Weende). Neste método utilizou-se o extrator de Soxhlet onde foram colocados cadinhos de alumínio tarados com uma quantidade de éter de petróleo (até metade da sua capacidade) e, por cima, cadinhos de celulose com 5 g de cada amostra de borras finas liofilizadas de vinho do Porto. Após a extração, os cadinhos com os resíduos de gordura foram transferidos para uma estufa até ficarem secos. Aplicou-se no final a equação abaixo para o cálculo dos lípidos totais:

$$\% \text{ Gordura bruta} = \frac{\text{m massa cadinho sem gordura (g)} - \text{m massa cadinho com gordura (g)}}{\text{m massa da amostra (g)}} * 100$$

3.3.4. Quantificação fibra total

Os teores de fibra total existentes nas amostras em estudo de borra fina de vinho do Porto foram determinados seguindo um método que resulta de uma adaptação do método de Van Kramer e Van Ginkel ao descrito nos procedimentos internos do ISA (Weende). Num balão de Erlenmeyer juntou-se as amostras (0,5g) e uma mistura nitroacética (90 mL HNO₃, 732 mL CH₃COOH, 178 mL H₂O) e levou-se à ebulição suave durante 25 minutos. Passado esse tempo filtrou-se a amostra com ajuda de um kitasato e lavou-se a amostra com uma mistura nitroacética, álcool e éter petróleo. Depois de seca, a placa filtrante foi colocada em estufa a 100-105°C até peso constante. A diferença de peso indica o teor em fibra das amostras.

3.3.5. Quantificação polifenóis

Foram analisados dois métodos de extração de polifenóis em vinhos e verificada a sua eficiência. Estes dois métodos de extração distinguiram-se pela temperatura, tempo de extração e solvente usado (metanol ou etanol). Em ambos os métodos, as borras foram submetidas a extração por ultrassons, centrifugação e filtração. O primeiro método testado, descrito por Tao *et al.* (2014) utiliza etanol como solvente e o segundo método, descrito por Mena *et al.* (2014) utiliza metanol.

Primeiro Método de extração

Pesaram-se 0,2 g de borra fina de cada lote para um tubo tipo Falcon de 15 mL e adicionado 8 mL de uma solução de etanol (EtOH) a 50% (25 mL de EtOH + 25 mL água Milli-Q). Para facilitar a dissolução o tubo tipo Falcon passou pelo vórtex e depois foi sujeito a ultrassons



Figura 20: banho de ultrassons

(Branson, 2510) (Figura 20) durante 30 min, a uma temperatura de 70°C. Após a dissolução das borras, o extrato foi centrifugado a uma velocidade de 2599 g durante 15 minutos (Sigma M-3-16k, Alemanha). Passado esse tempo foi retirado o sobrenadante e reservado a 4° C até analisar. Redissolveu-se o pellet com recurso ao vórtex após adição de 4 mL de solução de EtOH (50%). A suspensão foi centrifugada a 6654 g durante 10 min. Obteve-se no final 12 mL de sobrenadante (extrato).

Segundo Método de extração

Seguiu-se o método descrito por Mena *et al.* (2014). Assim, foram pesados para um tubo tipo Falcon de 15 mL 0,2 g de borra fina de cada lote e adicionados 2 mL de uma solução de metanol (MeOH) a

70% (21 mL de MeOH + 9 mL água Milli-Q). Para facilitar a dissolução o tubo tipo Falcon passou pelo vórtex e depois foi sujeito a ultrassons durante 10 min, a uma temperatura de 25 °C. Após a dissolução das borras, o extrato foi centrifugado a 2599 g durante 15 minutos (Sigma M-3-16k, Alemanha). Passado esse tempo foi retirado o sobrenadante e reservado. Ao pellet adicionou-se 2 mL de solução de MeOH (70%) e a dissolução foi efetuada com o recurso ao vórtex. O extrato foi centrifugado a 6654 g durante 10 min. Obteve-se no final 4 mL de sobrenadante (extrato).

Folin-Ciocalteu

No final de ambos os métodos de extração os extratos foram filtrados com o recurso a um filtro (0,2 µm) e diluídos 20 vezes com água Milli-Q e procedeu-se de acordo com a metodologia descrita por Attard (2013). A reta de calibração foi construída a partir de soluções padrão de ácido tânico com concentrações entre 0 e 0,5 mg/mL. Assim, numa microplaca foram depositados 10 µl dos extratos de cada lote de borras finas vinho do Porto e de cada método de extração e adicionados 80 µl de carbonato de sódio (NaCO₃) 1M e 100 µl de uma solução de reagente de Folin-Ciocalteu (1:10). Passados 30 minutos em local escuro, procedeu-se à leitura da absorvância a 630 nm num espectrofotómetro (Anexo III).

3.3.6.Determinação da humidade relativa e cinza

Os teores em humidade e de cinza das borras liofilizadas de vinho do Porto foram obtidos segundo as normas portuguesas NP516 (2000) para cereais e derivados e NP518 (1986) para cereais e leguminosas, correspondentemente. Pesaram-se 2 g de borra liofilizada Vintage e Tawny em cadinhos de porcelana previamente tarados e foram colocados numa estufa a secar a uma temperatura de 130°C ± 3 °C até se obter um peso constante. O teor de humidade foi então determinado segundo o seguinte cálculo:

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{(\text{m massa da amostra antes de secar (g)} - \text{m massa da amostra depois de secar (g)}) \times 100}{\text{m massa da amostra antes de secar(g)}}$$

Posteriormente, essas amostras foram incineradas numa mufla a 550 ± 10 °C de forma a permitir a combustão completa de toda a matéria orgânica até se obter uma massa esbranquiçada com peso constante. Determinou-se o teor de cinza através do seguinte cálculo:

$$\text{Cinza (\%)} = \frac{((m \text{ massa do cadinho mais a cinza (g)} - m \text{ massa do cadinho (g)}) \times 100)}{m \text{ massa da amostra antes de secar (g)}}$$

3.3.7. Determinação da atividade da água

A atividade de água da borra liofilizada e do produto final, borra em suspensão com Goma Xantana, foi determinada recorrendo ao equipamento Hygrolab (Rotronic, Alemanha) (Figura 21), a 20 ± 1 °C. Para cada amostra foram realizadas 3 réplicas e os resultados tratados estatisticamente, apresentando-os em termos de média e desvio padrão.



Figura 21: Hygrolab (Rotronic, Alemanha)

3.3.8. Determinação do teor alcoólico

A determinação do teor alcoólico das borras em suspensão é importante para prever a interação destas com o hidrocolóide escolhido e a sua estabilidade microbológica.

Para isso utilizou-se um Ebuliómetro (Figura 22), e o valor alcoólico é obtido com base na diferença do ponto de ebulição da água pura e da solução em estudo e segundo um disco referencial. Numa primeira tentativa de leitura, observou-se que os valores obtidos saíam do limite dos valores ilegíveis ($> 18^\circ$), daí ter-se optado por diluir em partes iguais as borras finas em suspensão de vinho do porto em água e multiplicar por 2 o valor obtido.



Figura 22: Medição do teor alcoólico utilizando um ebulliômetro

3.3.9. Determinação do pH e da densidade

O pH foi medido por um aparelho designado por potenciômetro que foi previamente calibrado com tampões a pH 7 e a 4. A leitura do pH foi medido às borras finas em suspensão das duas amostra, Vintage e Tawny. A medição da densidade das borras finas em suspensão foi obtida recorrendo a um densímetro. Numa proveta de 50 ml, foi colocada a borra e mergulhou-se o densímetro e foi deixado a flutuar. A leitura foi registada após o densímetro estar repouso.

3.4. Análise reológica

3.4.1. Formação de géis com as borras finas de vinho do Porto

Para elaboração de um novo produto à base de borra fina de vinho do Porto utilizou-se a borra líquida e testaram-se três concentrações de goma xantana Clear da Sosa (1%, 2% e 2,5%) (Anexo IV) (Figura 23).



Figura 23: goma xantana clear da Sosa

A textura das pastas obtidas foi analisada visual e sapidamente verificando-se o seu comportamento quando esta saia de uma bisnaga: pretendia-se que a pasta criada escoasse uniformemente e que mantivesse a forma aquando da colocação numa superfície plana. Comparou-se o comportamento reológico do novo produto com o de dois concentrados de tomate (Compal e Guloso) embalados em bisnaga. Estes dois produtos constituíram o padrão de referência em termos reológicos.

Os géis formados pela borra fina de vinho do Porto com a goma xantana foram obtidos seguindo a forma mais fácil de se obter numa adega: utilizando diretamente a borra em suspensão, saída diretamente das barricas de madeira, com a adição de goma xantana e a agitação com recurso de uma varinha mágica (Figura 24).



Figura 24: Hidratação, agitação e formação do gel de borras finas de vinho do Porto e goma xantana a 2%

A 500 ml de borra líquida em suspensão, previamente agitadas dentro do garrafão onde vinham, foram adicionadas 2% de goma xantana Clear, isto é, 10g e agitou-se durante 30 segundos com o recurso a uma varinha mágica. As borras estavam refrigeradas simulando a temperatura que estariam dentro de uma adega. Foram efetuadas as análises reológicas e a restante quantidade foi guardada em meio refrigerado num fiasco fechado.

3.4.2. Caracterização reológica dos géis

A avaliação das curvas de escoamento e a caracterização do comportamento viscoelástico linear das borras foi efetuada em todas as amostras: borras finas de vinho do Porto Vintage e Tawny, e géis formados com as borras finas em suspensão e goma xantana a 2%, concentrados de tomate, Compal e Guloso.



Figura 25: Reómetro de tensão controlada Haake RS-75, RheoStress, Alemanha

A caracterização reológica dos géis foi realizada usando um reómetro de tensão controlada HAAKE (Alemanha) RS-75, RheoStress (Figura 25) acoplado a um sistema HAAKE DC5 de controlo de temperatura, equipado com um sistema de pratos paralelos serrados (PP 20), com uma distância entre eles de 1 mm (previamente otimizado). Depois de colocadas entre os pratos do reómetro, antes de cada ensaio efetuado, as amostras equilibravam durante 5 min a 20 °C, exceto no ensaio oscilatório de varrimento em temperatura, onde a temperatura de equilíbrio foi de 15 °C. As margens das amostras foram cobertas com parafina líquida, de modo a evitar perdas de água por evaporação.

3.4.2.1. Curvas de escoamento

Avaliou-se o perfil de viscosidade das amostras de concentrado de tomate padrão, borras finas de vinho do Porto Vintage e Tawny centrifugadas e gelificado formado por borras finas e goma xantana. A tensão aplicada variou entre os 0,001 Pa e os 1000 Pa, a uma temperatura de 20°C, após um tempo de espera de 5 min para equilibrar a estrutura. Obtiveram-se assim, para cada amostra, as curvas de viscosidade em função da taxa de corte. As análises foram efetuadas em duplicado.

3.4.2.2. Avaliação do comportamento viscoelástico linear

Os testes oscilatórios de baixa tensão permitem testar a amostra sem destruir a sua estrutura interna.

Efetuuou-se a seguinte sequência de ensaios:

Varrimento de tensão (stress sweep)

Estes testes determinam a zona viscoelástica linear, isto é, a zona onde as propriedades viscoelásticas (G' (módulo elástico) e G'' (módulo viscoso)) são independentes da tensão aplicada, ao longo do tempo (Sousa e Pereira, 2010). Assim, as amostras foram sujeitas a pequenas amplitudes de oscilação (SAOS), na zona viscoelástica linear, e as margens das amostras foram cobertas com parafina líquida, de modo a evitar perdas de água por evaporação. O valor da tensão crítica corresponde à tensão máxima que se pode aplicar sem que o material modifique a sua estrutura interna. Para tal efetuaram-se testes de varrimento de tensão (entre os 0,001Pa e os 1000Pa), a uma frequência constante 0,1 Hz. Foi registado o comportamento dos módulos G' e G'' .

Teste de varrimento de frequências (frequency sweep)

Uma vez definida a zona de viscoelasticidade linear, e utilizando a tensão máxima contida nessa mesma zona (tensão crítica), efetuaram-se os testes de varrimento de frequência, ou espectros mecânicos, onde se registam as variações de G' e G'' em função da frequência 0,1 Hz. Este tipo de testes permitem obter informações sobre o grau de estruturação do material.

Teste de varrimento em temperatura (temperature sweep)

As amostras foram submetidas a uma rampa de temperatura entre 15° C e 100° C com uma taxa de aquecimento 0,017°C/s. A frequência de oscilação foi de 0,1 Hz e a tensão aplicada foi a contida na zona viscoelástica linear previamente determinada, tendo-se registado os módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função da temperatura. Estes testes tiveram como principal objetivo avaliar o comportamento dos géis formados quando sujeitas a uma variação de temperatura, como será usual na sua utilização em processos culinários.

3.4.2.3. Análise da textura

A análise de textura dos géis obtidos a partir das borras finas de vinho do Porto e goma xantana foi realizada num texturómetro TA.XT-plus (Stable Microsystems, Reino Unido), numa sala com temperatura ambiente controlada ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), recorrendo a testes de análise de perfil de textura (TPA - Texture Profile Analysis), em modo de penetração (10 mm de profundidade) em géis de borras de vinho do Porto que foram colocados em frascos com 35 mm de altura e 32 mm de diâmetro. Os texturogramas obtidos forneceram os seguintes parâmetros de análise: a firmeza (N), a adesividade (N.s) e a coesividade.

3.5. Análise da cor

As análises para determinação da cor dos géis foram efetuadas no dia de produção e ao longo de um período de 12 semanas. Em cada semana foram efetuadas 3 leituras recorrendo a um Colorímetro Minolta CR-300 (Minolta, Japão) (Figura 26), em função da refletância e com apresentação dos resultados de acordo com o sistema CIELAB, em termos das coordenadas L^* ,



Figura 26: Colorímetro Minolta CR-300 (Minolta, Japão)

a^* e b^* . O Colorímetro foi previamente calibrado com um padrão branco Minolta ($L^*97,21$ $a^*0,14$, $b^*1,99$) e um ângulo de visão de 2° .

3.6. Análise microbiológica

Para observar a comunidade microbiológica presente nas borras finas de vinho do Porto em estudo estas foram inoculadas em meio de cultura sólido de extrato de levedura/peptona/glucose (Yeast Extract 1%, Peptone 2%, Dextrose – YPD 2%) com 1,5% agar para verificar a existência de bactérias lácteas e leveduras e em meio batata/dextrose/agar (Potato Dextrose Agar - PDA) para proporcionar o crescimento de fungos, ambos esterilizados por autoclavagem a 121°C , 1 atm.

Após esse tempo as placas foram marcadas e utilizou-se o método das diluições decimais sucessivas até 10^{-8} . Cada diluição era representada por duas placas de cada meio. Depois as placas foram inoculadas à superfície com 100 μL , e espalhadas com uma vareta dobrada em L, as placas foram deixadas à temperatura ambiente e observadas 2 dias, 1 semana e 15 dias após inoculação. Observou-se e contabilizaram-se as Unidades Formadoras de Colônias (UFCs).

3.7. Análise estatística

Foram efetuadas comparações de médias das duas amostras através do t-student com um intervalo de confiança de 95%, para diferenças significativas ($p < 0,05$). Nas análises da caracterização química foram efetuadas pelo menos 3 réplicas com exceção para a análise aos lípidos e fibra total. A análise estatística efetuada à textura entre os gelificados de borra fina e os concentrados de tomate padrão foram através da análise de variância (one-way ANOVA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho foram estudadas borras finas provenientes de duas origens: um Vintage Bioma 2011 e um Tawny com 20 anos de estágio em madeira. Relativamente ao vinho Vintage, este foi produzido com uvas de vinhas com mais de 80 anos de idade tendo estado 2 anos em contacto em madeira em pipas tradicionais de 550 L, e não em grandes tonéis e balseiros, como os restantes Vintage. Relativamente ao Tawny, este estagiou em madeira, também em pipas de 550 L, durante 20 anos, com vista à sua utilização futura em blends, não sendo o que habitualmente se denomina de “Tawny 20 anos” pois estes são um blend de vinhos com uma média arredondada de 20 anos.

4.1. Obtenção de borras

A primeira etapa do trabalho consistiu na separação das borras finas e na obtenção destas no estado liofilizado. Para tal, partiu-se de cada amostra de vinho com a borra, centrifugou-se obtendo-se aquilo que designaremos por borra centrifugada, que resulta do processo de separação dos resíduos sólidos e vinho, sem que estes resíduos tenham ainda sofrido um processo de remoção de água.

A fim de obter um produto mais estável, quer em termos físico-químicos quer microbiológicos, as borras centrifugadas foram posteriormente sujeitas a um processo de liofilização durante o qual lhes foi removido a água, tendo-se obtido como produto final um produto em pó, com uma cor e aroma intensos – borra liofilizada.

O recurso ao processo de liofilização prendeu-se com o facto de este método permitir remover a água conservando em simultâneo a maior parte dos compostos responsáveis pelo aroma e cor, como os polifenóis, mantendo-se assim as características do produto inicial.

Na Figura 27 é possível observar a diferença de textura entre as borras centrifugadas e as liofilizadas assim como a diferença de cor. Tal como seria de esperar a cor das borras varia de acordo com o vinho de onde foram removidas, sendo visualmente a borra Tawny muito mais vermelha do que a proveniente de Vintage. Este resultado vem ao encontro da informação recolhida, atendendo aos diferentes tipos de maturação sofridos pelos dois vinhos do Porto.



Figura 27: Aspeto das borras em diferentes estados de processamento.

a) borra Vintage liofilizada, b) borra Tawny liofilizada, c) borra Vintage centrifugada, d) borra Tawny centrifugada

Após a obtenção da borra centrifugada e liofilizada calculou-se o rendimento obtido para ambos os processos a partir da diferença de massa de um volume determinado de borra líquida e massa da borra centrifugada e da liofilizada obtida a partir desta. Na Tabela 1 apresentam-se os resultados obtidos a partir de 50 ml de borra líquida bem com o rendimento calculado tendo-se verificado que este foi similar para ambos os vinhos pese as características distintas de cada vinho.

