

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
NATHÁLIA DE ANDRADE NEVES

DETERMINAÇÃO MULTIPARAMÉTRICA DA QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA DE
VINHOS TINTOS COM USO DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE
INFRAVERMELHO PRÓXIMO

DIAMANTINA

2012

NATHÁLIA DE ANDRADE NEVES

**DETERMINAÇÃO MULTIPARAMÉTRICA DA QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA DE
VINHOS TINTOS COM USO DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE
INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* da Universidade federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri- UFVJM, como pré-requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof.Dr. Alexandre Soares dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Fidêncio

DIAMANTINA

2011

Ficha Catalográfica - Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecário Rodrigo Martins Cruz
CRB6-2886

Neves, Nathália de Andrade.
N518d Determinação multiparamétrica da qualidade físico-química de vinhos tintos com uso de espectroscopia na região de infravermelho próximo / Nathália de Andrade Neves. – Diamantina: UFVJM, 2012.
135p.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Soares dos Santos.
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Fidêncio.

Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. Infravermelho próximo. 2. Quimiometria. 3. Análise multivariada. 4. Enologia. I. Alexandre Soares dos Santos. II. Paulo Henrique Fidêncio. III. Título.

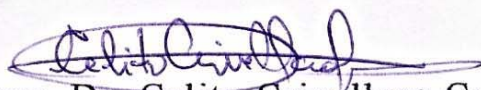
CDD 541.64122

**DETERMINAÇÃO MULTIPARAMÉTRICA DA QUALIDADE
FÍSICO-QUÍMICA DE VINHOS TINTOS COM USO DE
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

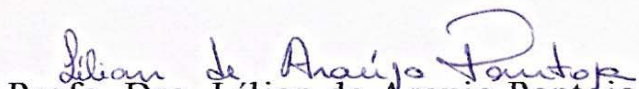
Nathália de Andrade Neves

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química, nível
de Mestrado, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre.

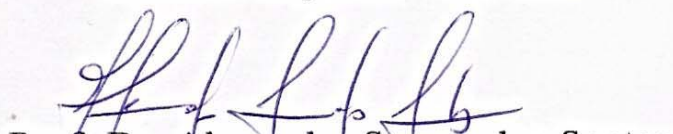
APROVADA EM 06 / 03 / 2012



Pesq. Dr. Celito Crivellaro Guerra
Membro Externo - EMBRAPA



Prof. Dra. Lillian de Araujo Pantaja
Membro Suplente - UFVJM



Prof. Dr. Alexandre Soares dos Santos
Presidente - UFVJM

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Maria Helena, meu pai, Saladim e ao meu irmão, Thiago, pelo apoio, pela compreensão, pela confiança e pela eterna torcida.

Aos meus amigos por anos de amizade, alegrias, cumplicidade... Em especial às amigas Aninha, Mari, Germana, por estarem tantos anos ao meu lado, dividindo minha vida comigo. Aos amigos mais recentes e não menos importantes por todo carinho e compreensão.

A todos aqueles que me acompanharam de alguma forma durante esse trabalho e dividiram comigo todas as expectativas boas e ruins: Leo, Dugulin, Raoni, e todos os amigos do Projeto Portal.

Aos amigos e colegas de laboratório, sem os quais nada disso teria sido possível, agradeço toda a ajuda, cumplicidade, amizade, dedicação, companheirismo, paciência, confiança. Obrigada Lipe, meu braço direito, Isa, Dieguinho, Karol, Cris, Crisley, Túlio, Alexandre, Ricardo, Alice, Mila, Nati, Dani, Fernanda Amaral, Fernanda Campos, João Vitor, Ilva, Rayane, Ramom, Ariane, Tamarah.

Ao meu orientador Prof. Alexandre, ao meu co-orientador Prof. Paulo e à Prof. Lílian por todo o ensinamento, em todos os sentidos, ao longo desse trabalho.

Muito Obrigada

“Foi o tempo que perdeste com tua rosa
que fez tua rosa tão importante”

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

O vinho é uma das bebidas mais antigas e tradicionais produzidas e consumidas pela humanidade. Nas últimas décadas a busca por qualidade nos produtos alimentícios impulsionaram a pesquisa em técnicas analíticas capazes de fornecer resultados mais rápidos e precisos. Neste contexto, métodos analíticos que possam mensurar parâmetros de qualidade de forma simultânea para um grande número de amostras constitui-se ferramenta desejável para processo de escala industrial. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) aparece como uma ferramenta de considerável importância para a indústria de vinhos, permitindo o estabelecimento de inúmeras metodologias analíticas. Dessa forma, o trabalho desenvolvido nesta dissertação teve por objetivo usar a espectroscopia no infravermelho próximo e ferramentas de análise multivariada de dados para o estabelecimento de protocolo quimiométrico de análise da qualidade físico-química de vinhos tintos. As amostras de vinho foram analisadas quanto a 21 parâmetros físico-químicos por meio de métodos laboratoriais enológicos de referência e por espectroscopia na região eletromagnética do infravermelho próximo. Os dados das técnicas de referência e os dados espectroscópicos foram analisados utilizando diferentes tipos de regressão (regressão linear múltipla, regressão por componentes principais e regressão por mínimos quadrados parciais) e pré-processamentos para avaliação de correlação entre os dados. Os parâmetros de acidez total, acidez fixa, cinzas e relação etanol/extrato seco obtiveram excelentes modelos de calibração. Os parâmetros de açúcares redutores totais, extrato seco, glicerol, glicose e intensidade da cor, obtiveram bons modelos de calibração. Os parâmetros de sólidos solúveis totais, compostos fenólicos, açúcares redutores, taninos e tonalidade obtiveram modelos de calibração capazes de separar corretamente os altos, médios e baixos valores. Para os parâmetros de pH, antocianinas, dióxido de enxofre livre, dióxido de enxofre total e sulfatos totais foram obtidos modelos de calibração ruins. Os dados obtidos demonstraram que a espectroscopia no infravermelho próximo combinada a ferramentas de análise multivariada de dados aplica-se na determinação de alguns analitos enológicos.

Palavras-chave: Infravermelho Próximo. Quimiometria. Análise multivariada. Enologia.

ABSTRACT

The wine is one of the oldest beverage produced and consumed by humanity. In the last years, the research in food quality are looking for a new analytical techniques more precise, faster and accurate. In this way, the wineries demand for new analytical methods that can provide simultaneous data for a large number of analyses. The near infrared spectroscopy (NIR) is a very important analytical tool in wine industry, allowing the establishment of numerous analytical methodologies. In that way, the work developed for this dissertation aimed use near infrared spectroscopy and multivariate data analysis tools for the establishment of chemometric analysis of physicochemical quality of red wines. The wine samples was analyzed for 20 parameters using enological laboratorial methods and by using near infrared spectroscopy. The chemical an spectroscopic data was analyzed using different types of regression (multiple linear regression, principal components regression and least partial squares) and preprocessing tools to evaluate the correlation between the data. The total acidity, fixed acidity, ash, ethanol/dry extract relation had a excellent correlation model. The total reducing sugar, dry extract, glycerol, glucose and color intensity had a good correlation model. The total soluble solids, phenolic compounds, reducing sugar, tannins and tonality had a calibration model able to separate correctly the high, meddle and low values. The ethanol, pH, anthocyanins, free sulfur dioxide, total sulfur dioxide, total sulfates and volatile acidity had a bad correlation model. The results showed that near infrared spectroscopy and multivariate analysis tools can be used for determinations in enological quality control.

Key-words: Near infrared. Chemometric. Multivariate analysis. Enology.

LISTA DE FIGURAS

	Pag
Figura 1 - Diagrama de ilustração de dos vetores x e y, representantes das respectivas variáveis.	23
Figura 2 - Matriz de dados X, representando uma matriz de variáveis independentes onde cada linha representa uma amostra (n-amostras) e cada coluna representa uma variável (m-variáveis).	24
Figura 3: Organização dos dados em uma matriz a partir do gráfico espectroscópico	24
Figura 4 - Esquema do processo de calibração multivariada.	28
Figura 5 - A matriz de dados de tamanho I x K	30
Figura 6 - Correlação entre os teores de etanol e as absorbâncias para a curva de calibração do método de doseamento de etanol	47
Figura 7 - Campo de visão da ocular de um refratômetro com escalas de medida em °Brix.	50
Figura 8 - Concentração de glicose versus absorbância a 540 nm com seu respectivo fator de correlação.	52
Figura 9 - Gráfico da Concentração de ácido gálico versus absorbância a 750 nm com seu respectivo fator de correlação.	56
Figura 10 - Gráfico de correlação da curva de calibração entre os teores de ácido tânico e a absorbância a 510nm para a análise do teor de taninos nas amostras de vinhos.	64
Figura 11 - Gráficos da componente principal 1 versus a componente principal 2 para os scores e loads das análises das amostras do primeiro grupo de vinho (60 garrafas).	72
Figura 12 - Gráficos da componente principal 1 versus a componente principal 3 para os scores e loads das análises das amostras do primeiro grupo de vinho (60 garrafas de vinho	73
Figura13 - Gráficos da componente principal 1 versus a componente principal 2 para os scores e loads das análises das amostras do segundo grupo de vinho (5 garrafas subdivididas, perfazendo 40 amostras de vinhos).	74
Figura 14 - Espectro de infravermelho das amostras de vinhos do	76

primeiro grupo (60 garrafas de vinho).

FIGURA 15 - Espectro de infravermelho das amostras de vinhos do segundo grupo (5 garrafas, subdivididas em 40 amostras de vinho). 77

Figura 16 - Escores para a componente principal 1 versus a componente principal 2 para os dados espectroscópicos obtidos pela absorvância das amostras de vinho do primeiro grupo (60 garrafas de vinho) nos comprimentos de onda de 1.000 a 2.500 nm. 78

FIGURA 17 - Escores para a componente principal 1 versus a componente principal 2 para os dados espectroscópicos obtidos pela absorvância das amostras de vinho do segundo grupo (5 garrafas de vinhos subdivididos em 40 amostras) nos comprimentos de onda de 1.000 a 2.500 nm. 78

FIGURA 18- Escores para a componente principal 1 *versus* a componente principal 2 para os dados espectroscópicos obtidos pela absorvância das amostras de vinhos do primeiro e segundo grupos de amostras nos comprimentos de onda de 1.000 a 2.500 nm 78

LISTA DE TABELAS

	Pag
TABELA 1 - Área plantada de videiras no Brasil, em hectares, em novembro de 2011	8
TABELA 2 - Descrição dos vinhos quanto à classe de acordo com o MAPA, Lei nº7.678 (Brasil, 2012b)	10
TABELA 3 - Limites máximos e mínimos dos compostos presentes nos vinhos estabelecidos pela portaria nº 229 de 25 de outubro de 1988, que aprova as normas referentes à complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho, (Brasil, 2012c)	11
TABELA 4 - Principais aspectos cronológicos da história da quimiometria no Brasil e no mundo	22
TABELA 5 - Regiões espectrais do infravermelho	36
TABELA 6 - Amostras de vinhos comerciais utilizados na condução do trabalho, constituindo o primeiro grupo de amostras	43
TABELA 7 - Amostras de quatro vinhos comerciais e um vinho experimental utilizados na condução do trabalho, constituindo o segundo grupo	45
TABELA 8 - Valores aproximados das concentrações de substâncias padrão, etanol, glicose, frutose, ácido gálico, quercetina e ácido tartárico, adicionados em cada subamostra dos vinhos utilizados na condução do trabalho, constituindo o segundo grupo de amostras	45
TABELA 9 - Relação entre a quantidade de etanol presente nas amostras e a absorbância a 540nm para a curva de calibração do método de doseamento de etanol	47
TABELA 10 - Composição dos reagentes utilizados nas reações para determinação colorimétrica do teor de açúcares redutores	51
Tabela 11 - Exemplo de correlação entre as concentrações de glicose e sua absorbância a 540nm para a análise de açúcares redutores.	52
TABELA 12 - Relação entre a quantidade de ácido gálico e a respectiva absorbância a 750nm para os pontos da curva de calibração do método de quantificação do teor de composto fenólicos presentes nos vinhos.	56

TABELA 13 - Valores de referências, com base na turbidez aparente das amostras acrescidas de cloreto de bário ácido sulfúrico, para determinação dos teores de sulfatos totais em vinhos	61
TABELA 14 - Reagentes utilizados no procedimento de determinação do teor de taninos das amostras de vinhos.	63
TABELA 15 - Critérios para a avaliação dos parâmetros estatísticos, coeficiente de correlação (R^2) e desvio do resíduo de predição (RPD), obtidos a partir dos modelos de calibração	67
TABELA 16 - Valores médios, mínimos e máximos para os parâmetros obtidos por meio de análises laboratoriais clássicas nas amostras de vinho do primeiro grupo composto por 60 garrafas (1 rose e 59 tintos)	69
TABELA 17 - Valores médios, mínimos e máximos para os parâmetros obtidos por meio de análises laboratoriais convencionais nas amostras de vinho do segundo grupo composto por 5 vinhos tintos, sendo quatro comerciais e um experimental, os quais foram subdivididos em oito amostras perfazendo um total de 40 subamostras, modificadas pela adição de substâncias padrão (etanol, glicose, frutose, ácido gálico, quercetina e ácido tartárico	69
TABELA 18 - Coeficientes de correlação (R^2) e raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP) de acordo com o método de calibração utilizado, para os parâmetros analisados no primeiro grupo de amostras	80
TABELA 19- Coeficientes de correlação (R^2) e raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP) para os parâmetros de etanol, acidez total, sólidos solúveis totais, pH, compostos fenólicos, de acordo com o método de calibração utilizado, para o segundo grupo de amostras	81
TABELA 20 - Coeficientes de correlação (R^2) e raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP) para os parâmetros de etanol, acidez total, sólidos solúveis totais, pH, compostos fenólicos, de acordo com o método de calibração utilizado, para o primeiro e segundo grupos de amostras	81
TABELA 21 - Valores dos coeficientes de correlação (R^2), raiz quadrada do erro médio de calibração (RMSEC), raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP), desvio do resíduo da predição (RPD) e erro relativo da predição (%ERP) para os métodos de calibração multivariada aplicadas ao primeiro grupo de amostras	82

TABELA 22 - Valores dos coeficientes de correlação (R^2), raiz quadrada do erro médio de calibração (RMSEC), raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP), desvio do resíduo da predição (RPD) e erro relativo da predição (%ERP) para os métodos de calibração multivariada aplicadas ao segundo grupo de amostras	83
TABELA 23 - Valores dos coeficientes de correlação (R^2), raiz quadrada do erro médio de calibração (RMSEC), raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP), desvio do resíduo da predição (RPD) e erro relativo da predição (%ERP) para os métodos de calibração multivariada aplicadas ao primeiro e segundo grupos de amostras	83
TABELA 24 - Valores de referência e valores previstos pelo método de calibração para a concentração de Etanol nas amostras de vinhos do primeiro grupo	85
TABELA 25 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Etanol nas amostras de vinhos do segundo grupo	85
TABELA 26 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Acidez total nas amostras de vinhos do primeiro grupo	86
TABELA 27 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Acidez total nas amostras de vinhos do segundo grupo	86
TABELA 28 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Sólidos Solúveis Totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo	87
TABELA 29 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Sólidos Solúveis Totais nas amostras de vinhos do segundo grupo	87
TABELA 30 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de pH nas amostras de vinhos do primeiro grupo	88
TABELA 31 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de pH nas amostras de vinhos do segundo	88

grupo	
TABELA 32 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Compostos Fenólicos Totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo	89
TABELA 33 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Compostos Fenólicos Totais nas amostras de vinhos do segundo grupo	89
TABELA 34 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Antocianinas nas amostras de vinhos do primeiro grupo	90
TABELA 35 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Acidez Fixa nas amostras de vinhos do primeiro grupo	90
TABELA 36 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Acidez Volátil nas amostras de vinhos do primeiro grupo	91
TABELA 37 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Açúcares Redutores nas amostras de vinhos do primeiro grupo	91
TABELA 38 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Açúcares Redutores Totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo	92
TABELA 39 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Cinzas nas amostras de vinhos do primeiro grupo	92
TABELA 40 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Extrato Seco nas amostras de vinhos do primeiro grupo	93
TABELA 41 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Glicerol nas amostras de vinhos do primeiro grupo	93
TABELA 42 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Glicose nas amostras de vinhos do	94

primeiro grupo	
TABELA 43 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Intensidade da Cor nas amostras de vinhos do primeiro grupo	94
TABELA 44 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Relação etanol/extrato seco reduzido nas amostras de vinhos do primeiro grupo	95
TABELA 45 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Dióxido de Enxofre Livre nas amostras de vinhos do primeiro grupo	95
TABELA 46 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Dióxido de Enxofre Total nas amostras de vinhos do primeiro grupo	96
TABELA 47 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Sulfatos totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo	96
TABELA 48 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Taninos nas amostras de vinhos do primeiro grupo	97
TABELA 49 - Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Tonalidade nas amostras de vinhos do primeiro grupo	97
TABELA 50 - Concentração de etanol nas amostras de vinhos do primeiro grupo	114
TABELA 51 - Concentração de acidez total nas amostras de vinhos do primeiro grupo	115
TABELA 52 - Concentração de sólidos solúveis totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo	116
TABELA 53 - Concentração de ph nas amostras de vinhos do primeiro grupo	117
TABELA 54 - Concentração de compostos fenólicos totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo	118
TABELA 55 - Concentração de antocianinas nas amostras de vinhos do primeiro grupo	119

TABELA 56 - Concentração de acidez fixa nas amostras de vinhos do primeiro grupo	120
TABELA 57 - Concentração de acidez volátil nas amostras de vinhos do primeiro grupo	121
TABELA 58 - Concentração de açúcares redutores nas amostras de vinhos do primeiro grupo	122
TABELA 59 - Concentração de açúcares redutores totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo	123
TABELA 60- Concentração de cinzas nas amostras de vinhos do primeiro grupo	124
TABELA 61 - Concentração de extrato seco nas amostras de vinhos do primeiro grupo	125
TABELA 62 - Concentração de glicerol nas amostras de vinhos do primeiro grupo	126
TABELA 63 - Concentração de glicose nas amostras de vinhos do primeiro grupo	127
TABELA 64 - Concentração de intensidade de cor nas amostras de vinhos do primeiro grupo	128
TABELA 65 - Concentração da relação etanol/extrato seco reduzido para as amostras de vinhos do primeiro grupo	129
TABELA 66 - Concentração de dióxido de enxofre livre nas amostras de vinhos do primeiro grupo	130
TABELA 67 - Concentração de dióxido de enxofre total nas amostras de vinhos do primeiro grupo	131
TABELA 68 - Concentração de taninos nas amostras de vinhos do primeiro grupo	132
TABELA 69 - Tonalidade das amostras de vinhos do primeiro grupo	133
TABELA 70 - Composição das amostras de vinhos do segundo grupo em relação aos parâmetros de etanol, acidez total, sólidos solúveis totais, ph e compostos fenólicos	134

LISTA DE ABREVIATURAS

IAL	Instituto Adolfo Lutz
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBRAVIN	Instituto Brasileiro do Vinho
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MLR	Regressão Linear Múltipla (do inglês <i>Multiple Linear Regression</i>)
NIR	Infravermelho próximo (do inglês <i>Near infrared</i>)
OIV	Organização Internacional da Vinha e do Vinho (do inglês <i>International Organisation of the Vine and Wine</i>)
PCA	Análise das componentes principais (do inglês <i>principal components analysis</i>)
PCR	Regressão por componentes principais (do inglês <i>Principal Components Regression</i>)
PLS	Regressão dos mínimos quadrados parciais (do inglês <i>Partial Least Squares</i>)
RMSEP	Raiz quadrada do erro médio de previsão (do inglês <i>Root Mean Squares Error of Prediction</i>)
SEP	Erro padrão da previsão (do inglês <i>standard error of prediction</i>)

SUMÁRIO

	Página
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. Referencial Teórico	5
3.1 O vinho	5
3.1.1 Histórico do vinho	5
3.1.2 A vitivinicultura no Brasil	8
3.1.3 Definições legais para vinhos	8
3.1.4 Composição química dos vinhos	11
3.1.4.1 Etanol	12
3.1.4.2 Acidez	13
3.1.4.2.1 Acidez total	13
3.1.4.2.2 Acidez volátil	14
3.1.4.2.3 Acidez fixa	14
3.1.4.3 pH	14
3.1.4.4 Sólidos solúveis totais	15
3.1.4.5 Açúcares	16
3.1.4.6 Glicerol	17
3.1.4.7 Compostos fenólicos	17
3.1.4.8 Extrato seco	19
3.1.4.9 Cinzas	19
3.1.4.10 Dióxido de enxofre	20
3.2 Quimiometria	20
3.2.1 Análise multivariada	22
3.2.1.1 Aquisição e organização dos dados amostrais em matrizes algébricas	23
3.2.2 Pré-tratamento dos dados	25
3.2.3 Calibração multivariada	27
3.2.4 Outliers	30
3.2.5 Validação	31

3.2.6 Análise das componentes principais (PCA)	34
3.3 Espectroscopia no Infravermelho	35
3.3.1 Breve Histórico	35
3.3.2 Aplicações da Espectroscopia no Infravermelho	36
3.3.3 Princípios da Espectroscopia no Infravermelho	37
3.3.4 Uso da espectroscopia no infravermelho em análises quantitativas de constituintes de vinhos	39
4. Material e Métodos	42
4.1 Aquisição e tratamento das amostras	42
4.2 Análises laboratoriais dos vinhos	45
4.2.1 Etanol	46
4.2.2 Acidez total	47
4.2.3 Acidez volátil	48
4.2.4 Acidez fixa	49
4.2.5 pH	49
4.2.6 Sólidos solúveis totais	50
4.2.7 Açúcares redutores e redutores totais	50
4.2.8 Glicose	53
4.2.9 Glicerol	54
4.2.10 Compostos fenólicos	55
4.2.11 Antocianinas	57
4.2.12 Extrato seco	57
4.2.13 Cinzas	58
4.2.14 Dióxido de enxofre livre e total	59
4.2.15 Sulfatos totais	60
4.2.16 Intensidade de cor e tonalidade	61
4.2.17 Relação etanol/extrato seco reduzido	62
4.2.18 Taninos	63
4.3 Análises por espectroscopia no infravermelho próximo	64
4.4. Análises quimiométricas	65
5. Resultados e Discussão	68
5.1 Dados laboratoriais	68
5.2 Dados espectroscópicos	76

5.3 Análises quimiométricas	77
6. Conclusão	98
7. Referências Bibliográficas	100
Anexos	114

1. INTRODUÇÃO

O vinho, bebida alcoólica fermentada de uva, é certamente uma das bebidas mais antigas e tradicionais produzidas e consumidas pela humanidade. Este fato é comprovado pela evidência de vinhas cultivadas intencionalmente desde 7.000 anos a.C. (ZAHAR, 2007), ou seja a mais de 9.000 anos. O processo biológico conhecido como fermentação foi provavelmente descoberta ao acaso, não havendo, em tempos remotos, nenhum tipo de conhecimento científico que pudesse contribuir para o seu controle ou para a qualidade da bebida produzida, sendo os vinhos consumidos em até um ano após a fermentação. Ao longo dos séculos, e principalmente, após a descoberta dos microrganismos por Louis Pasteur, no século XIX, o processo de obtenção de vinhos foi sendo aperfeiçoado, alcançando nos dias de hoje um caráter científico com conhecimentos aplicados à otimização da qualidade, que vão desde a etapa do cultivo das vinhas até ao consumo da bebida (FERNÁNDEZ-NOVALES et. al., 2009).

Atualmente, as vinícolas contam com técnicas analíticas para a determinação de limites legais de alguns componentes dos vinhos, monitoramento de contaminantes, estabelecimento dos parâmetros de qualidade, determinação de alguns sais, principalmente cálcio e potássio, indicação de potencial mudança de coloração e oxidação, e monitoramento do processo fermentativo (COZZOLINO et. al., 2007). No entanto, as análises tradicionalmente empregadas no controle da qualidade de vinhos demandam tempo, grande quantidade de reagentes químicos e necessidade de grandes quantidades de amostras. A indústria vinícola, hoje globalizada e em parte automatizada, requer métodos analíticos rápidos, precisos e acurados, principalmente durante o monitoramento do processo fermentativo, onde a tomada de decisão ágil diante de alterações eventuais pode assegurar o sucesso da fermentação e a qualidade do produto final.

Dentro desse contexto, a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) se apresenta como uma ferramenta analítica para a indústria de vinhos e de alimentos em geral, que permite o estabelecimento de inúmeras aplicações orientadas ao controle da qualidade dos produtos (SAUER-LEAL; OKADA, 2008). A radiação eletromagnética na região do infravermelho é capaz de mensurar a vibração de diferentes grupos funcionais ou ligações químicas presentes nas moléculas. Cada um desses grupos possui uma frequência vibracional única. Quando os efeitos de

todos os grupos funcionais são analisados de uma única vez, o resultado obtido é como uma impressão digital que confirma a identidade das amostras (COZZOLINO et. al., 2011). O infravermelho é dividido em três regiões: infravermelho distante ($12800-4000\text{ cm}^{-1}$), médio ($4000-300\text{ cm}^{-1}$) e próximo ($300-10\text{ cm}^{-1}$). O infravermelho médio é tradicionalmente utilizado nos estudos relativos à vibração fundamental e rotação das estruturas, no entanto, o infravermelho próximo, região mais energética, é capaz de excitar mais as moléculas, fornecendo dados mais complexos em relação à estrutura destas (COZZOLINO et. al., 2011).

Na aplicação de metodologia utilizando espectroscopia no infravermelho próximo, devido à complexidade dos espectros, é impossível a interpretação direta dos dados obtidos. Sendo assim, é necessário que se faça a calibração do método, utilizando um número significativo de amostras com os parâmetros de interesse pré-determinados através das técnicas usualmente empregadas. Tendo em mãos os valores dos parâmetros analisados e os dados espectrais, é necessário empregar ferramentas de análise multivariada, as quais são capazes de determinar mais de um componente químico por vez, possibilitando o estabelecimento de correlação entre valores preditos e valores estimados. Uma vez estabelecida essa correlação, é possível a realização de inúmeras análises de forma rápida e precisa, obtendo-se os resultados desejados em tempo real. A espectroscopia no infravermelho próximo somada a métodos de calibração multivariada, em função da alta eficiência, rapidez, simplicidade e baixo custo, vêm sendo utilizadas na determinação de analitos em alimentos, indústria de fármacos e produtos de origem agrícola (SAURINA, 2010).