Tabela 1: Relação massa borra fina/massa vinho do Porto

Borras finas	massa (g)			Rendimento p/p (%) centrifugado/líquida	Rendimento p/p (%) liofilizado
	50 mL vinho	borra centrifugada	borra liofilizada		
Vintage	52,20	9,95	3,00	19,06	6,00
Tawny	53,52	10,67	3,01	19,94	6,02

Segundo Pato (1963) as borras podem corresponder a 2-10% de vinho tinto não licoroso e destas ainda se consegue recuperar cerca de 0,75 L de vinho consumível ou destilável por cada litro de suspensão de borra. Ainda acrescenta que, em peso húmido, as borras podem conter cerca de 32% de matéria orgânica, 17,5% de matéria mineral e 2% azoto.

O rendimento obtido após centrifugação foi cerca de 20% ligeiramente superior ao valor referido por Pato (1963) o que se poderá dever, no caso da amostra de borra líquida do vinho Tawny, ao maior estágio em madeira sofrido que poderá ter promovido numa maior acumulação de sólidos.

De acordo com Pato (1963) as borras não desidratadas podem conter cerca de 32% de matéria orgânica, 17% de matéria mineral e 2% de azoto correspondendo o restante massa à água.

Uma vez que se pretendia caracterizar as borras liofilizadas enquanto matéria-prima, após a obtenção procedeu-se a determinação dos principais componentes da matéria orgânica e mineral a fim de obter uma caracterização deste produto.

4.2. Quantificação da proteína total

A importância das proteínas nos vinhos, assim como as presentes nas borras finas de vinho do Porto, está relacionada com sua estabilidade. Com o objetivo de determinar a proteína total das borras liofilizadas, quantificou-se o azoto total pelo método Kjeldahl. Esse valor foi depois convertido em proteína e verificou-se que as borras finas liofilizadas de vinho do Porto Tawny apresentam maior teor de proteína que as de Vintage, como se verifica na Figura 28.

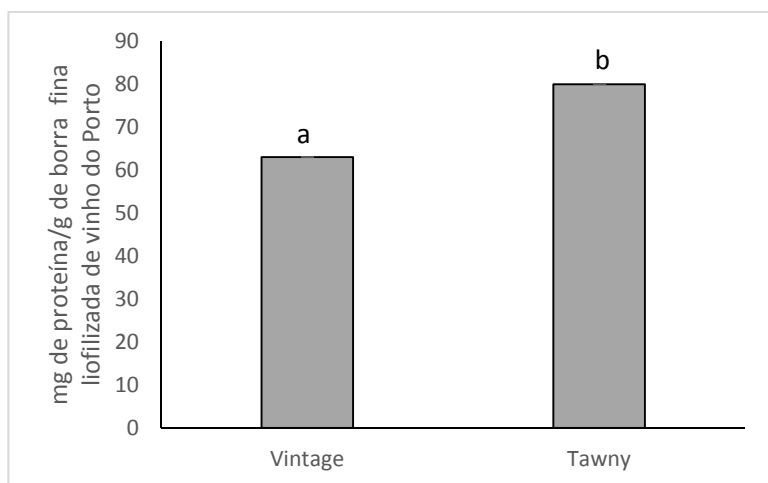


Figura 28: Concentração em proteína determinada pelo método Kjeldahl em borras finas liofilizadas de vinhos Tawny e Vintage.

As barras representam a média de 2 amostras \pm desvio padrão. As letras indicam diferenças significativas com $p < 0,05$ (teste t).

Apesar de só serem apresentados os resultados obtidos segundo o método Kjeldahl, e sabendo que os valores de proteína obtidos por este método podem ter algum erro associado porque se quantifica o azoto total, incluindo o de origem proteica ou não (Ferreira *et al.*, 2001), testaram-se, paralelamente outros dois métodos: o método de Lowry e o método de Bradford.

O método de Lowry foi testado por ser a metodologia mais utilizada para a determinação de proteínas em produtos alimentícios (Zaia *et al.*, 1998). No entanto, os resultados obtidos (não apresentados) revelaram inconsistências, tendo-se obtido massas de proteína superiores ao peso da borra, a que poderá estar relacionado provavelmente pelo facto de as borras finas apresentarem interferentes com o método: terem compostos fenólicos e elevados teores de açúcares que reagem com o reagente de Folin-Ciocalteu resultando num falso positivo (Zaia *et al.*, 1998).

Posteriormente testou-se o método de Bradford por ser mais rápido e sensível que o de Lowry (Zaia *et al.*, 1998). A quantificação do teor proteico das borras liofilizadas segundo este método descrito no manual de utilização (Bradford, 1976) utilizou o extrato de proteína anteriormente obtido para a quantificação pelo método Lowry. O teor em proteína obtido foi muito reduzido o que, provavelmente, está também relacionado com interferentes nas borras: os polifenóis que reagem com as proteínas impedindo a reação com o corante utilizado.

As proteínas quantificadas nas borras finas de vinho do Porto terão origem, em grande parte, nas uvas mas são também fornecidas pelas leveduras que as libertam com a sua autólise durante a fermentação alcoólica e estágio (Cardoso, 2007; Pérez-Serradilla e de Castro, 2008; Blasco *et al.*, 2011). Estas serão principalmente glicoproteínas integrantes da parede celular e de sistemas enzimáticos envolvidos no metabolismo celular.

Nos vinhos, as proteínas têm valor nutritivo negligenciável por se apresentarem em quantidade pequenas. A importância destas está relacionada com a estabilidade do vinho (Ferreira *et al.*, 2001) e em alguns casos com o impacto organolético como no caso dos espumante, porque além de contribuírem com o enriquecimento do sabor e aroma, algumas proteínas, as manoproteínas, vão

contribuir para a estabilização da bolha no caso do espumante e da espuma no caso da cerveja (Blasco *et al.*, 2011).

4.3. Quantificação de açúcares totais e açúcares redutores

Um outro parâmetro determinado foi a concentração de açúcares totais e açúcares redutores. Os açúcares totais correspondem a todos os hidratos de carbono presentes, sejam eles açúcares simples ou redutores e os complexos. Os açúcares redutores podem ser hexoses, como a glucose e a frutose, que são convertidos em álcool durante a fermentação alcoólica, ou pentoses que não são fermentáveis pelas leveduras (Galacho, 2011). Como no vinho do Porto, a fermentação é interrompida, grande parte dos açúcares totais constituintes, são açúcares redutores (Carrera, 2007). Estes açúcares estão presentes em solução no próprio vinho, no qual as borras estão suspensas como também adsorvidos à borra.

A concentração de açúcares totais e de açúcares redutores nas borras liofilizadas foi determinada pelo método Fenol Sulfúrico e DNS, respetivamente. Para ambos os métodos a quantificação foi feita a calibração com soluções padrão de glucose (Anexo III). Os resultados obtidos mostram que quer a concentração de açúcares totais por grama de borra (Figura 29) quer a concentração de açúcares redutores (Figura 30) foi significativamente superior na borra fina de vinho do Porto Tawny face ao valor obtido para a borra de vinho Vintage. Verificaram-se diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre a quantidade de açúcares totais das borras Tawny e das borras Vintage (Figura 29).

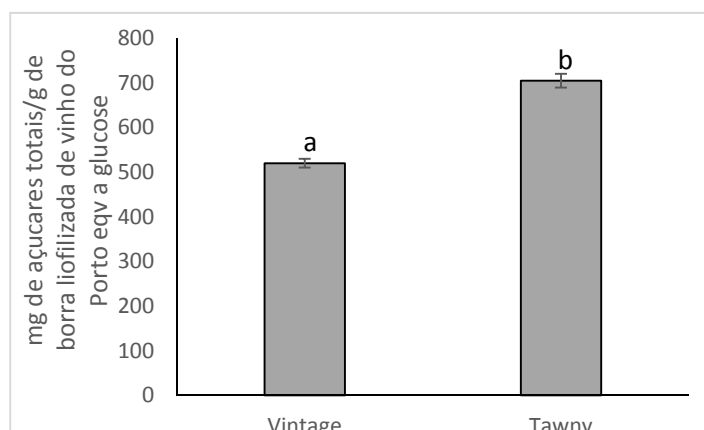


Figura 29: Concentração de açúcares totais detetada pelo método fenol sulfúrico em borras finas liofilizadas de vinhos Tawny e Vintage.

As barras representam a média de 3 amostras \pm desvio padrão. As letras indicam diferenças significativas com $p < 0,05$ (teste t).

Tal como esperado, o valor obtido para a concentração de açúcares redutores para ambos os vinhos foi inferior ao valor obtido para os açúcares totais. No entanto, esta diferença, em cerca de 250 mg/g de borra liofilizada, é superior ao que está descrito para o vinho do Porto, podendo indicar que (1) nas borras, uma parte significativa dos açúcares se encontra polimerizada (2) houve uma sobrestimação do valor obtido para os açúcares totais (Bravo, 1998; Manach *et al.*, 2004).

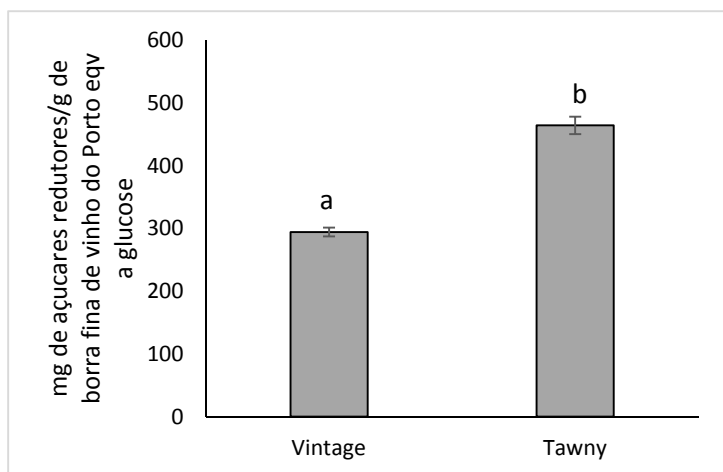


Figura 30: Concentração de açúcares redutores detetada pelo método DNS em borras finas liofilizadas de vinhos Tawny e Vintage.

As barras representam a média de 3 amostras \pm desvio padrão. As letras indicam diferenças significativas com $p < 0,05$ (teste t)

4.4. Quantificação de Lípidos

Os lípidos existentes no vinho têm origem nas grainhas e nas películas dos bagos que são libertados para o mosto durante a prensagem. Para além destas, as leveduras, durante a fermentação e durante o estágio, vão contribuir também para o aumento dos lípidos, apesar que esta contribuição ser menos significativa do que a de outros compostos libertados. Os lípidos, para além de enriquecerem o vinho com componentes aromáticos, também têm um papel importante durante a fermentação, pois funcionam como agentes tensioativos permitindo que o vinho fique em contacto com as películas por mais tempo (Gómez *et al.*, 2004; Pérez-Serradilla e de Castro, 2008).

O teor em lípidos das duas amostras (Figura 31) mostrou-se claramente diferente e muito superior no caso das borras de vinho Vintage que nas de borra de vinho Tawny.

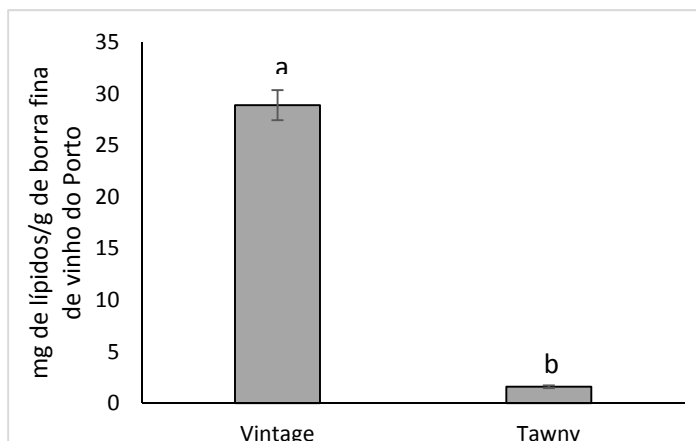


Figura 31: Concentração de lípidos totais extraídos por Soxhlet em borras finas liofilizadas de vinhos Tawny e Vintage.

As barras representam a média de 3 amostras \pm desvio padrão. As letras indicam diferenças significativas com $p < 0,05$ (teste t)

No estudo de Pérez-Serradilla e de Castro (2008) mostrou que a libertação de lípidos por parte das leveduras durante o estágio vai aumentando e no estudo de Gómez *et al.* (2004) verificou-se um acréscimo do teor em lípidos quando o vinho ficou em estágio de madeira ao fim de 3 meses. Atendendo aos estudos referidos, o teor mais elevado do vinho do Porto Vintage por este ser um vinho mais novo que o Tawny, uma vez que durante o estágio em barricas os lípidos ficam sujeitos a reações de oxidação, justificando-se que a concentração de lípidos nas borras finas de vinho do Porto Tawny, que passou em média 20 anos num ambiente oxidativo, seja menor.

4.5. Quantificação de fibras totais

Após a secagem do extrato de gordura de ambas as amostras, verificou-se não haver diferença de peso entre os cadinhos, sugerindo não existência de fibras totais nas borras finas de vinho do Porto. Este valor era esperado visto não haver referências na literatura sobre fibras alimentares no vinho ou nas suas borras.

4.6. Quantificação dos polifenóis totais

Apesar do principal objetivo desta tese não ser criar um produto cuja principal finalidade é a obtenção de polifenóis na nossa dieta alimentar, a análise do seu teor nas duas amostras utilizadas foi

considerado e analisado com vista a uma valorização de um produto rico a nível organolético. Dada a crescente importância dos polifenóis enquanto cremos benéficos para a saúde do consumidor, avaliaram-se os teores de polifenóis totais nas borras finas liofilizadas.

Devido à escassez de literatura no que diz respeito à composição e caracterização de borras de vinhos, em particular borras finas de vinhos do Porto, adaptaram-se metodologias usadas no estudo de borras de outras bebidas fermentadas como vinho de Romã (Mena *et al.*, 2014) e vinho tinto (Tao *et al.*, 2014).

Para quantificação dos polifenóis totais foram testados vários rácios solvente:soluto, isto é, borras de vinho tinto:etanol e comparadas as extracções de polifenóis variando também o tempo e a temperatura de extração. Num estudo recente, Shirahigue *et al.* (2010) mostraram que o etanol foi o melhor solvente para os polifenóis sendo ainda a sua utilização mais segura quando comparada com a utilização de metanol, muitas vezes referido como solvente de extração para polifenóis (Kallithraka *et al.*, 2001). Em relação aos polifenóis totais, expressos em equivalentes de ácido tânico, segundo a reta de calibração (Anexo III), verifica-se, haver uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre o rendimento de extração de polifenóis das borras finas das duas amostras comparando os dois métodos, evidenciada na Figura 32. Verifica-se ainda uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre as duas borras relativamente à quantidade de polifenóis totais, tendo as borras do vinho de estilo Vintage uma concentração sete vezes maior em polifenóis que as borras finas de vinho estilo Tawny.

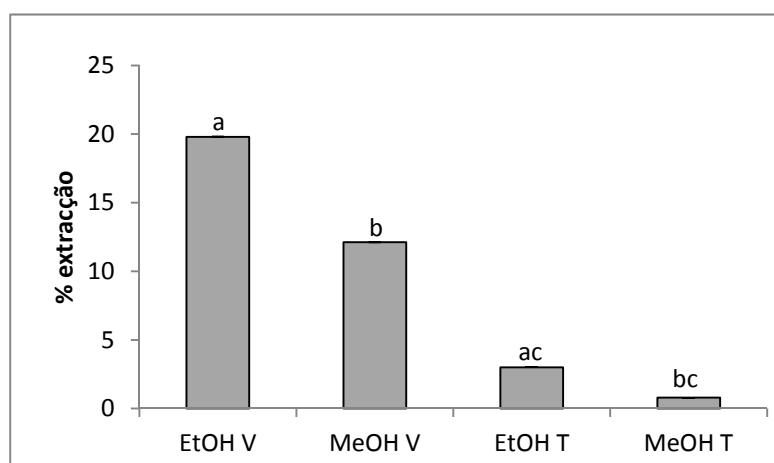


Figura 32: Rendimento de extração de polifenóis nos extratos etanólicos e metanólicos de borras de vinho do Porto Vintage e Tawny.

As barras representam a média de 3 amostras \pm desvio padrão. As letras indicam diferenças significativas com $p < 0,05$ (teste t)

Comparando os dois métodos de extração de polifenóis verificou-se que o método descrito por Tao *et al.* (2014), onde se utilizou o etanol como solvente, foi significativamente mais eficaz na extração dos polifenóis das borras finas liofilizadas das amostras de vinho do Porto, como se pode verificar na

Figura 33.

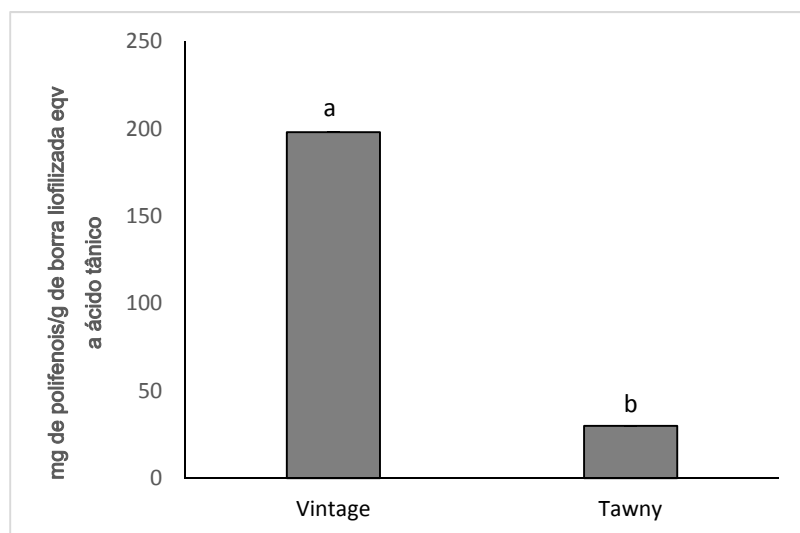


Figura 33: Concentração de polifenóis totais (eq. a ácido tânico) nos extratos etanólicos de borras de vinhos Tawny e Vintage.

As barras representam a média de 3 amostras \pm desvio padrão. As letras indicam diferenças significativas com $p < 0,05$ (teste t)

Shirahigue *et al.* (2010) referem diferenças nos teores de polifenóis entre castas. Este caso não foi analisado pois as castas utilizadas nas duas amostras são as mesmas e produzidas na mesma região demarcada.