Considerando as vantagens do método da análise por espectroscopia por infravermelho próximo e a demanda analítica na indústria de vinhos, esse trabalho tem os objetivos propostos a seguir:

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

Aplicar metodologia quimiométrica para determinação multiparamétrica de componentes físico-químicos relacionadas à qualidade de vinhos tintos através do uso de espectroscopia de infravermelho próximo e metodologias convencionais pré-estabelecidas para a determinação de parâmetros enológicos.

2.2 Objetivos específicos:

- analisar laboratorialmente dois grupos de amostras de vinhos quanto a parâmetros enológicos de interesse. O primeiro grupo constituído por 60 amostras de vinhos comerciais e o segundo grupo constituído por cinco amostras de vinhos modificados por adição de algumas substâncias de referência (frutose, glicose, etanol, ácido gálico, quercetina e ácido tartárico);
- obter espectros de varredura na região de infravermelho próximo para amostras de vinhos comerciais e modificados artificialmente;

- definir procedimentos quimiométricos com bases na correlação dos dados obtidos laboratorialmente e os dados espectroscópicos das amostras de vinhos por meio de pré-processamento de dados e ferramentas de análise multivariada.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 O vinho

3.1.1 Histórico do vinho

A história do vinho é tão antiga que se confunde com a própria história da humanidade. Acredita-se que os primeiros seres humanos começaram a cultivar uvas desde que se estabeleceram em sociedades, deixando de lado a vida nômade. As primeiras evidências de vinhas cultivadas intencionalmente foram encontradas na Armênia, Geórgia Soviética e Costa do Mar Negro e datam de 7.000 anos a.C. (ZAHAR, 2007). O vinho, dentre outras bebidas alcoólicas fermentadas, esteve presente em praticamente todas as civilizações da história da humanidade, compondo a história dessas civilizações e traçando a sua própria.

A Mesopotâmia, atual Iraque, foi berço de grandes civilizações, dentre elas, os sumérios, que habitaram o sul da região por volta de 4000 e 1950 a.C., os babilônios, que ocuparam a região entre 1900 a.C. a 1600 a.C. e os assírios que imperaram no período de 1700 a.C. a 610 a.C.. Todos esses povos são conhecidos pelos avanços nas áreas de engenharia, matemática, agricultura, escrita, e até mesmo, nas leis. Em 5000 a.C. a uva já era cultivada regularmente na região, no

entanto, não se sabe ao certo se havia, nessa época a produção de vinhos. Em 3000 a.C. não só havia produção de vinhos como o produto era exportado, principalmente para o Egito e por volta de 1800 a.C, segundo os registros encontrados, os vinhedos constavam de 29 mil vinhas (TIME-LIFE, 1996).

Para os antigos egípcios, o vinho era uma bebida de grande importância, consumida pelas classes altas, tais como líderes políticos e sacerdotes (GUASCH-JANÉ, 2004). Os vinhedos eram oferecidos aos deuses e o vinho era bebido livremente nas festas. Nos sarcófagos, a bebida costumava ser mantida junto às tumbas, como no caso da tumba do faraó Tutankamom, onde foram descobertas, em 1922, 36 ânforas de vinho (JOHNSON, 1989).

O deus Dionísio, para os gregos, e seu correspondente romano, Baco, estavam relacionados ao consumo de vinho. Segundo a mitologia, Baco é o deus da embriaguez, da colheita e da fertilidade e teria sido o responsável por ensinar aos homens os tratamentos da videira e a fabricação do vinho. As festas **Dionísias**, que aconteciam em homenagem ao deus, eram caracterizadas por sacrifícios humanos ou de animais e orgias, além do ritual de Antesterias, onde se provava o vinho novo. As festas possuíam também caráter artístico, com exposições de dança, canto e teatro, sendo ligada à origem da tragédia e da comédia. As festas urbanas aconteciam em março e as campestres, no mês de dezembro, após a vindima (CIVITA, 1976).

Os gregos se tornaram, por volta de 600 a.C, grandes exportadores de vinho. Marinheiros gregos estabeleceram em Massália, na costa Mediterrânea, um entreposto comercial de suma importância, onde faziam comércio com outras civilizações, dentre as quais, os romanos e os celtas. Antes de começar a usar moeda, no século IV a.C., os celtas calculavam o valor do vinho comparando com os dois artigos mais valiosos para eles, gado e escravos, uma ânfora de vinho valia um escravo, com isso, dentre os celtas, somente os mais abastados bebiam o vinho grego (TIME-LIFE, 1995).

Os romanos, também grande apreciadores do vinho, tiveram um papel importante na sua disseminação e massificação durante a expansão do império, levando para os novos territórios conquistados o hábito de consumir a bebida e as técnicas de produção da uva. Entre 50 e 500 d.C, a produção de vinhos se espalhou por toda a Europa e passou a ser consumida por todas as classes sociais. (JOHNSON, 1989).

Possivelmente, o cultivo de uvas e a produção de vinhos chegaram à França, mais tradicional região produtora de vinhos, através do império romano, que conquistou o Vale do Rhône e mais tarde a região de Bordeaux. A partir do século II já havia vinhedos na Borgonha e Vale do Loire, e no século IV, nas regiões de Paris, Champagne, Mosela e Reno (JOHNSON, 1989).

Durante a renascença, a expansão marítima em busca de novas rotas comerciais e, conseqüentemente, a descoberta e ocupação de novos continentes, fez com que as uvas saíssem da Europa e passassem a ocupar novos territórios. A uva foi trazida para a América por Cristóvão Colombo, em 1493. No Brasil, chegaram em 1532 por Brás Cubas e foram cultivadas no litoral paulista (JOHNSON, 1989).

Durante o período colonial, a corte portuguesa proibiu a produção de vinho no Brasil, de modo a forçar a colônia a continuar na dependência dos vinhos da metrópole e proteger o vinho português da concorrência de eventuais vinhos brasileiros. Assim, o Brasil importava todo o vinho que consumia. Os primeiros vinhos totalmente nacionais só surgiram com a chegada dos imigrantes italianos no Rio Grande do Sul, no final do século XIX. Os quais, a partir de 1870, se estabeleceram na Serra Gaúcha onde iniciaram o cultivo de videiras e a elaboração de vinhos, primeiro para o consumo familiar e posteriormente para a comercialização (SANTOS et al., 2001).

A produção de vinhos brasileiros, durante muitos anos, ficou restrita à região sul e sudeste do país, até que, na década de 1980, surgiram as primeiras vinícolas na região do Vale do São Francisco, estado de Pernambuco, marcando o início da viticultura tropical no país. Essa região utiliza da irrigação para assegurar a produção de uvas, e é capaz de produzir vinhos finos de alta qualidade, inclusive para exportação. A viticultura tropical expandiu rapidamente, com a consolidação do pólo do norte do Paraná, na década de 1970, e dos pólos do noroeste de São Paulo e no Norte de Minas Gerais. Atualmente o Brasil vem mostrando grande potencial para a produção de vinhos de qualidade, conquistando o mercado externo sobretudo com a produção de vinhos espumantes oriundos da região sul país (INSTITUTO BRASILEIRO DO VINHO- IBRAVIN, 2010).

3.1.2 A vitivinicultura no Brasil

Atualmente a viticultura no Brasil ocupa uma área de aproximadamente 77 mil hectares, com vinhedos estabelecidos desde o sul do país até regiões próximo ao equador. Sendo que, em cada região, é estabelecido um regime de podas, colheita e manejo, indicados às suas condições climáticas. Dessa forma, a região temperada possui um período de repouso hibernar, ao contrário da região tropical, onde ocorrem podas sucessivas que permitem de 2,5 a 3 ciclos vegetativos ao ano. A produção de uvas é de cerca 1,3 milhões de toneladas por ano, sendo que, desse montante, cerca de 45% é destinado para a produção de vinhos e outros tipos de processamento, tais como sucos e outros derivados (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2011).

Consolidada em estados tradicionalmente produtores como o Rio Grande do Sul, a viticultura do Brasil vem apresentando grande expansão. Estados como Pernambuco, que até alguns anos atrás seria impensável para o estabelecimento de vinhedos, vem se destacando com a produção de uvas e vinhos de qualidade. Dados mostram também a expansão de vinhedos em outros estados, como Mato Grosso do Sul, Goiás, Espírito Santo, Ceará e Piauí, como expresso na Tabela 1 (MELLO et al., 2011).

TABELA 1 - Área plantada de videiras no Brasil, em hectares, em novembro de 2011.

Estado	Hectares de videiras plantadas
Pernambuco	7.024
Bahia	2.762
Minas Gerais	780
São Paulo	9.750
Paraná	6.000
Santa Catarina	5.009
Rio Grande do Sul	50.646
Brasil	81.971

FONTE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2011).

A atividade vinícola no Brasil é de suma importância para a economia, sendo associada, no estado do Rio Grande do Sul, a pequenas propriedades rurais e sendo responsável pela geração de emprego e renda, tanto nas pequenas propriedades, quanto nos grandes empreendimentos, em todas as regiões produtoras (MELLO, 2011). Além de movimentar a economia do país, com a comercialização de vinhos e outros derivados da uva em grande expansão, o setor também começa a se inserir de maneira significativa no mercado internacional. Em 2009, a vitivinicultura brasileira ocupou a posição de 17º na produção mundial de vinhos (WINE INSTITUTE, 2012). Além disso, o vinho brasileiro está começando a ser conhecido e apreciado fora do país, devido, sobretudo, aos avanços tecnológicos que possibilitam o aumento da qualidade dos produtos obtidos. Atualmente, a região sul do país, mais, especificamente, o estado do Rio Grande do Sul, é considerada uma das melhores regiões do mundo para o cultivo de uvas destinadas à produção de vinhos espumantes, sendo este, vetor altamente promissor para a viticultura brasileira. Nesse contexto, é crescente o interesse em investimentos neste setor no país, tanto para a produção quanto na geração de tecnologia para aperfeiçoar a qualidade e produtividade de vinhos.

3.1.3 Definições legais para vinhos

Como qualquer produto de origem agrícola produzido e comercializado objetivando o consumo humano, o vinho é regido por legislação de forma a garantir a qualidade do produto e a segurança do consumidor. A legislação brasileira de vinhos compreende decretos, leis, portarias, resoluções que dispõem sobre os mais diversos aspectos envolvendo a bebida, que vão desde o conceito e classificação dos vinhos até o estabelecimento de padrões de qualidade e identidade.

Segundo determinação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Lei nº7.678 de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, vinho é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto simples de uva sã, fresca e madura (BRASIL, 2012a). Essa definição é privativa para esse produto, sendo vetada a utilização da palavra “vinho” para produtos obtidos a partir de qualquer outra matéria-prima.

A respeito da classificação, a Lei nº10.970 de 12 de novembro de 2004, que altera dispositivos da Lei nº7.678, classifica os vinhos quanto à classe em (BRASIL, 2012b): de mesa, fino, espumante, frisante, gaseificado, licoroso, composto e leve.

Na Tabela 2 estão descritas as características apresentadas por cada classe de vinho.

TABELA 2 - Descrição dos vinhos quanto à classe de acordo com o MAPA, Lei nº7.678 (BRASIL, 2012b)

Classe do Vinho	Teor alcoólico (v/v)	Pressão (em atmosfera a 20°C)	Outras características
Mesa	8,6% a 14%,	até 1	-
Fino	8,6% a 14%	-	Elaborado mediante processos tecnológicos adequados que assegurem a otimização de suas características sensoriais e exclusivamente de variedades <i>Vitis vinifera</i> do grupo Nobres
Espumante	10% a 13%	mínima de 4	Anidrido carbônico provém exclusivamente de uma segunda fermentação alcoólica do vinho em garrafas ou em grandes recipientes
Frisante	7% a 14%	Mínima de 1,1 a 2,0	-
Gaseificado	7% a 14%	Mínima de 2,1 a 3,9	Resultante da introdução de anidrido carbônico puro, por qualquer processo
Licoroso	14% a 18%	-	É permitido, na sua elaboração, o uso de álcool etílico potável de origem agrícola, mosto concentrado, caramelo, mistela simples, açúcar e caramelo de uva
Composto	14% a 20%	-	Elaborado pela adição ao vinho de mesa de macerados ou concentrados de plantas amargas ou aromáticas, substâncias de origem animal ou mineral, álcool etílico potável de origem agrícola, açúcar, caramelo e mistela simples
Leve	7% a 8,5%	-	Obtido exclusivamente da fermentação dos açúcares naturais da uva

FONTE: MAPA (Brasil, 2012b).

Quanto aos teores de açúcares, o MAPA estabelece na Portaria nº229 de 25 de outubro de 1988, que Aprova as Normas Referentes à Complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho, em concordância com a Lei 5.823 de 14 de novembro de 1973, designa a seguinte classificação (BRASIL, 2012c): seco - para vinhos com teores de açúcares residuais iguais ou menores a 5,0g.L⁻¹; meio-

seco - para vinhos com teores de açúcares residuais entre $5,0\text{g.L}^{-1}$ e $20,0\text{g.L}^{-1}$ e doce ou suave - para vinhos com teores de açúcares residuais superiores a $20,1\text{g.L}^{-1}$. Os vinhos são ainda classificados quanto à cor em tintos, roses ou brancos, de acordo com a técnica de vinificação utilizada e a resultante cor dos vinhos obtidos. Ainda, de acordo com a portaria nº229, são estabelecidos os limites máximos e mínimos de alguns compostos químicos presentes nos vinhos, conforme apresentados na Tabela 3.

TABELA 3- Limites máximos e mínimos dos compostos presentes nos vinhos estabelecidos pelo MAPA, na portaria nº 229 de 25 de outubro de 1988, que aprova as normas referentes à complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho, (BRASIL, 2012c)

Parâmetros		Máximo	Mínimo	
Álcool etílico (em graus GL, a 20°C)		13,0	10,0	
Acidez total (mEq.L^{-1})		130,0	55,0	
Acidez volátil (mEq.L^{-1})		20,0	-	
Sulfatos totais (sulfato de potássio em g.L^{-1})		1,0	-	
Anidrido sulfuroso total (g.L^{-1})		0,35	-	
Cloretos totais (cloreto de sódio em g.L^{-1})		0,20	-	
Cinzas (g.L^{-1})	Vinhos comuns	Tintos	-	1,5
		Rosado e Branco	-	1,3
	Vinhos finos	Tintos	-	1,5
		Rosado e Branco	-	1,0
Relação álcool em peso-extrato seco reduzido	Vinhos comuns	Tintos	4,0	-
		Rosados	6,0	-
	Vinhos finos	Brancos	6,5	-
		Tintos	5,2	-
		Brancos	6,7	-
Álcool metílico (g.L^{-1})		0,35	-	

FONTE: MAPA (BRASIL, 2012c).

3.1.4 Composição química dos vinhos

Os vinhos são compostos por centenas de substâncias presentes em diferentes concentrações, provenientes da uva ou resultantes do processo

fermentativo. Embora existam vários outros compostos de real importância na qualidade de vinhos, os parâmetros mais utilizados na avaliação da qualidade destes são: concentração alcoólica, acidez total, pH e compostos fenólicos totais. Compostos como ácidos orgânicos, alcoóis (etanol, metanol, alcoóis superiores e polióis), ácidos graxos, ésteres, carboidratos, minerais, compostos nitrogenados e compostos fenólicos, são encontrados abundantemente nos vinhos. A concentração de tais compostos varia de vinho para vinho e depende, fundamentalmente, da variedade e condições edafoclimáticas de cultivo da uva, do microorganismo utilizado na fermentação, condições de vinificação e de envelhecimento (SON et al., 2009). A seguir são descritos os compostos presentes em vinhos e abordados nesta dissertação.

3.1.4.1 Etanol

O etanol ou álcool etílico é um dos principais compostos presentes nos vinhos, sendo o mais abundante depois da água (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). É formado como resultante do processo de fermentação alcoólica a partir dos açúcares presentes no mosto em um processo metabólico, anaeróbico, catalisado por enzimas. O teor alcoólico é considerado um fator essencial na qualidade e caracterização do vinho, contribuindo de maneira determinante para a densidade das bebidas (RIZZON; MIELE, 2002).

O teor alcoólico dos vinhos varia de acordo com as condições de fermentação, tais como temperatura, leveduras utilizadas e composição química do mosto, principalmente a quantidade de açúcares presentes, sendo necessários aproximadamente 17g.L^{-1} de açúcar para a produção de 1% de álcool em volume (v/v) durante a fermentação alcoólica (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). Por sua vez, a quantidade de açúcar do mosto varia de acordo com as condições edafoclimáticas nas quais as uvas se desenvolveram, grau de maturação das uvas e sistema de condução e manejo da videira (MANDELLI et al., 2008).

Além dos açúcares naturais da uva, em sua maioria, glicose e frutose, em alguns processos de vinificação é comum a prática da chaptalização, que consiste na correção da deficiência de açúcar da uva com a adição de sacarose. Essa prática, além de favorecer o equilíbrio do vinho através da elevação do teor

alcoólico, também contribui para a extração dos compostos fenólicos e aromáticos durante a maceração da uva (RIZZON; MIELE, 2005). Cabe mencionar que a chaptalização, quando realizada de forma controlada, como mencionado, contribui para a qualidade dos vinhos, sem alterar o equilíbrio entre os constituintes fixos e voláteis, por outro lado, quando aplicado de forma excessiva, pode atenuar o *flavor* da bebida, descaracterizando-o e aumentando seu volume, além de onerar os custos de produção (PANTOJA, 2005, RIZZON; MIELE, 2005). A legislação brasileira permite a prática da chaptalização para aumentar a graduação alcoólica, no entanto, a quantidade de sacarose adicionada poderá aumentar a graduação alcoólica do vinhos em no máximo três por cento em volume (BRASIL, 2012c).

3.1.4.2 Acidez

A acidez dos vinhos é considerada um importante parâmetro tecnológico em enologia (DAUDT; FOGAÇA, 2008), contribuindo para a estabilidade biológica, cor e características gustativas da bebida (RIZZON et al., 1998). O teor de acidez é subdividido em acidez total, volátil e fixa, e constitui-se em um dos parâmetros que mais sofre a interferência dos fatores naturais, tais como clima, umidade, permeabilidade e composição química do solo, altitude, grau de maturação das uvas, bem como as técnicas vitícolas.

3.1.4.2.1 Acidez total

A acidez total corresponde à soma dos ácidos tituláveis dos vinhos, sendo composta por vários ácidos orgânicos. Dentre os ácidos orgânicos presentes nos vinhos, os principais são os ácidos tartárico, málico e cítrico. O ácido tartárico é encontrado em poucas espécies vegetais, no entanto, ocorre em abundância nas uvas. É um ácido forte (pKa 2,98) que interfere diretamente no pH do vinho e é relativamente resistente à respiração oxidativa, representando a fração mais significativa na acidez dos vinhos. Este ácido em quantidades elevadas, confere aspereza e adstringência à bebida (OLIVEIRA et al., 2010; RIZZON; MIELE, 2001). O ácido málico é um dos ácidos orgânicos mais difundidos na natureza, presente em

um grande número de espécies vegetais, é considerado um ácido fraco (pKa 3,40) e pouco resistente à respiração oxidativa (RIZZON; SGANZERLA, 2007). O ácido cítrico é largamente difundido na natureza, sendo encontrado em grandes quantidades nas plantas cítricas (RIZZON; SGANZERLA, 2007), além de ser utilizado como acidificante na indústria de alimentos. Durante a fermentação, o ácido cítrico pode diminuir o crescimento das leveduras, sem, no entanto, chegar a impedi-lo (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

A acidez total dos vinhos depende da concentração dos ácidos e da concentração de potássio presentes. A contribuição de cada tipo de ácido é determinada pela capacidade de dissociação e complexação dos ácidos, processos que formam sais. O teor de potássio favorece a precipitação do ácido tartárico em tartarato de potássio, contribuindo significativamente para a redução da concentração de ácido tartárico livre e para o acréscimo do pH da bebida (DAUDT; FOGAÇA, 2008). Sendo assim, uvas com valores excessivos de potássio, podem resultar em vinhos com altos valores de pH.

A legislação brasileira vigente no MAPA (BRASIL, 2012c) estabelece os limites de acidez total entre 55 mEq.L^{-1} e 130 mEq.L^{-1} .

3.1.4.2.2 Acidez volátil

A acidez volátil é um parâmetro importante na análise qualitativa dos vinhos e representa uma fração da acidez total. Esta acidez é composta por ácidos voláteis livres e combinados, principalmente o ácido acético, oriundo da fermentação acética (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). A alta concentração de acidez volátil em vinhos está associada à degradação de açúcares residuais, ácido tartárico e glicerol por bactérias lácticas, constituindo-se assim, em um indicativo indireto do estado de sanidade dos vinhos (SOCCOL, 2008). A legislação brasileira estabelece o limite máximo de acidez volátil de 20 mEq.L^{-1} (BRASIL, 2012c).

3.1.4.2.3 Acidez fixa

A acidez fixa dos vinhos é obtida através da subtração do teor de acidez volátil a partir da acidez total. Representa todos os ácidos orgânicos não incluídos na categoria de ácidos voláteis. Nas uvas, os ácidos tartárico e málico, podem representar 90% da acidez fixa (JACKSON, 2008).

3.1.4.3 pH

O pH possui uma grande importância nas características físico-químicas, biológicas e sensoriais dos vinhos, sendo o pH e a acidez titulável as duas propriedades mais importantes no equilíbrio ácido do mosto de uva.

De acordo com Daudt; Fogaça (2008), altos valores de pH reduzem a cor e a estabilidade dos produtos processados, além de torná-los microbiologicamente instáveis; no entanto, segundo Rizzon et al. (1998), valores baixos de pH protegem o mosto das ações oxidativas das enzimas. Os valores de pH dependem da proporção e do pKa dos ácidos presentes nos vinhos, que, por sua vez, dependem da origem geográfica, variedade de uva, manejo das videiras e métodos de vinificação.

Durante a vinificação de vinhos tintos, normalmente observa-se um aumento do pH em função da fermentação malolática, que transforma o ácido málico em ácido láctico. No entanto, essa variação tende a ser pequena, devido ao caráter tamponante natural dos vinhos. Essa característica contribui fortemente para a estabilidade físico-química e microbiológica, assim como, para o equilíbrio do aroma e sabor (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). Ressalta-se que a legislação brasileira para vinhos não estabelece limites para o valor de pH.

3.1.4.4 Sólidos solúveis totais

O teor de sólidos solúveis totais, expressos em °Brix, é a medida indireta da concentração de sólidos solúveis de soluções aquosas. Dessa forma, indica a porcentagem de açúcares e outros compostos, tais como, ácidos orgânicos e compostos fenólicos presentes na solução. A mensuração é feita em refratômetro e é dita indireta por ser realizada através do índice de refração de uma substância (INSTITUTO ALDOLFO LUTZ- IAL, 2008). A avaliação do teor de sólidos solúveis

totais é parâmetro decisivo para a colheita das uvas, proporcionando uma medida da maturação das uvas e indicando o tempo de vindima, além de ser avaliado também no mosto, servindo de base para o cálculo do teor de álcool do vinhos, pois aproximadamente 90% dos sólidos solúveis do mosto são compostos por açúcares fermentecíveis (BEVILAQUIA, 1995).

3.1.4.5 Açúcares

Os açúcares predominantes nas uvas são as hexoses (glicose e frutose) e, em menor proporção, algumas pentoses (FERNÁNDEZ-NOVALES et al., 2009). A glicose e a frutose ocorrem em maiores quantidades, enquanto que outros açúcares tais como: xilose, ribose, galactose e sacarose podem ser encontrados nos vinhos, porém em quantidades minoritárias (PANREAC, 2005). Nas uvas, a concentração de açúcares é um fator indicativo da qualidade da safra e um parâmetro essencial no processo de vinificação, pois influencia no teor alcoólico dos vinhos (FERNÁNDEZ-NOVALES et al., 2009).

Uvas com quantidades elevadas de açúcares constituem-se em um fator importante por assegurar maior teor alcoólico dos vinhos. Em função disso, é realizado um monitoramento de forma a garantir que a colheita das uvas seja realizada no tempo certo, onde possa haver maior concentração possível de açúcares nas bagas, sem, no entanto, comprometer a qualidade devido ao excesso de maturação. Nas uvas, a proporção entre glicose/frutose varia durante o processo de amadurecimento, com um aumento significativo da proporção de frutose. Essa proporção é monitorada cuidadosamente, ajudando na decisão do momento certo da colheita (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

Em enologia, utiliza-se frequentemente as expressões “açúcares redutores” e “açúcares fermentáveis”. Sendo os açúcares redutores, hexoses e pentoses, que são aldeídos ou cetonas que possuem um grupo redutor. Açúcares fermentáveis são os açúcares capazes de serem metabolizados pela maioria das leveduras durante o processo de fermentação. As hexoses e açúcares não redutores, como a sacarose, são fermentáveis, ao contrário das pentoses, que são redutores mas não são fermentáveis por leveduras do gênero *Saccharomyces*. A glicose e a frutose são prontamente fermentadas, enquanto a sacarose, originadas, sobretudo, dos

processos de chaptalização, antes da fermentação, deve passar por uma hidrólise enzimática (ou química) em glicose e frutose.

Nos vinhos, a quantidade residual de açúcares contribui sobremaneira para as características sensoriais da bebida. O grau de doçura da frutose (1,2 -1,70) é maior do que da glicose (0,70), tendo como referência o grau de doçura da sacarose (1,0) (FATIBELLO-FILHO et al., 1996). Dessa forma, a doçura dos vinhos, depende da relação glicose/frutose dos açúcares residuais. Além disso, a quantidade de açúcares é um parâmetro para a classificação dos vinhos em seco, demi sec ou suave.

3.1.4.6 Glicerol

O glicerol é o composto mais abundante do vinho depois da água e do etanol. É um triálcool formado como um produto secundário da fermentação alcoólica (SON et al., 2009), por meio da redução do fosfato de dihidroxiacetona em glicerol-3-fosfato (G-3-P), em uma reação catalisada pela enzima glicerol-3-fosfato desidrogenase (BALLI et al., 2003).

A concentração de glicerol nos vinhos varia de 4g.L^{-1} a 9g.L^{-1} , sendo variável de acordo com o pH, concentração de sulfitos, temperatura da fermentação, cepas de leveduras, variedade da uva e composição de nitrogênio do vinho (SON et al., 2009). A produção de glicerol é um processo dispendioso, envolvendo gasto de ATP, no entanto, a sua presença no mosto de fermentação está associado à osmorregulação em resposta às altas pressões osmóticas da solução de açúcares (BALLI, 2003), equilíbrio do potencial de oxidação e redução intracelular e à tolerância das leveduras às baixas temperaturas (ARROYO-LÓPEZ et al., 2010). O glicerol confere efeitos positivos nas propriedades sensoriais das bebidas, tal como suavidade e corpo aos vinhos, além de contribuir para o sabor adocicado (ARROYO-LÓPEZ et al., 2010).

3.1.4.7 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos desempenham papel decisivo na enologia, pois, além de contribuírem de maneira decisiva para a coloração e sabor dos vinhos, possuem propriedades bactericida e antioxidante, estando relacionados aos benefícios dos vinhos e outros derivados da uva na prevenção de doenças cardiovasculares (LUCENA et al., 2010). Além disso, os compostos fenólicos, principalmente os flavonóides e antocianinas, possuem atividade anti-inflamatória, anti-alérgica e antibiótica (KUSKOSKI et al., 2005).

Os compostos fenólicos são substâncias que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos (SHAHIDI; NACZK, 1995). A uva é uma das maiores fontes de compostos fenólicos, sendo encontrados mais de 200 tipos diferentes, principalmente flavonóides, estilbenos e taninos (MALACRIDA; MOTA, 2005).

As antocianinas são flavonóides que se encontram largamente difundidas pela natureza e são responsáveis pela maioria das cores azul e violeta e todas as tonalidades de vermelho. Possuem grande capacidade em captar radicais livres causadores do estresse oxidativo. Nas uvas tintas são responsáveis pela coloração das cascas (MALACRIDA; MOTTA, 2005), contribuindo significativamente para a intensidade da cor dos vinhos tintos (DUCASSE et al., 2010). No entanto, a coloração dos vinhos não depende unicamente da extração de antocianinas das cascas das uvas, mas também de vários outros produtos oriundos das uvas ou formados durante a vinificação e o envelhecimento (DUCASSE et al., 2010). Durante o processo de vinificação, as antocianinas participam de várias reações, como oxidação, hidrólise, ciclo-adição, condensação e polimerização, além de serem reabsorvidas pelas leveduras e fixadas nas partes da porção sólida das uvas (GONZÁLES-NEVES et al., 2010).

Dentre as substâncias que contribuem para a coloração, pode-se citar, ainda, os taninos, pro-antocianinas com oligômeros e polímeros de flavan-3-ols. São responsáveis pela adstringência dos vegetais. Estes compostos são extremamente solúveis em água e álcool (RIBEIRO; MANFROI, 2010) e nos vinhos tintos, além da coloração, contribuem para o sabor e estabilidade da cor.

O resveratrol é um polifenol do grupo dos estilbenos, presentes nas cascas das uvas. Possuem propriedades antioxidantes, anticoagulantes e anticancerogênicas (LUCENA et al., 2010).

Os diferentes compostos fenólicos são extraídos do mosto durante a vinificação de acordo com sua localização e solubilidade, oriundos, principalmente, das cascas e sementes das uvas. Em vinhos tintos, os teores de compostos fenólicos variam de acordo com a variedade da uva, maturidade das bagas e do processo de vinificação empregado (GONZÁLEZ-MANZANO et al., 2009).

3.1.4.8 Extrato seco

O extrato seco total do vinho corresponde ao peso do resíduo seco da bebida obtido após a evaporação da água e dos compostos voláteis sob condições físicas específicas. Dentre os principais grupos que compõem o extrato seco total, podemos destacar os ácidos fixos, sais orgânicos e minerais, poliálcoois, compostos fenólicos, compostos nitrogenados, açúcares e polissacarídeos, estando relacionados com a estrutura e corpo do vinho (RIZZON; MIELE, 1996).

O teor de extrato seco reduzido é obtido através da diferença entre o extrato seco total e o teor de açúcares e sulfato de potássio excessivo a 1g.L^{-1} (OIV, 2010).

A legislação brasileira para vinhos não estabelece limites para a concentração de extrato seco, no entanto, determina valores máximos para a relação álcool em peso/extrato seco reduzido, sendo para vinhos tintos, estabelecido o valor máximo de 4,8 (BRASIL, 2012c).

3.1.4.9 Cinzas

O teor de cinzas é definido como o produto encontrado após a incineração do resíduo da evaporação dos vinhos (OIV, 2010). De acordo com Rizzon; Miele; Scopel (2009), o teor de cinzas corresponde aos elementos minerais presentes em vinhos, representando 10,9% do extrato seco reduzido. As cinzas possuem caráter alcalino, apresentando-se geralmente na cor branca ou cinza. As cinzas quando verdes que se tornam vermelhas em meio ácido, indicam altos teores de manganês e quando amarelas indicam altos teores de ferro (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). Em vinhos normais, a concentração de cinzas varia de $1,5$ a $3,0\text{g.L}^{-1}$. A legislação

brasileira estabelecida pelo MAPA preconiza um valor mínimo de $1,5\text{g.L}^{-1}$ de cinzas para vinhos tintos (BRASIL, 2012c).

3.1.4.10 Dióxido de enxofre

O dióxido de enxofre é o principal conservante dos vinhos e mostos, devido às suas propriedades antissépticas sobre leveduras e bactérias. Também possui atividade antioxidante e melhora as características organolépticas do vinho (PANREAC, 2005). Dessa forma, o dióxido de enxofre é um aditivo universalmente utilizado no setor de alimentos com finalidade de evitar o processo oxidativo e o desenvolvimento bacteriano (SALTON; DAUDT; RIZZON, 2000).

O dióxido de enxofre presente no vinho procede da prática enológica chamada sulfitação. Em vinhos pode ser encontrado como dióxido de enxofre livre nas formas de gás (SO_2), bisulfito (HSO_3^-) e sulfito (SO_3^{2-}) ou combinado com aldeído acético, açúcares, taninos (PANREAC, 2005). Segundo Daudt; Meller (1975) a propriedade antisséptica do SO_2 deve-se principalmente à forma livre. A OIV (2010) define dióxido de enxofre total como o total das várias formas de dióxido de enxofre presentes nos vinhos, livre ou combinado.

3.2 Quimiometria

A quimiometria é uma ciência que utiliza de ferramentas matemáticas e estatísticas para resolver questões de interesse e originárias da química. Em outras palavras, “é uma disciplina química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada e fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos” (FERREIRA et al., 1999). Embora ferramentas estatísticas já fossem utilizadas na análise de resultados obtidos na química analítica, a quimiometria, surgiu como uma subdisciplina da química, no momento em que a aquisição de dados, principalmente na área de química analítica, atingia um ponto bastante sofisticado, com o interfaceamento de instrumentos analíticos aos computadores, o que gerava uma

enorme quantidade de informações, muitas vezes complexas de analisar e multivariadas (FERREIRA et al., 1999). Este fato gerou a necessidade de se aplicar ferramentas matemáticas capazes de fornecer informações químicas relevantes a partir de um banco de dados extenso, bem como interpretar os dados de maneira mais concisa (WOLD; SJÖSTRÖM, 1972).

O termo “quimiometria” foi consolidado em 1971, na Universidade de Umea, na Suécia e pouco tempo depois, levado aos Estados Unidos, com a colaboração do pesquisador Bruce Kowalski, da Universidade de Washington. Em 1974, foi reconhecida como uma subdisciplina pela Sociedade Internacional de Química (HOPKE, 2003) e em 1975, foi publicado o primeiro artigo contendo o termo “quimiometria” no título (KOWALSKI, 1975), consolidando a quimiometria como uma área específica da química.

No Brasil, o início da quimiometria se deu com a visita, em 1980, do Professor Kowalski, que ministrou um curso intensivo no Instituto de Química da Unicamp-SP. Em 1981, foi defendida a primeira dissertação de mestrado, envolvendo a aplicação de métodos quimiométricos no Brasil.

Na Tabela 4 estão ilustrados alguns dos principais aspectos da história da quimiometria. Atualmente, esta área de pesquisa encontra-se estabelecida e amplamente disseminada no mundo, sendo utilizada em pesquisas publicadas em periódicos específicos, tais como: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Journal of Chemometrics e outros de interesse, tais como: Analytical Chemistry, The Analyst, Analytica Chimica Acta, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Talanta, Applied Spectroscopy e Journal of Near Infrared.

Além das pesquisas, a quimiometria vem sendo largamente aplicada, com grande sucesso, nas indústrias como ferramenta no monitoramento de produção de cervejas e vinhos e no controle de qualidade de fármacos e alimentos (WOLD; SJÖSTRÖM, 1998). Dentre as principais áreas de pesquisa consolidadas no Brasil, destacam-se as aplicações no planejamento e otimização de experimentos, no reconhecimento de padrões e classificação de dados, na calibração multivariada e nos métodos de resolução de curvas (BARROS-NETO et al., 2006).

Tabela 4 –Principais aspectos cronológicos da históricos da quimiometria no Brasil e no mundo

Ano	Aspecto histórico ocorrido
1971	Introdução do termo quimiometria por Svante Wold (Universidade de Umea)
1972	Publicação dos primeiros artigos com conteúdos de quimiometria. Artigos publicados: KOWALSKI; BENDER Pattern recognition. A powerful approach to interpreting chemical data. Journal American Chemical Society . v. 94, p. 5632-5639; WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. Statistical analysis of the Hammett equation: 1. Methods and model calculations 1. Methods and model calculations. Chemical Scripta , v. 2, p. 49-55, 1972.
1972	Publicação de um artigo de revisão contendo aspectos da quimiometria por Currie et al. (1972).
1975	Publicação do primeiro artigo contendo o termo “quimiometria” no título. Autor: Kowalski (1975).
1977	Introdução de uma seção de quimiometria chamada “Computer Techniques and Optimization” no periódico <i>Analytica Chimica Acta</i> .
1978	Publicação do primeiro livro sobre quimiometria descrito por Massart et al. (1978).
1980	Publicação do livro “Factor analysys book” por Malinowski e Howery (1980).
1980	Introdução da quimiometria no Brasil através de curso intensivo ministrado pelo Professor Bruce Kowalski, no Instituto de Química da Unicamp.
1981	Defesa da primeira dissertação de mestrado envolvendo a aplicação de métodos quimiométricos no Brasil (Scarminio, 1981).
1983	Publicação do livro “The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis” por Massart e Kaufman (1983).
1985	Primeiro curso regular de 60 horas semestrais em quimiometria oferecido na pós-graduação do Instituto de Química da Unicamp.
1987	Criação do periódico <i>Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems</i>
1987	Criação do periódico <i>Journal of Chemometrics</i> .

FONTES: Geladi et al. (2003); Barros-Neto et al. (2006).

3.2.1 Análise multivariada

Dentre as vertentes abordadas na quimiometria destaca-se a análise multivariada, a qual pode ser definida como um conjunto de métodos que permite a análise simultânea de duas ou mais variáveis em uma única amostra. Na utilização de dados espectroscópicos a análise multivariada é a mais indicada, sendo necessária para a obtenção de um modelo de calibração onde os dados obtidos espectroscopicamente e os dados de referência, obtidos pelos métodos analíticos

convencionais serão correlacionados. As etapas que correspondem à obtenção do modelo estão descritas a seguir.

3.2.1.1 Aquisição e organização de dados amostrais em matrizes algébricas

Para a realização da análise multivariada, o primeiro passo consiste na aquisição de dados amostrais. No caso da utilização de dados espectrais, essa etapa baseia-se nos resultados das leituras de absorvâncias das amostras em cada comprimento de onda aplicado. Cabe mencionar que, muitas vezes, em uma análise, é gerado um número extenso de dados, tornando-se complexa sua representação. A representação gráfica é possível para duas variáveis (Figura 1), mais difícil em três variáveis, e impossível para quatro ou mais variáveis. Dessa forma, para descrever totalmente os dados encontrados em análises multivariadas, é necessário que se faça a disposição dos dados obtidos em matrizes algébricas, onde as linhas representam as n -amostras e as colunas representam as m -variáveis, conforme ilustrado na Figura 2 (MILLER; MILLER, 2005; TISTAERT et al., 2009).

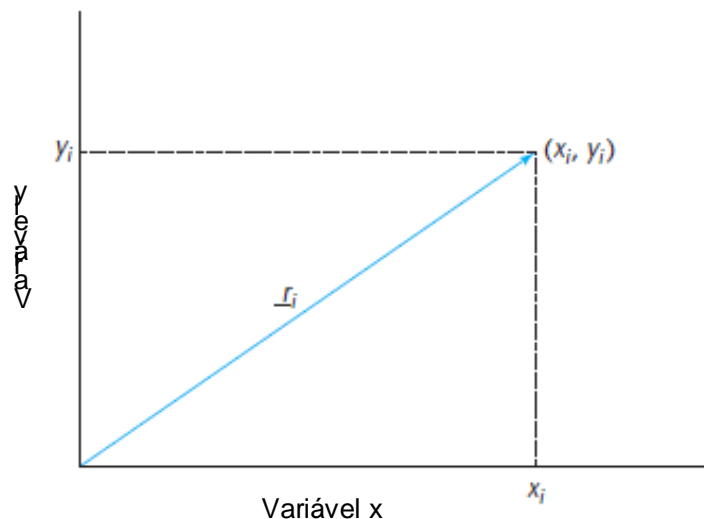


FIGURA 1- Diagrama de ilustração de vetores x e y , representantes das respectivas variáveis. Fonte: MILLER; MILLER, (2005)

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix}$$

FIGURA 2- Matriz de dados X, representando uma matriz de variáveis independentes onde cada linha representa uma amostra (n -amostras) e cada coluna representa uma variável (m -variáveis).
Fonte: FERREIRA et al. (1999).

No caso de dados multivariados, obtidos a partir de leituras espectroscópicas em diferentes comprimentos de onda, cada valor de absorvância é interpretado como uma variável originando uma coluna da matriz, conforme ilustrado na Figura 3.

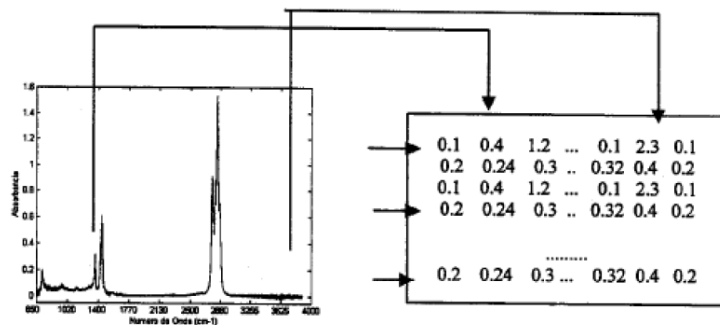


FIGURA 3: Organização dos dados em uma matriz a partir do gráfico espectroscópico
Fonte: FERREIRA et al. (1999).

Além do conjunto de variáveis independentes, que compõe a matriz X (a qual é originada a partir de leituras espectroscópicas) outro conjunto de dados, denominado de matriz Y, é constituído por variáveis dependentes. A matriz Y é constituída por n -linhas, que representam o total de amostras e m -colunas, que correspondem às concentrações dos analitos de interesse ou alguma outra propriedade que se deseja prever no futuro (FERREIRA et al., 1999).

A organização dos dados em matrizes facilita a sua exposição e visualização, permitindo que os cálculos sejam efetuados de forma mais ordenada. Além disso, as matrizes facilitam a introdução de dados em programas de computadores para análises multivariadas.

3.2.2 Pré-tratamento dos dados

Em análise multivariada, em alguns casos, torna-se necessário a aplicação de algum tipo de pré-processamento dos dados obtidos antes da aplicação de métodos de calibração. O pré-processamento de dados espectrais tem por objetivo remover os ruídos e outros interferentes, eliminar informações não relevantes do ponto de vista químico e tornar a matriz de dados melhor condicionada para a análise (XU et al., 2008; SOUSA; POPPI, 2011) .

Os ruídos dos espectros no infravermelho próximo são originados devido a interferentes físicos, químicos ou aqueles relativos aos aparelhos analíticos. Ruídos significativos podem degradar o sinal e a resolução do espectro, a acurácia e a precisão do modelo de calibração (XU et al., 2008).

Dentre os tipos de pré-processamento mais utilizados para a correção de dados, podemos citar: autoescalamento, normalização, centrar na média, derivação, suavização utilizando o algoritmo de Savitzky-Golay e correção do espalhamento multiplicativo (SOUSA; POPPI, 2011).

O autoescalamento é uma técnica de pré-processamento empregada com o objetivo de reduzir a diferença na escala dos dados amostrais, sendo assim, não é muito utilizada no tratamento de dados espectrais, mas muito utilizada em análise das componentes principais. A aplicação consiste na subtração de cada elemento da coluna de dados pela média da coluna seguida da divisão pelo desvio padrão da coluna dados.

A técnica de normalização é utilizada para remover parte do ruído ocasional ou outros tipos de variações indesejáveis no conjunto de dados (Sousa; Poppi, 2011), sendo utilizada para reduzir o efeito da intensidade total de perfis de resposta, devido a variações na concentração da amostra e do caminho óptico. A normalização do espectro é calculada por meio da divisão de cada variável pela soma dos valores absolutos de todas as variáveis para uma dada amostra (SOUSA; POPPI, 2011), conforme a equação a seguir:

$$X_{t,norm} = \frac{X_1}{\sum_{j=1}^n |X_{1j}|} \quad (1)$$

Onde:

X_i = amostra

$$\sum_{j=1}^n |X_{ij}| = \text{somatórios dos valores modulares de todas as amostras}$$

Centrar os dados na média consiste em calcular a média das intensidades das absorvâncias para cada comprimento de onda e subtrair cada uma das intensidades do valor médio. Dessa forma, cada variável passará a ter média zero, permitindo que as diferenças nas intensidades relativas das variáveis sejam mais fáceis de perceber (SOUSA; POPPI, 2011). A centralização na média é dada pela equação a seguir:

$$x_{ij}(\text{centrado na média}) = x_{ij} - \bar{x}_{ij} \quad (2)$$

Quanto ao emprego da primeira e segunda derivadas, estas podem ser utilizadas para aumentar as diferenças entre os dados espectrais, porém, elas tendem a diminuir a relação sinal/ruído, aumentando o ruído. Os modelos de calibração obtidos utilizando-se derivadas são as vezes menos robustos às mudanças nas condições do equipamento, por exemplo, as mudanças de comprimento de onda (XU et al., 2008; SIRIPATRAWAN et al., 2010).

A técnica de suavização, ou filtragem de ruídos aleatórios, é utilizada para remover parte do ruído ocasional presente no sinal, porém, quando utilizada de maneira imprópria, pode distorcer o sinal original e degradar sua resolução. Existem vários tipos de suavização, porém, o mais utilizado é o polinômio móvel de Savitzky-Golay (XU et al., 2008).

A Correção do espalhamento multiplicativo é um método de transformação que remove a influência de efeitos físicos nos espectros, tais como, tamanho de partícula, rugosidade e opacidade. Tais efeitos físicos, além de não contribuírem com informações químicas sobre as amostras, induzem variações espectrais. Para a correção, o método assume que cada espectro é determinado pelas características químicas da amostra somadas às características físicas indesejadas, conforme a equação a seguir (SOUSA; POPPI, 2011).

$$x_{ik} (\text{transformado}) = \frac{[x_{ik}(\text{original}) - a_i]}{b_i} \quad (3)$$

Onde:

$x_{ik} (\text{transformado})$ = valor da absorvância depois da correção do espalhamento multiplicativo em k comprimentos de onda.

$x_{ik} (\text{original})$ = valor da absorvância antes da correção do espalhamento multiplicativo em k comprimentos de onda.

a_i e b_i são constantes estimadas a partir de uma regressão em mínimos quadrados de um espectro individual x_{ik} contra um espectro médio do conjunto de calibração em todos os comprimentos de onda, conforme a equação a seguir:

$$x_{ik} = a_i + b_i \bar{x} + e_{ik} \quad (4)$$

Onde:

e_{ik} corresponde a todos os outros efeitos nos espectros que não foram modelados.

3.2.3 Calibração multivariada

Métodos de calibração multivariada são rotineiramente utilizados em química analítica no desenvolvimento de modelos de predição relativos a concentrações de analitos de interesse em análises espectroscópicas (BHATT; NARASIMHAN, 2009). Tais métodos consistem nas etapas de modelagem, que estabelece uma relação matemática entre X e Y no conjunto de calibração e validação, feita com base no cálculo de parâmetros que assegurem que o modelo apresenta performance adequada e dentro dos objetivos desejados (FERREIRA et al., 1999; BRAGA; POPPI, 2004). A calibração consiste na busca por um algoritmo matemático que possa correlacionar as propriedades químicas de amostras, como por exemplo, as concentrações de determinados compostos e os dados registrados pelo instrumento analítico (dados espectrais) (GELADI, 2003). Sendo assim, esse algoritmo pode ser utilizado na previsão da concentração de compostos de interesse em amostras da mesma natureza e de composição desconhecida, utilizando somente a resposta instrumental (predição), como ilustrado na Figura 4.

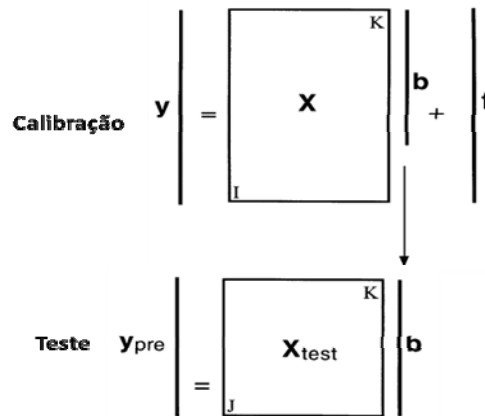


FIGURA 4 - Esquema do processo de calibração multivariada. A calibração é utilizada para encontrar um vetor (**b**) que correlaciona os dados apresentados por *I* objetos. Após essa etapa, **b** poderá ser utilizado no teste X_{test} para calcular os valores preditos de *J* objetos. Fonte: GELADI (2003).

Dentre os métodos de regressão multivariada mais utilizados, podemos citar: Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão de Componentes Principais (PCR) e Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Esses métodos são classificados como métodos supervisionados, amplamente utilizados na regressão de dados espectrais. Tais métodos são populares por serem flexíveis e eficientes nas predições empíricas dos dados (BROWN; GREEN, 2009).

A Regressão Linear Múltipla (MLR) é uma técnica utilizada quando o detector fornece mais de uma resposta analítica. Esse fenômeno pode ser advindo de duas circunstâncias, a primeira, quando a amostra é constituída por mais de um componente e dessa forma, para *N* componentes sendo aconselhável a análise em *N* comprimentos de onda, salvo os casos em que os componentes são correlacionáveis. A segunda circunstância ocorre quando cada detector contém algum tipo de informação, como por exemplo, alguns comprimentos de onda do espectro que podem ser influenciados por ruídos ou outros interferentes desconhecidos. Dessa forma, a utilização de vários comprimentos de onda pode fornecer resultados mais confiáveis do que a utilização de um único comprimento.

Na regressão linear múltipla a relação entre as variáveis independentes (*x*-preditas) e a variável dependente (*y*- resposta) é expressa a partir de uma função matemática. Na maioria dos casos a relação é linear, ou pode ser linearizada, obtendo a forma descrita a seguir:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n \dots\dots\dots(5)$$

Onde:

$b_0 \dots b_n$ são os parâmetros de regressão.

A partir da equação (5) pode-se investigar quais as variáveis que influenciam a resposta e o quanto estas são capazes de influenciar, além de predizer o valor de uma variável quando as outras são conhecidas (GIACOMINO et al., 2011). Para a realização da MRL, o número de amostras utilizadas na calibração deve ser maior que o número de amostras utilizadas na predição (MILLER; MILLER, 2005).

A técnica de Regressão por Componentes Principais (PCR) constitui-se em método largamente utilizado na calibração multivariada. A regressão por componentes principais utiliza as variáveis latentes criadas pela análise das componentes principais para construir um modelo de MLR (TISTAERT et al., 2009). Para tanto, a técnica desenvolve um modelo usando um processo em duas etapas: na primeira etapa, dita a principal, é feita a análise das componentes principais (PCA), utilizada para reduzir o número de variáveis, apontando a co-linearidade entre os dados espectroscópicos. Nessa etapa os espectros medidos são projetados nesse subespaço estimado (cada uma das componentes principais), obtendo os pesos (*loads*). Na segunda etapa é desenvolvido um modelo de regressão linear multivariada entre as concentrações e as amostras (*scores*) (BHATT; NARASIMHAN, 2009). O método é indicado para os casos em que há um considerável grau de correlação entre as variáveis e as amostras preditas (MILLER; MILLER, 2005).

A Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) é considerada a principal técnica em análise multivariada, principalmente quando se deseja prever um conjunto de variáveis dependentes de um grande conjunto de variáveis independentes. Essa técnica é, sobretudo, utilizada na calibração de dados espectroscópicos (matriz X, variáveis independentes) e parâmetros de referência (matriz Y, variáveis dependentes), podendo originar modelos bastante robustos (BRERETON, 2000). Essa técnica utiliza variáveis latentes para expressar a relação entre X e Y, maximizando a covariância entre os dados (TISTAERT et al., 2009). Para tanto, as matrizes X e Y são decompostas em matrizes menores, conforme a equação a seguir e a Figura 5 (SOUZA; FERRÃO, 2006):

$$X = M_1 + M_2 + \dots + M_a + E \quad (5)$$

Onde:

$M_1 =$ componentes principais ou variáveis latentes com dimensões 1, 2, ..., a, onde a corresponde ao número de fatores

$E =$ corresponde a matriz de resíduos relacionada do número de fatores

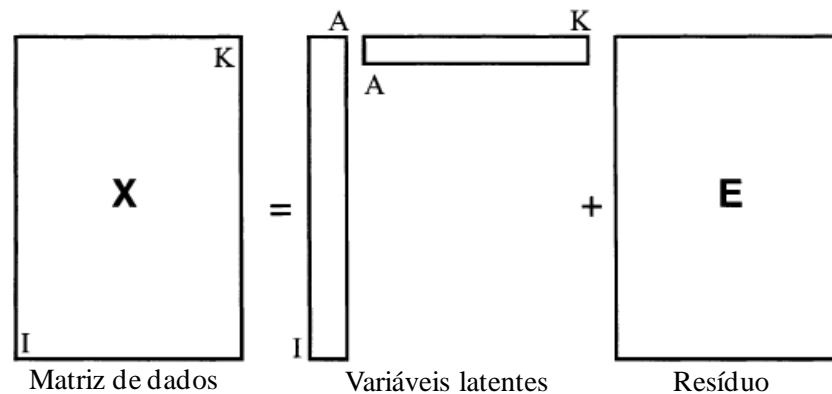


FIGURA 5 - A matriz de dados de tamanho $I \times K$. A matriz é reduzida em duas matrizes similares de tamanho $I \times A$ e $A \times K$ (variáveis latentes) que são mais fáceis de interpretar e entender e contêm informações relevantes. Os ruídos e outros interferentes são deixados na matriz E, de tamanho $I \times K$ (GELADI, 2003)

A matriz Y é decomposta de maneira análoga. Após sua decomposição determina-se a correlação entre as variáveis latentes usando as componentes principais das matrizes menores através da interação não-linear dos algoritmos dos mínimos quadrados parciais.