4.7. Determinações complementares

Alem dos parâmetros químicos ao nível dos nutrientes descritos anteriormente, analisaram-se também as borras em relação a outros parâmetros complementares que poderão contribuir para as suas características e estabilidade (Tabela 2).

Tabela 2: Parâmetros complementares das borras finas liofilizadas e em suspensão no respetivo vinho do Porto

Parâmetros analisados nas borras finas liofilizadas ^a e em suspensão ^b	Vintage	Tawny
aw ^a	0,26	0,39
Teor em álcool ^b	19,3°	21,3°
pH ^b	3,49	3,13
Densidade ^b	1039 g/dm ³	1042 g/dm ³

Em relação à atividade da água estes valores referem-se à água livre que pode ser usada pelos microrganismos para se desenvolverem. A atividade da água diminui com a concentração de sólidos em solução (Rousseau e Doneche, 2001), como por exemplo os açúcares, visto estes serem conhecidas substâncias higroscópicas. Como as borras finas de vinho do Porto Tawny apresentam maior teor destes compostos, esta pode ser a justificação para a maior atividade da água.

Os valores de teores de álcool obtidos foram de encontro ao esperado pois as borras finas encontram-se em suspensão em vinhos do Porto com teores de aproximadamente 20 ° álcool.

Sabendo que a quantidade de borras finas existente em suspensão de vinho do Porto varia em função do lote e da forma de recolha, definiram-se as condições para a formação dos géis partir das amostras utilizadas neste estudo medindo a densidade das amostras previamente homogeneizadas por agitação: Vintage 1039 g/dm³; Tawny 1042 g/dm³ e estabelecendo um valor de percentagem de goma xantana em função da densidade.

Em relação à densidade, medido com um densímetro, já era previsto que o Tawny tivesse maior quantidade de partículas em suspensão contribuindo para uma maior densidade que o Vintage já que as borras finas vão-se depositando ao longo o tempo em que está em estágio o vinho do Porto.

4.8. Discussão global dos resultados

A caracterização química geral das borras finas do vinho do Porto das amostras em estudo foi resumida na Figura 34 e 35.

Apesar de haver à data poucos artigos descritivos de análises químicas a borras finas de vinho, para além da análise dos polifenóis, principalmente a vinhos do Porto, procurou-se adaptar as metodologias estudadas para análises gerais às particularidades das borras em estudo. Atendendo aos resultados apresentados nas Figuras 35 e 36 evidencia-se a existência de diferenças nas composições químicas das borras finas de cada tipo de vinho do Porto.

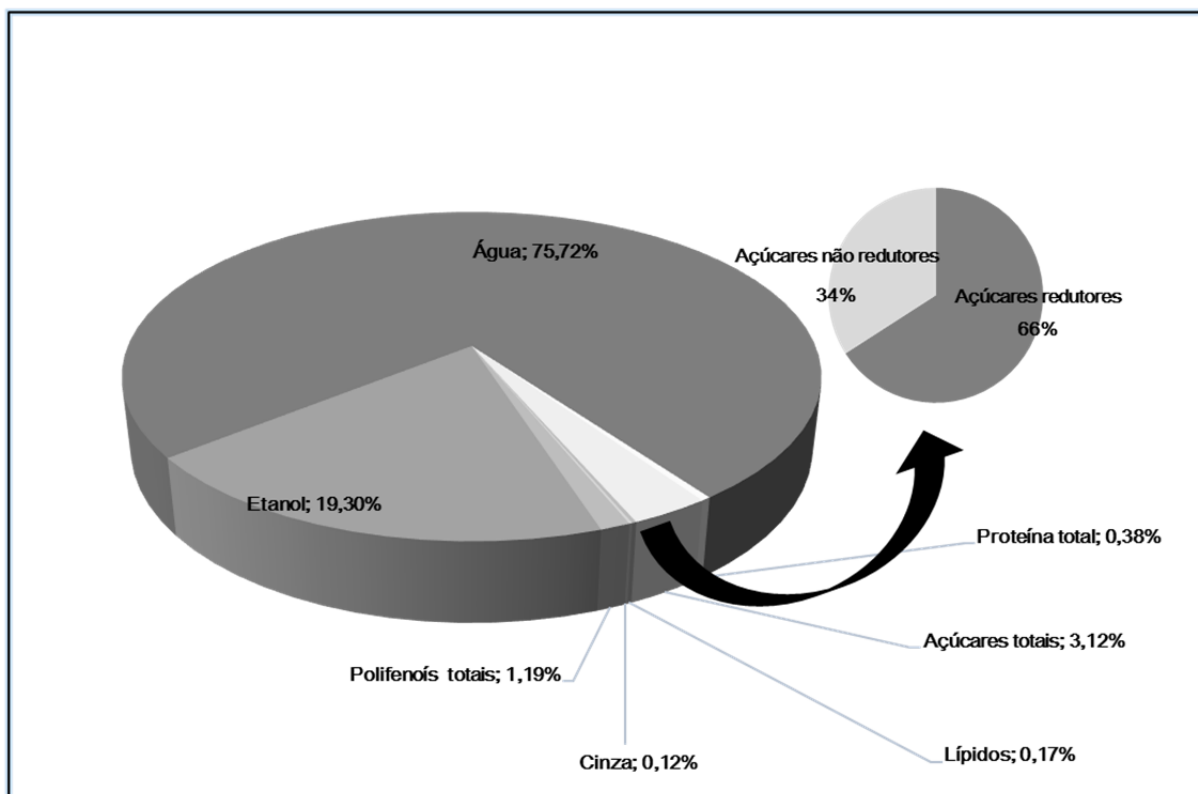


Figura 34: Caraterização química (em peso húmido) das borras finas de vinhos estilo Vintage.

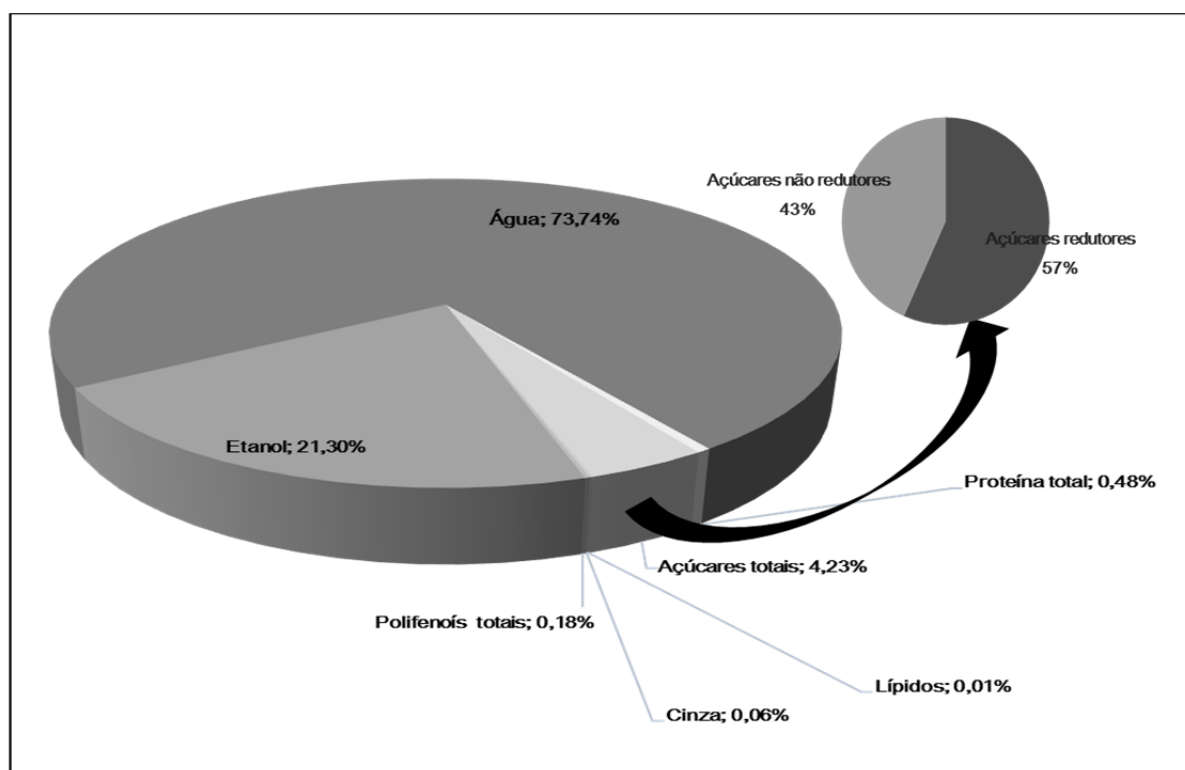


Figura 35: Caraterização química (em peso húmido) das borras finas de vinhos estilo Tawny.

Tendo em conta que ambos os vinhos foram produzidos com a mesma tipologia de castas e no mesmo local e ambos foram produzidos através de pisa a pé, em lagares de granito, com 100% de engajo, é conclusivo que as principais diferenças observadas resultem dos diferentes tipos de estágio a que foram submetidos os vinhos que originaram as borras finas. Após a fortificação com aguardente vínica, o vinho Bioma Vintage 11 sofreu um estágio durante 2 anos em pipas tradicionais de 550 L inspirados nos tempos em que se exportava vinho do Porto em pipas para Inglaterra e só depois engarrafado. Por outro lado, o vinho do Porto Tawny esteve 20 anos em pipas num ambiente mais oxidante que o vinho Vintage. Apesar dos dois vinhos do Porto terem estagiado num ambiente oxidativo onde a micro oxigenação da madeira de carvalho provoca reações de oxidação, o tempo nestas condições influenciou as qualidades organolética dos dois vinhos e conseqüentemente a composição química das borras finas que advieram do estágio destes vinhos.

4.9. Formulação e análise reológica de um gelificado à base de borras finas de vinho do Porto

4.9.1. Formulação do produto

As borras constituem um subproduto da produção do vinho do Porto, podendo existir como depósito nas barricas ou em garrafa no caso dos vinhos que estagiam nestas. Quando aparecem em garrafa são rejeitadas pelo público, pelos escanções e pelo serviço de vinhos mais clássico uma vez que originam um cálice de vinho do Porto turvo e com partículas na boca quando ingerido. Não estando contra a esta prática porque o vinho do Porto deve ser consumido na melhor condição possível, procura-se nesta tese encontrar uma solução para esse depósito quer como matéria-prima quer como produto final, mostrando a sua versatilidade na cozinha.

No presente trabalho propôs-se a criação de um produto gelificado que tem potencial para substituir a tradicional redução de vinho do Porto, oferecendo uma textura e brilho imediato, sem ter de esperar que o líquido reduza, e com aroma e sabor autêntico porque dispensa a adição de qualquer outro ingrediente além do ingrediente rei: o vinho do Porto.

As borras finas de vinho do Porto em suspensão (borra líquida), tal como recolhidas dos barris de madeira onde estagiam, são por si só um produto de excelência mas pretendeu-se criar um produto com uma textura que permitisse uma fácil utilização e que mantivesse as qualidades organoléticas da matéria-prima.

Para além da ideia de produto pensou-se igualmente em dois outros aspetos qual o público-alvo a atingir e qual a forma como este seria embalado/apresentado a esse público-alvo. Desta forma, em relação ao público-alvo, chegou-se à conclusão de que, dadas as características do produto, este deveria focar-se maioritariamente no mercado *gourmet* e em chefes ligados à alta cozinha (um tipo de cozinha elaborada e onde se procura utilizar ingredientes frescos e mais cuidados seguindo técnicas contemporâneas mas muitas baseadas nas tradicionais).

Por outro lado, em relação ao tipo de embalagem, pretendia-se algo diferente mas que ao mesmo tempo fosse fácil de utilizar e em simultâneo protegesse o produto de oxidações, tendo-se chegado à ideia de apresentar produto na forma de uma bisnaga, não só por razões estéticas e comerciais mas também como meio de proteção contra a possível oxidação que influenciaria as duas características fundamentais do produto: cor e aroma.

4.9.2. Análise reológica

Com vista a avaliar as características do produto, realizaram-se vários testes reológicos que permitem determinar parâmetros potencialmente interessantes em relação ao produto desenvolvido.

4.9.3. Curvas de viscosidade

Foram analisadas as curvas de viscosidade dos concentrados de tomate em bisnaga (Compal e Guloso), das amostras de borra fina centrifugada de Vintage e Tawny e do gel de borra e goma xantana e observada a comparação entre estes (Figura 36).

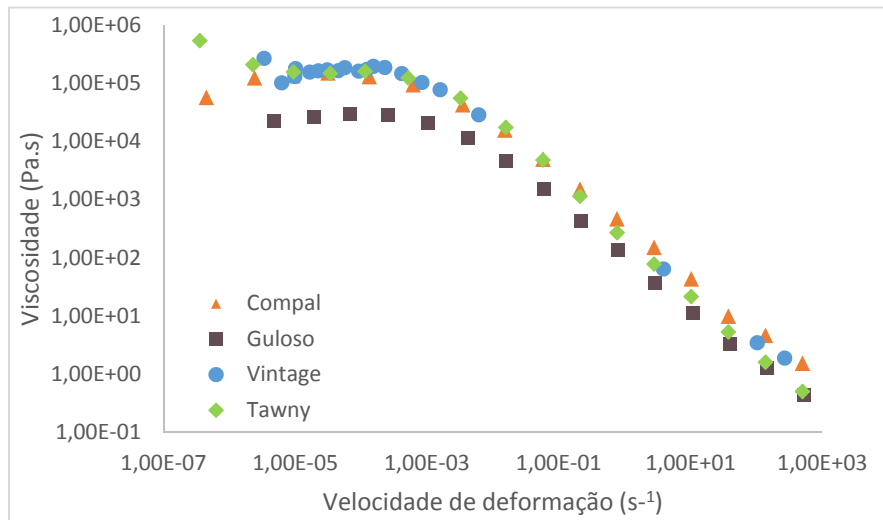


Figura 36: Curvas de viscosidade sobrepostas dos concentrados de tomate e das borras finas de Vintage e Tawny centrifugadas (8000×g/15 minutos/6°C) a taxas de deformação entre os 0,001Pa e os 1000Pa a uma temperatura de 20°C.

Analisando as curvas de escoamento, verifica-se que, tanto os concentrados de tomate como as borras finas centrifugadas de Vintage e Tawny apresentam um comportamento reofluidificante, isto é, a viscosidade aparente diminui à medida que a taxa de deformação aumenta, isto porque a estrutura interna constituída por ligações fracas entre as moléculas é quebrada à medida que a taxa de deformação aumenta.

Em termos de grau de estruturação, e de propriedades de escoamento dos géis em estudo, o concentrado de tomate Compal apresentou valores de viscosidades aparente superiores aos obtidos para o concentrado de tomate Guloso para a mesma velocidade de deformação, sendo um produto por isso mais estruturado que o da marca Guloso. Para além disso, a curva de viscosidade aparente em função da velocidade de deformação obtida para o concentrado de tomate Compal teve um perfil muito semelhante aos das borras finas centrifugadas. Atendendo a estes resultados optou-se por adotar como padrão o concentrado de tomate da marca Compal em bisnaga.

Após a análise do perfil obtido para a viscosidade aparente das borras e do padrão, realizaram-se ensaios para análise do perfil de viscosidade aparente das borras gelificadas (borra+goma xantana) (Figura 37).

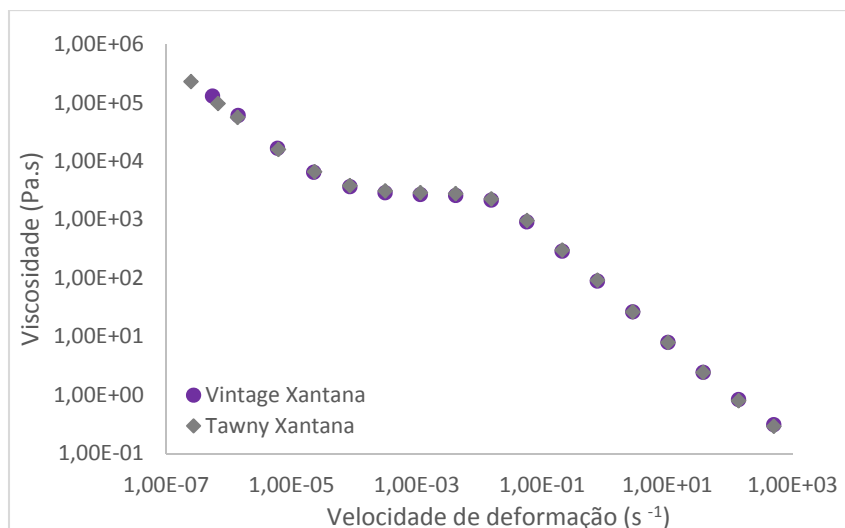


Figura 37: Curvas de viscosidade dos géis formados pelas borras finas de vinho do porto em suspensão das duas amostras em estudo e Goma Xantana a 2%, com tempo de espera de 5 min, e uma taxa de deformação entre os 0,001Pa e os 1000Pa a uma temperatura de 20°C.

Da análise dos resultados foi possível observar que o perfil obtido para o produto desenvolvido com os dois tipos de borras foi semelhante, mas diferente do obtido para as borras simples (Figura 36). A adição de goma xantana alterou a estrutura interna do gel de borras fina centrifugada dos vinhos do Porto em estudo, surgindo um patamar para velocidades de deformação entre 1,00E-07 e 1,00E-05 e outra entre 1,00E-02 e 1,00E+03 e uma zona linear para velocidades de deformação entre 1,00E-05 e 1,00E-02 (Figura 37). É importante clarificar que, na realidade, o gel criado com as borras finas de vinho do Porto e a goma xantana não é um gel “verdadeiro”, mas sim um líquido estruturado muitas vezes chamado “gel fluído” (Sworn *et al.*, 1995).

Segundo de Freitas *et al.* (2003) a goma xantana, sendo um polissacárido iónico, acima de uma concentração de 0,7 mg/L, funciona como inibidor da precipitação de complexos proteína/polifenóis criando com os polifenóis um complexo solúvel em água e uma estrutura em forma de gel que encapsula polifenóis impedindo a sua interação com as proteínas. Este comportamento “multimodal” pode refletir variações complexas nas interações intermoleculares entre e dentro dos encapsulados/agregados durante a reofluidificação. Um comportamento semelhante foi verificado em soluções aquosas de agregados de quitosano e poliacrilamida (Jin *et al.*, 2013).