3.2.4 Outliers

Outliers são dados que apresentam algum tipo de divergência em relação aos demais dados, sugerindo algum tipo de erro instrumental ou dados oriundos de outra população e podem ocorrer devido a diferentes razões. Sua ocorrência é comum na calibração multivariada e sua detecção torna-se importante quanto a determinação das variáveis latentes empregadas no modelo. Alguns métodos de identificação de *outliers* são amplamente utilizados, sendo os mais simples baseados na observação

dos resíduos não modelados em dados espectrais e dos resíduos não modelados na variável dependente (BRAGA et al., 2010, FERREIRA et al., 1999). Duas grandezas facilmente mensuráveis são importantes na detecção de *outliers*, *leverage* e resíduos de Student.

A *leverage* é definida como a medida da influência de uma amostra no modelo de regressão. Para cada amostra, um valor pequeno, indica que esta exerce pouco influência na construção do modelo de calibração. Valores altos indicam que a amostra influencia muito na construção do modelo, indicando que esta difere das demais. A *leverage* é calculada, de forma simplificada, através da medida da distância de uma amostra ao centro do conjunto através do cálculo da distância Euclidiana no espaço das componentes principais, conforme equação a seguir:

$$H = TT^t \quad (6)$$

Onde:

T é a matriz dos *scores*

Outra forma de detecção de *outliers* é através da análise dos resíduos das concentrações, que são calculados após a validação. Amostras mal modeladas fornecem resíduos altos, sugerindo a ocorrência de dados divergentes. Para cada amostra é calculado o resíduo de student, dado pela equação:

$$\text{resíduo de Student} = \frac{(c-c_0)}{L_{resc}\sqrt{1-h_1}} \quad (7)$$

Onde:

L_{resc} é o resíduo da concentração da amostra corrigido pela *leverage*

3.2.5 Validação

A validação é uma etapa da calibração multivariada, utilizada para verificar se o modelo empregado apresenta-se de forma adequada, e dentro dos objetivos desejados. É uma etapa importante pois assegura a qualidade das medições químicas através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, evitando

que resultados distorcidos sejam utilizados. A validação de um procedimento analítico pode ser atestada através da determinação de parâmetros conhecidos como figuras de mérito, sendo estes: exatidão, precisão, sensibilidade, seletividade, linearidade, razão sinal/ruído, limite de detecção e limite de quantificação, robustez (VALDERRAMA et al., 2009; BRAGA; POPPI, 2004).

A exatidão é expressa pelo grau de concordância entre o valor estimado (predito) e o valor referência, obtido pelos métodos analíticos padrões. Pode ser estimado através da equação:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (8)$$

Onde:

RMSEP= *Root Mean Squares Error of Prediction*” (raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão)

n= número de amostras de validação.

A precisão expressa o grau de concordância entre os resultados de uma série de medidas realizadas para uma mesma amostra homogênea em condições determinadas. A precisão é considerada nos níveis de repetibilidade, precisão intermediária, reprodutibilidade e precisão média. A repetibilidade é a precisão do método em um curto intervalo de tempo, como por exemplo, a análise em replicatas. A precisão intermediária é definida como o desvio da variação de uma determinada condição experimental, tais como dias, analistas e equipamentos. A reprodutibilidade é conceituada como a repetição de uma análise obtida nas mesmas condições em diferentes laboratórios. Geralmente é requerida em casos de padronização de procedimentos analíticos.

O termo sensibilidade é conceituado como uma medida que expressa a relação entre o aumento da concentração de determinado composto em uma amostra e o sinal analítico expresso, ou a fração de sinal que é acrescida quando a concentração da espécie de interesse tem seu valor elevado em uma unidade. Essa medida é calculada através de uma regressão entre os valores instrumentais em função da concentração.


O termo seletividade expressa a capacidade de determinar um composto de interesse em misturas contendo diversos componentes. Mede o grau de sobreposição entre o sinal da espécie de interesse e os interferentes presentes na amostra. A seletividade pode ser obtida de diversas maneiras, como exemplo, por meio de comparação entre a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada desta substância (padrão); através da avaliação com detectores seletivos para o caso de métodos de separação e método de adição padrão, quando não for possível obter a matriz isenta da substância de interesse.

O termo linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer respostas analíticas, diretamente proporcionais à concentração do analito, dentro de um intervalo de concentrações. Em modelos de calibração multivariada, a medida de linearidade não é possível ocorrer, nesse caso, o comportamento linear será observado através dos gráficos de resíduos e dos *scores* em função da concentração.

A razão sinal/ruído corresponde a razão do sinal analítico da propriedade de interesse pelo sinal do ruído instrumental, que é estimado pela flutuação do sinal na ausência de amostra (branco).

O limite de detecção é conceituado como a menor concentração do composto de interesse que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado e o limite de quantificação é aquele definido como a menor concentração da substância de interesse que pode ser quantificada com uma incerteza máxima de 10%.

Quanto a robustez, a definição é dada como a medida da suscetibilidade do método frente a pequenas variações de determinados fatores, como, variações de temperatura e umidade, analista, dentre outros. Sendo assim, o método é dito robusto quando não é afetado por essas pequenas variações.

O modelo de validação mais utilizado é a validação cruzada, metodologia utilizada para a escolha do número de componentes principais baseada na avaliação da magnitude dos erros de predição de um dado modelo de calibração, é feita pela comparação das previsões das concentrações previamente conhecidas (FERREIRA et al., 1999). Em geral, segue as seguintes etapas: 1) remoção de uma ou mais amostras *i* do conjunto de calibração e construção do modelo de calibração, 2) aplicação do novo modelo para prever os dados removidos . 3) cálculo do erro de

previsão $(c_i - \hat{c}_i)$ e 4) cálculo da soma dos quadrados dos erros de previsão, como apresentado na equação abaixo:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_i (c_i - \hat{c}_i)^2}{n}} \quad (8)$$

Onde:

$RMSEP$ = soma dos quadrados dos erros de previsão

n = número de amostras do conjunto de calibração.

3.2.6 Análise das componentes principais (PCA)

A análise das componentes principais (PCA) constitui-se em um método não supervisionado de reconhecimento de padrões. A PCA é empregada com o objetivo de reduzir o número de variáveis em um conjunto de dados, visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridade entre amostras e detectar amostras anômalas (*outliers*) (SOUSA; POPPI, 2011). O método cria novas variáveis (componentes principais) a partir do estudo da linearidade entre os dados apresentados (YANG; HUANG, 2007), decompondo uma determinada matriz (X) em duas matrizes menores, uma contendo os escores (*scores*) (T) representada pela projeção das amostras e outra, contendo os pesos (*loads* (P)), projeção das variáveis.

$$X = T.P \quad (9)$$

Segundo Brereton (2000), a matriz contendo os escores possui as seguintes características:

1. O número de linhas é igual ao número de linhas da matriz original, que representa o número de amostras.
2. O número de colunas é igual ao número de fatores significativos dos dados, podendo ser qualquer número a partir de 1, onde cada coluna corresponde a uma componente principal.

3. A soma dos quadrados dos elementos de cada coluna da matriz dos escores fornece um número chamado de autovalor, que quanto maior, mais significativa é a componente. As componentes principais são ordenadas de acordo com sua ordem de significância.

Ainda, de acordo com Brereton (2000), a matriz dos pesos possui as seguintes propriedades:

1. O número de colunas é igual ao número de colunas da matriz original, que corresponde ao número de variáveis analisadas no estudo (comprimentos de onda utilizados).
2. O número de linhas é igual ao número de fatores significativos dos dados obtidos, sendo que cada linha corresponde a uma componente principal.
3. A soma dos quadrados dos elementos de cada coluna é igual a 1.

3.3 Espectroscopia no infravermelho

3.3.1 Breve histórico

A radiação infravermelha foi descoberta pelo músico e astrônomo Frederick Willian Hershel, em 1800. Utilizando um prisma de vidro e um termômetro, ele percebeu que a luz formada pelo prisma era decomposta em várias cores, cada uma apresentando uma quantidade de energia e que, abaixo do vermelho, onde não havia luz visível, era a região que apresentava maior temperatura. Sendo assim, denominou essa região de infravermelho, onde a palavra infra significa abaixo (BARBOSA, 2007; PASQUINI, 2003).

A radiação infravermelha, embora tivesse grande potencial de utilização em análises quantitativas e qualitativas, só foi utilizada como ferramenta analítica durante o período da Segunda Guerra Mundial. Além disso, ficou durante muito tempo restrita somente às análises qualitativas, sendo basicamente utilizada na identificação de algumas poucas espécies químicas. A partir dos anos 60, com o desenvolvimento dos espectrofotômetros com transformada de Fourier e da informática, que resultaram em técnicas computacionais avançadas, os estudos quantitativos foram se desenvolvendo e ganhando destaque (COSTA-FILHO; POPPI, 2002, SOUZA; FERRÃO, 2006).

Atualmente, a espectroscopia no infravermelho é utilizada amplamente na indústria de fármacos e alimentícia e, sobretudo, em pesquisas que visam o desenvolvimento de técnicas simples e eficientes na identificação e quantificação de compostos orgânicos.

3.3.2 Aplicações da espectroscopia no infravermelho

A região da radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas, compreendendo o intervalo de aproximadamente 14.290 a 200 cm^{-1} . O espectro infravermelho é usualmente subdividido em três regiões denominadas de: Infravermelho próximo, Infravermelho médio e Infravermelho distante. Na Tabela 5 encontram-se ilustradas as regiões espectrais do infravermelho.

TABELA 5- Regiões espectrais do infravermelho

Região	Comprimento de onda (nm)	Números de onda (cm^{-1})	Frequência (Hz)
Próximo	780 a 2.500	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2.500 a 50.000	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50.000 a 1000.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

FONTE: HOLLER, SKOOG E CROUCH (2009).

O emprego da espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas analíticas mais importantes da atualidade. Sua aplicação envolve estudos de polímeros, identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, análise de misturas complexas, dentre outros (BARBOSA, 2007).

A região do infravermelho próximo, em destaque nesse trabalho, é amplamente utilizada em análises quantitativas de estruturas químicas como água, proteínas, hidrocarbonetos de baixa massa molar e gorduras em produtos de indústria agrícolas, alimentícias, petrolíferas e químicas. Além de fornecer resultados de maneira rápida, as técnicas analíticas que utilizam o infravermelho próximo não degradam a amostra e não geram subprodutos tóxicos. Possuem como desvantagem a baixa sensibilidade a constituintes menos concentrados e como

vantagem o fato de todas as ligações orgânicas terem bandas de absorção nessa região (PASIKATAN et al., 2001; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Quanto a espectroscopia na região do infravermelho médio, esta passou a ser utilizada como ferramenta para identificação de compostos orgânicos no final dos anos de 1950, com o surgimento de instrumentos de feixe duplo com registradores, baratos e de fácil utilização. A identificação de um composto orgânico, a partir de um espectro no infravermelho médio, consiste na determinação dos grupos funcionais através da comparação do espectro gerado pelo composto com espectros de substâncias puras. Nessa região, pequenas alterações na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição dos picos de absorção, dessa forma, as conclusões obtidas através da comparação de espectros torna-se bastante confiável (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Em relação a região do infravermelho distante, a sua aplicação consiste principalmente em estudos de compostos inorgânicos, uma vez que a absorção devido às vibrações de estiramento e a deformação de ligações entre átomos metálicos e ligantes orgânicos e inorgânicos geralmente ocorrem em frequências inferiores a 650cm^{-1} . A espectroscopia no infravermelho distante também é utilizada em estudos de gases que apresentam momentos de dipolos permanentes (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3.3.3 Princípios da espectroscopia no infravermelho

Quando a radiação nas regiões ultravioleta e visível incide sobre um composto, causa transições eletrônicas em suas moléculas, podendo chegar a ocasionar sua decomposição. Em contrapartida, a radiação infravermelha, por possuir maior comprimento de onda e ser, conseqüentemente, menos energética, ao ser absorvida por um composto é transformada em energia vibracional rotacional. Para absorver radiação infravermelha a molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo, e como conseqüência, sofre uma variação no momento vibracional ou rotacional. Sendo assim, o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um dos seus movimentos.

A radiação infravermelha em frequência menor do que 100cm^{-1} (infravermelho distante), quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. Esse processo de absorção é quantizado, fornecendo espectros que consistem em uma série de linhas. Já a radiação infravermelha na faixa de 10.000 a 100cm^{-1} , quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, gerando espectros com uma série de bandas, onde cada mudança de níveis de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, havendo uma sobreposição das linhas (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1994). Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e deformações angulares. A deformação axial é o movimento ao longo do eixo de ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente, enquanto que, as vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos ou em relação a molécula como um todo.

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolo da molécula são observadas no infravermelho. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção de energia radiante (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1994).

A frequência aproximada das deformações pode ser estimada pela aplicação da lei de Hooke. Nesse caso, os átomos em uma ligação são tratados como um oscilador harmônico. A equação abaixo estabelece a relação entre a frequência de oscilação, as massas atômicas e a constante de força de ligação.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (10)$$

Onde:

ν = frequência da vibração,

k = constante da força da ligação,

μ = massa reduzida dos dois átomos de massas m_1 e m_2 calculado por meio da equação a seguir.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dots\dots\dots(11)$$

Onde:

m_1 e m_2 = massa dos átomos

De modo geral, as deformações axiais resultam em bandas mais intensas do que as deformações angulares, portanto, grupos funcionais formados por átomos com grande diferença de eletronegatividade, como carbonila, hidroxila, amino, geralmente dão origem a bandas de absorção intensas. O estiramento da ligação C=O de um composto carbonílico resultará em um aumento no momento de dipolo da ligação, conseqüentemente, ocorrerá uma forte absorção da energia. O mesmo ocorre com as ligações O-H. Em função disso, as absorções originadas dos estiramentos de ligações C=O e O-H estão entre as mais intensas observadas nos espectros no infravermelho de compostos orgânicos (BARBOSA, 2007).

A análise de compostos orgânicos por espectroscopia no infravermelho resulta em espectros bastante complexos, que no caso de identificação de compostos orgânicos, requer análise e interpretação bastante detalhadas, onde cada grupo funcional é absorvido por uma determinada faixa de comprimento de onda. Para a região do infravermelho próximo, os sinais observados são essencialmente devido aos sobretons e bandas de combinação de estiramentos e deformações angulares de transições fundamentais de ligação X-H, onde X pode representar átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono, grupos aromáticos e grupos funcionais.

3.3.4 Uso de espectroscopia no infravermelho em análises quantitativas de constituintes de vinhos.

A indústria de vinhos requer métodos e técnicas rápidas que possam atender aos novos desafios impulsionados pelas demandas do mercado (COZZOLINO; MCCARTHY; BARTOWSKY, 2012). As pesquisas que envolvem o controle da qualidade química de vinhos são sempre de caráter multivariado, por isso, a

espectroscopia no infravermelho próximo, somada a técnicas quimiométricas tem se destacado para essas pesquisas (SAURINA, 2010).

Urbano-Cuadrado et al. (2004) avaliaram os teores de etanol, densidade volumétrica, acidez total, pH, acidez volátil, açúcares redutores, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glucônico, dióxido de enxofre total, glicerol, coloração, tonalidade e polifenóis totais em 180 amostras distintas de vinhos. Os autores utilizaram a PLS e validação cruzada para a calibração multivariada dos dados espectroscópicos e dos dados de referência, e obtiveram coeficientes de correlação que variaram de 0,441 a 0,978.

Versari et al. (2011) investigaram a estabilidade de vinhos brancos utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo e médio e dados de referência obtidos a partir da medida comparativa da turbidez dos vinhos. Os autores utilizaram a técnica de PLS para a construção do modelo de regressão entre os dados, obtendo coeficientes de correlação de 0,80.

Cozzolino; Cynkar; Smith (2011) utilizaram a espectroscopia no infravermelho próximo, somada à espectroscopia no infravermelho médio e ultravioleta na classificação de vinhos *Sauvignon Blanc*, quanto à origem geográfica. Para a regressão multivariada os autores empregaram as técnicas de PLS e validação cruzada.

Urbano-Cuadrado et al. (2005) utilizaram o infravermelho próximo e médio na determinação de diversos parâmetros em vinhos. Empregaram a técnica de PLS e a validação cruzada para a correlação dos dados e obtiveram coeficientes de correlação superiores a 0,80, exceto para o teor de dióxido de enxofre total.

Garde-Cerdán et al. (2010) realizaram um trabalho de determinação de componentes voláteis do carvalho e etilfenóis em vinhos tintos envelhecidos, utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo e cromatografia gasosa com espectrômetro de massas para a determinação dos dados de referência, e obtiveram coeficientes de correlação superiores a 0,86 empregando a técnica de PLS e validação cruzada para a correlação dos dados.

Saíz-Abajo; González-Saíz; Pizzaro (2006) estudaram a predição de ácidos orgânicos, acidez total, acidez volátil, acidez fixa, teor de sólidos, cinzas e cloretos em vinagres de vinhos, utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo, e empregaram a técnica de PLS para a regressão entre os dados obtidos.

Fernández-Navales et al. (2009) conduziram um trabalho de determinação do teor de açúcares redutores em 146 amostras de vinho, acompanhando desde as etapas de colheita da uva, fermentação e envelhecimento dos vinhos. Para tanto, empregaram as técnicas de PLS e MRL para a construção da correlação entre os dados obtidos e obtiveram coeficientes de correlação de 0,98 e 0,92.

Soriano et al. (2007) utilizaram a espectroscopia no infravermelho e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), na determinação do teor de antocianinas em 350 amostras de vinhos, empregando a técnica de PLS para a correlação entre os dados obtidos.

Cozzolino et al. (2004) estudaram a determinação de compostos fenólicos utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo e HPLC. Foram utilizadas 495 amostras de vinhos e PLS para a correlação entre os dados obtidos, resultando em coeficientes de correlação acima de 0,80.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Aquisição e Tratamento das Amostras

Para a realização do trabalho, foram utilizados dois grupos de amostras. O primeiro grupo, constituído por 60 garrafas de vinhos adquiridos comercialmente, provenientes de diferentes regiões brasileiras e escolhidos aleatoriamente, conforme apresentado na Tabela 6. Os vinhos pertencentes a este grupo apresentavam diferentes classificações quanto à variedade de uva (fino ou de mesa), teor residual de açúcar (suave, seco e meio seco) e safra, perfazendo um total de 59 vinhos tintos e um vinho rose.

O segundo grupo foi constituído por cinco vinhos tintos, sendo quatro comerciais e um experimental (Tabela 7). Cada um desses vinhos foi modificado pela adição de etanol, glicose, frutose, ácido gálico, quercetina e ácido tartárico em quantidades distintas, obtendo no final 40 amostras (Tabela 8). A modificação desses vinhos foi realizada com o intuito de se obter uma maior variação das concentrações dos componentes a serem analisados, enriquecendo o banco de dados utilizados para a calibração do método quantitativo multiparamétrico.

TABELA 6- Amostras de vinhos comerciais utilizados na condução do trabalho, constituindo o primeiro grupo de amostras

Código	Vinícola	Variedade da Uva	Classificação	Região de Origem	Código	Vinícola	Variedade da Uva	Classificação	Região de Origem
1	Domaine-Germain	Saint Merlot	Fino Tinto Meio Seco	Serra Gaúcha	14	Campino	Bordô	Tinto de Mesa Seco	Andradas-MG
2	Domaine-Germain	Saint Cabernet Franc, Merlot, Tannat e Pinotage	Fino Tinto Seco	Serra Gaúcha	15	Campino		Tinto suave de mesa	Andradas-MG
3	Aurora	Cabernet sauvignon	Fino Tinto Seco	Serra Gaúcha	16	Casa Geraldo	Merlot	Tinto Fino Seco	Andradas-MG
4	Tre Fratelli	Cabernet Sauvignon/Merlot	Fino Tinto Seco	Serra Gaúcha	17	Casa Geraldo	Cabernet sauvignon/Merlot/Tannat	Tinto, Fino Meio seco	Andradas-MG
5	Marcus James	Tannat	Fino Tinto Seco	Serra Gaúcha	18	Terranova- Miolo	Shirah	Fino Tinto Seco	Vale do São Francisco
6	Marcus James	Cabernet sauvignon	Fino Tinto Meio Seco	Serra Gaúcha	19	Adega do Vale	Syrah	Fino Tinto Seco	Vale do São Francisco
7	Miolo	Cabernet sauvignon/Merlot	Fino Tinto Seco	Campos de cima da Serra	20	Botticelli	Cabernet sauvignon	Fino Tinto Seco	Vale do São Francisco
8	Casa Geraldo	Cabernet sauvignon	Fino Tinto Seco	Andradas-MG	21	Botticelli	Petit Syrah	Fino Tinto Seco	Vale do São Francisco
9	Salton Classic	Merlot	Fino Tinto Seco	Serra Gaúcha	22	Adega do Vale	Cabernet sauvignon/Syrah	Fino Tinto Seco	Vale do São Francisco
10	Castell Chombert	Cabernet/Merlot	Fino Tinto Seco	Serra Gaúcha	23	TerraNova	Cabernet Sauvignon/ Syrah	Fino Tinto Seco	Vale do São Francisco
11	Botticelli	Ruby Cabernet	Fino Tinto e Seco	Vale do São Francisco	24	Vinhatella		Tinto Seco	Minas Gerais
12	Rio Sol	Cabernet sauvignon/Syrah	Fino Tinto e Seco	Vale do São Francisco	25	Casa dos Bragança		Mesa Tinto Seco	Andradas-MG
13	Botticelli	Tannat	Fino Tinto e Seco	Vale do São Francisco	26	Casa Geraldo	Bordô	Mesa Tinto Suave	Andradas-MG

Continuação da Tabela 6

Código	Vinícola	Variedade da Uva	Classificação	Região de Origem	Código	Vinícola	Variedade da Uva	Classificação	Região de Origem
27	Casa do Imperador	Tannat	Fino tinto seco	Serra Gaúcha	44	Vinho experimental Epamig	Folha de figo	-	Caldas-MG
28	Miolo	Cabernet sauvignon	Fino tinto seco	Campanha gaúcha	45	Chácara da Bocaína	Folha de figo	Tinto seco	Andradas-MG
29	Almadén	Cabernet Sauvignon	Tinto fino seco	Campanha gaúcha	46	Robles		Tinto suave	Caldas-MG
30	Miolo	Cabernet sauvignon/ Merlot	Tinto seco fino	Vale dos vinhedos	47	Murtele		Tinto de mesa suave	Andradas-MG
31	Almadén	Tannat	Fino tinto seco	Campanha gaúcha	48	Murtele	Folha de figo	Tinto de mesa seco	Andradas-MG
32	Peterlongo	Syrah	Fino tinto seco	Garibaldi-RS	49	Casa Geraldo	Cabernet sauvignon	Tinto fino seco	Andradas-MG
33	Miolo	Cabernet sauvignon/ Merlot	Tinto fino seco	Vale dos vinhedos	50	Vinho Artesanal Carvalho	-	Tinto suave	Andradas-MG
34	Cooperativa Vinícola Garibaldi	Merlot/Raschiatti	Tinto seco fino	Garibaldi-RS	51	Campino	Bordô	Tinto de mesa seco	Andradas-MG
35	Reserva Cantina	Merlot	Fino tinto seco	Bento Gonçalves-RS	52	Campino	-	Tinto de mesa suave	Andradas-MG
36		Cabernet sauvignon	Tinto seco de mesa	Flores da cunha-RS	53	Vinhas de Andradas	Bordô	Mesa tinto seco	Andradas-MG
37	Santa Felicidade	-	Tinto de mesa suave	Sem Registro	54	Vinhas de Andradas	Bordô	Mesa tinto suave	Andradas-MG
38	Oremus	Cabernet sauvignon	Tinto fino seco	Flores da Cunha	55	Vinhas de Andradas	Jacquez	Mesa tinto suave	Andradas-MG
39	Vinho artesanal	-	Tinto seco	Andradas-MG	56	Vinhas de Andradas	Jacquez	Mesa tinto seco	Andradas-MG
40	Vinho artesanal	-	Tinto suave	Andradas-MG	57	Marcon	Folha de figo	Mesa tinto seco	Andradas-MG
41	Quinta do Padre	-	Tinto seco	Andradas-MG	58	Marcon	Folha de figo	Mesa tinto suave	Andradas-MG
42	Quinta do Padre	-	Tinto suave	Andradas-MG	59	Basso	-	Mesa tinto suave	Andradas-MG
43	Vinho Artesanal Carvalho	-	Tinto seco	Andradas-MG	60	Basso	-	Rosado de mesa suave	Andradas-MG

TABELA 7- Amostras de quatro vinhos comerciais e um vinho experimental utilizados na condução do trabalho, constituindo o segundo grupo de amostras

Vinícola	Variedade da Uva	Classificação	Região de origem
Miolo	Gamay	Seco	Serra Gaúcha
Almadén	Cabernet Sauvignon	Démi-sec	-
Marcus James	Tannat	Seco	-
Costa do Pombal	-	Seco	-
Vinho experimental	Pinot Noir	Seco	Diamantina-MG

TABELA 8- Valores das concentrações de substâncias padrão, etanol, glicose, frutose, ácido gálico, quercetina e ácido tartárico, adicionados em cada subamostra dos vinhos utilizados na condução do trabalho, constituindo o segundo grupo de amostras

Subamostra	Substância padrão adicionada (g.L ⁻¹)					
	Etanol	Glicose	Frutose	Ácido gálico	Quercetina	Ácido tartárico
1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000
2	7,000	2,450	2,450	0,388	0,109	8,750
3	14,000	2,100	2,100	0,777	0,218	17,50
4	21,000	1,750	1,750	1,165	0,328	26,250
5	28,000	1,400	1,400	1,554	0,437	35,000
6	35,000	1,050	1,050	1,942	0,546	43,750
7	42,000	0,700	0,700	2,331	0,656	52,500
8	49,000	0,350	0,350	2,719	0,765	61,250

4.2 Análises laboratoriais dos vinhos

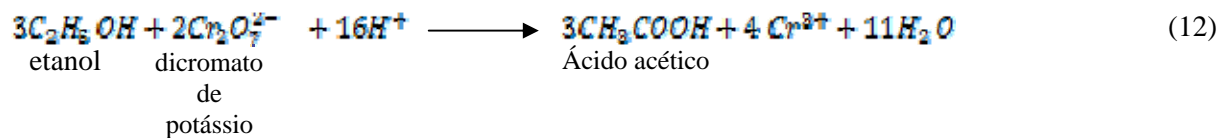
As amostras do primeiro grupo foram caracterizadas laboratorialmente quanto aos teores de etanol, acidez total, acidez volátil, acidez fixa, pH, sólidos solúveis totais, açúcares redutores, açúcares redutores totais, glicose, glicerol, compostos fenólicos totais, antocianinas, extrato seco, cinzas, dióxido de enxofre livre, dióxido de enxofre total, sulfatos totais, intensidade de cor, tonalidade, relação etanol/extrato seco reduzido e taninos. As amostras do segundo grupo foram caracterizadas quanto aos teores de etanol, acidez total, pH, sólidos solúveis totais e compostos fenólicos totais.

As análises laboratoriais realizadas para os dois grupos de amostras de vinhos foram conduzidas no laboratório de Microvinificação e Qualidade de Bebidas Alcoólicas Fermentadas-LabVin-UFVJM. Todas as análises citadas foram realizadas em triplicata e encontram-se descritas a seguir.

4.2.1 Etanol

O teor de etanol dos vinhos foi determinado pelo método do dicromato de potássio, de acordo com a metodologia descrita por Isarankura-Na-Ayudhya, et al. (2007).

O método se baseia no princípio de que o dicromato de potássio em meio ácido oxida o etanol a ácido acético, conforme a equação a seguir:



O Cr^{3+} formado durante a oxidação, absorve comprimentos de onda próximos a 600nm, sendo a absorbância proporcional à quantidade de Cr^{3+} presente na amostra. Por sua vez, a quantidade Cr^{3+} formado é proporcional à quantidade de etanol contida na amostra, conforme ilustrado na equação acima.

Para a determinação da quantidade de etanol presente nas amostras, a primeira etapa consistiu da destilação dos vinhos. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, foram transferidos 5mL de vinho (em triplicata) para aparelho microdestilador de etanol (Tecnal TE-012). Após a destilação, foram recolhidos 20mL do destilado (vinhos mais água injetada no sistema) com o auxílio de uma proveta.

Para quantificação do teor de etanol, 300 μ L da amostra destilada foram acondicionadas em tubo de ensaio, seguida de 3 mL da solução de dicromato de potássio 0,1M em ácido sulfúrico 5M. Os tubos foram mantidos em repouso, protegidos da luz, por 15 minutos à temperatura ambiente. A seguir as amostras foram submetidas a leitura em espectrofotômetro UV-Vis (BEL photonics 1105) a 540 nm.

Para determinação do teor de etanol presente nas amostras foi preparada uma curva de calibração com etanol absoluto nas concentrações de 0 a 100g.L⁻¹. O procedimento de obtenção da curva de calibração foi realizada de maneira análoga aos procedimentos empregados para as amostras. Na Tabela 9 e Figura 6 estão,

respectivamente, ilustrados os dados utilizados para obtenção da curva de calibração e o gráfico de correlação.

TABELA 9- Relação entre a quantidade de etanol presente nas amostras e a absorbância a 540nm para a curva de calibração do método de doseamento de etanol

Quantidade de etanol (g.L ⁻¹)	Absorbância a 540nm
0	0
20	0,164
40	0,306
60	0,470
80	0,627
100	0,770

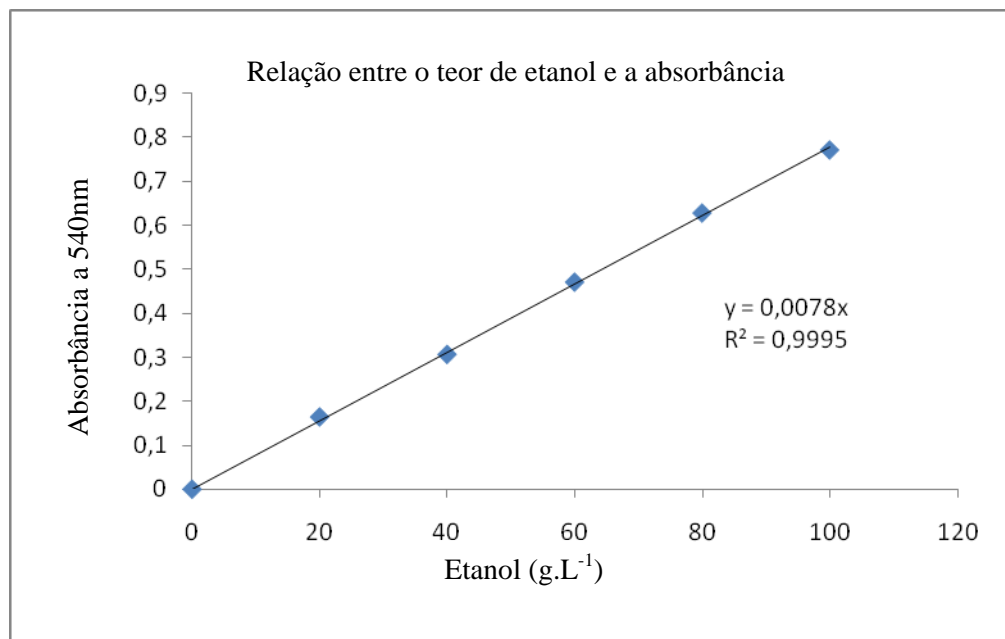


FIGURA 6- Correlação entre os teores de etanol e as absorbâncias para a curva de calibração do método de doseamento de etanol

Através da equação de correlação (y) foi possível determinar as concentrações de etanol das amostras de vinhos, com resultados expressos em g.L⁻¹ e posteriormente convertidos em etanol em % (v/v).

4.2.2 Acidez total

O teor de acidez dos vinhos foi determinado de acordo com a metodologia descrita pelo OIV (IAL, 2012).

O método é realizado por titulometria e se baseia na neutralização dos ácidos presentes nos vinhos com uma solução padronizada de álcali, empregando fenolftaleína como indicador.

Para a análise foi preparada, em um Erlenmeyer de 500mL, uma solução contendo 1mL da amostra, 9mL de água e 3 gotas de fenolftaleína. Após homogeneização a solução foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1M padronizada, com o auxílio de uma bureta, até coloração rósea persistente. O volume de NaOH consumido foi anotado e o resultado de acidez total foi calculado conforme equação abaixo e expresso em mEq.L⁻¹.

$$\text{acidez em mEq.L}^{-1} = \frac{n \times f \times N \times 1000}{v} \quad (13)$$

Onde:

n= volume de mL de solução de hidróxido de sódio gasto na titulação

f= fator de correção da solução de hidróxido de sódio

N= normalidade da solução de hidróxido de sódio

v= volume da amostra

4.2.3 Acidez volátil

A acidez volátil foi determinada conforme metodologia descrita pelo OIV (2012). O método se baseia na titulação de neutralização da amostra do vinho destilado. A quantificação foi realizada a partir de 5mL de amostra de vinho transferida com o auxílio de uma pipeta volumétrica para o destilador determinador de acidez volátil (Tecnal TE-0871), onde a amostra foi destilada por arraste de vapor. Ao final da destilação foram recolhidos 100mL do destilado em um frasco Erlenmeyer de 250 mL e adicionadas 3 gotas do indicador fenolftaleína. Em seguida procedeu-se a titulação com hidróxido de sódio 0,01M, previamente padronizado, até atingir a coloração rósea persistente. A acidez volátil foi determinada através da equação a seguir e os resultados expressos em mEq.L⁻¹.

$$\text{acidez volátil em MEq.L}^{-1} = \frac{n \times f \times N \times 1000}{v} \quad (13)$$

Onde:

n = volume em mL de solução de hidróxido de sódio gasto na titulação

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

N = normalidade da solução de hidróxido de sódio

v = volume da amostra

4.2.4 Acidez fixa

A acidez fixa foi determinada seguindo a metodologia descrita pelo OIV (2012). O método baseia-se na diferença dos valores de acidez total e volátil. A quantificação foi realizada subtraindo-se os resultados obtidos de acidez total pelo resultado de acidez volátil conforme a equação a seguir. Os resultados foram expressos em mEq.L⁻¹.

$$\text{Acidez fixa, em mEq.L}^{-1} = AcT - AcV \quad (14)$$

Onde:

AcT = acidez total, em mEq.L⁻¹

AcV = acidez volátil, em mEq.L⁻¹

4.2.5 pH

Os valores de pH dos vinhos foram obtidos segundo metodologia descrita pelo IAL (2008). O método se baseia na leitura direta das amostras em pHmêtro digital previamente calibrado com padrões de pH 4,0 e 7,0. A leitura do pH foi realizada a partir de 10mL da amostra de vinho em pHmêtro (Hanna HI 221). Os resultados expressos números absolutos.

4.2.6 Sólidos solúveis totais

Os teores de sólidos solúveis totais foram determinados segundo a metodologia descrita pelo IAL (2008). O método baseia-se na alteração do índice de refração da água pura resultante da presença de sólidos solúveis. Os resultados foram obtidos a partir da leitura de uma alíquota de amostra de vinho depositada sobre o prisma do refratômetro óptico. Os resultados foram expressos em °Brix e obtidos a partir da observação do campo de visão do refratômetro conforme ilustrado na Figura 7.

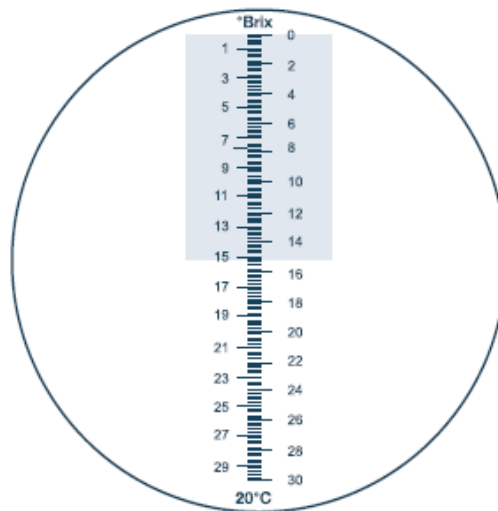


FIGURA 7- Campo de visão da ocular de um refratômetro com escalas de medida em °Brix.
Fonte: IAL, 2008

4.2.7 Açúcares redutores e redutores totais

Os teores de açúcares redutores e açúcares redutores totais foram determinados de acordo com o método espectrofotométrico de Somogyi-Nelson descrito por Southgate (1991). Esse método se baseia no princípio de que os açúcares redutores, quando aquecidos em meio alcalino contendo tartarato de cobre, reduzem o íon cúprico (Cu^{2+}) a íon cuproso (Cu^+) e o óxido cuproso (Cu_2O), formando um precipitado cor de cobre. O óxido cuproso formado é tratado com ácido arsenomolibdênio, reduzindo-o a ácido arsenomolibdoso, que possui coloração azul.

A intensidade da coloração azul formada é proporcional a quantidade de açúcares redutores presentes na amostra, sendo mensurado por colorimetria.

Para a análise do teor de açúcares redutores, as amostras de vinhos foram diluídas de acordo com a quantidade teórica de açúcares presentes, baseadas na classificação dos vinhos. A diluição se faz necessária uma vez que a linearidade da curva de calibração é de até $0,5\text{g.L}^{-1}$.

Para a quantificação dos açúcares redutores foram adicionados em microtubos (Eppendorf) $100\mu\text{L}$ da amostra diluída e $100\mu\text{L}$ do reativo AB, o qual é composto de 4 partes do reativo A e 1 parte do reativo B. Os tubos contendo as amostras e o reativo AB foram aquecidos em banho-maria a 100°C por 10 minutos. Os tubos foram resfriados em banho de gelo e acrescentados de $200\mu\text{L}$ do reativo C (ácido arsenomolibdênio), seguidos de homogeneização, repouso por três minutos e adição de $1,5\text{mL}$ de água destilada. Após homogeneização procedeu-se a leitura em espectrofotômetro a 540nm . A composição dos reativos A, B e C utilizados na análise de determinação dos açúcares redutores encontra-se na Tabela 10.

TABELA 10- Composição dos reagentes utilizados nas reações para determinação colorimétrica do teor de açúcares redutores

Reativo	Composição
A	20g.L^{-1} de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), 155g.L^{-1} de tartarato de sódio e potássio (sal de Rochelle- $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 180g.L^{-1} de sulfato de sódio (Na_2SO_4) 28g.L^{-1} de carbonato de sódio (Na_2CO_3)
B	180g.L^{-1} de sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro em solução de sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a 4% (p/v)
C	50g.L^{-1} de molibdato de amônio heptahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 6g.L^{-1} de ortoarsenato de sódio heptahidratado ($\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Para o cálculo da quantidade de açúcares redutores presentes na amostra, de forma semelhante ao procedimento empregado às amostras, foi preparada uma curva de calibração, utilizando glicose como padrão com quantidades conhecidas. A curva foi composta por 6 pontos que variaram de 0 a $0,5\text{g.L}^{-1}$. A partir dos valores das absorbâncias obtidos para cada ponto da curva foi feita a correlação entre

concentração de glicose e os valores das absorvâncias apresentadas, conforme ilustrados na Tabela 11 e Figura 8.

TABELA 11- Exemplo de correlação entre as concentrações de glicose e sua absorvância a 540nm para a análise de açúcares redutores

Concentração de glicose (g.L ⁻¹)	Absorvância a 540 nm
0,0	0,000
0,1	0,050
0,2	0,100
0,3	0,145
0,4	0,201
0,5	0,249

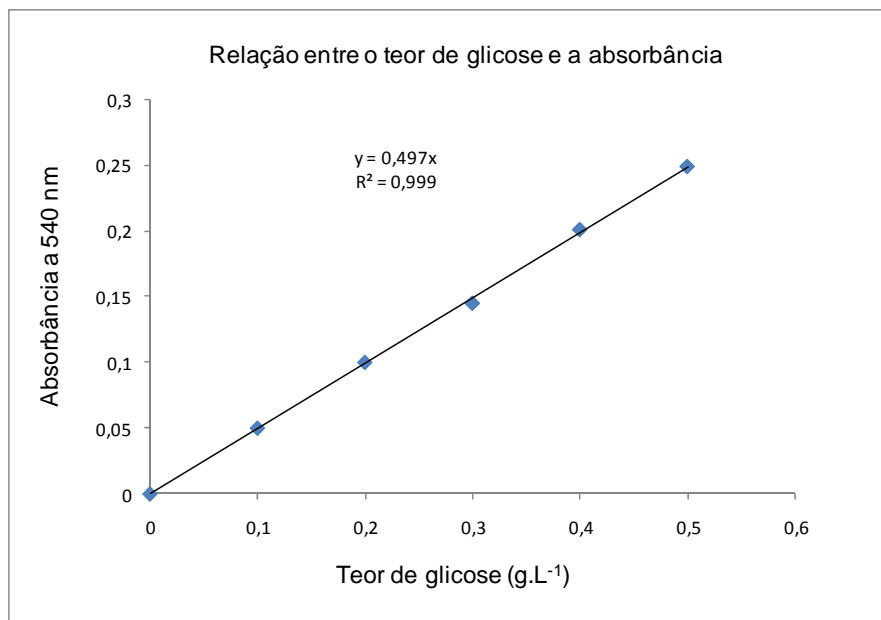


FIGURA 8- Concentração de glicose versus absorvância a 540 nm com seu respectivo fator de correlação.

Uma vez calculada a correlação entre a concentração de glicose e a absorvância, a quantidade de açúcares redutores das amostras de vinhos foram calculados de acordo com a equação a seguir e expressos em g.L⁻¹ de glicose:

$$\text{Concentração} = (\text{Abs}/y) \times \text{diluição} \quad (15)$$

Onde:

Abs= absorvância obtida para a amostra

y= coeficiente angular da curva de calibração

Para determinação do teor de açúcares redutores totais as amostras de vinho foram submetidas a hidrólise química. Para tanto, foram adicionados em microtubos com capacidade para 2mL, 1,5mL das amostras de vinhos previamente diluídas e 75µL de ácido clorídrico. Após homogeneização as amostras foram submetidas a fervura (100 °C) em banho-maria por 60 minutos, seguido de resfriamento em banho de gelo. Após a hidrólise as amostras foram neutralizadas (pH 7,0) utilizando solução de NaOH 1M. Após esta etapa procedeu-se a quantificação dos açúcares redutores conforme descrito acima. Os resultados foram expressos em g.L⁻¹ de glicose.

4.2.8 Glicose

O teor de glicose presente nos vinhos foi calculado através do método enzimático-colorimétrico para determinação de glicose (Kit LaborLab[®]). Esse método se baseia na oxidação da glicose a ácido glicônico, liberando peróxido de hidrogênio, na presença de oxigênio e da enzima glicose oxidase. O peróxido formado, por sua vez, reage com o composto 4-aminoantipirina e com o fenol, formando um complexo de cor vermelha (quinoneimina). Sendo que a quantidade de quinoneimina formada, é proporcional à quantidade de glicose presente nas amostras.

A quantificação foi realizada em microtubo Eppendorf a partir de 10µL da amostra de vinho acrescidas de 1mL do reativo enzimático. Após homogeneização procedeu-se a incubação em banho-maria a 37°C por 10 minutos, seguido de resfriamento. A leitura foi realizada em espectrofotômetro a 505 nm.

Paralelamente a quantificação das amostras foram preparados um branco e uma solução padrão, sendo: o branco preparado com apenas 1 mL do reativo enzimático e o padrão, com 10µL da amostra padrão (glicose) e 1 mL do reativo enzimático. Os resultados obtidos foram calculados de acordo com a equação descrita a seguir e expressos em g.L⁻¹.

$$\text{glicose (mg.dL}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Abs} \times 100\text{mg.dL}^{-1}}{p} \quad (16)$$

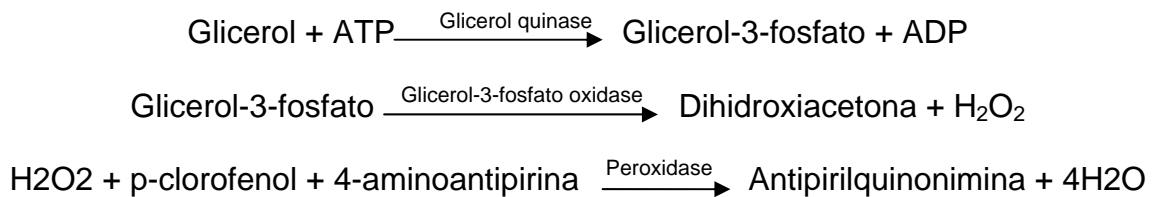
Onde:

Abs= Absorbância da amostra

P= leitura da amostra padrão

4.2.9 Glicerol

A quantidade de glicerol presente nas amostras foi determinada de acordo com o método enzimático-colorimétrico para quantificação de triglicerídeos (Laborlab®). O método se baseia em uma sequência de reações enzimáticas, conforme descrito a seguir, produzindo no final um composto de coloração rósea-avermelhada (quinonimina), proporcional à quantidade de glicerol presente nas amostras.



O teor de glicerol foi quantificado a partir de 10µL da amostra de vinho previamente diluída em água (10 vezes), contidos em microtubo Eppendorf, adicionados de 1mL do reativo colorimétrico e incubação em banho-maria a 37°C por 15 minutos, seguido de resfriamento em banho de gelo. Concomitantemente ao preparo da amostra foram preparados um branco, contendo somente o reativo colorimétrico e uma amostra padrão, com quantidade conhecida de glicerol, seguindo o mesmo procedimento técnico aplicado para amostra. Os resultados foram obtidos em espectrofotômetro UV-Vis (BEL photonics 1105) a 505 nm, calculados de acordo com a equação e expressos em g.L⁻¹ de glicerol.

$$f = \frac{210\text{mg.L}^{-1}}{P-D} \quad (18)$$

Onde:

P= leitura da amostra padrão

B= Leitura do branco

4.2.10 Compostos fenólicos totais

Os teores de compostos fenólicos totais presentes nos vinhos foram quantificados de acordo com o método do Folin-Ciocalteu, descrito por Singleton e Rossi (1965). O método se baseia nas reações de oxi-redução envolvendo os compostos fenólicos e os íons metálicos. O ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) e o ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$), presentes no Folin-Ciocalteu, oxidam os fenóis sendo reduzidos a óxidos de tungstênio (W_8O_{23}) e de molibdênio (Mo_8O_{23}), resultando em uma coloração azul. A coloração azul tem o máximo de absorção na faixa próxima de 750 nm, sendo proporcional ao teor de compostos fenólicos.

Para quantificação dos compostos fenólicos totais das amostras de vinhos foram previamente diluídas em metanol a 80%. Em seguida uma alíquota de 100 μ L contida em microtubos de Eppendorf foram adicionados de 100 μ L do reagente *Folin-Ciocalteu*. Após 5 minutos de repouso foram acrescentados 1000 μ L de carbonato de sódio ($NaCO_3$) e 800 μ L de água destilada. Após 90 minutos de repouso no escuro, as soluções foram submetidas a leitura em espectrofotômetro a 750nm.

Para o cálculo dos teores de compostos fenólicos totais presentes nos vinhos foi preparada uma curva de calibração, utilizando ácido gálico como padrão nas concentrações de 0 a 100mg.L⁻¹ e seguindo o mesmo procedimento empregado para as amostras. Na Tabela 12 e Figura 9 encontram-se os dados e representação gráfica, respectivamente, utilizados para a correlação entre a quantidade de ácido gálico e a absorbâncias obtidas.

TABELA 12- Relação entre a quantidade de ácido gálico e a respectiva absorvância a 750nm para os pontos da curva de calibração do método de quantificação do teor de composto fenólicos presentes nos vinhos.

Concentração de Ácido gálico (mg.L ⁻¹)	Absorvância a 750nm
0	0
20	0,100
40	0,174
60	0,270
80	0,360
100	0,437

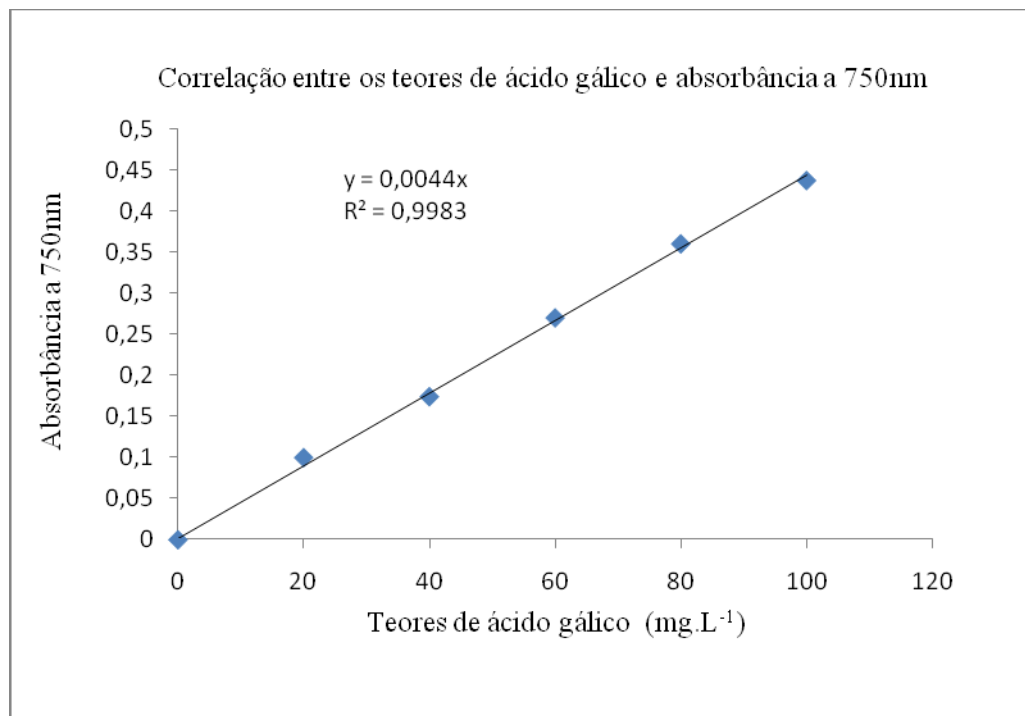


FIGURA 9- Concentração de ácido gálico versus absorvância a 750 nm com seu respectivo fator de correlação.

De posse do coeficiente de correlação encontrado, o teor de compostos fenólicos totais presentes nos vinhos foi calculado de acordo com a equação a seguir e os resultados expressos em mg.L⁻¹ de ácido gálico.

$$\text{Compostos fenólicos (mg.L}^{-1}\text{)} = \left(\frac{\text{Abs}}{y}\right) \times D \quad (18)$$

Onde:

Abs= absorvância da amostra a 750nm

y= coeficiente de correlação da curva de calibração

D= diluição das amostras

4.2.11 Antocianinas

O teor de antocianinas dos vinhos foi determinado de acordo com o método do pH diferencial descrito pela Association of Official Analytical Chemistri-AOAC (2005). O método se baseia na propriedade das antocianinas de apresentarem colorações diferentes de acordo com o pH do meio em que se encontram.

As amostras foram diluídas em soluções tampão, acetato de sódio 0,4 M (pH 4,5) e cloreto de potássio 0,025 M (pH 1,0) seguida de leitura em espectrofotômetro, conforme descrição a seguir: As amostras previamente diluídas em acetato de sódio foram submetidas a leitura em espectrofotômetro, previamente “zerado” com o tampão acetato de sódio, a 520 e a 700nm, sendo aparelho “zerado” a cada mudança de comprimento de onda. Em seguida, com o espectrofotômetro previamente “zerado” com tampão cloreto de potássio, foram realizadas, nas amostras diluídas em cloreto de potássio, as leituras de absorvância à 520 e a 700 nm. O teor de antocianinas foi obtido de acordo com a equação abaixo e expressos em mg.L⁻¹ de antocianinas totais.

$$\text{Concentração de antocianinas} = \frac{A \times 449,2 \text{ g.mol}^{-1} \times \text{diluição} \times 10^3}{26900} \quad (19)$$

Onde:

A= (Absorvância_{520nm} - Abs_{700nm})_{cloreto de potassio} - (Abs_{520nm} - Abs_{700nm})_{Acetato de sódio}

4.2.12 Extrato seco

O teor de extrato seco das amostras de vinho foi determinado de acordo com a metodologia descrita pelo IAL (2008). Para a quantificação foram transferidos, com

o auxílio de uma pipeta volumétrica, 10 mL da amostra de vinho para uma cápsula de porcelana de fundo chato, previamente desumidificada em estufa a $100\pm 5^\circ\text{C}$, por uma hora e com peso conhecido. As amostras foram submetidas ao aquecimento em banho-maria a 100°C até evaporação, resultando em um resíduo de aspecto xaroposo. Após essa etapa, o resíduo foi mantido em estufa a $100\pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante, seguido de resfriamento em dessecador e pesagem. O teor de extrato seco das amostras de vinhos foi calculado de acordo com a equação abaixo e expressos em g.L^{-1} de extrato seco total.

$$\text{Extrato seco} \left(\% \frac{m}{v} \right) = \frac{100 \times N}{V} \quad (20)$$

Onde:

N= massa de resíduo seco (g) (peso total subtraído do peso da cápsula)

V= volume da amostra (mL)

4.2.13 Cinzas

O teor de cinzas dos vinhos foi determinado de acordo com o método descrito pelo IAL (2008). A quantificação foi realizada a partir das cápsulas contendo as amostras de vinhos evaporadas para a análise de extrato seco. As amostras contidas nas cápsulas foram incineradas em mufla a 550°C , resfriadas em dessecador até a temperatura ambiente e pesadas. A incineração ocorreu até que as cápsulas atingissem peso constante, para tanto sucessivas pesagens foram realizadas.