Apesar da diferença de concentração de polifenóis entre as borras o perfil viscosimétrico das misturas borras/xantana foi aparentemente semelhante, provavelmente, devido à alta concentração de goma e também de polifenóis dos dois produtos (Carvalho *et al.*, 2004).

4.9.4. Espectros mecânicos

Uma vez definida a zona de viscoelasticidade linear, e utilizando uma tensão contida nessa mesma zona, efetuam-se os testes de varrimento de frequência, ou espectros mecânicos, onde se registam as variações de G' e G'' em função da frequência aplicada. Na Figuras 38 encontra-se a análise comparativa dos espectros mecânicos entre os dois concentrados de tomate e as duas borras centrifugadas, e na Figura 39 os espectros mecânicos dos dois produtos à base de borras.

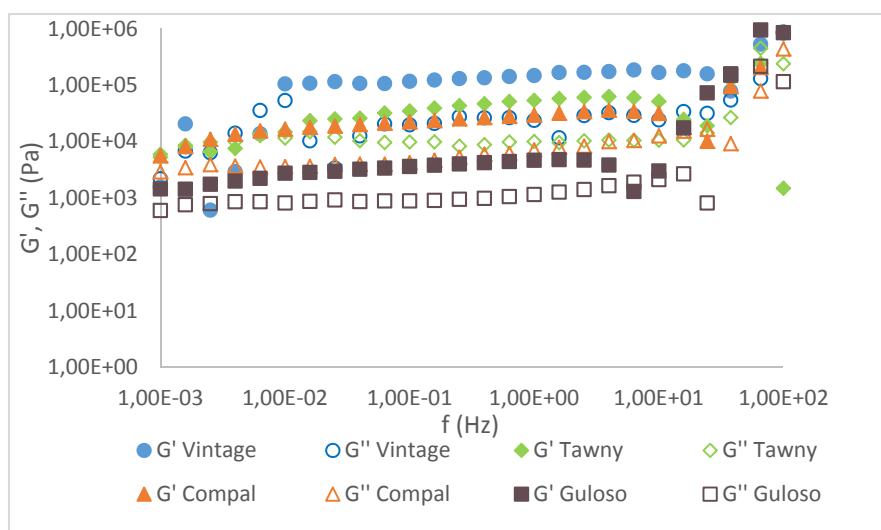


Figura 38: Espectros mecânicos a 20°C comparativos dos concentrados de tomate e das borras finas centrifugadas das amostras de borra fina centrifugada de Vintage e Tawny, a 8000×g/15 minutos/6°C.

Na Figura 38 pode-se observar que as borras centrifugadas Vintage apresentam valores superiores de G' (componente elástica), o que demonstra que estas, entre as quatro amostras em estudo, são as mais estruturadas. Observa-se também que as borras centrifugadas Tawny apresentam valores de G' e G'' muito similares aos relativos ao concentrado de tomate Compal o que demonstra que os graus de estruturação são semelhantes. Em relação ao concentrado de tomate Guloso, como apresenta os

valores mais baixos de G' e G'' , é o menos estruturado, conclusão observada também nas curvas de viscosidade.

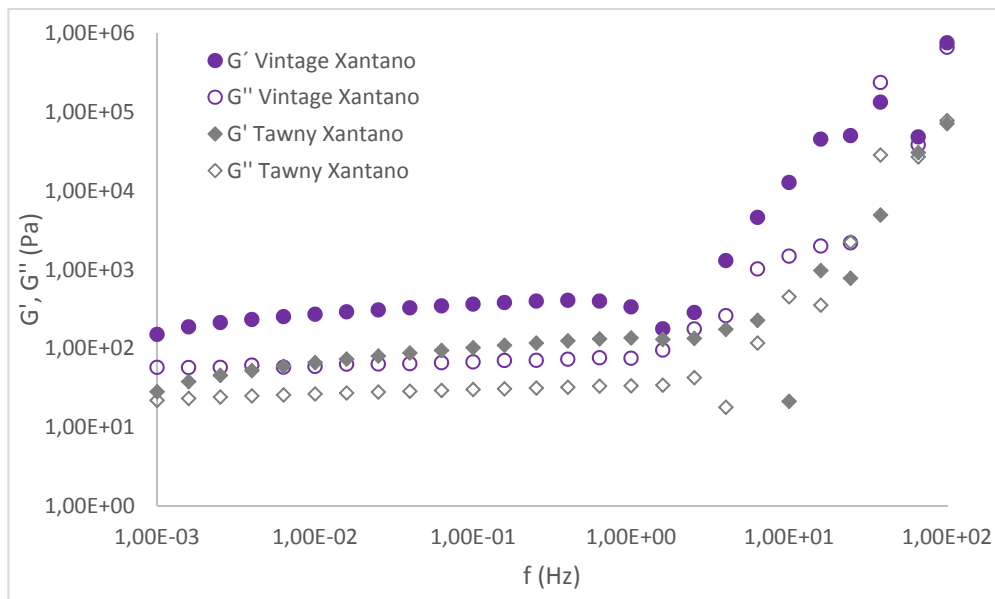


Figura 39: Espectros mecânicos, a 20°C dos géis formados pelas borras finas de vinho do porto em suspensão das duas amostras em estudo e goma xantana a 2%.

A partir dos dados apresentados é possível verificar que ambos os espectros mecânicos apresentaram a componente elástica (G') sempre superior à componente viscosa (G''), apresentando um perfil característico de um gel. Verificou-se ainda que os valores de G' e G'' das borras finas de Vintage centrifugadas são superiores, o que demonstra que estas borras são mais estruturadas. Todos os géis estudados apresentaram valores de G' e G'' tinham um espaçamento entre eles inferior a uma unidade de grandeza e com uma dependência da frequência de oscilação, considerando-se este um comportamento típico de um gel fraco.

4.9.5. Varrimento em temperatura (aquecimento)

Com o fim de perceber as alterações estruturais ocorridas em consequência da variação de temperatura dos géis de borras finas de vinho do Porto com goma xantana estes foram sujeitos a testes de varrimento em temperatura (Figura 40).

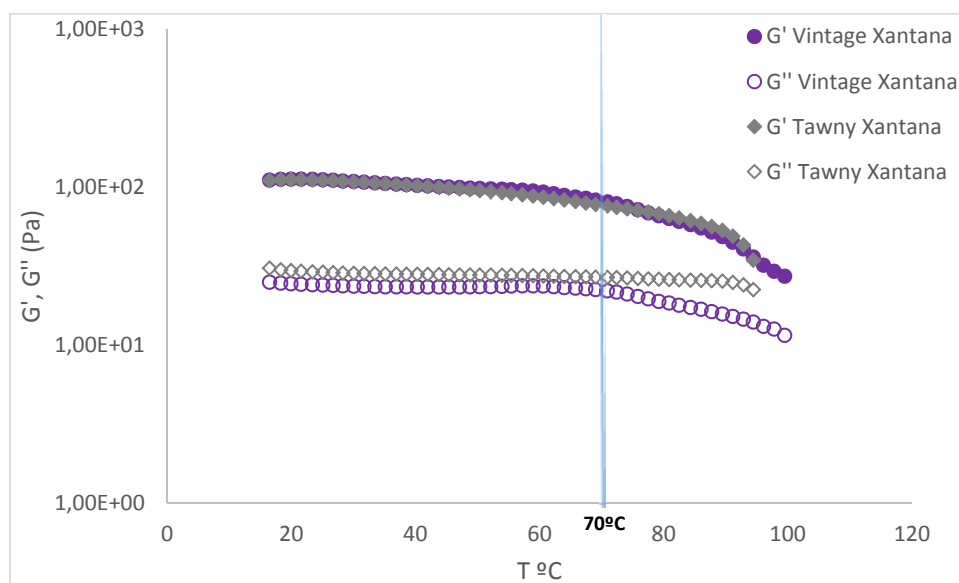


Figura 40: Curvas de aquecimento de 15°C a 100°C ($0,017^{\circ}\text{C/s}$), com tempo de espera 5 min a 15°C , dos géis formados pelas borras finas de vinho do porto em suspensão das duas amostras em estudo e goma xantana a 2%.

Na avaliação das curvas de aquecimento dos géis de borras finas de vinho do Porto com goma xantana a 2% verifica-se que a componente elástica (G') é, para ambos géis, superior à componente viscosa (G''), no intervalo de temperaturas estudado. Os valores de G' e G'' começam a diminuir de um modo acentuado aos 70°C , mostrando que a essa temperatura os géis tornam-se menos estruturados. Mas, mesmo com esse abaixamento, os géis mostraram-se estáveis às temperaturas em estudo mostrando que mantêm em forma de gel em grande parte das confeções culinárias.

4.9.6. Avaliação da Textura

A partir da análise de perfil de textura obtiveram-se os texturogramas a partir dos quais se calcularam os parâmetros de análise: a firmeza (N), a adesividade (N.s) e a coesividade (Figura 41).

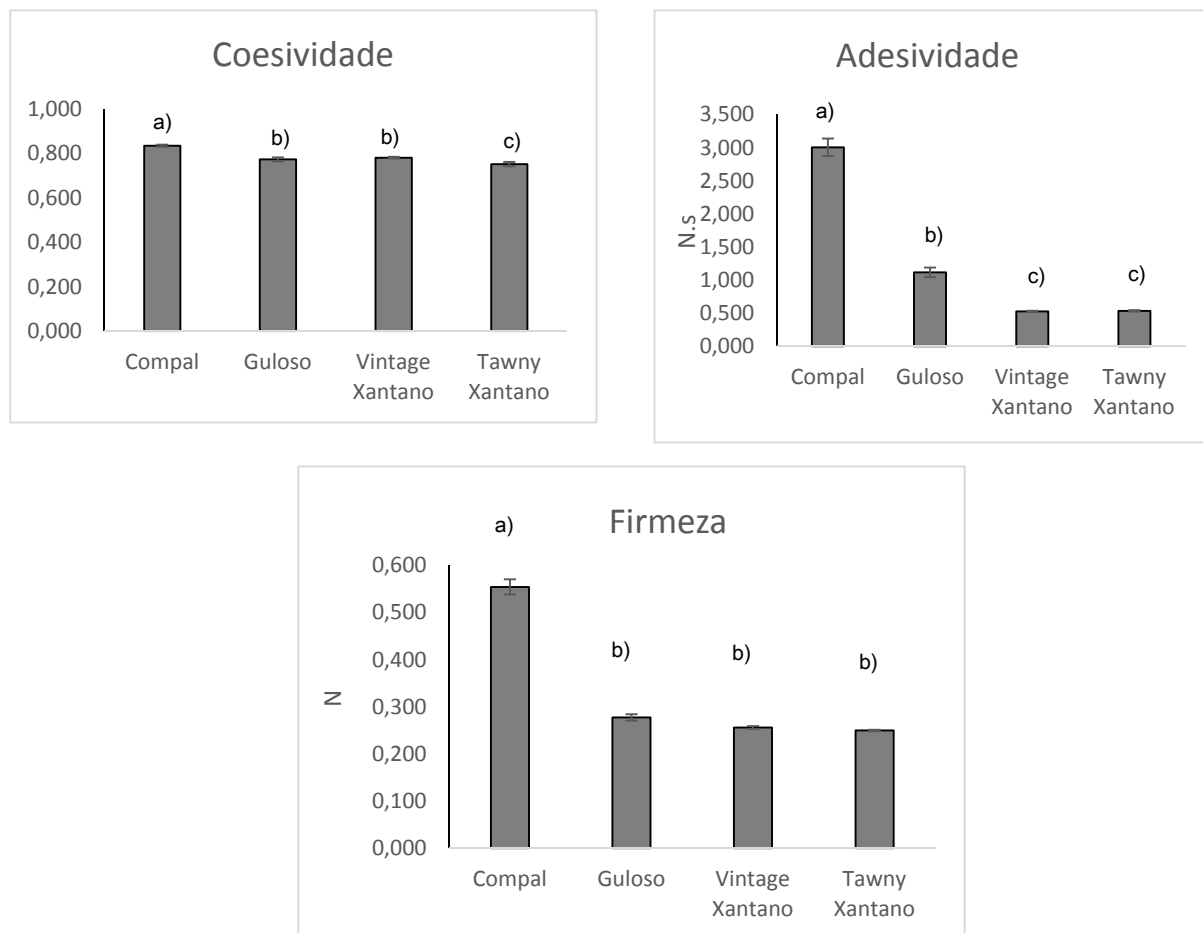


Figura 41: Coesividade, Adesividade e Firmeza dos concentrados de tomate da marca Compal e Guloso e dos géis formados pelas borras finas de vinho do porto em suspensão das duas amostras em estudo e goma xantana a 2%.

As barras representam a média de 3 amostras \pm desvio padrão. As letras representam as diferenças quase significativas, segundo a análise ANOVA, para $p < 0,05$.

Analisando os dados referentes à textura dos concentrados de tomate (Compal e Guloso) e dos géis formados pelas borras finas de vinho do porto (em suspensão com goma xantana a 2%) verifica-se que o parâmetro que mais os diferencia é a adesividade, isto é, é necessária mais força para remover do palato os concentrados de tomate do que os géis de borras. O concentrado de tomate que mais se aproxima em termos de textura dos géis de borras é o concentrado de tomate Guloso pois não apresenta diferenças significativas em termos de adesividade e de firmeza com o

gel Vintage xantana e também de firmeza com o gel Tawny xantana. Entre os géis de borras, no que diz respeito aos parâmetros adesividade e firmeza, não se encontraram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os géis de Vintage e de Tawny. A coesividade, a força que tem de ser submetida para criar o gel entre os dentes, é o único parâmetro onde há diferenças significativas entre os géis e a razão de o gel de Vintage apresentar mais coesividade que o gel de Tawny pode ser explicada pelo facto do primeiro ter maior quantidade de polifenóis e, como já foi dito antes, a goma xantana onde cria uma estrutura em forma de gel que encapsula polifenóis.

4.10. Avaliação da cor

A determinação da cor dos géis de borras de vinho do Porto desde a formulação do produto e ao longo de 65 dias (Figura 42) teve como objetivo avaliar as diferenças entre o produto produzido a partir de borra de vinho do Porto Tawny e de vinho do Porto Vintage bem como analisar possíveis alterações relacionadas com a oxidação do produto, provocando eventualmente alterações de cor e sabor.

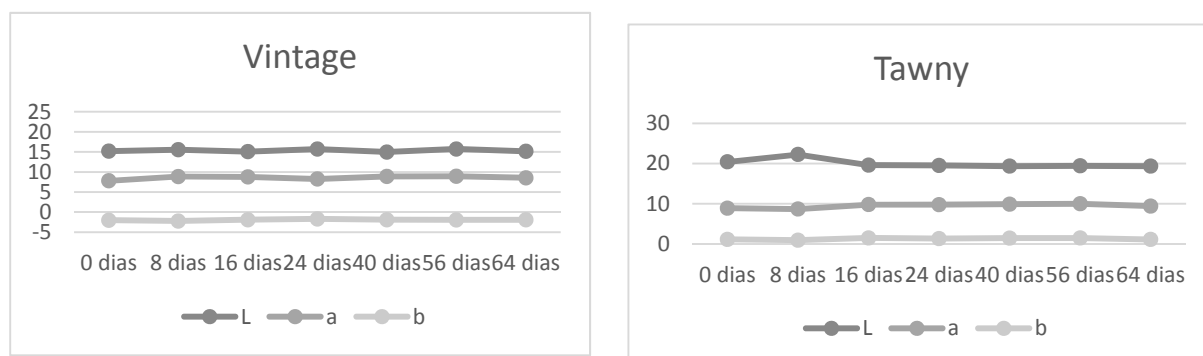


Figura 42: Parâmetros cor dos géis formados pelas borras finas de vinho do porto em suspensão das duas amostras em estudo e Goma Xantana a 2%, ao longo do tempo, com % erro < 5.

A olho nu, os géis criados com as borras finas de vinho do Porto e a goma xantana demonstram uma grande diferença na cor: no gel Vintage predominam os tons roxos e vermelhos enquanto que no gel Tawny os tons predominantes são os castanhos e os amarelos. Analisando os valores de L (que definem a luminosidade) o Tawny apresenta valores mais elevados que vem de encontro com

a cor mais clara observada por nós. Os valores de a (que nos indicam se as tonalidades estão mais próximas da cor vermelha (+) ou da verde (-)) mostra que ambos os géis se encontram na faixa dos tons vermelhos e os valores não são significativamente diferentes segundo o teste t ($p < 0,05$). Os valores b (que nos indicam as tonalidades entre o amarelo (+) e o azul (-)) foram o que demonstraram as maiores diferenças entre os dois géis: o do Vintage apresenta valores negativos, que correspondem a tonalidades azuis, e os do Tawny são valores positivos, que nos indicam tonalidades amarelas. Esta diferença de tonalidades estão relacionadas com o estágio do vinho do Porto que deu origem às respetivas borras finas. Como o Tawny esteve durante mais tempo num ambiente oxidativo os seus compostos fenólicos (responsáveis pelos tons vermelhos característicos do vinho do Porto) vão sofrer reações de oxidação, vão polimerizar e precipitar durante o envelhecimento (Waterhouse e Laurie, 2006).

Durante o estágio o oxigénio vai ser o responsável por transformações químicas dos pigmentos responsáveis pela cor, pois vai oxigenar, originar acetaldeído, que provocará a copolimerização de antocianinas e taninos. Os taninos tornam-se mais suaves polimerizam-se com as como antocianinas e assim a matéria corante precipita e dá-se a mudança de cor (Santos-Buelga e de Freitas, 2009).

O estágio em madeira também permite reduzir a adstringência do vinho devido à polimerização dos polifenóis, entre os taninos e as antocianinas, e a ligação dos taninos com os açúcares e as proteínas (Alonso *et al.*, 2002).

As interações entre as proteínas e taninos (Figura 43) estão diretamente relacionados com a adstringência. A presença de polissacarídeos diminui esta sensação, por exemplo um vinho do Porto jovem apresenta um alto teor de polifenóis mas também açúcares e esse equilíbrio faz com que, mesmo jovem, o vinho do Porto seja redondo, harmonioso e estruturado (Mateus, 2009).