O teor de cinzas foi calculado de acordo com a equação a seguir e os resultados foram expressos em g.L^{-1} de cinzas.

$$\text{Cinzas} \left(\% \frac{m}{v} \right) = 100 \times \frac{N}{V} \quad (21)$$

Onde:

N= massa de cinzas em gramas (peso total subtraído do peso da cápsula)

V= volume da amostra (mL) que originou o extrato seco

4.2.14 Dióxido de enxofre livre e total

O teor de dióxido de enxofre livre e total presente nos vinhos foi obtido de acordo com a Metodologia descrita no Jornal Oficial da União Européia - CE (2010). O método consiste no arraste de dióxido de enxofre por uma corrente de ar, que em seguida é fixado e oxidado a ácido sulfúrico (H_2SO_4) por borbulhamento em uma solução neutra diluída de peróxido de hidrogênio. O teor de SO_2 foi dosado a partir da titulação do ácido sulfúrico formado com uma solução de hidróxido de sódio.

Para a determinação do teor de dióxido de enxofre livre, em um tubo de ensaio foram acrescentados 10 mL da solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 0,3%) e duas gotas dos indicadores vermelho de metila e azul de metileno e em um balão, foram adicionados 50 mL da amostra de vinho e 15 mL de solução de ácido fosfórico 85%. Em seguida, no balão foi injetado um fluxo de ar, cuja saída dava para o tubo de ensaio acrescido da solução de H_2O_2 0,3%, resultando em borbulhamento por 15 minutos da solução. Após esse período, o conteúdo do tubo de ensaio foi titulado com solução de NaOH 0,01 M até atingir uma coloração verde-água. O teor de dióxido de enxofre livre foi calculado de acordo com a equação abaixo e expresso em $mg.L^{-1}$ de dióxido de enxofre.

$$SO_2 = 6,4 \times V \quad (22)$$

Onde:

V= Volume de NaOH gasto na titulação

Para a determinação do teor de dióxido de enxofre total, as amostras de vinhos foram submetidas ao mesmo procedimento aplicado na determinação do dióxido de enxofre livre, entretanto, o balão contendo a amostra de vinho e ácido fosfórico, foi mantido, durante os 15 minutos de borbulhamento, sob aquecimento (aproximadamente $100^\circ C$) com o auxílio de uma manta aquecedora. Os resultados foram expressos em $mg.L^{-1}$ de dióxido de enxofre.

4.2.15 Sulfatos totais

O teor de sulfatos totais dos vinhos foi determinado através do método semi-quantitativo descrito pelo IAL (2008). O método estima o conteúdo de sulfatos por meio do tratamento da amostra com quantidades conhecidas de cloreto de bário. Os sulfatos ou o cloreto de bário residuais são precipitados com a adição de cloreto de bário e ácido sulfúrico, respectivamente.

Para a quantificação do teor de sulfatos, foram adicionados 10 mL das amostras de vinhos em três tubos de ensaio, sendo esses denominados de A, B e C. Os tubos contendo as amostras foram aquecidos em banho-maria a 100°C durante 30 minutos e em seguida, foram acrescentados 3,5 mL do licor de Marty, para o tubo A, 5 mL para o tubo B e 7,5mL para o C. O Licor de Marty é uma solução constituída por 2,804g.L⁻¹ de cloreto de bário di-hidratado (BaCl₂.2H₂O), adicionado de 1% de HCl concentrado. Os tubos A, B e C, foram homogeneizados e mantidos em banho-maria a 100°C por 5 minutos. Em seguida, o conteúdo presente em cada uma dos tubos foi filtrado e dividido em 2 volumes, sendo estes identificados como **a** e **a'**, **b** e **b'**, **c** e **c'**. Aos tubos identificados como **a**, **b** e **c**, foram acrescentados 1mL de solução de cloreto de bário 10% m/v e aos tubos **a'**, **b'** e **c'**, foram acrescentados 1mL de ácido sulfúrico 0,5M.

O resultado do teor de sulfatos totais presentes nos vinhos foi estimado de acordo com a Tabela 13 e expresso em g.L⁻¹ de sulfato de potássio (K₂SO₄).

TABELA 13- Valores de referências, com base na turbidez aparente das amostras acrescidas de cloreto de bário e ácido sulfúrico, para determinação dos teores de sulfatos totais em vinhos

		Tubos	K ₂ SO ₄ (g.L ⁻¹)
A	A	Turvo com H ₂ SO ₄ Límpido com BaCl ₂	Menos de 0,7
	a'	Límpido com BaCl ₂ Turvo com H ₂ SO ₄	Mais de 0,7
B	B	Turvo com H ₂ SO ₄ Límpido com BaCl ₂	Menos de 1,0
	b'	Límpido com BaCl ₂ Turvo com H ₂ SO ₄	Mais de 1,0
C	C	Turvo com H ₂ SO ₄ Límpido com BaCl ₂	Menos de 1,5
	c'	Límpido com BaCl ₂ Turvo com H ₂ SO ₄	Mais de 1,5

FONTE: IAL (2008).

4.2.16 Intensidade da cor e tonalidade

A intensidade da cor e a tonalidade dos vinhos foram determinadas de acordo com a metodologia descrita por Ribéreau-Gayon et al. (2006). O método tem por princípio a descrição da cor de um vinho por meio da leitura de suas absorvâncias, sendo a 420nm, absorção das tonalidades de amarelo, 520 nm, tonalidades vermelhas e 620, tonalidades azuis. Dessa forma é possível determinar indiretamente a cor dos vinhos, sendo expressas tonalidades azuis nos mais jovens e amarelas nos mais envelhecidos.

Para a determinação qualitativa da cor dos vinhos analisados, as amostras, sem tratamento prévio, foram submetidas a leitura das absorvâncias, com o auxílio de uma cubeta de 1mm de caminho óptico, nos comprimentos de onda de 420nm, 520nm e 620nm. A intensidade da cor foi calculada de acordo com a equação a seguir e os resultados expressos em valores absolutos.

$$IC = Abs_{420} + Abs_{520} + Abs_{620} \quad (23)$$

Onde:

IC= Intensidade da cor

Abs₄₂₀= Valor da absorvância a 420 nm

Abs₅₂₀= Valor da absorvância a 520 nm

Abs₆₂₀= Valor da absorvância a 620 nm

A tonalidade foi calculada de acordo com a equação a seguir e os resultados expressos em valores absolutos.

$$T = \frac{Abs_{420}}{Abs_{520}} \quad (24)$$

Onde:

T= Tonalidade

Abs₄₂₀= Valor da absorvância a 420 nm

Abs₅₂₀= Valor da absorvância a 520 nm

4.2.17 Relação etanol/extrato seco reduzido

A relação etanol/extrato seco reduzido foi quantificada de acordo com a metodologia descrita pelo IAL (2008).

A relação foi determinada por meio da razão entre os valores obtidos para os teores de etanol e os valores obtidos para os teores de extrato seco reduzido, conforme descrito na equação a seguir. O teor de extrato seco reduzido foi determinado pela subtração do teor de extrato seco pelo teor de açúcares totais, como demonstrado na equação a seguir.

$$R = \frac{etanol}{esr} \quad (25)$$

Onde:

R= relação etanol/extrato seco reduzido

G = graduação alcoólica do vinho, em g.L⁻¹

ESR = extrato seco reduzido, em g.L⁻¹

$$R = \text{extrato seco} - \text{açúcares totais} \quad (26)$$

4.2.18 Taninos

O teor de taninos presente nos vinhos foi quantificado de acordo com a metodologia de precipitação de proteínas adaptada de Hagerman; Butler (1980).

Para a quantificação foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 14.

TABELA 14: Reagentes utilizados no procedimento de determinação do teor de taninos das amostras de vinhos.

Nome adotado para o reagente	Composição
Tampão A	200nM de ácido acético, 170mM NaCl (pH ajustado para 4,9 com NaOH)
Tampão B	5 g.L ⁻¹ de bitartarato de potássio (KHTa) em 12% de etanol, (pH ajustado para 3,3 com HCl)
Tampão C	5% triethanolamina (v/v), 5% SDS (p/v) pH ajustado para 9,4 com HCl
Solução de proteína	1mg.L ⁻¹ de albumina bovina dissolvido no tampão A
Cloreto Férrico	0,01 N HCl, 10mM FeCl ₃
Padrão de catequina	1mg.mL ⁻¹ (+)- solução de catequina dissolvida em 10% de etanol

Para a determinação do teor de taninos, as amostras de vinhos foram previamente diluídas em tampão B, na proporção de 1:1 a 1:9 de acordo com o tipo de vinho. Em seguida, 500µL da amostra diluída e acrescida de 1mL da solução de proteína, contidos em microtubos tipo Eppendorf foram incubados por 15 minutos sob lenta agitação. Após esse período, as soluções foram centrifugadas por 5 minutos a 14.000 rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante foi descartado cuidadosamente e o precipitado, ressuspenso com a adição de 250µL do tampão A e levado novamente à centrifugação. A seguir, o procedimento foi repetido e o material residual ressuspenso com 875µL do tampão C, seguido de incubação por 10 minutos e leitura a 510nm em espectrofotômetro. Na sequência, as amostras foram acrescidas de 125µL de cloreto férrico e submetidas a leitura espectroscópica no mesmo comprimento de onda.

O cálculo do teor de taninos presentes nos vinhos foi baseado em uma curva de calibração com quantidade conhecidas do padrão de ácido tânico. Para tanto foram preparadas amostras contendo de 0 a 115µL do padrão adicionadas de 875µL do tampão C e 125µL de cloreto férrico. Na Figura 10 encontra-se ilustrado o gráfico obtido para a correlação entre a absorvância e a concentração ácido tânico de cada amostra

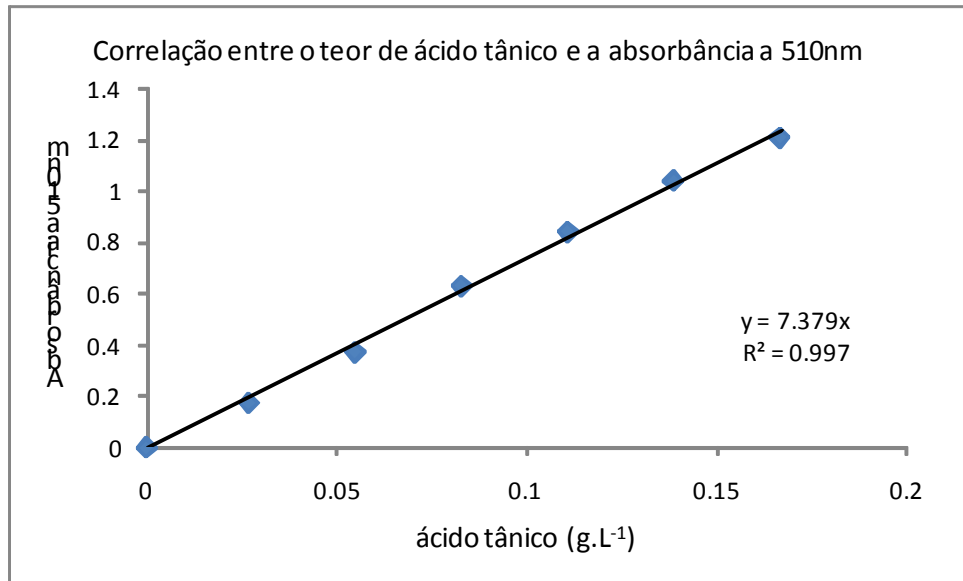


FIGURA 10: Correlação da curva de calibração entre os teores de ácido tânico e a absorvância a 510nm para a análise do teor de taninos nas amostras de vinhos.

O teor de taninos das amostras de vinhos foi calculado de acordo com a equação a seguir e os resultados expressos em mg.L⁻¹ de ácido tânico.

$$\text{taninos (mg.L}^{-1}\text{)} = \{[Abs_2 - (Abs_1 * 0,875)] - y\} * \text{diluição} \quad (26)$$

Onde:

Abs₁= absorvância antes da adição do cloreto férrico

Abs₂= absorvância após a adição do cloreto férrico

y= coeficiente angular da curva de calibração

4.3 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

As análises espectroscópicas foram realizadas a partir da leitura direta das absorvâncias das amostras nos comprimentos de onda de 1.100 a 2.500 nm, sendo os dados fornecidos em intervalos de 5nm para as amostras de vinho do primeiro grupo e de 2nm para as amostras de vinho do segundo grupo. As leituras foram realizadas, em quintuplicata, em espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR 9000-Femto[®]) utilizando cubeta de fluxo fixa. Os resultados das leituras de absorvância foram expressos em valores absolutos.

4.4 ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

Os dados laboratoriais obtidos para o primeiro e o segundo grupo de amostras de vinho analisados foram submetidos à Análise das Componentes Principais (PCA). A análise foi realizada por meio do programa MatLab[®] 6.0, utilizando o pré-processamento de autoescalamento e sete componentes principais para o primeiro grupo de amostras e 3 componentes principais para o segundo grupo de amostra.

Os dados espectroscópicos também foram submetidos à PCA para a observação do comportamento dos dados das amostras, bem como para a identificação de pontos anômalos, ou seja, aqueles que apresentaram comportamento diferentes dos demais. Foram realizadas três análises das componentes principais para os dados espectroscópicos: uma referente às absorvâncias do primeiro grupo de amostras, outra referente ao segundo grupo de amostras e a terceira referente ao primeiro e ao segundo grupos de amostras juntos. A PCA para os dados espectroscópicos foram realizados através do programa The Unscrambler[®] 10.1, sem nenhum tipo de pré-processamento e utilizando sete componentes principais.

Para a obtenção dos métodos de calibração para os parâmetros de etanol, acidez total, pH, sólidos solúveis totais e compostos fenólicos totais foram testados três grupos de dados, o primeiro, constituído por 300 pontos (60 vinhos analisados em quintuplicata), foi conduzido pelos dados de referência e dados espectroscópicos obtidos para o primeiro grupo de amostras. O segundo grupo, constituído por 200 pontos (40 amostras de vinhos em quintuplicata) foi conduzido através dos dados

obtidos para o segundo grupo de amostras e o terceiro grupo, constituído por 500 pontos, foi conduzido a partir dos dados obtidos para o primeiro e o segundo grupo de amostras. Para os demais parâmetros, a obtenção do método de calibração foi realizada somente para o primeiro grupo de amostras, com um total de 300 pontos.

As análises de regressão multivariada foram realizadas, para cada parâmetro analisado, através do programa The Unscrambler® 10.1. Foram utilizadas as ferramentas de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Square-PLS), Regressão de Componentes Principais (Principal Component Regression-PCR) e Regressão Linear Múltipla (Multiple Linear Regression-MLR). As ferramentas de regressão foram aplicadas em conjunto com ferramentas de pré-processamento para a escolha do modelo que apresentasse maior coeficiente de correlação entre os dados preditos e os dados de referência. Os tratamentos utilizados foram: sem pré-processamento, normalização, suavização utilizando o algoritmo de Savitzky-Golay e derivação, utilizando a primeira derivada de Savitzky-Golay e polinômio de segunda ordem. O método de calibração utilizado foi a validação cruzada (cross-validation).

Para a avaliação da eficiência dos modelos de calibração obtidos, foram analisados os seguintes parâmetros estatísticos:

- coeficiente de correlação (R^2) entre os dados de referência e os dados preditos, que verifica o grau de linearidade entre as variáveis;
- raiz quadrada do erro médio de calibração (RMSEC);

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (27)$$

Onde:

\hat{y}_i = valores preditos na etapa de calibração

y_i = valores de referência

n = número de amostras

- raiz quadrada do erro médio de predição (RMSEP);

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (28)$$

Onde:

\hat{y}_i = valores preditos na etapa de predição

y_i = valores de referência

n = número de amostras

- desvio do resíduo de predição (RPD);

$$RPD = \frac{DP}{RMSEP} \quad (29)$$

Onde:

DP = desvio padrão dos dados de referência

- erro relativo da predição (%ERP).

$$\%ERP = \frac{RMSEP}{p - pi} \times 100 \quad (30)$$

Onde:

p = maior valor encontrado nos dados de referência para o parâmetro analisado

pi = menor valor encontrado nos dados de referência para o parâmetro analisado

Foi considerado um bom modelo de calibração, aqueles que obtiveram alto R^2 , baixo RMSEC, baixo RMSEP, pequena diferença entre o RMSEC e RMSEP, alto valor de RPD e %ERP abaixo de 10%. Para a avaliação do significado dos valores de R^2 e RPD foi utilizada a classificação disposta a seguir (Tabela 15).

TABELA 15: Critérios para a avaliação dos parâmetros estatísticos, coeficiente de correlação (R^2) e desvio do resíduo de predição (RPD), obtidos a partir dos modelos de calibração

R^2	Avaliação	RPD	Avaliação
Acima de 0,9	Excelente precisão	Entre 3,0 e 2,6	Excelente precisão
Entre 0,89 e 0,70	Boa precisão	Entre 2,5 e 2,1	Valor quantitativo
Entre 0,69 e 0,50	Boa separação entre baixos, médios e altos valores	Entre 2,0 e 1,5	Boa separação entre baixos, médios e altos valores
Entre 0,49 e 0,30	Correta separação entre altos e baixos valores	Abaixo de 1,4	Não considerável
Entre 0,29 e 0,05	Não considerável		

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Dados laboratoriais dos vinhos

Os dados obtidos para as análises dos parâmetros avaliados por métodos clássicos laboratoriais para o primeiro e segundo grupos de amostras de vinhos estão expressos nas Tabelas 16 e 17, respectivamente.

TABELA 16- Valores médios, mínimos e máximos para os parâmetros obtidos por meio de análises laboratoriais clássicas nas amostras de vinho do primeiro grupo composto por 60 garrafas (1 rose e 59 tintos)

Parâmetro	Média ± desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo
Etanol (°G.L)	12,602±1,359	9,858	15,859
Acidez Total (mEq.L ⁻¹)	87,052±19,880	48,553	139,320
Acidez Volátil (mEq.L ⁻¹)	21,217±11,647	7,636	52,950
Acidez Fixa (mEq.L ⁻¹)	65,797±25,855	22,271	135,169
pH	3,346±0,252	2,803	3,973
Sólidos solúveis totais (°Brix)	9,082±4,144	4,000	17,667
Açúcares redutores (g.L ⁻¹)	16,771±33,040	0,199	140,491
Açúcares redutores totais (g.L ⁻¹)	37,202±65,000	0,183	331,300
Glicose (g.L ⁻¹)	7,275±14,860	0,030	57,112
Glicerol (g.L ⁻¹)	6,002±3,087	2,377	21,394
Compostos fenólicos totais (mg.L ⁻¹)	1297,326±388,863	536,112	2484,700
Antocianinas (mg.L ⁻¹)	116,050±129,316	5,121	493,301
Extrato seco (g.L ⁻¹)	51,332±40,997	9,013	157,413
Cinzas (g.L ⁻¹)	3,229±1,083	1,310	5,957
Dióxido de enxofre livre (mg.L ⁻¹)	3,934±2,788	0,000	12,663
Dióxido de enxofre total (mg.L ⁻¹)	18,789±10,868	0,000	46,800
Sulfatos totais (g.L ⁻¹)	0,860±0,207	0,700	1,500
Intensidade de cor	6,230±4,613	0,192	13,806
Tonalidade	1,049±0,995	0,117	7,962
Relação etanol/extrato seco reduzido	7,748±18,746	0,001	138,082
Taninos (mg.L ⁻¹)	259,504±299,622	11,540	1128,938

TABELA 17- Valores médios, mínimos e máximos para os parâmetros obtidos por meio de análises laboratoriais convencionais nas amostras de vinho do segundo grupo composto por 5 vinhos tintos, sendo quatro comerciais e um experimental, os quais foram subdivididos em oito amostras perfazendo um total de 40 subamostras, modificadas pela adição de substâncias padrão (etanol, glicose, frutose, ácido gálico, quercetina e ácido tartárico)

Parâmetro	Média ± desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo
Etanol (°G.L)	13,910±2,088	10,720	17,170
Acidez Total (mEq.L ⁻¹)	635,450±358,888	116,380	1122,300
pH	2,360±0,540	1,970	3,590
Sólidos solúveis totais (°Brix)	10,530±2,200	6,900	13,400
Compostos fenólicos totais (mg.L ⁻¹)	2910,570±924,640	1616,830	4122,64

Para o primeiro grupo de amostras (Tabela 15), os valores encontrados para o etanol e pH não apresentaram variação consideráveis nos valores entre os vinhos analisados, apresentando os menores desvios padrões relativos.

Os valores de pH encontrados foram coerentes com os valores encontrados na literatura para vinhos, que apresentam tendências a pH mais baixos, devido aos ácidos orgânicos presentes nas uvas e à característica altamente tamponante dos vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). Comparando os dados médios obtidos das amostras analisadas, 3,44, com os encontrados por Andrade et al. (2008) analisando parâmetros físico-químicos em amostras de tintos comercializados na região metropolitana do Recife, que apresentou valores médios de 3,98 para vinhos produzidos na região do vale do São Francisco, de 3,8 a 4,0 para vinhos produzidos no Rio Grande do Sul e 3,44 para vinhos produzidos em Minas Gerais, observou-se que tais valores encontraram-se na faixa dos resultados obtidos. Fazendo uma comparação por região produtora, observa-se que, como no trabalho citado, os vinhos mineiros apresentaram para esse trabalho uma tendência a pH mais baixos do que as demais regiões produtoras, apresentando média 3,214 e contribuindo de maneira decisiva para o baixo valor médio apresentado.

Quanto ao teor de etanol, a baixa variação encontrada nas amostras estudadas, deve-se, provavelmente, a necessidade de que, para comercialização, os vinhos têm que cumprir a Legislação vigente, que preconiza uma faixa de 10 a 13 °GL. Outro fator pode estar relacionado às condições de cultivo das uvas, pois devido às características de concentração máxima de açúcar presente na baga, as quais devem-se a condições climáticas e fisiológicas da videira, nos processos de vinificação, geralmente, não se obtêm bebidas com teor alcoólico muito acima da limite máximo descrito acima.

Os valores encontrados para os demais parâmetros analisados apresentaram consideráveis variações. Tal fato apresenta coerência, pois os vinhos analisados apresentavam diversificação em relação a técnica de obtenção do vinho, padrões tecnológicos de elaboração, regiões produtoras da uva e vinícolas, bem como as espécies e as variedades de uva utilizadas para obtenção vinho e ainda o teor de açúcar da baga. Os parâmetros de acidez total, compostos fenólicos totais, antocianinas, cinzas, intensidade de cor, tonalidade e taninos estão correlacionados, principalmente, às características inerentes às espécies e variedades de uva, bem

como, às características climáticas, de manejo e solo onde foram cultivadas. Os parâmetros relacionados a acidez volátil, glicose, glicerol, extrato seco, dióxido de enxofre livre, dióxido de enxofre total, sulfatos, relação etanol/extrato seco reduzido, podem ainda apresentar variações relativas às técnicas de vinificação adotadas em cada vinícola.

Quanto à adequação dos valores encontrados à legislação vigente para vinhos (Brasil, 2012^c), observou-se que somente os parâmetros de acidez volátil e relação etanol/extrato seco reduzido não apresentaram médias dentro dos valores legais estabelecidos. O elevado teor de acidez volátil sugere que os vinhos analisados, em média, foram passíveis de contaminação durante o processo de produção ou armazenamento, e ainda que estes, em função do elevado teor da relação etanol/extrato seco reduzido foram acrescidos, em quantidades elevadas, de sacarose. Quanto aos demais parâmetros, observou-se que: o teor de etanol apresentou em 21,66% das amostras analisadas valores acima do permitido; o teor de acidez total apresentou em 5 % das amostras valores fora do limite estabelecido; o teor de acidez volátil apresentou em 45% das amostras valores acima do permitido; o teor de cinzas apresentou em 1,6% das amostras valores abaixo do permitido; o teor de sulfatos totais apresentou em 5% das amostras valores acima do permitido pela legislação; a relação etanol/extrato seco reduzido em 20% das amostras apresentou valores acima do permitido e que o teor de anidrido sulfuroso apresentou resultados dentro do estabelecido pela legislação para todas as amostras.

Considerando que o segundo grupo de amostra, foi proveniente de vinhos que sofreram adulteração, os resultados obtidos (Tabela 16) foram diferentes dos comumente encontrados para vinhos e preconizados pela legislação, dificultando a discussão dos mesmos. Ressalta-se que a prática de adulteração empregada possibilitou obter um conjunto de dados com espectro de variação mais amplo o que contribui positivamente para calibração do método quantitativo.

Nas Figuras 11 e 12 estão representadas a PCA para o primeiro grupo de vinhos (60 amostras) e nas Figuras 13 e 14 as do segundo grupo de amostras (40 amostras).