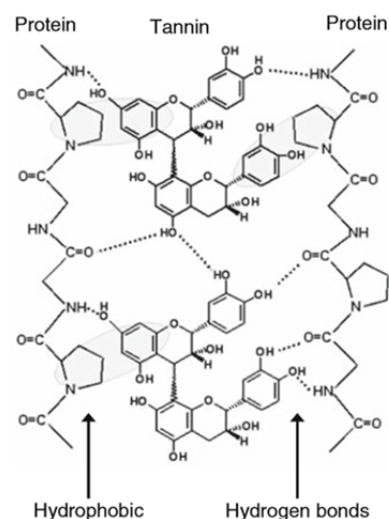


Figura 43: Interação proteínas e taninos

Fonte: Santos-Buelga e de Freitas (2009)

A alteração da cor dos géis foi avaliada durante um período de onze semanas. Os dados foram tratados estatisticamente e, pelo teste t ($p < 0,05$), revelaram que não houve alterações significativas em nenhum dos parâmetros da cor avaliados. Os produtos desenvolvidos mostraram-se assim estáveis em relação aos parâmetros da cor.

4.11. Análise da estabilidade microbiológica

Com vista a estudar o grau de contaminação das amostras de borras finas em estudo e de observar a estabilidade da matéria-prima e do produto alimentar desenvolvido foi avaliada a estabilidade microbiológica de amostras de borra e do gel desenvolvido através da contagem microbiológicas.

Os dados das contagens microbiológicas efetuadas em dois meios de cultura ricos (YPD e PDA), encontram-se descritos na Tabela 3. Estes dados, juntamente com a avaliação macro e microscópica efetuada aos isolados, revelam que a carga microbiana presente nas borras com goma xantana e no produto liofilizado diminuiu com o tratamento do produto, sendo significativamente inferiores à das borras centrifugadas, cujo processo poderá levar à deposição/concentração de microrganismos presentes nos vinhos com as borras.

Em relação às borras liofilizadas e ao produto de borras finas com goma xantana também se avaliou a contaminação do vinho do Porto de onde proviam as borras, possível causa de contaminação das borras isoladas (Katzbauer, 1998).

Tabela 3 Contagens de contaminação microbiológica observada em meios PDA e YPD com as amostras com borras finas de vinho do Porto Vintage e Tawny

		PDA			YPD		
		Fungo	Bactéria	Totais	Fungo	Bactéria	Totais
Vintage	vinho (UFC/ml)	< 10 ³	22000	<23000	10000	20000	30000
	centrifugado (UFC/ml)	2950	<1000	<3950	<10	30000	30000
	c/ Xantano (UFC/ml)	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	liofilizado (UFC/g)	1650	1300	2950	<10	9,49E+08	9,49E+08
Tawny	vinho (UFC/ml)	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	centrifugado (UFC/ml)	33500	10500	44000	<10	3680	3680
	c/ Xantano (UFC/ml)	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	liofilizado (UFC/g)	< 10 ⁵	< 10 ⁵	< 10 ⁵	<10	90000	90000

Em relação às borras liofilizadas, estas apresentaram algumas contaminações provavelmente devido à remoção do álcool durante a liofilização. Mas, mesmo assim, observa-se uma menor contaminação nas borras finas de Vintage em relação às do Tawny que poderá ser atribuída ao facto de as borras de vinho do Porto Vintage apresentarem teores superiores de polifenóis, com ação anti-microbiana e que poderão funcionar como protetores de possíveis contaminações.

As placas inoculadas com os vinhos do Porto correspondente ao sobrenadante resultante da centrifugação das borras líquidas e a observação microscópicas dos isolados mostraram que o vinho do Porto Vintage apresentou mais unidades formadoras de colónias, em grande parte bactérias lácticas e leveduras, muito provavelmente por ser um vinho do Porto novo e ainda conservar grande parte da carga microbiológica desenvolvida durante a fermentação alcoólica. Um outro factor que poderá ser relevante é o facto de, para além do teor em álcool nos vinhos, estes conservam-se também devido à presença de ácidos orgânicos, cujas concentrações podem variar entre 1% e 2% e são muito importante para manter os teores de pH baixos (3,0 a 3,5) o que diminui a viabilidade dos microorganismos (Hutkins, 2008).

Assim, é de destacar que os géis de borras finas de vinho do Porto, tanto Vintage como Tawny, apresentaram baixos níveis de contaminações o que pode dever-se a dois fatores: o teor de álcool a rondar os 20° que torna o ambiente inviável para os microorganismos e a adição de goma xantana que se liga à água livre da borra líquida, reduzindo o a_w do produto.

A carga microbiana existente no vinho do Porto deve ter em atenção a técnica de vinificação que se faz no Douro: a pisa a pé e a recolha das borras não tem em conta um ambiente assético pois, a fermentação e a adição de aguardente irão proteger os vinhos de qualquer desenvolvimento de agentes patogénicos.

Após a observação a olho nu das placas inoculadas, foram observadas ao microscópio diferentes amostras de colónias obtidas com ampliação de 400x e 1000x e coradas com azul de metileno (corante utilizado para observar a viabilidade das células - se ficar incolor a célula é viável). Os microrganismos foram identificados segundo o Guia de Edwards (2005) tendo-se verificado que a microbiota presente está particularmente associada aos grupos de bactéria lácticas e leveduras (Figura 44 e 45).

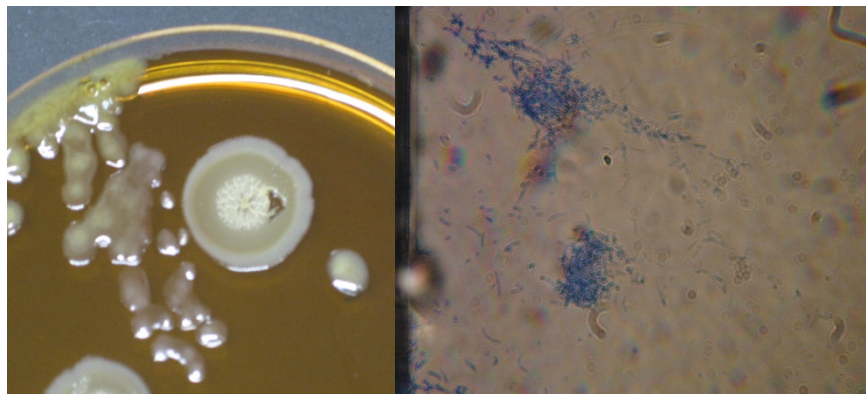


Figura 44: Bactérias lácticas da espécie *Lactobacillus hilgardii*.
Fotografias de placas borra liofilizada de Tawny em YPD com uma diluição de 10^{-8} , a olho nu e vista ao microscópio (1000x).

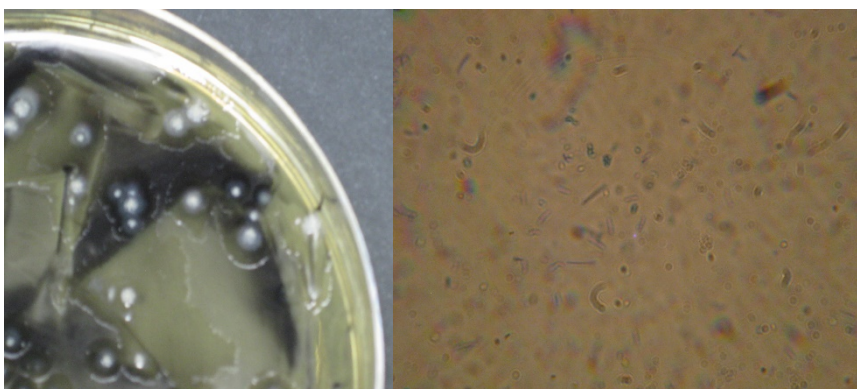


Figura 45: Leveduras da espécie *Schizosaccharomyces pombe*.
Fotografias de placas borra liofilizada de Vintage em YPD com uma diluição de 10^{-10} , a olho nu e vista ao microscópio (1000x)

4.12. Valor calórico

Com vista a analisar o impacto nutricional das borras de vinho do Porto calculou-se o valor calórico em kcal para cada um dos componentes presentes na borra. O cálculo do valor calórico das borras liofilizadas teve em conta os valores de kcal fornecidas por cada nutriente: proteínas (4 kcal/g) e açúcares (3,75 kcal/g) e lípidos (9 kcal/g) (FAO, 1981). Assim, o valor de kcal pode ser analisado na Tabela 4.

Tabela 4: Valor calórico de borras finas de vinho do Porto Vintage e Tawny liofilizadas

	Vintage			Tawny		
	mg/g	g/100 g	kcal	mg/g	g/100 g	Kcal
Proteína	63	6	25	80	8	32
Açúcares totais	520	52	195	705	71	264
Lípidos	29	3	26	2	0	1
kcal/100g			246			298

Em relação aos outros nutrientes que pesam no cálculo do valor calórico, as proteínas e lípidos, estes são maioritariamente provenientes das leveduras existentes somente nas borras.

Para o cálculo do valor calórico do gel com goma xantana (Tabela 5) também ter de ter em conta o teor de álcool que fornecem 7 kcal/g de álcool e a goma xantana que fornece, como fibra alimentar, 2 kcal/g deste hidrocolóide. Outra atenção que teve foi na composição percentual do gel: 98% de borra líquida e 2% de goma xantana.

Assim, segundo a densidade medida das borras líquidas no decorrer deste trabalho e segundo a densidade do vinho do Porto fornecida pela ficha técnica da empresa, foi possível calcular a quantidade de açúcar proveniente do vinho em suspensão e calcular o valor real da quantidade de açúcar existente nas borras finas.

Quando centrifugamos e liofilizamos as borras finas de vinho do Porto temos de ter em conta o teor de açúcares provenientes do vinho sobrenadante, que ficou em torno das borras e que não foi removido por não ter havido uma lavagem das borras. Assim, o valor calórico das borras liofilizadas, o

resultado do açúcar das borras e do açúcar residual do vinho adsorvido às borras. O cálculo demonstrou que 51,90% do açúcar calculado na borra fina de vinho do Porto Vintage é proveniente do vinho sobrenadante, reduzindo o valor de 520,22 mg de açúcares/g de borra liofilizada para 250 mg. Em relação ao Tawny, o cálculo demonstrou que 52,50% do açúcar calculado na borra fina de vinho do Porto Vintage é proveniente do vinho sobrenadante, reduzindo o valor de 705,00 mg de açúcares/g de borra liofilizada para 335 mg.

Tabela 5: Valor calórico dos géis de borras finas de vinho do Porto Vintage e Tawny com goma xantana (2%)

	Vintage			Tawny		
	mg/g	g/100 g	kcal	mg/g	g/100 g	Kcal
Proteína			11			16
Açúcares totais	250	25	6	335	34	8
Lípidos			14			18
Etanol			102			113
Goma xantana	2		0	2		0
kcal/100g			134			154
kcal/g			1			2

Analisando o teor calórico tanto em borras finas liofilizadas como nas em gel mostram que a sua adição em confeções culinárias não acrescenta riqueza nutricional relevante, tirando a organolética.

4.13. Análise Sensorial

O estudo de mercado, que todos os novos produtos deveriam ter antes do seu lançamento, foi feito neste caso a partir de uma sessão de análise sensorial realizada num restaurante e as borras finas de vinho do Porto mostraram-se muito versáteis e agradaram toda a equipa de cozinha.

O produto criado na sequência deste trabalho teve, desde o início, um público-alvo definido. Sendo um produto ligado à alta cozinha e onde a matéria-prima é para ser valorizada com toda a sua história, o público-alvo para o gelificado criado com as borras finas de vinho do Porto é a restauração e mundo gourmet.

Atendendo a que o produto alimentar desenvolvido no decorrer da tese teve como objetivo a sua utilização na alta cozinha, a análise sensorial passou pela apreciação sensorial e pela análise da sua aplicação em vários métodos de cocção e em várias receitas orientadas pelo Chefe Vítor Areias. A escolha deste profissional de cozinha deve-se ao facto de, para além de ter uma reconhecida experiência profissional com a passagem por restaurantes de renome e ter experiência como formador na área de cozinha, também frequentou o Mestrado em Ciências Gastronómicas sendo sensível às questões colocadas durante o processo de desenvolvimento de um novo produto e do uso de hidrocolóides.

Para analisar a versatilidade do gel formado com as borras finas de vinho do Porto e a goma xantana sujeitou-se o produto a várias aplicações culinárias.

Como o produto, com a cor brilhante e aroma rico, já demonstra grandes capacidades gastronómicas experimentou-se utilizar o gel diretamente como decoração e/ou acompanhamento de uma receita, o que mostrou ser um acréscimo interessante ao prato, tanto em salgados como em sobremesas, podendo substituir com grande facilidade reduções de vinho do Porto, onde esta bebida é submetida a fervura até redução de volume perdendo vários aromas voláteis interessantes e onde, por vezes, são adicionados outros ingredientes.

Procurou-se também verificar o comportamento do produto quando aquecido e depois de descongelar. Tal como seria de esperar, com base nos dados reológicos obtidos anteriormente que demonstram a elevada estabilidade térmica dos géis, o aquecimento do gel não alterou a sua estabilidade. Verificou-se também que o gel com a goma xantana descongela sem que haja sinérese, isto é, a libertação da água enclausurada no interior do gel provocada pela contração deste, o que era algo expectável atendendo a que a goma xantana se liga à água livre impedindo a formação de cristais de gelo que, após descongelamento, podem danificar a estrutura facilitando a saída de água (Katzbauer, 1998).

Para além disso, analisou-se também o comportamento do gel quando incorporado em natas e em caldo de carne por serem estas duas aplicações de vinho do Porto muito utilizadas na cozinha, e observou-se o seu comportamento. Nos caldos de carne, por este ser rico em proteínas, e o gel de

vinho do Porto Vintage ser rico em polifenóis, apresentou uma ligeira agregação, não sendo impeditivo da utilização deste caldo em guisados ou em molhos tal como já havia sido referido por alguns autores (Haslam, 1974; Siebert, 1999). Em conjugação com natas, apresentando estas menor quantidade proteica que os caldos de carne e maior percentagem de gordura (segundo a tabela de composição de alimentos do INSA) a goma xantana presente no gel vai ter a função de emulsionante criando no final um creme macio, rico em aroma e com uma cor interessante (Dickinson, 2009).

Sabendo que a goma xantana é um hidrocolóide cada vez mais utilizado em pastelaria devido às suas propriedades de não retrogradação e da falta de sinérese, e visto o vinho do Porto ser um ingrediente valorizado na alta pastelaria estudou-se também a aplicação do novo produto em confeções de pastelaria como creme pasteleiro*^a e gelados e sorvetes*^b. O produto apresentou mais versatilidade na área da pastelaria do que na cozinha: os cremes pasteleiros (Figura 46) ficaram ricos, cremosos, com uma cor bastante atrativa e o sabor do vinho do Porto estava evidenciado mas equilibrado.



Figura 46: Creme pasteleiro com 5 % de gel de borras finas com goma xantana (2%) e uma aplicação em pastelaria.

Os gelados (Figura 47 a) ficaram com uma cor mais clara mas nem por isso menos atrativos. Na boca foram macios e conservaram bem o sabor do vinho do Porto. Os sorvetes (Figura 47 b), provavelmente devido à presença da goma xantana no produto, retiveram mais água e não se observou tanta formação de cristais de gelo. As suas cores eram bastantes escuras e os sorvetes mostraram potencial para serem também usados como acompanhamento de pratos salgados se não for adicionado açúcar.

A adição do produto com borras de vinho do Porto aos gelados, para além do melhoramento das características organoléticas, adiciona importantes compostos bioativos como os polifenóis (Hwang *et al.*, 2009).

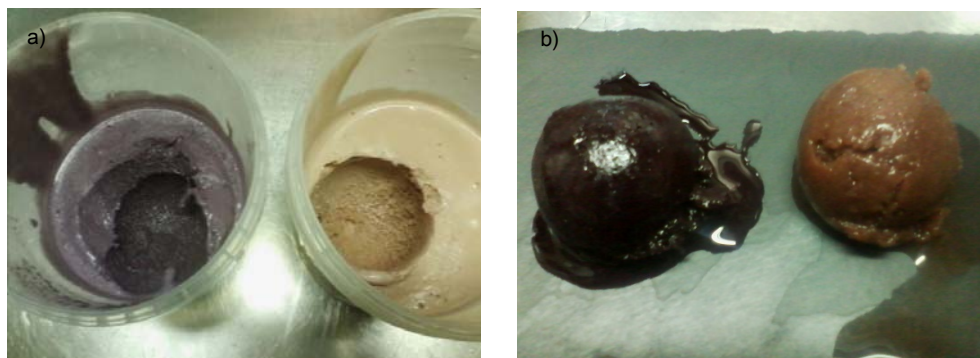


Figura 47: Gelado e sorvete com 5 % de gel de borras finas com goma xantana (2%)
a) gelado, b) sorvete

O creme pasteleiro é um preparado clássico da pastelaria e muito usado para recheios e bolos ou folhados. Na sua lista de ingredientes leva ovos, leite e farinha.

*^b A diferença entre gelados e sorvete baseia-se no facto do gelado levar natas na sua constituição e o sorvete levar uma calda de açúcar e fruta ou bebidas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente trabalho as borras finas dos dois vinhos do Porto caracterizadas foram sempre encaradas enquanto produto de alta qualidade para um mercado gourmet e abordadas sob duas perspectivas diferentes. A primeira das abordagens consistiu em encontrar uma forma de apresentação das borras final que fosse estável, para que fosse possível colocá-las no mercado enquanto matéria-prima, tendo-se testado a sua liofilização uma vez que é um método que permite conservar as propriedades organoléticas do produto e em simultâneo conferir-lhe estabilidade química e microbiológica. Numa segunda abordagem, e mantendo o foco na valorização da matéria-prima “borras finas de vinho do Porto”, procurou-se criar um produto inovador para ser aplicado na alta-cozinha e consumido por Chefes e por um público-alvo definido à partida como consumidor de produtos gourmet, que mantivesse valorizasse as características do produto em toda a sua extensão, mantendo intactos todo o seu aroma e sabor autênticos e que levasse o consumidor a associá-lo ao ingrediente rei – o vinho do Porto.

A avaliação da composição química das borras finas de vinho do Porto em estudo permitiu concluir que as condições de estágio influenciam, claramente, os valores nutricionais de cada borra. Em termos de caracterização química as borras finas de Vintage e de Tawny apresentaram diferenças significativas nos parâmetros analisados. A maior diferença encontra-se no teor de açúcares onde as borras de vinho do Porto Tawny apresentam maior valor. As borras finas de Vintage apresenta maiores teores em lípidos e em polifenóis. Estas diferenças são explicadas pela diferença entre a tipologia de estágio, mas principalmente, pela idade do vinho do Porto proveniente: o Vintage em estudo é um vinho com somente 2 anos de estágio em madeira enquanto que o Tawny já passaram 20 anos, o que implica este ter sido sujeito a mais reações de oxidação e, conseqüentemente, alteração dos teores nutricionais. Os teores calóricos por grama de borra liofilizada varia entre 2 kcal (Vintage) e 3 kcal (Tawny) e no caso dos géis co goma xantana 1 kcal (Vintage) e 2 kcal (Tawny).

Em termos nutricionais as borras finas não apresentam quantidades de nutrientes interessantes, tirando o teor de polifenóis que pode ser explorado. A quantificação de polifenóis totais mostrou que

as borras finas de vinho do Porto, principalmente o jovem, é um rico recurso de compostos antioxidantes e que a sua extração pode ter bastante interesse para incorporação destes na indústria farmacêutica, nutracêutica e alimentar. Mas em termos organoléticos, as borras finas, tanto em forma liofilizada como em gel apresenta uma riqueza que deve ser aproveitada para o desenvolvimento de alimentos funcionais.

Em termos reológicos o gel criado com as borras finas de vinho do Porto e goma xantana mostrou-se estruturado e com capacidade de aguentar várias técnicas culinárias. A escolha deste hidrocolóide devido às suas características correspondeu à expectativa: conseguiu-se criar um gel sem que as borras tivessem de ser aquecidas e de fácil elaboração. A goma xantana clear dispersou bem mesmo em condições particulares das borras finas em suspensão: pH ácido, 20º álcool e presença de polifenóis.

A adição de goma xantana criou um gel líquido com características reológicas muito próximas do próprio hidrocolóide. A goma xantana funciona, nesta concentração, como inibidor da precipitação de complexos proteína/polifenóis criando com os polifenóis um complexo solúvel em água e uma estrutura em forma de gel que encapsula polifenóis impedindo a sua interação com as proteínas. A concentração escolhida de goma xantana permitiu criar uma textura boa para a utilização da bisnaga sem intervir com a vertente aromática das borras.

Apesar da goma xantana ser um dos hidrocolóides mais caros a quantidade utilizada na elaboração do gel é pequena (2%) e visto as borras finas não terem valor comercial, pode-se, calcular o custo de matéria-prima de 100g de gel de borras tendo em conta somente o preço da goma xantana. Assim, 100g de produto custa cerca de 10 cêntimos. As características reológicas que este hidrocolóide fornece ao gel criado justifica a sua utilização.

Em termos de estabilidade microbiológica verificou-se que a carga microbiana presente nas borras com goma xantana e no produto liofilizado diminuiu com o tratamento do produto, sendo significativamente inferiores à das borras centrifugadas, cujo processo poderá levar à

deposição/concentração de microrganismos presentes nos vinhos com as borras. Visto a avaliação da evolução da estabilidade do produto ser tido feita num curto prazo de tempo devido ao tempo disponibilizado para a tese, aconselhar-se-ia a adição de uma pequena percentagem de um ácido fraco para garantir a sua estabilidade.

A análise sensorial efetuada com uma equipa de especialistas de cozinha mostrou a versatilidade do produto em varias vertentes, mas obtiveram-se resultados bastante interessantes em pastelaria. A incorporação do gel de borras em gelados, apesar de em pequena quantidade (5%), enriqueceu me termos de cor e sabor e a goma xantana presente ainda pode ajudar na estabilização da emulsão (gelado). O gel também se mostrou apto para ser utilizado diretamente em pratos como acompanhamento sem perder o brilho nem estrutura. As borras liofilizadas apresentam maior interesse na incorporação em bolos, massas, chás, etc..

De acordo com o Regulamento do Conselho Europeu (CE) 1493/1999 que estabelece regras de comercialização de produtos v\u00ednicos, as borras de vinho n\u00e3o podem ser utilizadas para produ\u00e7\u00e3o de outros vinhos, mas a filtra\u00e7\u00e3o e a centrifuga\u00e7\u00e3o de borras de vinho pode ser feita se “a qualidade dos produtos obtidos for boa, genu\u00edna e comercializ\u00e1vel” e se “as borras assim tratadas n\u00e3o forem reduzidas ao estado seco”. Confrontada com esta situa\u00e7\u00e3o, foi solicitada a confirma\u00e7\u00e3o da legisla\u00e7\u00e3o ao chefe de servi\u00e7o de Controlo Administrativo do IVDP, Dr. Fernando Br\u00e1s, que confirmou que nenhum produto alimentar pode ser comercializado com o nome “vinho do Porto” pelo decreto-Lei n.º 173/2009, de 3 de Agosto, que aprova o Estatuto das Denomina\u00e7\u00f5es de Origem e Indica\u00e7\u00e3o Geogr\u00e1fica da Regi\u00e3o Demarcada do Douro (RDD). Confrontado com a informa\u00e7\u00e3o que j\u00e1 haveria no mercado produtos alimentares com a indica\u00e7\u00e3o de serem produzidos com borras de vinho do Porto foi claro com a informa\u00e7\u00e3o: o IVDP n\u00e3o tem conhecimento e n\u00e3o \u00e9 permitido. Esta confirma\u00e7\u00e3o n\u00e3o invalida o interesse da an\u00e1lise deste subproduto pois ainda \u00e9 poss\u00edvel a utiliza\u00e7\u00e3o deste na confe\u00e7\u00e3o de pratos e este estudo pode trazer interesse para que abranja subprodutos de outros vinhos (tranquilos e licorosos) e analis\u00e1-los, n\u00e3o s\u00f3 como m\u00e1teria-prima alimentar como para o aproveitamento de poss\u00edveis compostos de interesse nutricional.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1493, R. C. n. (1999) . do conselho de 17 de Maio de 1999.

Alonso, Á. M., D. A. Guillén, C. G. Barroso, B. Puertas e A. García (2002) . "Determination of antioxidant activity of wine byproducts and its correlation with polyphenolic content." Journal of Agricultural and Food Chemistry **50** (21) : 5832-5836.

Attard, E. (2013) . "A rapid microtitre plate Folin-Ciocalteu method for the assessment of polyphenols." Central European Journal of Biology **8** (1) : 48-53.

Barbosa-Cánovas, G. V. (2003) . Handling and preservation of fruits and vegetables by combined methods for rural areas: technical manual. , Food & Agriculture Org.

Blasco, L., M. Viñas e T. G. Villa (2011) . "Proteins influencing foam formation in wine and beer: the role of yeast." International Microbiology **14** (2) : 61-71.

Bourne, M. (2002) . Food texture and viscosity: concept and measurement, Academic Press.

Bradford, M. M. (1976) . "A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding." Analytical Biochemistry **72** (1 -2) : 248-254.

Bravo, L. (1998) . "Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance." Nutrition reviews **56** (11) : 317-333.

Bustamante, M., R. Moral, C. Paredes, A. Pérez-Espinosa, J. Moreno-Caselles e M. Pérez-Murcia (2008) . "Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry." Waste Management **28** (2) : 372-380.

Cardoso, A. D. (2007) . "O vinho da uva à garrafa." Âncora Editora: 389-390.

Carrera, C. (2007) . "Vinho do Porto e a Região do Douro - A arte de beber vinho do Porto." Colares Artes Gráficas.

Carvalho, E., N. Mateus e V. de Freitas (2004) "Flow nephelometric analysis of protein -tannin interactions." Analytica Chimica Acta **513**, 97-101.

Codes, V. M. d. (2003) . Metodologia para correção de cores de imagens digitais de íris humanas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

de Freitas, V., E. Carvalho e N. Mateus (2003) . "Study of carbohydrate influence on protein -tannin aggregation by nephelometry." Food Chemistry **81** (4) : 503-509.

De Oliveira, L. C. (2011) . Avaliação química e sensorial de vinhos tintos produzidos nas regiões do Vale do São Francisco e da Serra Gaúcha , Universidade Federal da Bahia.

Del Barrio-Galán, R., S. Pérez-Magariño e M. Ortega-Heras (2011) . "Techniques for improving or replacing ageing on lees of oak aged red wines: The effects on polysaccharides and the phenolic composition." Food chemistry **127** (2) : 528-540.

Dickinson, E. (2003) . "Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems." Food Hydrocolloids **17** (1) : 25-39.

Dickinson, E. (2009) . "Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers." Food Hydrocolloids **23** (6) : 1473-1482.

Edwards, C. G. (2005) . Illustrated Guide to Microbes and Sediments in Wine, Beer and Juice, Gusmer Enterprises.

FAO. (1981) . "The relationship between food composition and available energy." from <http://www.fao.org/docrep/MEETING/004/M2847E/M2847E00.HTM>.

Ferreira, R. B., M. A. Piçarra-Pereira, S. Monteiro, V. I. B. Loureiro e A. R. Teixeira (2001) . "The wine proteins." Trends in Food Science & Technology **12** (7) : 230-239.

Fleet, G. H. (1993) . Wine microbiology and biotechnology, CRC Press.

Fuller, G. W. (2011) . New food product development: from concept to marketplace, CRC Press.

Galacho, C. (2011) . A química "doce" do vinho, Jornadas do Centro de Química de Évora.

García-Ochoa, F., V. E. Santos, J. A. Casas e E. Gómez (2000) . "Xanthan gum: production, recovery, and properties." Biotechnology Advances **18** (7) : 549-579.

Gianezini, M., C. F. Ruviaro, F. S. Brandão, A. C. Ceolin, E. A. Dias e V. Schmidt (2012) . Contaminação no processo produtivo do vinho e os riscos para o agronegócio vitivinícola. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande. **14**: 299-303.

Gómez, M. E., J. M. Igartuburu, E. Pando, F. R. Luis e G. Mourente (2004) . "Lipid Composition of Lees from Sherry Wine." Journal of Agricultural and Food Chemistry **52** (15) : 4791-4794.

Goncalves, C., R. M. Rodriguez-Jasso, N. Gomes, J. A. Teixeira e I. Belo (2010) . "Adaptation of dinitrosalicylic acid method to microtiter plates." Analytical Methods **2** (12) : 2046-2048.

Grainger, K. e H. Tattersall (2005) . Wine production: vine to bottle, Wiley Online Library.

Guiné, R., N. Ferraz, A. Mesquita, G. Gouveia e P. Almeida (2014) . Estudo de mercado sobre a aceitação de um novo sabonete de vinho do Porto. Millenium - Revista do Instituto Politécnico de Viseu. **46**: 97 ,106.

Guiné, R. P., P. Ferreira, A. R. Roque, H. Pinto e A. Tomás (2014) . "Port Wine _ Caviar _ : Product Development, Sensorial Analysis, and Marketing Evaluation." Journal of Culinary Science & Technology **12** (4) : 294-305.

Haslam, E. (1974) . "Polyphenol -protein interactions." Biochemical Journal **139** (1) : 285.

Helrich, K. (1990) . Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Association of Official Analytical Chemists Arlington.

Hutkins, R. W. (2008) . Microbiology and technology of fermented foods, John Wiley & Sons.

Hwang, J.-Y., Y.-S. Shyu e C.-K. Hsu (2009) . "Grape wine lees improves the rheological and adds antioxidant properties to ice cream." LWT-Food Science and Technology **42** (1) : 312-318.

IVDP. (2014) . "Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, I. P.", from <http://www.ivdp.pt/>.

Jin, L., Y. Tan, Y. Shangguan, Y. Lin, B. Xu, Q. Wu e Q. Zheng (2013) "Multiregion Shear Thinning for Subsequent Static Self-Thickening in Chitosan-graft-polyacrylamide Aqueous Solution." The Journal of Physical Chemistry B **117**, 15111-15121.

Kallithraka, S., I. Arvanitoyannis, P. Kefalas, A. El-Zajouli, E. Soufleros e E. Psarra (2001) . "Instrumental and sensory analysis of Greek wines; implementation of principal component analysis (PCA) for classification according to geographical origin." Food Chemistry **73** (4) : 501-514.

Karbowiak, T., R. D. Gougeon, J.-B. Alinc, L. Brachais, F. Debeaufort, A. Voilley e D. Chassagne (2009) . "Wine oxidation and the role of cork." Critical reviews in food science and nutrition **50** (1) : 20-52.

Katzbauer, B. (1998) . "Properties and applications of xanthan gum." Polymer Degradation and Stability **59** (1 -3) : 81-84.

Kilcast, D. e P. Subramaniam (2000) . The stability and shelf-life of food, Elsevier.

Loira, I., R. Vejarano, A. Morata, J. M. Ricardo-da-Silva, O. Laureano, M. C. González e J. A. Suárez-Lepe (2013) . "Effect of *Saccharomyces* strains on the quality of red wines aged on lees." Food Chemistry **139** (1 -4) : 1044-1051.

Loureiro, N. (2011) . O posicionamento da marca vinho do Porto no panorama nacional. Gestão de bens comuns e desenvolvimento regional sustentável, Bragança - Zamora.

Loureiro, V. (2002) . "Os melhores vinhos de Portugal." Guia Repsol Portugal **2002/2003**.

- Makris, D. P., G. Boskou e N. K. Andrikopoulos (2007) . "Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts." Journal of Food Composition and Analysis **20** (2) : 125-132.
- Manach, C., A. Scalbert, C. Morand, C. Rémésy e L. Jiménez (2004) . "Polyphenols: food sources and bioavailability." The American journal of clinical nutrition **79** (5) : 727-747.
- Manois, R. V. e A. V. Morales (2014) . "Evaluation of Tapuy Lees as a Functional Ingredient in the Snack Food Polvoron." Journal of Food Quality.
- Maness, N. (2010) . "Extraction and analysis of soluble carbohydrates." Methods Mol Biol **639**: 341-370.
- Mateus, N. (2009) . A química dos Sabores do Vinho-Os polifenóis. Real Academia Galega de Ciências: 5-22.
- Mazauric, J.-P. e J.-M. Salmon (2005) . "Interactions between yeast lees and wine polyphenols during simulation of wine aging: I. Analysis of remnant polyphenolic compounds in the resulting wines." Journal of Agricultural and Food Chemistry **53** (14) : 5647-5653.
- Mena, P., J. A. Ascacio-Valdes, A. Girones-Vilaplana, D. Del Rio, D. A. Moreno e C. Garcia-Viguera (2014) . "Assessment of pomegranate wine lees as a valuable source for the recovery of (poly) phenolic compounds." Food Chemistry **145**: 327-334.
- Michel, F., J.-F. Thibault e J.-L. Dublier (1984) . "Viscometric and potentiometric study of high-methoxyl pectins in the presence of sucrose." Carbohydrate polymers **4** (4) : 283-297.
- Miralles, C., L. Moretto e V. G. H. Schmitt (2008) . "Gestão de marcas e arranjos produtivos: A marca « Vinho do Porto »." Comportamento Organizacional e Gestão **14** (1) : 85-95.
- Moura, J. (2011) . Cozinha com Ciência e Arte, Bertrand Editora.
- Moura, J., Viegas, J., Dias, S., Prista, C., Dias, C., Guerreiro, M., Mata, P. (2011) . "The role of hydrocolloids in the changing of processes and attitudes "Food Colloids and Molecular Gastronomy/4th Iberian Meeting on Colloids and Interfaces." Cooking in the 21st Century
- Pandey, K. B. e S. I. Rizvi (2009) . "Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease." Oxidative Medicine and Cellular Longevity **2** (5) : 270-278.
- Pato, O. (1963) . O vinho: métodos modernos de fabrico, tratamento e conservação. Lisboa, Clássica Editora.
- Pereira, G. M. (1996) . "A região do vinho do Porto: origem e evolução de uma demarcação pioneira." Douro: estudos & documentos, vol. 1, n.º 1, 1996 (1.º) , p. 177-194.

Pérez-Serradilla, J. e M. de Castro (2008) . "Role of lees in wine production: A review." Food Chemistry **111** (2) : 447-456.

Phillips, G. O. e P. A. Williams (2009) . Handbook of hydrocolloids, Elsevier.

Portuguesa, N. (2000) . Determinação do teor de água. Cereais e derivados. Instituto Português da Qualidade. NP516.

Portuguesa, N. (1986) . Determinação do teor de cinza. Cereais e derivados. Instituto Português da Qualidade. NP518.

Portuguesa, N. (1991) . Determinação do teor de matéria gorda total. Cereais e derivados. Instituto Português da Qualidade. NP4168.

Ribéreau ,Gayon, P., Y. Glories, A. Maujean e D. Dubourdieu (2006) . "Phenolic compounds." Handbook of Enology: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments, Volume 2, 2nd Edition: 141-203.

Rockenbach, I. I., G. L. d. Silva, E. Rodrigues, E. M. Kuskoski e R. Fett (2008) . "Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (Vitis vinifera) variedades Tannat e Ancelota." Food Science and Technology (Campinas) **28**: 238-244.

Rousseau, S. e B. Doneche (2001) . "Effects of water activity." Vitis **40** (2) : 75-78.

Saha, D. e S. Bhattacharya (2010) . "Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review." Journal of food science and technology **47** (6) : 587-597.

Salmon, J.-M., C. Fornairon-Bonnefond, J.-P. Mazauric e M. Moutounet (2000) . "Oxygen consumption by wine lees: impact on lees integrity during wine ageing." Food chemistry **71** (4) : 519-528.

Santos-Buelga, C. e V. de Freitas (2009) . Influence of phenolics on wine organoleptic properties. Wine chemistry and biochemistry, Springer: 529-570.

Saramago, A. (1995) . O vinho do Porto na cozinha: história e gastronomia, Colares editora.

Shirahigue, L. D., M. Plata ,Oviedo, S. M. De Alencar, M. A. B. R. D _ Arce, T. M. F. De Souza Vieira, T. L. C. Oldoni e C. J. Contreras ,Castillo (2010) . "Wine industry residue as antioxidant in cooked chicken meat." International journal of food science & technology **45** (5) : 863-870.

Siebert, K. J. (1999) . "Effects of protein-polyphenol interactions on beverage haze, stabilization, and analysis." Journal of Agricultural and Food Chemistry **47** (2) : 353-362.

Silva Ferreira, A., J.-C. Barbe e A. Bertrand (2003) . "3-Hydroxy-4, 5-dimethyl-2 (5 H) -furanone: a key odorant of the typical aroma of oxidative aged port wine." Journal of agricultural and food chemistry **51** (15) : 4356-4363.