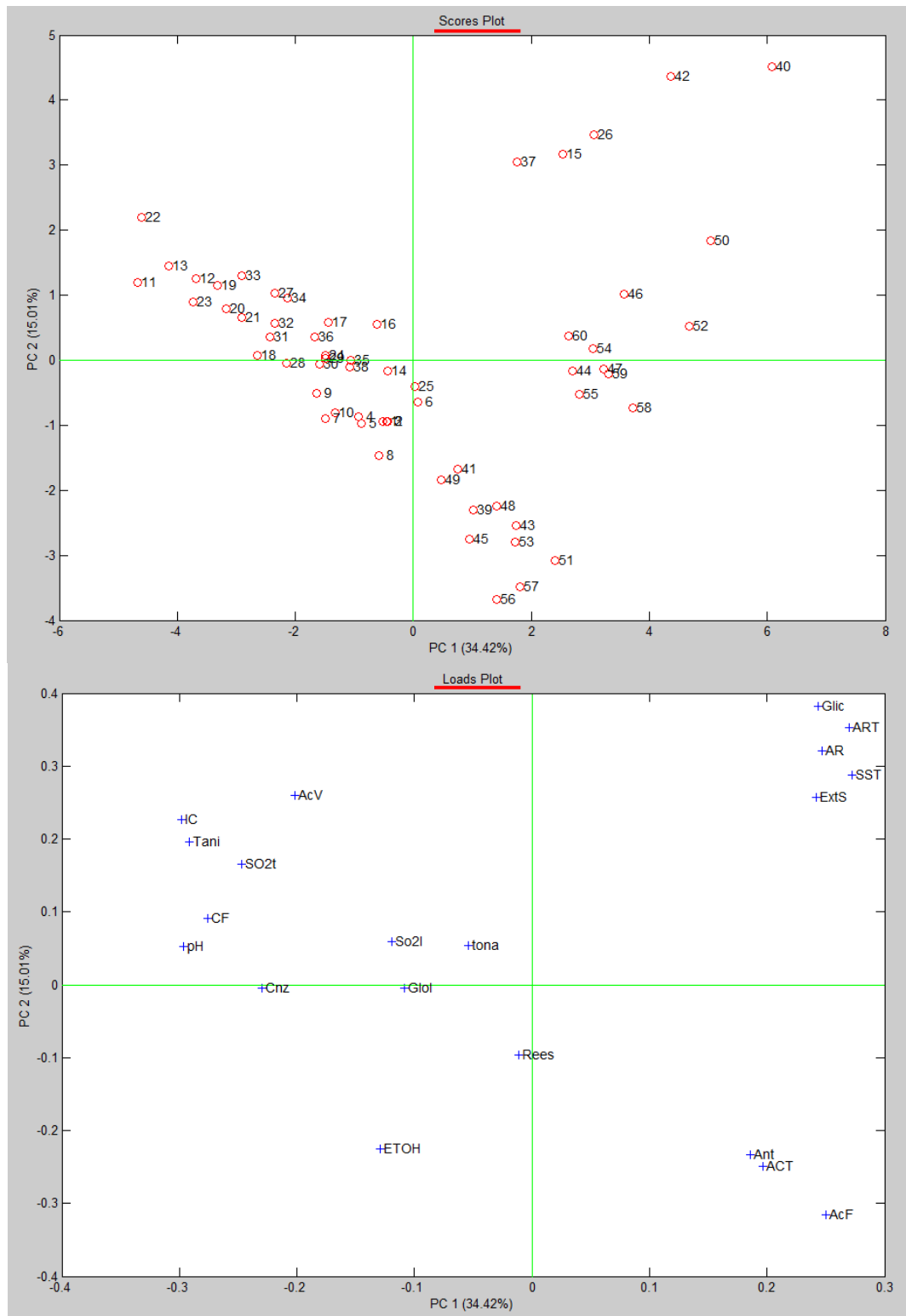


FIGURA 11- Gráficos da componente principal 1 *versus* a componente principal 2 para os *escores* e pesos das análises das amostras do primeiro grupo de vinho (60 garrafas). Os números de 1 a 60 representam as 60 amostras de vinhos e os códigos em letras representam as variáveis analisadas sendo: AcF- Acidez Fixa; AcT- Acidez total; AcV- Acidez volátil; Ant-Antocianinas; AR- Açúcares redutores; ART- Açúcares redutores totais; CF- Compostos fenólicos totais; Cnz- cinzas; ETOH- Etanol; ExtS- Extrato seco; Glic- Glicose; Glol- Glicerol; IC- Intensidade de cor; pH- pH; Rees- relação etanol/extrato seco reduzido; SO2l- Dióxido de enxofre livre; SO2t- Dióxido de enxofre total; SST- sólidos solúveis totais; tani- Taninos; tona- Tonalidade

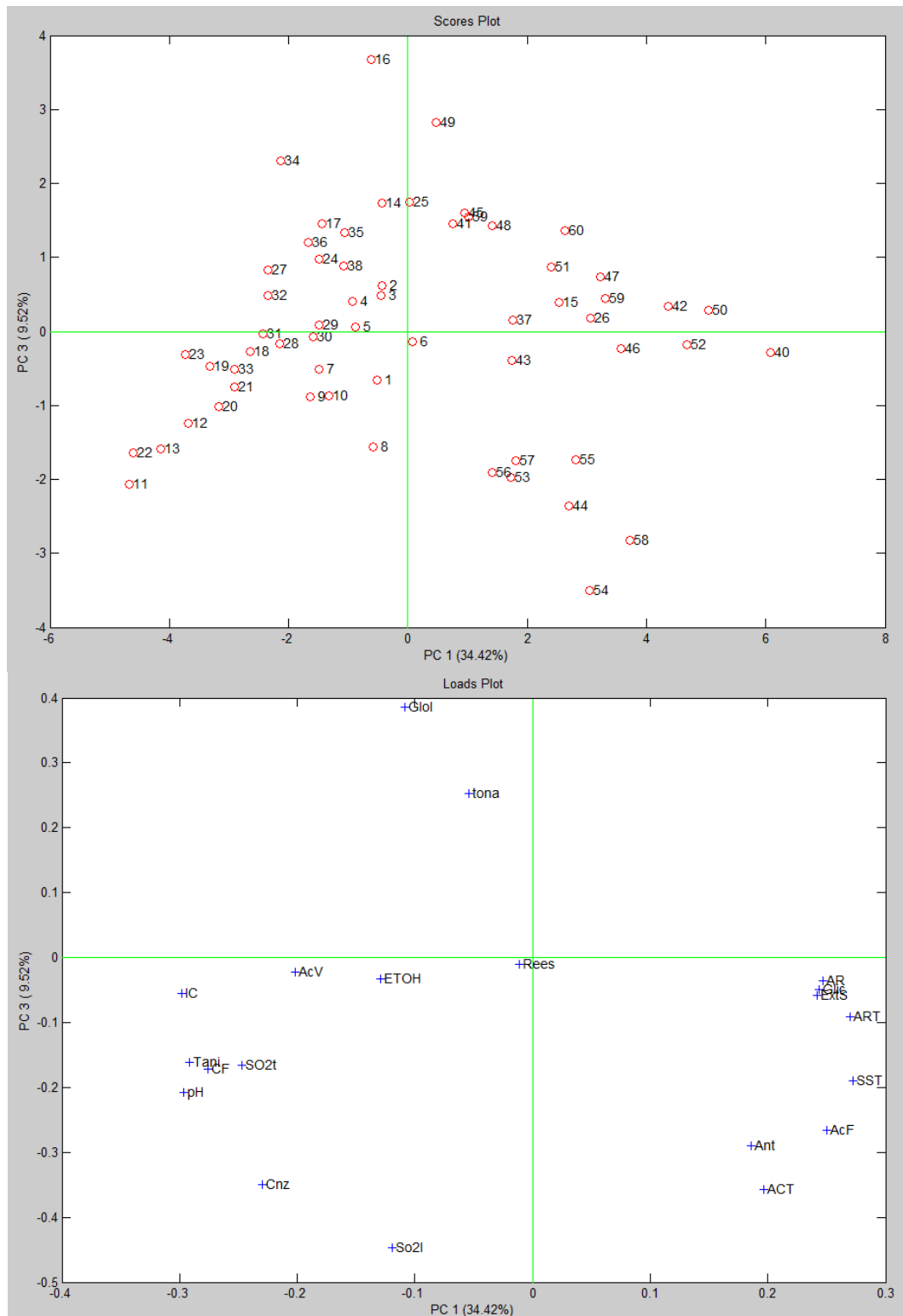


FIGURA 12- Gráficos da componente principal 1 *versus* a componente principal 3 para os escores e loads das análises das amostras do primeiro grupo de vinho (60 garrafas de vinho). Os números de 1 a 60 representam as 60 amostras de vinhos e os códigos em letras representam as variáveis analisadas, sendo: AcF- Acidez Fixa; AcT- Acidez total; AcV- Acidez volátil; Ant-Antocianinas; AR- Açúcares redutores; ART- Açúcares redutores totais; CF- Compostos fenólicos totais; Cnz- cinzas; ETOH- Etanol; ExtS- Extrato seco; Glic- Glicose; Glic- Glicerol; IC- Intensidade de cor; pH- pH; Rees- relação etanol/extrato seco reduzido; SO2l- Dióxido de enxofre livre; SO2t- Dióxido de enxofre total; SST- sólidos solúveis totais; tani- Taninos; tona- Tonalidade

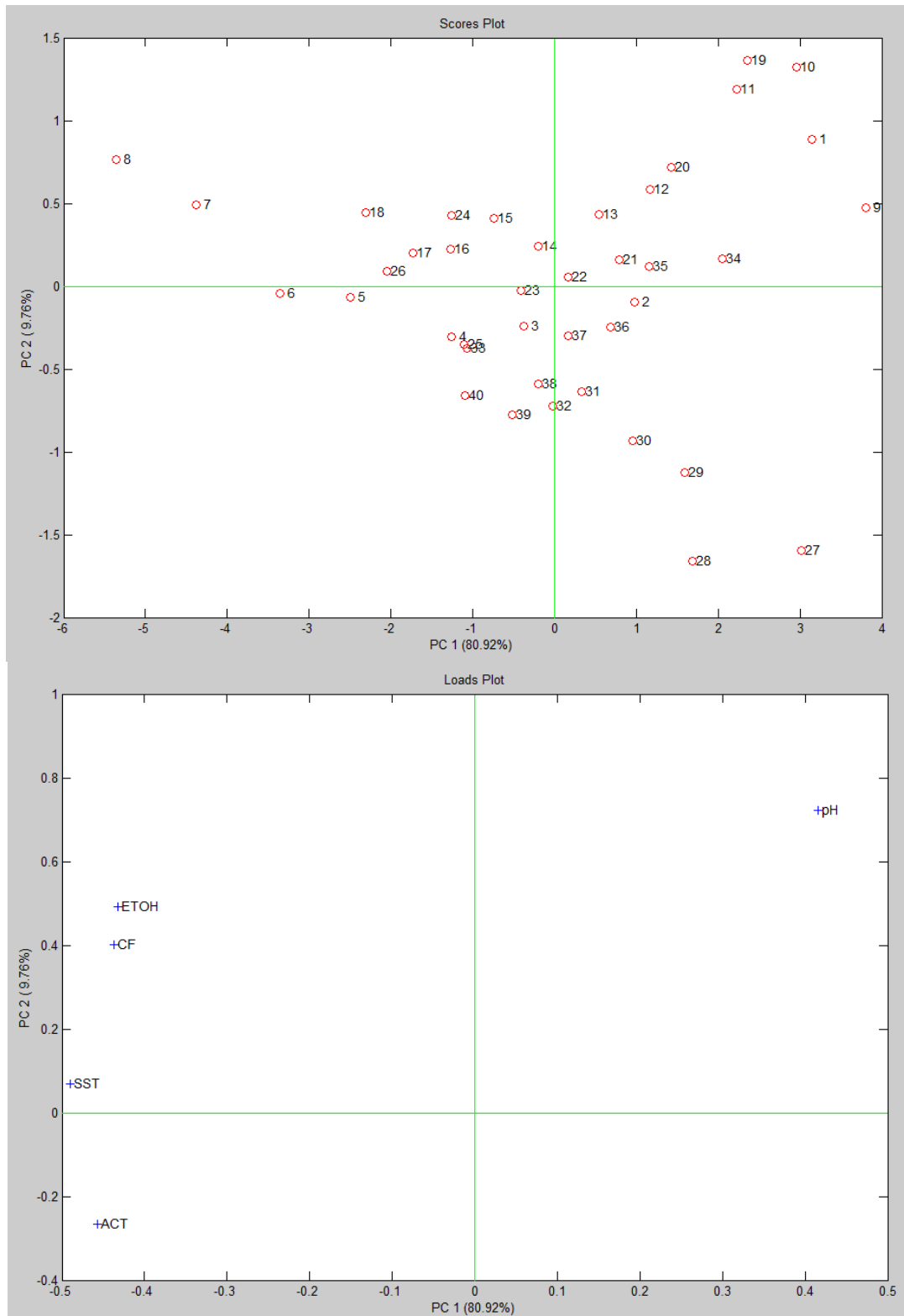


FIGURA 13- Gráficos da componente principal 1 *versus* a componente principal 2 para os escores e loads das análises das amostras do segundo grupo de vinho (5 garrafas subdivididas, perfazendo 40 amostras de vinhos). Os números de 1 a 40 representam as 40 amostras de vinhos e os códigos em letras representam as variáveis analisadas, sendo: AcF- Acidez Fixa; AcT- Acidez total; CF- Compostos fenólicos totais; ETOH- Etanol; pH- pH; SST- sólidos solúveis totais.

Para a PCA das amostras do primeiro grupo, a componente principal 1 (CP1) representou 34,42% da variância total, enquanto a CP2 representou 15,01% da variância total. Analisando escores e pesos para a PC1 e PC2 pode-se observar uma distinção de grupos, principalmente entre os vinhos mineiros e os vinhos provenientes das demais regiões produtoras. A CP1 separou os vinhos suaves dos demais vinhos, sendo esses influenciados principalmente pelos teores de glicose, açúcares redutores e redutores totais, sólidos solúveis totais e extrato seco, parâmetros esses, que remetem ao teor de açúcar dos vinhos. Tal separação ocorreu somente entre os vinhos mineiros, que representam a totalidade dos vinhos suaves analisados. Os vinhos mineiros foram também distinguidos dos demais vinhos por apresentarem, de acordo com a CP1, maiores teores de antocianinas, acidez total e acidez volátil. Como discutido anteriormente, os vinhos mineiros se caracterizaram por valores de pH mais baixos, o que guarda relação com os maiores teores de acidez total. Quanto ao teor de acidez volátil, parâmetro indicativo indireto do estado de sanidade dos vinhos, esse maior valor apresentado pelos vinhos mineiros pode estar atrelado ao fato de que algumas amostras de vinhos mineiros foram obtidas de vinícolas artesanais, não havendo um controle muito rígido desse fator de qualidade. E quanto aos teores de antocianinas, esse fato pode estar relacionado ao tipo de uva utilizada para a vinificação no estado de Minas gerais, sendo destacadas principalmente as uvas Jaques e Bordô ou Folha de Figo. Ainda de acordo com a PC1, observou-se o agrupamento dos vinhos provenientes da região Sul do país, que apresentaram maior destaque para os teores de intensidade de cor, taninos e compostos fenólicos. Esse fato pode estar atrelado ao tipo de uva utilizada para a vinificação desses vinhos, principalmente as variedades Cabernet sauvignon, Tannat, Syrah, Petit Syrah e Ruby cabernet.

A PC3 representou 9,53% da variância total. O gráfico da PC1 e PC3 confirma a distinção entre vinhos mineiros e os demais em função dos teores de açúcares redutores, açúcares redutores totais, glicose, sólidos solúveis totais, extrato seco, acidez total, acidez fixa e antocianinas.

Para a PCA das amostras do segundo grupo, a componente principal 1 (PC1) representou 80,92% da variabilidade total, enquanto a CP2 representou 9,76% da variância total. Analisando os gráficos dos escores e pesos para esse conjunto de amostra, observou-se uma distribuição regular dos escores. Dada a natureza

heterogênea das amostras, uma vez que foram modificadas quanto aos teores dos constituintes analisados, não houve a formação de grupos específicos. Por outro lado, no gráfico dos pesos, é possível observar a distinção entre o pH e os demais parâmetros analisados, indicando haver uma menor heterogeneidade para esse parâmetro em um determinado número de amostras. Tal fato pode ser justificado pela baixa variação do pH, quando comparado as outras variações das amostras analisadas, dada a natureza tamponante dos vinhos.

5.2 DADOS ESPECTROSCÓPICOS

Os gráficos de varredura obtidos a partir das absorvâncias das amostras no infravermelho próximo para as amostras de vinho do primeiro e segundo grupos estão apresentadas nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

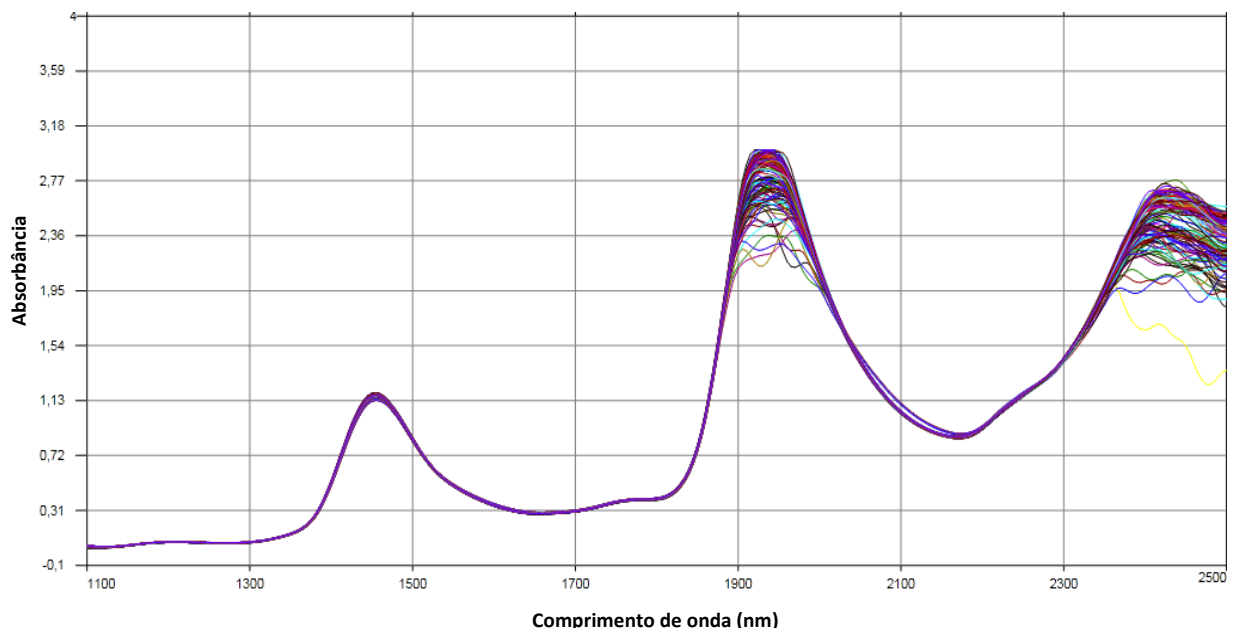


FIGURA 14- Espectros de infravermelho das amostras de vinhos do primeiro grupo (60 garrafas de vinho)

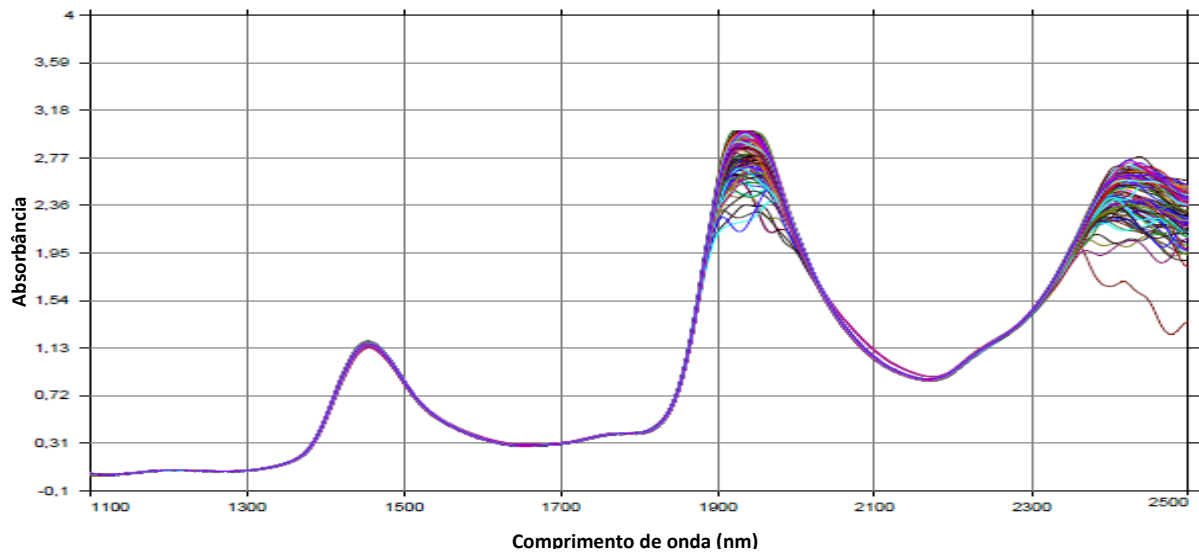


FIGURA 15- Espectros de infravermelho das amostras de vinhos do segundo grupo (5 garrafas, subdivididas em 40 amostras de vinho).

Os dados contidos nos dois gráficos (Figura 15 e 16) apontam duas áreas de grande variância situadas entre os comprimentos de onda de 1.900 a 2.000nm e de 2.400 a 2.500nm. Observou-se ainda a presença de picos de absorção nos pontos de 1.450nm e 1.750nm, aproximadamente. Segundo Pedrosa et al. (2010) as faixas de 1.450nm e de 1.900nm a 2.000nm são regiões espectrais de absorção da água, elemento abundante nos vinhos. Na faixa aproximada de 2.500nm encontra-se a maior absorção de carbonato. Na região situada próximo ao comprimento de onda de 1.750nm observou-se um pequeno pico de absorção. Destaca-se que essa região é característica de absorção do grupo OH^- podendo indicar a presença de alcoóis e ácidos orgânicos, constituintes encontrados em grande quantidade em amostras de vinhos.

5.3 ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

As análises das componentes principais (PCA) utilizadas para a identificação dos pontos anômalos para o primeiro grupo de amostras, segundo grupo de amostras e os dois grupos conjuntamente estão ilustradas nas Figuras 16, 17 e 18 respectivamente.

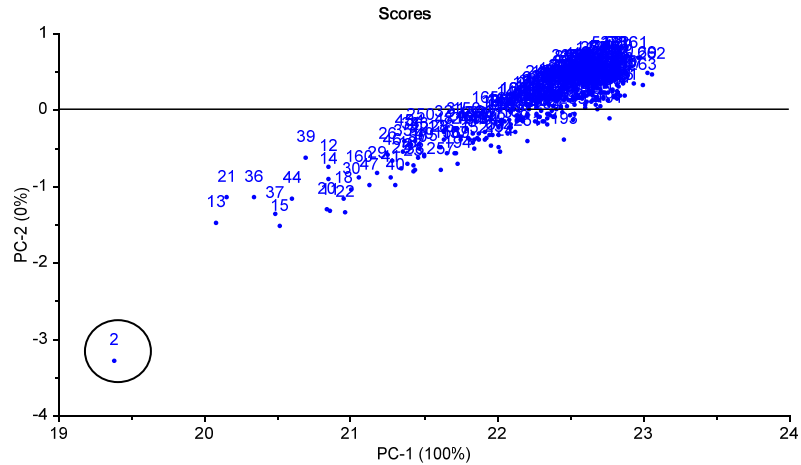


FIGURA 16- Escores para a componente principal 1 *versus* a componente principal 2 para os dados espectroscópicos obtidos pela absorvância das amostras de vinho do primeiro grupo de amostras (60 vinhos) nos comprimentos de onda de 1.000 a 2.500 nm.

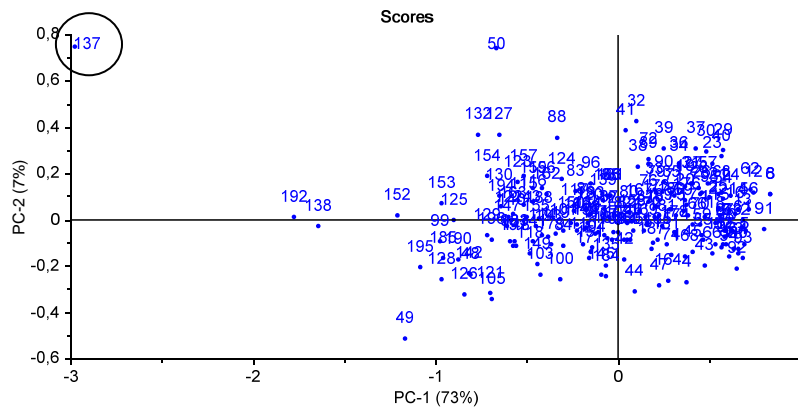


Figura 17- Escores para a componente principal 1 *versus* a componente principal 2 para os dados espectroscópicos obtidos pela absorvância das amostras de vinho do segundo grupo de amostras (40 amostras) nos comprimentos de onda de 1.000 a 2.500 nm.

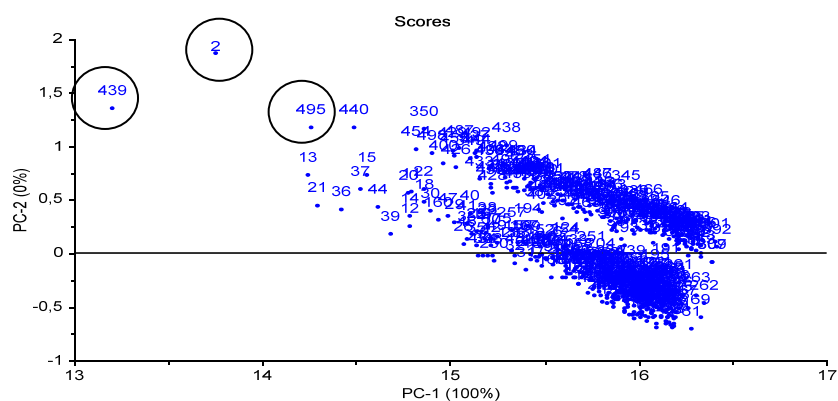


Figura 18- Escores para a componente principal 1 *versus* a componente principal 2 para os dados espectroscópicos obtidos pela absorvância das amostras de vinho do primeiro e segundo grupos de amostra nos comprimentos de onda de 1.000 a 2.500 nm.

Para as análises das componentes principais realizadas para o primeiro e segundo grupo de amostras e os dois grupos conjuntamente, foram observados alguns pontos distantes do grupo principal, esses pontos (ponto 2 para a análise do primeiro grupo de amostras, ponto 137 para o segundo grupo de amostras e pontos 2, 439 e 495 para o primeiro e segundo grupos), foram considerados anômalos e portanto, excluídos do grupo amostral.