Silva, L. M. L. R. d. (2003) . Caracterização dos subprodutos da vinificação. R. d. I. P. d. Viseu.

Sousa, I. (2009) . Texto de apoio cadeira de Reologia e Textura dos Alimentos. U. d. L. Instituto Superior de Agronomia.

Sousa, I. e M. L. Pereira (2010) . Protocolos e problemas para as aulas práticas de reologia e estrutura dos alimentos. 5º semestre da Licenciatura em Engenharia Alimentar.

Sousa, I., J. Ricardo-da-Silva e O. Laureano (2003) . Inativação da enzima polifenoxidase em bagos de uva para preservação da cor e dos compostos fenólicos em produtos derivados da uva. Anais do X Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia, Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul.

Stewart-Knox, B. e P. Mitchell (2003) . "What separates the winners from the losers in new food product development?" Trends in Food Science & Technology **14** (1) : 58-64.

Sworn, G., G. Sanderson e W. Gibson (1995) . "Gellan gum fluid gels." Food Hydrocolloids **9** (4) : 265-271.

Szczesniak, A. S. (2002) . "Texture is a sensory property." Food Quality and Preference **13** (4) : 215-225.

Tabilo-Munizaga, G. e G. V. Barbosa-Cánovas (2005) . "Rheology for the food industry." Journal of Food Engineering **67** (1 -2) : 147-156.

Tao, Y., J. F. García e D.-W. Sun (2014) . "Advances in Wine Aging Technologies for Enhancing Wine Quality and Accelerating Wine Aging Process." Critical reviews in food science and nutrition **54** (6) : 817-835.

Tao, Y., D. Wu, Q.-A. Zhang e D.-W. Sun (2014) . "Ultrasound-assisted extraction of phenolics from wine lees: Modeling, optimization and stability of extracts during storage." Ultrasonics Sonochemistry **21** (2) : 706-715.

Taylor's. from <http://www.taylor.pt/pt/>.

Taylor's. (2014) . from <http://www.taylor.pt/pt/>.

Waterhouse, A. L. e V. F. Laurie (2006) . "Oxidation of wine phenolics: A critical evaluation and hypotheses." American Journal of Enology and Viticulture **57** (3) : 306-313.

Weende, E. "metodologia interna ISA." from <http://www.isa.utl.pt/dqaa/TLQB/Weende.pdf>.

Zaia, D. A., C. Zaia e J. Lichtig (1998) . "Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes." Química nova **21** (6) : 787-793.

7. ANEXOS

I Poster e resumo para o 12º Encontro de Química dos Alimentos, dia 11 de Setembro de 2014

Valorização de um subproduto proveniente do estágio do vinho do Porto: Borras finas de vinhos Vintage e Tawny como matéria-prima de um novo produto alimentar



Rita Trindade ^a, Anabela Raymundo ^b, Catarina Prista ^a, Ricardo Chagas ^{a,c}
^a CBA, Instituto Superior de Agronomia, ULSiB, Portugal; ^b CEAR, Instituto Superior de Agronomia, ULSiB, Portugal; ^c REQUIMTE - Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL, Portugal
 rtrindade@ispa.ucp.pt



INTRODUÇÃO

O vinho do Porto é um vinho fortificado produzido unicamente no Douro, sob técnicas de vinificação específicas, podendo ser dividido em duas grandes categorias de acordo com a tipologia do seu estágio: estilo Tawny, que estagia em madeira, e o estilo Ruby, que estagia em garrafa. As borras finas são um subproduto do processo de produção de vinho do Porto resultantes da deposição de resíduos no fundo dos recipientes durante o seu estágio. Estas são maioritariamente constituídas por leveduras, cristais de ácido tartárico, açúcares residuais, compostos inorgânicos, compostos fenólicos e antocianinas. Dada a sua riqueza em cor e aroma, constituem uma matéria-prima com um elevado potencial para a criação de produtos alternativos para a indústria alimentar. O vinho do Porto pode ser uma fonte de polifenóis, compostos estes que podem ser usados na indústria alimentar, nutracéutica, cosmética e farmacêutica. O interesse pelos polifenóis e pela sua atividade antioxidante tem originado vários estudos recentes sobre a recuperação destes compostos em vinho tinto ou de romã. Estes compostos são biologicamente ativos e conhecidos pelas propriedades benéficas para a saúde resultantes da sua atividade antioxidante e antirradical. Os antioxidantes presentes em borras de vinho são muito apreciados na indústria alimentar e a sua extração pode, potencialmente, aumentar o valor económico desses subprodutos de vinificação.

OBJECTIVOS

No presente trabalho pretendeu-se caracterizar as borras finas isoladas de vinhos do Porto Tawny e Vintage, na forma liofilizada, com vista à sua utilização como matéria-prima base na indústria alimentar.

METODOLOGIA

As borras finas de vinho do Porto foram centrifugadas e liofilizadas e, com vista à sua caracterização química, realizaram-se análises à sua composição relativamente a azoto total (Kjeldahl), açúcares totais (método fenol-sulfúrico) e redutores (método DNS), lípidos (método de Soxhlet), fibra total, cinza, humidade relativa e atividade da água (aw) (Hygrolab). Adicionalmente à caracterização química determinou-se o teor de polifenóis totais pelo método Folin-Ciocalteu. Para complementar a caracterização química foi determinado o teor em álcool, o pH e a densidade do material ainda no seu estado original, isto é, vinho com sólidos em suspensão.

RESULTADOS

Com vista à obtenção das borras finas de vinho do Porto numa forma mais estável, procedeu-se numa primeira fase à sua centrifugação e numa segunda fase à liofilização das borras centrifugadas, tendo-se obtido rendimentos semelhantes para ambos (6,0% p/p). Numa segunda fase, analisaram-se as borras com vista à sua caracterização (Figura 1A e 1B e Figura 2). No caso do teor em polifenóis totais, as borras do vinho de estilo Vintage apresentaram sete vezes maior concentração em que as borras finas de vinho estilo Tawny. No entanto, em relação aos restantes tipos de compostos, à exceção do teor em proteína os restantes parâmetros mostram que as borras do vinho do Porto Vintage e de Tawny têm valores significativamente diferentes entre ambos, sendo normalmente superiores nas borras de vinho estilo Tawny ao contrário do observado em relação aos polifenóis. As borras foram ainda caracterizadas em termos de Atividade da Água (a_w), pH, teor alcoólico e densidade (Tabela 1). Os resultados obtidos indicam valores de a_w abaixo do limiar de perigo em termos microbiológicos, acompanhado de elevados teores alcoólicos que contribuem para tornar estável o produto desenvolvido.

Tabela 1

Parâmetros analisados nas borras finas liofilizadas ^a e em suspensão ^b	Vintage	Tawny
a_w ^a	0,26	0,39
Teor em álcool ^b	19,3°	21,3°
pH ^b	3,49	3,13
Densidade ^b	1039 g/dm ³	1042 g/dm ³

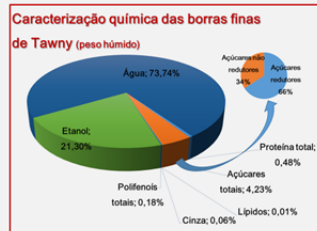
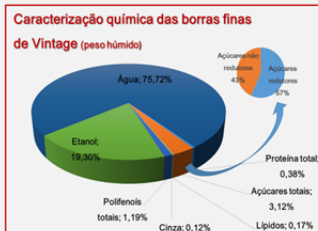


Figura 1: Caracterização química (em peso húmido) das borras finas de vinhos estilo Vintage e Tawny.

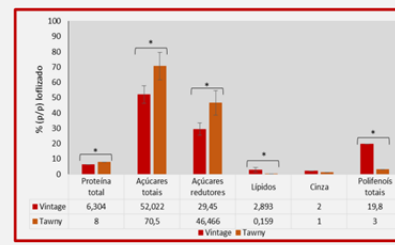


Figura 2: Caracterização química (em peso liofilizado) das borras finas de vinhos estilo Vintage e Tawny. As barras representam a média de 3 amostras ± erro padrão. Comparando as duas amostras, * indica diferenças significativas entre as amostras para $p < 0,05$.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a caracterização química das borras finas de Vintage e Tawny revelaram, tal como esperado, elevado teor em polifenóis principalmente no Vintage. Demonstrou-se que as borras finas são uma boa fonte de antioxidantes com enorme potencial de utilização na indústria alimentar, entre outras.

Apesar de, a nível nutricional, as borras liofilizadas não apresentarem teores relevantes de proteína ou de lípidos, a sua potencial capacidade antioxidante, a sua cor e o seu sabor enobrecem as borras finas liofilizadas comprovando-se que a valorização deste sub-produto do estágio do vinho do Porto pode, e deve, ser feita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Association of Official Analytical Chemists: Washington, D., AOAC. 1990. Official Methods of Analysis (Method 945.16), 16th ed.
 Maness, N., 2010. Extraction and analysis of soluble carbohydrates. Methods Mol Biol, 639: p. 341-70.
 Gonçalves, C., et al. 2010. Adaptation of dimethylsulfoxide acid method to microtiter plates. Analytical Methods, 2(12): 2046-2048.
 Kramer, J. van de, Ginkel, L. van. 1952. Rapid determination of crude fiber in cereal. Cereal Chemistry, 29: 239-251.
 Altard, E. 2013. A rapid microtitre plate Folin-Ciocalteu method for the assessment of polyphenols. Central European Journal of Biology, 8(1): 48-53.
 Tao, Y., et al. 2014. Ultrasound-assisted extraction of phenolics from wine lees: Modeling, optimization and stability of extracts during storage. Ultrasonics Sonochemistry, 21(2): 706-715.
 Mena, P., et al. 2014. Assessment of pomegranate wine lees as a valuable source for the recovery of (poly)phenolic compounds. Food Chemistry, 145: 327-34.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho contou com o apoio de Niepoort (Vinhos) S.A. (em especial de Dirk Niepoort) e do Disease & Stress Biology Laboratory (ISA/ITGB).

Valorização de um subproduto proveniente do estágio do vinho do Porto: Borras finas de vinhos Vintage e Tawny como matéria-prima de um novo produto alimentar

Palavras chave: vinho do Porto; borra fina; valorização; atividade antioxidante

RESUMO

As borras finas são um subproduto do processo de produção de vinho do Porto resultantes da deposição de resíduos no fundo dos recipientes durante o seu estágio. Estas são maioritariamente constituídas por leveduras, cristais de ácido tartárico, açúcares residuais, compostos inorgânicos, compostos fenólicos e antocianinas. Dada a sua riqueza em cor e aroma, constituem uma matéria-prima com um elevado potencial para a criação de produtos alternativos para a indústria alimentar.

No presente trabalho pretendeu-se caracterizar as borras finas isoladas de vinhos do Porto Tawny e Vintage, na forma liofilizada, com vista à sua utilização como matéria-prima base na indústria alimentar. Os dados obtidos revelaram que as borras finas de vinho do Porto possuem potencial enquanto matéria-prima estável e com potencial efeito na saúde interessantes para o seu aproveitamento para a produção de produtos alimentares inovadores quer enquanto matéria-prima base quer enquanto aditivo alimentar.

1. INTRODUÇÃO

O vinho do Porto é um vinho fortificado produzido unicamente no Douro, sob técnicas de vinificação específicas, podendo ser dividido em duas grandes categorias de acordo com a tipologia do seu estágio: estilo Tawny, que estagia em madeira, e o estilo Ruby, que estagia em garrafa [1]. O vinho do Porto pode ser uma forte fonte de polifenóis, compostos estes que podem ser potencialmente usados na indústria alimentar, nutracêutica, cosmética e farmacêutica [2].

O interesse pelos polifenóis e pela sua atividade antioxidante tem originado vários estudos recentes na recuperação destes compostos em vinho tinto ou de Romã, compostos estes que são biologicamente ativos e conhecidos pelas propriedades benéficas para a saúde resultantes da sua atividade antioxidante e antiradical. Os antioxidantes presentes em borras de vinho são muito apreciados na indústria alimentar e a sua extração pode, potencialmente, aumentar o valor económico desses subprodutos de vinificação [3].

2. MATERIAS E MÉTODOS

2.1 Isolamento do material

Foram analisados dois lotes de borras finas de vinho do Porto: umas provenientes de um vinho do Porto Vintage com 2 anos em barrica e umas de um vinho do Porto Tawny com 20 anos em barrica, produzidos pela empresa Niepoort segundo a metodologia tradicional, com a pisa a pé em lagares de granito e a paragem da fermentação com a adição de aguardente vínica, na região de Vale de Mendiz, no concelho de Alijó. As borras finas de vinho do Porto foram centrifugadas 15 minutos a 8000×g para separar os sólidos em suspensão (as borras finas) da parte líquida (vinho do Porto). Após a centrifugação as borras finas foram congeladas com o recurso do azoto líquido e liofilizadas.

2.2 Caracterização química das borras finas

Com vista à caracterização química das borras finas liofilizadas, realizaram-se análises à sua composição relativamente ao teor em proteína (Kjeldahl) [4], açúcares totais (método fenol-sulfúrico) [5] e redutores (método ácido dinitrossalicílico (DNS) [6], lípidos (método de Soxhlet) [7], fibra total [8], cinza [9], humidade relativa [10] e atividade da água (a_w) (Hygrolab). Adicionalmente à caracterização química determinou-se o teor de polifenóis totais pelo método Folin-Ciocalteu [11]. Para complementar a caracterização química foi determinado o teor em álcool, do pH e da densidade no material ainda no seu estado original, isto é, vinho com sólidos em suspensão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

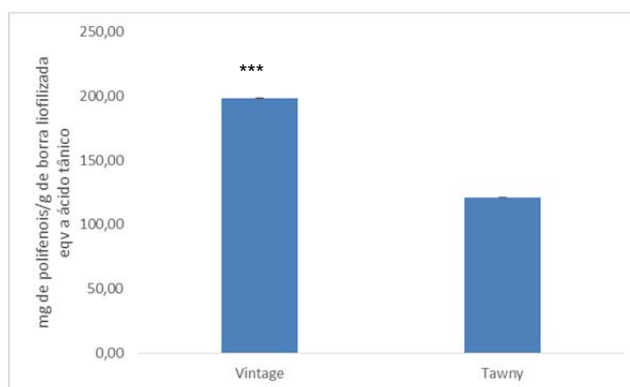
Com vista à obtenção das borras finas de vinho do Porto numa forma mais fácil de analisar, procedeu-se numa primeira fase à sua centrifugação e numa segunda fase à liofilização das borras centrifugadas (Tabela 1).

A partir da diferença da massa calculou-se o rendimento e produção de borras por litro de vinho do Porto nos lotes utilizados, tendo-se verificado que este foi similar para ambos os vinhos pese as características distintas de cada vinho.

Tabela 1. Relação massa borra fina/massa vinho do Porto

Borras finas	massa (g)			p/p (%)
	50 ml vinho	borra centrifugada	borra liofilizada	
Vintage	52,20	9,95	3,00	6,00
Tawny	53,52	10,67	3,01	6,02

Numa segunda fase, analisaram-se as borras com vista à sua caracterização química. Em relação aos polifenóis totais (Tabela 2, Figura 1) verificou-se haver uma diferença estatisticamente significativa entre as borras finas dos dois tipos de vinhos, tendo as borras do vinho de estilo Vintage sete vezes maior concentração em polifenóis que as borras finas de vinho estilo Tawny.

**Figura 1.** Concentração de polifenóis totais (eq. a ácido tânico) nos extratos etanólicos de borras de vinhos Tawny e Vintage. Asteriscos indicam diferenças significativas com $p < 0,05$

A caracterização química das borras finas do vinho do Porto foi efetuada tendo por base os parâmetros resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Caracterização química das borras finas de vinho do Porto

	Composição (mg/g de borra)	
	Vintage	Tawny
Proteína	63,04 ± 0,01	80,00 ± 0,00
Açúcares totais	520,22 ± 9,86	705,00 ± 15,38
Açúcares redutores	294,50 ± 7,02	464,66 ± 1,40
Lípidos	28,93 ± 1,46	1,59 ± 0,14
Cinza	20,00 ± 0,00	10,00 ± 0,00
Fibra	Não detetável	

A caracterização química das borras finas de vinho do Porto Vintage e Tawny demonstrou valores diferentes na sua composição. Tal como esperado, os açúcares totais e redutores são os compostos mais abundantes uma vez que a fermentação alcoólica é interrompida durante o processo de vinificação. Para além dos parâmetros referidos as borras foram também caracterizadas em termos de atividade da água (a_w), pH, teor alcoólico e densidade (Tabela 4). Os resultados obtidos indicam valores de a_w abaixo do limiar de perigo em termos microbiológicos, acompanhado de elevados teores alcoólicos que contribuem para tornar estável o vinho.

Parâmetros	Vintage	Tawny
a_w^a	0,26	0,39
Teor em álcool ^b	19,3°	21,3°
pH ^b	3,49	3,13
Densidade ^b	1039 g/dm ³	1042 g/dm ³

Tabela 4. Outros parâmetros analisados nas borras finas liofilizadas ^a e em suspensão^b no respetivo vinho do Porto

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a caracterização química das borras finas de Vintage e Tawny, revelaram, tal como esperado, elevado teor em polifenóis, principalmente no Vintage, provando ser uma forte fonte de antioxidantes e com enorme potencialidade para a sua utilização na indústria alimentar, entre outras.

Apesar de, a nível nutricional, as borras liofilizadas não apresentarem teores relevantes de proteína ou de lípidos, a sua capacidade antioxidante e a sua cor e sabor enriquecem as borras finas liofilizadas e comprovam que a valorização deste sub-produto do estágio do vinho do Porto pode, e deve, ser feita.

Agradecimentos

O presente trabalho contou com o apoio de Niepoort (Vinhos) S.A. (em especial de Dirk Niepoort) e do Disease & Stress Biology Laboratory (ISA/ITQB).

Referências

- [1] A. Rudnitskaya, I. Delgadillo, A. Legin, S. M. Rocha, A. Costa, T. Simões, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2007, 88, 125–131
- [2] Pedro Mena, Juan A. Ascacio-Valdés, Amadeo Gironés-Vilaplana, Daniele Del Rio, Diego A. Moreno, Cristina García-Viguera, *Food Chemistry*, 2014, 145, 327-334
- [3] Yang Tao, Di Wu, Qing-An Zhang, Da-Wen Sun, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, article in press Nunzia Cicco, Vincenzo Lattanzio, *American Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 2, 840-848
- [4] Association of Official Analytical Chemists: Washington, 1990
- [5] Niels Maness, *Methods in Molecular Biology*, 2010, 639, chapter 22, 341- 370
- [6] Cristiana Gonçalves, Rosa Maria Rodriguez-Jasso, Nelma Gomes, José A. Teixeira and Isabel Belo, *The Royal Society of Chemistry*, 2010, 2, 2046-2048
- [7] Norma Portuguesa NP 4168. (1991). Determinação do teor de matéria gorda total. Cereais e derivados. Instituto Português da Qualidade.
- [8] Vandekamer, J. H., and L. Vanginkel. "Rapid determination of crude fiber in cereals." *Cereal Chemistry* 29.4 (1952): 239-251.
- [9] Norma Portuguesa NP 518. (1986). Determinação do teor de cinza. Processo por incineração a 550°C. Cereais e Leguminosas.
- [10] Norma Portuguesa NP 516. (2000). Determinação do teor de água. Método prático de referência. Cereais e derivados. Instituto Português da Qualidade
- [11] Everaldo Attard, *Central European Journal of Biology*, 2013, 8 (1), 48-53

II Ficha técnica dos vinhos do Porto de onde as borras finas utilizadas neste estudo provieram

19/10/2014

Niepoort - Bioma Vintage | Vinha Velha



Niepoort Bioma Vintage | Vinha Velha 2011

A introdução de um novo Porto Vintage de excelência ao portefólio da Niepoort, o Bioma | Vinha Velha, dá-nos a oportunidade de criar ou recriar um estilo de Vintage que não só respeita o “terroir”, mas que também nos faz regressar à idade de ouro do Vinho do Porto. No coração do conceito do Bioma | Vinha Velha está uma vinha muito especial (Vinha da Pisca), numa localização muito particular da região do Douro. O Bioma é mais um Porto Vintage de uma só vinha do que um simples Quinta. Durante vários anos, esta vinha foi a base do Porto Vintage da Niepoort. No entanto, desde 2005, temos conseguido estudar em maior detalhe as suas qualidades, gerindo-a de forma biológica e também identificando melhor os vinhos de excelência ali produzidos, que foram separados para a produção destes Vintage, tais como o Bioma 2009, 2008 e o Pisca 2007. A expressão “Vinha Velha” refere-se à extraordinária idade das videiras na Vinha da Pisca, que ultrapassam os 80 anos na sua maioria. O que pretendemos com o Bioma | Vinha Velha é oferecer, em pequenas quantidades, uma forma antiga de vinificar um Vintage, semelhante aos Portos Vintage de 1970 e anteriores, engarrafados em Inglaterra. A excepcional qualidade das vinhas velhas da Vinha da Pisca parece exprimir o seu sentido do lugar de forma magnífica, quando lhe aplicamos a ‘lógica’ de outros tempos.

VINIFICAÇÃO

No nosso centro de vinificação de Vinhos do Porto, em Vale de Mendiz, as uvas do Bioma são pisadas a pé em lagares de granito, com 100% de engajo. Após a fortificação com aguardente vínica, o Porto fica a estabilizar durante o Inverno. Na Primavera, o vinho é transferido para a nossa adega na Quinta de Nápoles e colocado em pipas (pipas tradicionais de 550l). No caso do Vintage clássico da Niepoort, e da maioria dos outros Vinhos do Porto Vintage, os vinhos são transferidos para Vila Nova de Gaia, onde são envelhecidos em grandes tonéis e balseiros. A utilização das pipas em vez dos grandes tonéis e balseiros inspirou-se nos “velhos tempos”, quando o vinho era expedido em pipas para Inglaterra. Para além disso, engarrafamos o Bioma “Vinha Velha” no terceiro ano após a colheita, em vez de o fazer até ao final do segundo ano. Isto significa que oferecemos o Bioma um ano mais tarde do que o clássico Porto Vintage.

NOTAS DE PROVA

De cor rubi carregada, apresentando um rebordo roxo. Aroma com notas de chocolate negro, a par de frutos pretos jovens e uma vinosidade maravilhosamente fresca. Fresco e elegante com fruta muito pura no palato, com taninos sedutores que dão uma enorme força e estrutura ao vinho. Uma combinação fantástica de elegância e força.

INFORMAÇÃO TÉCNICA

PRODUTOR Niepoort (Vinhos) S.A. REGIÃO Douro TIPO DE SOLO Xisto

pt. T + 351 223 777 770. F + 351 223 320 209. info@niepoort-vinhos.com. www.niepoort-vinhos.com

<http://www.niepoort-vinhos.com/pt/ports/Bioma-Vintage--Vinha-Velha.html#2011>

1/2



Niepoort Tawny With Age Indication 20 Years Old Tawny

Os Tawnies com indicação de idade, tal como os 20 anos, são resultado da mistura de diferentes vinhos, com média de idades de 20 anos. O prolongado envelhecimento em pequenas pipas de carvalho confere-lhe a sua característica cor alourada. As principais características de um Tawny com indicação de idade são a complexidade dos aromas, a frescura, o «bouquet» persistente e o refinamento. Um Tawny velho é a escolha certa para acompanhar queijos e sobremesas à base de ovos e de chocolate. Também pode ser apreciado como aperitivo, servido ligeiramente fresco, acompanhado simplesmente por frutos secos.

VINIFICAÇÃO

Os Tawnies são envelhecidos em pequenas pipas (550l) de carvalho nas caves em Vila Nova de Gaia, durante muitos anos. O casamento equilibrado das diferentes características e das diversas idades é a principal arte do Master Blender da Niepoort, José Nogueira.

NOTAS DE PROVA

Boa profundidade de cor castanha avermelhada, com laivos alaranjados. Fabuloso no aroma, com notas de fruta cristalizada e damascos secos que se sentem no palato, bem conjugadas com suaves notas de fruto seco (noz) no final.

INFORMAÇÃO TÉCNICA

PRODUTOR Niepoort (Vinhos) S.A. REGIÃO Douro TIPO DE SOLO Xisto

VINHAS Vinha da Pisca, Vale do Pinhão e Ferrão IDADE DAS CEPAS Mais de 60 anos

CASTAS Touriga Nacional, Touriga Franca, Tinto Cão, Tinta Francisca, Tinta Amarela, Sousão, Tinta Roriz e outras

DENSIDADE POR HA 4000-6000 CONDUÇÃO DAS VINHAS Guyot e Royat

PERÍODO DE VINDIMA Setembro/Octubro FORMA DE VINDIMA Manual

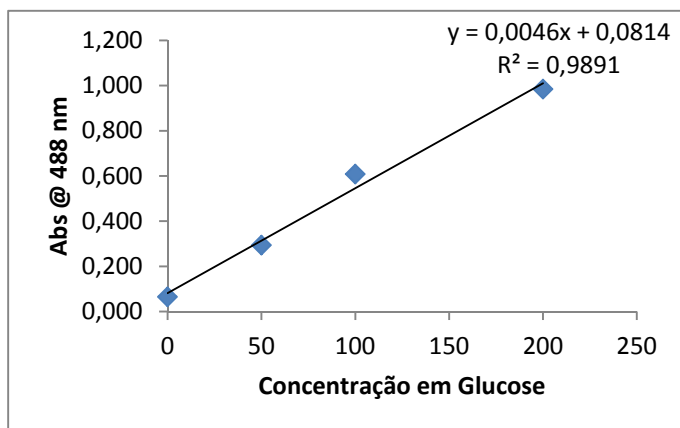
FERMENTAÇÃO Lagares/Pisa a pé ESTÁGIO Pipas velhas de carvalho AÇÚCAR RESIDUAL (G/DM³) 110

ÁLCOOL (%) 20,5 BAUMÉ 3,9 PH 3,64 ACIDEZ TOTAL (G/DM³) 4,35

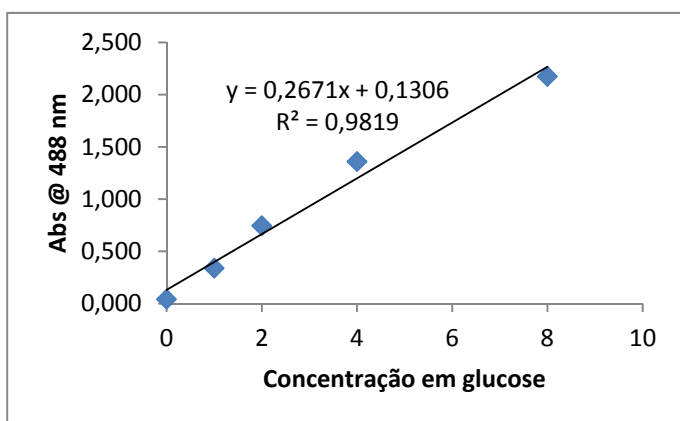
SUGESTÃO DE ACOMPANHAMENTO Combina muito bem com sobremesas à base de frutos secos, ovos, caramelo, baunilha ou café. Queijos curados são um bom acompanhamento. Ligeiramente refrigerado, também pode ser usado como aperitivo e a combinação com "foie gras" é muito interessante.



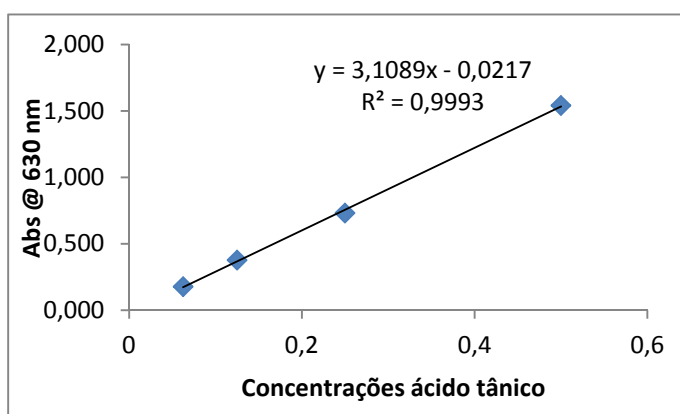
III Retas calibração das análises químicas efetuadas às borras finas de vinho do Porto liofilizadas



Reta de calibração segundo a concentração de glucose quando sujeito a uma absorvância de 488 nm e utilizada na quantificação dos açúcares totais pelo método Fenol Sulfúrico.



Reta de calibração segundo a concentração de glucose quando sujeito a uma absorvância de 488 nm e utilizada na quantificação dos açúcares residuais pelo método DNS (Dinitrosalicílico).



Reta de calibração segundo a concentração em ácido tânico quando sujeito a uma absorvância de 630 nm e utilizada na quantificação dos polifenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu.

IV Ficha técnica da goma xantana utilizada no estudo

Goma Xantana "Clear" Sosa, 500gr

21.23€

Descrição:

A Xantana ou Goma Xantana é obtida a partir da fermentação de amido pela bactéria *Xanthomonas campestris* (uma bactéria que existe na natureza frequentemente em folhas de couves). O produto resultante é um hidrato de carbono com poder espessante e características que lhe conferem grande versatilidade no que diz respeito a aplicações.

A xantana tem um elevado poder espessante, mesmo quando está em muito baixas concentrações, podendo ser usado também em bebidas alcoólicas. É muito utilizado como agente suspensor, o que significa que é capaz de manter elementos em suspensão num líquido. Também tem a capacidade de reter bolhas de gás numa espuma.

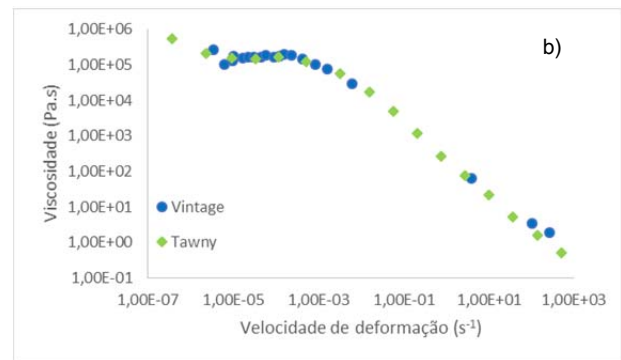
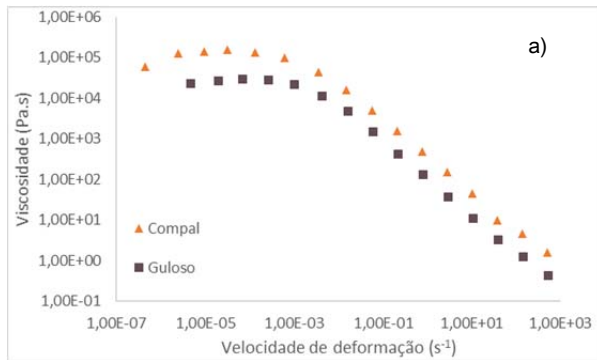
A sua viscosidade diminui quando sujeita à aplicação de forças ou a agitação. Quando essa força deixa de actuar, a solução retoma a sua viscosidade inicial. Daí que, pela sua consistência, as preparações com xantana se tornem surpreendentemente agradáveis quando são introduzidas na boca, uma vez que a mastigação leva a que o preparado se torne logo mais fluído.

Em culinária pode ser utilizada como espessante e emulsionante em molhos e gelados. É utilizada na indústria cervejeira como estabilizante da espuma de cerveja. É um componente comum em confeções com mel, óleos vegetais, leite e produtos lácteos, café, e massas alimentícias e alimentos para bebés, entre outras aplicações.

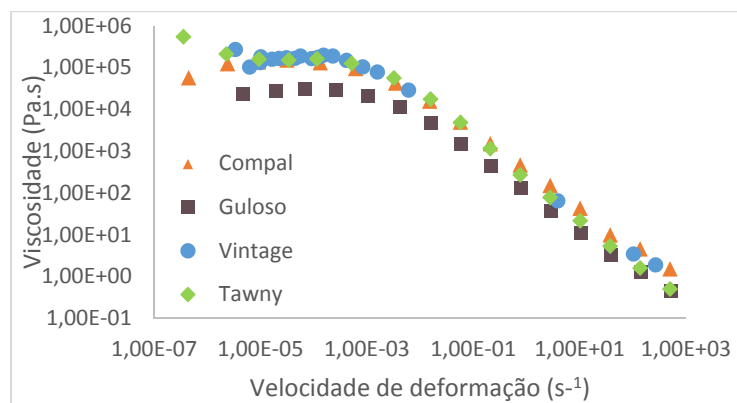
A xantana não é digerida nem absorvida pelo intestino humano, e também não é degradada pelas bactérias do tracto intestinal, comportando-se assim, do ponto de vista nutricional, como uma fibra alimentar. Isto significa que apresenta uma fraca digestibilidade e um valor energético baixo.



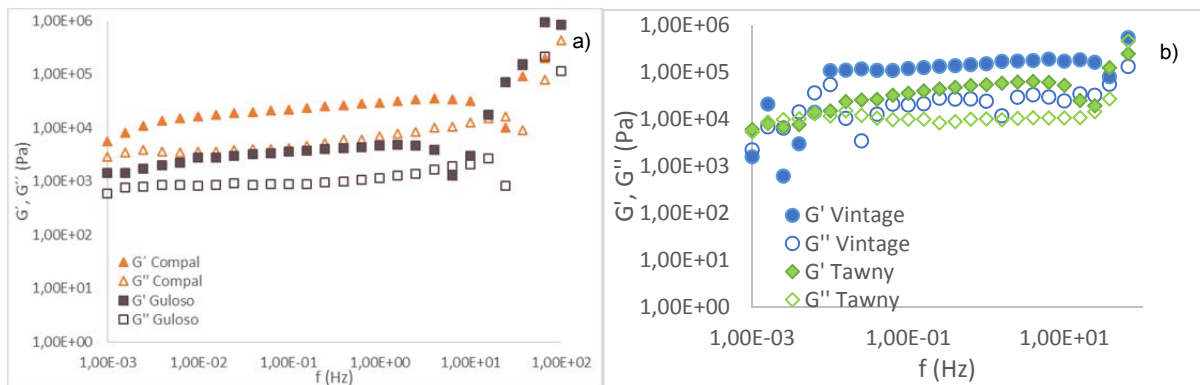
V Gráficos Reologia



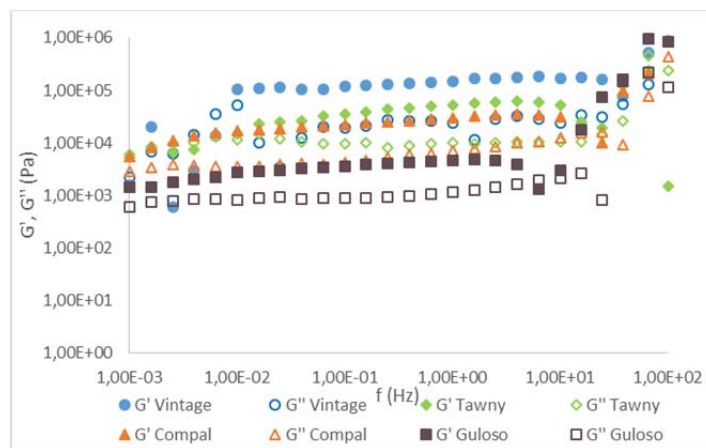
a) Curvas de viscosidade dos concentrados de tomate, com tempo de espera de 5 min, e uma taxa de deformação entre os 0,001Pa e os 1000Pa a uma temperatura de 20°C. b) Curvas de viscosidade das amostras de borra fina centrifugada de Vintage e Tawny, a 8000×g/15 minutos/6°C, com tempo de espera de 5 min e uma taxa de deformação entre os 0,001Pa e os 1000Pa a uma temperatura de 20°C.



Curvas de viscosidade sobrepostas dos concentrados de tomate e das borras finas centrifugadas das amostras em estudo, com tempo de espera de 5 min, e uma taxa de deformação entre os 0,001Pa e os 1000Pa a uma temperatura de 20°C.



a) Espectros mecânicos dos concentrados de tomate a 20 °C; b) Espectros mecânicos a 20°C das amostras de borra fina centrifugada de Vintage e Tawny, a 8000×g/15 minutos/6°C.



Espectros mecânicos, a 20°C, comparativos dos concentrados de tomate e dos géis formados pelas borras finas de vinho do porto em suspensão das duas amostras em estudo e goma xantana a 2%.