Após a exclusão dos pontos anômalos, foram realizados testes de regressão multivariada afim de obter a regressão entre os dados espectroscópicos e laboratoriais. Foram selecionados os conjuntos de pré-processamento e teste de regressão que resultaram em maiores coeficientes de correlação entre os dados preditos pelo modelo e os dados de referência, obtidos laboratorialmente e os menores valores de raiz quadrada do erro médio de previsão. Na Tabela 18, 19 e 20 estão representados os valores dos coeficientes de correlação e raiz quadrada do erro médio de previsão para os todos os modelos de correlação obtidos para as amostras do primeiro grupo de amostras, segundo grupo de amostras e primeiro e segundo grupos de amostras analisados conjuntamente, respectivamente.

Na Tabela 21, 22 e 23 estão apresentados os resultados obtidos para os valores de coeficiente de correlação, raiz quadrada do erro médio de calibração, raiz quadrada do erro médio de previsão, desvio do resíduo da predição e erro relativo da predição para cada conjunto de ferramenta selecionado para cada parâmetro analisado, para o primeiro grupo de amostras, segundo grupo de amostras e os dois grupos de amostras juntos, respectivamente.

TABELA 18- Coeficientes de correlação (R²) e raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP) de acordo com o método de calibração utilizado, para os parâmetros analisados no primeiro grupo de amostras

Parâmetro avaliado	Ferramenta utilizada	Sem pré-processamento		normalização		suavização		derivação	
		R ²	RMSEP	R ²	RMSEP	R ²	RMSEP	R ²	RMSEP
Etanol	MRL	0,790	261,146	0,055	1910,509	0,357	278,481	0,762	246,473
	PCR	0,986	1,363	0,988	1,311	0,986	1,368	0,984	1,359
	PLS	0,986	0,927	0,988	0,923	0,986	0,928	0,984	0,982
Acidez total	MRL	0,978	967,412	0,270	55547,540	0,010	7214,677	0,010	12602,270
	PCR	0,951	18,325	0,951	18,399	0,951	18,256	0,950	19,445
	PLS	0,951	16,177	0,951	16,422	0,951	16,138	0,950	19,445
Sólidos solúveis totais	MRL	0,995	117,469	0,952	388,936	0,846	498,143	0,999	18,834
	PCR	0,964	1,680	0,958	1,724	0,965	1,663	0,846	3,778
	PLS	0,994	0,497	0,993	0,523	0,994	0,487	0,977	1,320
pH	MRL	0,988	2,834	0,370	59,889	0,636	44,360	0,970	22,629
	PCR	0,993	0,256	0,994	0,240	0,993	0,257	0,992	0,261
	PLS	0,993	0,200	0,994	0,201	0,993	0,202	0,992	0,218
Compostos fenólicos	MRL	0,498	109609,800	0,010	534985,200	0,304	83103,680	0,879	61204,700
	PCR	0,920	364,493	0,922	362,298	0,920	367,540	0,920	380,111
	PLS	0,920	298,224	0,922	303,599	0,920	317,021	0,920	314,876
Antocianinas	MRL	0,010	87623,430	0,678	142697,200	0,689	23682,850	0,530	39993,460
	PCR	0,455	123,351	0,515	123,006	0,521	122,463	0,457	126,582
	PLS	0,609	110,729	0,608	110,762	0,609	111,459	0,627	110,953
Acidez Fixa	MRL	0,959	1772,453	0,100	26954,470	0,855	2648,115	0,916	3626,121
	PCR	0,866	25,873	0,866	25,836	0,866	25,932	0,862	26,271
	PLS	0,905	25,922	0,904	25,857	0,905	25,926	0,904	26,269
Acidez volátil	MRL	0,619	2668,228	0,721	3748,465	0,844	6059,571	0,844	2213,740
	PCR	0,809	11,421	0,811	11,543	0,809	11,418	0,802	11,293
	PLS	0,851	11,443	0,851	11,525	0,839	11,448	0,853	11,283
Açúcares redutores	MRL	0,950	2313,080	0,962	30408,680	0,926	3496,739	0,897	6986,070
	PCR	0,485	32,899	0,495	32,895	0,487	32,865	0,241	33,120
	PLS	0,658	32,906	0,656	32,927	0,657	32,979	0,615	32,970
Açúcares redutores Totais	MRL	0,872	9185,786	0,974	84788,300	0,570	11080,100	0,915	12637,100
	PCR	0,603	64,616	0,597	64,763	0,606	64,718	0,318	64,921
	PLS	0,782	64,816	0,783	36,501	0,783	36,451	0,720	42,993
Cinzas	MRL	0,729	209,081	0,137	410,851	0,100	368,555	0,958	46,219
	PCR	0,899	1,080	0,900	1,078	0,899	1,082	0,900	1,093
	PLS	0,899	0,920	0,900	0,918	0,899	0,932	0,900	0,985
Extrato seco	MRL	0,100	46111,040	0,137	410,851	0,100	28945,950	0,958	46,219
	PCR	0,838	25,839	0,842	26,047	0,839	25,512	0,664	38,289
	PLS	0,887	22,267	0,886	22,157	0,887	22,201	0,873	24,712
Glicerol	MRL	0,929	200,241	0,100	6120,125	0,100	1235,972	0,881	239,125
	PCR	0,796	2,965	0,794	2,967	0,796	2,970	0,800	3,066
	PLS	0,796	2,737	0,807	2,749	0,796	2,701	0,800	2,766
Glicose	MRL	0,978	328,566	0,730	8056,743	0,978	188,651	0,919	2670,093
	PCR	0,563	10,913	0,581	10,964	0,566	10,859	0,252	14,233
	PLS	0,735	8,881	0,733	8,985	0,728	9,033	0,691	9,935
Intensidade de cor	MRL	0,961	323,877	0,730	8056,743	0,168	1255,467	0,865	602,207
	PCR	0,738	4,065	0,738	4,079	0,739	4,086	0,733	4,099
	PLS	0,643	4,567	0,855	3,015	0,855	3,045	0,846	3,290
Relação etanol/extrato seco reduzido	MRL	0,923	1564,332	0,100	142725,400	0,100	28139,880	0,717	1433,432
	PCR	0,188	16,803	0,186	16,745	0,193	16,477	0,197	16,759
	PLS	0,193	16,675	0,192	16,667	0,193	16,710	0,205	17,065
Dióxido de enxofre livre	MRL	0,037	1113,083	0,010	4586,106	0,010	2204,584	0,010	1874,316
	PCR	0,669	2,765	0,668	2,784	0,669	2,781	0,672	2,767
	PLS	0,669	2,718	0,668	2,686	0,669	2,697	0,672	2,812
Dióxido de enxofre total	MRL	0,973	167,621	0,729	17880,690	0,556	1700,676	0,457	2897,406
	PCR	0,806	0,972	0,729	17880,690	0,807	9,720	0,457	2897,406
	PLS	0,816	8,901	0,838	8,721	0,816	8,794	0,840	9,087

...continua

Continuação da tabela 18

Parâmetro avaliado	Ferramenta utilizada	Sem pré-processamento		normalização		suavização		derivação	
		R ²	RMSEP	R ²	RMSEP	R ²	RMSEP	R ²	RMSEP
Sulfatos totais	MRL	0,011	85,551	0,010	107,693	0,010	136,294	0,888	16,469
	PCR	0,940	0,202	0,944	0,200	0,940	0,203	0,938	0,209
	PLS	0,940	0,185	0,944	0,185	0,940	0,185	0,938	0,191
Taninos	MRL	0,010	139307,800	0,634	479842,200	0,010	161979,900	0,865	22474,660
	PCR	0,447	286,582	0,449	285,120	0,497	285,764	0,438	292,346
	PLS	0,690	231,016	0,688	231,156	0,688	232,713	0,675	243,663
Tonalidade	MRL	0,010	488,140	0,010	2293,310	0,849	118,492	0,819	194,698
	PCR	0,551	0,930	0,550	0,934	0,551	0,937	0,552	0,944
	PLS	0,551	0,920	0,590	0,922	0,600	0,920	0,552	0,930

TABELA 19- Coeficientes de correlação (R²) e raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP) para os parâmetros de etanol, acidez total, sólidos solúveis totais, pH, compostos fenólicos, de acordo com o método de calibração utilizado, para o segundo grupo de amostras

Parâmetro avaliado	Ferramenta utilizada	Sem pré-processamento		normalização		suavização		derivação	
		R ²	RMSEP	R ²	RMSEP	R ²	RMSEP	R ²	RMSEP
Etanol	MRL	0,893	1,898	0,631	175,214	0,893	1,894	0,861	2,096
	PCR	0,986	1,147	0,986	1,133	0,986	1,139	0,985	1,191
	PLS	0,986	1,108	0,986	1,124	0,986	1,113	0,985	1,167
Acidez total	MRL	0,939	224,510	0,754	24813,450	0,939	224,464	0,925	235,696
	PCR	0,924	136,684	0,754	24813,450	0,921	132,328	0,741	232,040
	PLS	0,924	138,388	0,923	135,961	0,922	133,067	0,919	172,287
Sólidos solúveis totais	MRL	0,894	2,046	0,880	159,077	0,894	2,043	0,853	2,332
	PCR	0,968	1,262	0,968	1,273	0,968	1,273	0,966	1,330
	PLS	0,968	1,297	0,983	1,273	0,968	1,249	0,966	1,354
pH	MRL	0,900	0,557	0,010	40,556	0,900	0,558	0,884	0,577
	PCR	0,971	0,381	0,970	0,388	0,971	0,382	0,972	0,419
	PLS	0,971	0,411	0,970	0,411	0,971	0,387	0,972	0,391
Compostos fenólicos	MRL	0,899	990,697	0,887	24145,820	0,899	988,791	0,847	1212,582
	PCR	0,907	723,634	0,907	724,634	0,907	732,323	0,906	828,323
	PLS	0,933	715,637	0,929	702,841	0,932	698,252	0,906	738,503

TABELA 20- Coeficientes de correlação (R²) e raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP) para os parâmetros de etanol, acidez total, sólidos solúveis totais, pH, compostos fenólicos, de acordo com o método de calibração utilizado, para o primeiro e segundo grupos de amostras

Parâmetro avaliado	Ferramenta utilizada	Sem pré-processamento		normalização		suavização		derivação	
		R ²	RMSEP	R ²	RMSEP	R ²	RMSEP	R ²	RMSEP
Etanol	MRL	0,670	infinito	0,010	568,335	0,653	infinito	0,657	5767,126
	PCR	0,003	1348,778	0,987	1,406	0,003	1362,122	0,984	11,769
	PLS	0,003	616,009	0,987	1,139	0,003	385,117	0,984	94,101
Acidez total	MRL	0,920	infinito	0,525	2448,690	0,917	infinito	0,905	455559,500
	PCR	0,001	139808,300	0,740	155,288	0,001	141611,600	0,513	388,484
	PLS	0,001	357608,100	0,769	226,363	0,001	345521,800	0,786	7779,098
Sólidos solúveis totais	MRL	0,681	infinito	0,678	2,729	0,680	infinito	0,677	3228,944
	PCR	0,002	3787,339	0,880	3,084	0,002	3889,864	0,891	3,667
	PLS	0,002	105,493	0,938	2,255	0,002	345,443	0,878	216,116
pH	MRL	0,869	infinito	0,835	6,348	0,864	infinito	0,859	116,204
	PCR	0,004	34,899	0,970	0,382	0,004	4,762	0,891	3,666
	PLS	0,004	171,789	0,982	0,395	0,004	186,581	0,258	5,468
Compostos fenólicos	MRL	0,834	infinito	0,001	104150,200	0,830	infinito	0,820	3657580,000
	PCR	0,001	238793,900	0,900	626,805	0,001	273917,400	0,899	785,887
	PLS	0,001	829742,400	0,931	638,794	0,001	1213841,000	0,925	9511,636

TABELA 21- Valores dos coeficientes de correlação (R^2), raiz quadrada do erro médio de calibração (RMSEC), raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP), desvio do resíduo da predição (RPD) e erro relativo da predição (%ERP) para os métodos de calibração multivariada aplicadas ao primeiro grupo de amostras

Parâmetro	Método adotado	R^2	RMSEC	RMSEP	RPD	%ERP	Classificação
Etanol	PLS/norm	0,988	0,874	0,923	1,077	15,581	
Acidez total	PLS/suav	0,951	15,295	16,138	3,531	5,603	excelente
Sólidos solúveis totais	PLS/suav	0,994	0,454	0,487	1,410	17,458	bom
pH	PLS/suav	0,994	0,189	0,201	0,363	72,991	ruim
Compostos fenólicos totais	PLS/spp	0,920	283,324	298,224	1,555	0,006	Boa separação entre altos, médios e baixos valores
Antocianinas	PLS/deriv	0,609	106,162	110,729	1,806	14,664	
Acidez fixa	PLS/norm	0,904	25,756	25,857	5,008	4,573	excelente
Acidez volátil	PLS/deriv	0,853	11,235	11,283	1,210	21,236	ruim
Açúcares redutores	PLS/spp	0,658	36,841	32,906	5,225	4,507	Boa separação entre altos, médios e baixos valores
Açúcares redutores totais	PLS/suav	0,783	34,706	36,451	6,261	3,135	bom
Cinzas	PLS/norm	0,900	0,873	0,918	4,991	4,670	excelente
Extrato seco	PLS/norm	0,886	21,290	22,157	5,071	5,447	bom
Glicerol	PLS/norm	0,807	2,525	2,749	3,797	4,275	bom
Glicose	PLS/spp	0,735	8,462	8,881	6,908	3,768	bom
Intensidade de cor	PLS/norm	0,855	2,857	3,015	5,126	6,611	bom
Relação etanol/extrato seco reduzido	PLS/spp	0,923	19,807	1564,33 2	3,970	3,420	excelente
SO ₂ livre	PLS/deriv	0,672	2,552	2,812	1,011	21,780	ruim
SO ₂ total	PLS/norm	0,838	8,272	8,721	1,164	19,953	ruim
Sulfatos totais	PLS.norm	0,944	0,176	0,185	0,967	26,750	ruim
Taninos	PLS/sem	0,690	219,867	231,016	2,746	9,766	Boa separação entre altos, médios e baixos valores
Tonalidade	PLS/suav	0,600	0,884	0,920	4,650	2,728	separação entre altos, médios e baixos valores

PLS: Regressão por mínimos quadrados parciais, MRL: regressão linear múltipla, norm: normalização, suav: suavização, deriv: derivação, spp: sem pré-processamento.

TABELA 22- Valores dos coeficientes de correlação (R^2), raiz quadrada do erro médio de calibração (RMSEC), raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP), desvio do resíduo da predição (RPD) e erro relativo da predição (%ERP) para os métodos de calibração multivariada aplicadas ao segundo grupo de amostras

Parâmetro	Método adotado	R^2	RMSEC	RMSEP	RPD	%ERP	Classificação
Etanol	PLS/spp	0,986	0,946	1,108	12,554	17,178	Bom
Acidez total	PLS/norm	0,923	112,187	135,961	4,674	13,516	Bom
Sólidos solúveis totais	PLS/norm	0,983	1,055	1,273	8,119	19,954	Bom
pH	PLS/derv	0,972	0,313	0,391	6,036	24,136	Bom
Compostos fenólicos totais	PLS/norm	0,929	586,417	702,841	4,141	28,048	bom

PLS: Regressão por mínimos quadrados parciais, norm: normalização, suav: suavização, derv: derivação, spp: sem pré-processamento.

TABELA 23- Valores dos coeficientes de correlação (R^2), raiz quadrada do erro médio de calibração (RMSEC), raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP), desvio do resíduo da predição (RPD) e erro relativo da predição (%ERP) para os métodos de calibração multivariada aplicadas ao primeiro e segundo grupos de amostras

Parâmetro	Método adotado	Coefficiente de correlação	RMSEC	RMSEP	RPD	%ERP	Classificação
Etanol	PLS/norm	0,987	1,091	1,139	1,357	15,577	Ruim
Acidez total	PLS/norm	0,769	106,130	226,363	0,938	21,082	Ruim
Sólidos solúveis totais	PLS/norm	0,938	2,153	2,255	1,492	16,500	Boa separação entre altos, médios e baixos valores
pH	PLS/norm	0,982	0,300	0,395	1,341	19,717	Ruim
Compostos fenólicos totais	PLS/norm	0,931	492,555	638,794	1,350	17,811	ruim

PLS: Regressão por mínimos quadrados parciais, MRL: regressão linear múltipla, norm: normalização, suav: suavização, derv: derivação, spp: sem pré-processamento.

Para o primeiro grupo de amostras (Tabela 20), observou-se que para a maioria dos parâmetros analisados, os modelos de calibração obtiveram altos coeficientes de correlação entre os dados preditos e de referência, excetuando os parâmetros de antocianinas, açúcares redutores, dióxido de enxofre livre, taninos e tonalidade, que obtiveram coeficientes de correlação abaixo de 0,70.

Com base nos critérios de classificação apresentados no item 4.4, pode-se concluir, através dos parâmetros estatísticos apresentados, que para o primeiro grupo de amostras, os parâmetros de acidez total, acidez fixa, sólidos solúveis

totais, cinzas e relação etanol/extrato seco reduzido obtiveram excelentes métodos de calibração. Os parâmetros de açúcares redutores totais, extrato seco, glicerol, glicose e intensidade da cor, apresentaram bons métodos de calibração. Para os parâmetros de compostos fenólicos, açúcares redutores, taninos e tonalidade, os métodos de calibração obtidos são capazes de fazer boa separação entre os altos, médios e baixos valores. Para os parâmetros de etanol, pH, antocianinas, dióxido de enxofre livre, dióxido de enxofre total, acidez volátil e sulfatos totais foram obtidos métodos de calibração ruins.

Para o segundo grupo de amostras, todos os modelos obtidos apresentaram coeficientes de correlação acima de 0,90 e todos os modelos podem ser classificados com bons, segundo os critérios apresentados no item 4.4.

Para o primeiro e o segundo grupos de amostras analisados conjuntamente, os coeficientes de correlação obtidos foram superiores a 0,90, exceto para o parâmetros de acidez total. No entanto, os modelos de calibração obtidos podem ser classificados como ruim para todos os parâmetros, exceto para o sólidos solúveis totais, que apresentou um modelo capaz de fazer correta separação entre os altos, médios e baixos valores.

A modificação dos vinhos através da adição de reagentes padrão, aumentou a variação da composição química dos vinhos e como resultado, obteve-se melhores métodos de calibração, exceto para o parâmetro de acidez total, no qual o melhor método foi obtido para os dados do primeiro grupo de amostras. No entanto, a adição de compostos modificou a matriz dos vinhos. Essa mudança não foi significativa para a calibração do método utilizando somente os dados obtidos para o segundo grupo de amostras, onde todos os vinhos passaram pela modificação, no entanto, surtiu efeito negativo sobre o modelo de calibração ao se analisar os dois grupos de amostras de forma conjunta, obtendo métodos ruins.

Nas Tabelas 24 a 49 estão dispostos os valores de referência, os valores previstos e a diferença entre eles para cada parâmetro analisado no primeiro e segundo grupos de amostras.

TABELA 24- Valores de referência e valores previstos pelo método de calibração para a concentração de Etanol nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	13,248	12,561	0,687	21	12,273	12,684	-0,411	41	12,779	12,634	0,145
2	12,563	12,592	-0,029	22	11,865	12,682	-0,817	42	11,180	12,530	-1,350
3	13,456	12,337	1,119	23	15,540	12,692	2,848	43	11,641	12,634	-0,993
4	13,377	12,471	0,906	24	12,268	12,651	-0,383	44	11,005	12,645	-1,640
5	13,229	12,417	0,812	25	11,743	12,636	-0,893	45	15,859	12,655	3,204
6	13,378	12,465	0,913	26	11,138	12,598	-1,460	46	14,911	12,628	2,283
7	15,434	12,543	2,891	27	11,629	12,591	-0,962	47	11,416	12,591	-1,175
8	13,942	12,387	1,555	28	13,380	12,571	0,809	48	11,958	12,639	-0,681
9	14,456	12,469	1,987	29	12,757	12,638	0,119	49	13,358	12,640	0,718
10	13,956	12,493	1,463	30	12,785	12,584	0,201	50	13,193	12,549	0,644
11	14,857	12,713	2,144	31	13,391	12,576	0,815	51	12,620	12,582	0,038
12	12,569	12,669	-0,100	32	12,359	12,488	-0,129	52	11,546	12,536	-0,990
13	12,168	12,711	-0,543	33	7,960	12,606	-4,646	53	11,704	12,677	-0,973
14	10,569	12,684	-2,115	34	11,877	12,563	-0,686	54	11,594	12,598	-1,004
15	8,542	12,637	-4,095	35	11,764	12,550	-0,786	55	12,204	12,626	-0,422
16	13,794	12,694	1,100	36	13,063	12,601	0,462	56	13,349	12,662	0,687
17	9,088	12,681	-3,593	37	10,571	12,573	-2,002	57	13,686	12,613	1,073
18	14,332	12,636	1,696	38	10,282	12,609	-2,327	58	12,458	12,626	-0,168
19	13,220	12,661	0,559	39	13,647	12,572	1,075	59	10,462	12,621	-2,159
20	12,924	12,669	0,255	40	10,288	12,594	-2,306	60	12,274	12,624	-0,350

TABELA 25- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Etanol nas amostras de vinhos do segundo grupo

Vinho	Valores de referência	Valores preditos	Diferença	Vinho	Valores de referência	Valores preditos	Diferença
1	10,723	12,651	-1,928	21	12,322	12,494	-0,172
2	12,119	12,644	-0,525	22	12,528	12,521	0,007
3	13,130	12,634	0,496	23	12,642	12,522	0,120
4	13,581	12,602	0,979	24	13,754	12,465	1,289
5	13,977	12,536	1,441	25	11,999	12,462	-0,463
6	14,422	12,507	1,915	26	13,280	12,395	0,885
7	16,192	12,469	3,723	27	8,888	12,427	-3,539
8	17,173	12,448	4,725	28	10,216	12,311	-2,095
9	11,507	12,466	-0,959	29	10,857	12,366	-1,509
10	11,555	12,550	-0,995	30	11,544	12,449	-0,905
11	11,348	12,530	-1,182	31	12,686	12,408	0,278
12	11,836	12,630	-0,794	32	12,709	12,379	0,330
13	12,253	12,635	-0,382	33	13,758	12,470	1,288
14	12,755	12,624	0,131	34	10,616	12,535	-1,919
15	12,528	12,583	-0,055	35	11,964	12,540	-0,576
16	13,242	12,586	0,656	36	11,657	12,538	-0,881
17	13,615	12,544	1,071	37	12,061	12,507	-0,446
18	14,118	12,496	1,622	38	11,556	12,430	-0,874
19	11,863	12,623	-0,760	39	11,247	12,355	-1,108
20	12,163	12,560	-0,397	40	11,595	12,310	-0,715

TABELA 26- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Acidez total nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	80,931	85,727	-4,796	21	75,036	88,806	-13,770	41	85,860	88,295	-2,435
2	76,362	86,308	-9,946	22	80,922	88,930	-8,008	42	74,520	86,895	-12,375
3	78,320	80,639	-2,319	23	66,209	88,243	-22,034	43	139,320	88,871	50,449
4	78,973	83,630	-4,657	24	70,622	88,255	-17,633	44	102,060	88,825	13,235
5	81,583	82,591	-1,008	25	72,094	88,163	-16,069	45	105,300	87,867	17,433
6	79,625	83,240	-3,615	26	83,864	87,216	-3,352	46	137,700	87,808	49,892
7	84,194	84,085	0,109	27	82,393	87,047	-4,654	47	93,150	87,670	5,480
8	115,522	81,513	34,009	28	77,979	85,815	-7,836	48	87,480	88,617	-1,137
9	75,709	83,002	-7,293	29	69,151	87,747	-18,596	49	90,720	87,944	2,776
10	82,236	83,667	-1,431	30	76,508	86,633	-10,125	50	103,680	86,224	17,456
11	83,968	88,619	-4,651	31	73,565	86,322	-12,757	51	110,160	87,223	22,937
12	77,979	88,393	-10,414	32	79,450	84,932	-5,482	52	102,060	86,157	15,903
13	86,807	89,223	-2,416	33	79,450	86,536	-7,086	53	119,880	89,531	30,349
14	76,508	89,489	-12,981	34	48,553	86,376	-37,823	54	110,160	87,405	22,755
15	82,393	88,228	-5,835	35	76,508	86,118	-9,610	55	126,360	88,109	38,251
16	67,680	89,057	-21,377	36	63,266	87,107	-23,841	56	139,320	89,041	50,279
17	66,209	88,564	-22,355	37	82,393	86,724	-4,331	57	126,360	87,852	38,508
18	75,036	87,348	-12,312	38	67,680	87,547	-19,867	58	116,640	88,246	28,394
19	83,864	88,322	-4,458	39	68,040	87,793	-19,753	59	97,200	88,319	8,881
20	72,094	88,705	-16,611	40	77,760	88,694	-10,934	60	77,760	88,217	-10,457

VR= valores de referência, VP= valores preditos, VR-VP= diferença entre os valores de referência e os valores preditos

TABELA 27- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Acidez total nas amostras de vinhos do segundo grupo

Vinho	Valores de referência	Valores preditos	Diferença	Vinho	Valores de referência	Valores preditos	Diferença
1	120,543	136,849	-16,306	21	224,460	264,345	-39,885
2	249,400	318,422	-69,022	22	290,967	323,526	-32,559
3	428,137	373,393	54,744	23	365,787	371,344	-5,557
4	561,150	482,055	79,095	24	428,137	412,870	15,267
5	735,730	616,560	119,170	25	511,270	442,103	69,167
6	889,527	712,026	177,501	26	594,403	533,708	60,695
7	985,130	836,281	148,849	27	270,183	301,203	-31,020
8	1122,300	917,601	204,699	28	386,570	309,591	76,979
9	128,857	79,062	49,795	29	345,003	335,361	9,642
10	124,700	182,590	-57,890	30	374,100	336,102	37,998
11	120,540	170,784	-50,244	31	436,450	404,005	32,445
12	108,073	219,547	-111,474	32	502,957	509,217	-6,260
13	174,580	291,876	-117,296	33	561,150	528,109	33,041
14	224,460	353,263	-128,803	34	170,423	254,649	-84,226
15	299,280	410,873	-111,593	35	224,460	257,186	-32,726
16	365,787	458,760	-92,973	36	303,437	323,505	-20,068
17	432,293	493,853	-61,560	37	361,630	385,662	-24,032
18	523,740	575,663	-51,923	38	428,137	397,603	30,534
19	116,387	214,568	-98,181	39	502,957	493,577	9,380
20	153,797	238,122	-84,325	40	577,777	481,840	95,938

TABELA 28- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Sólidos Solúveis Totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	8,000	7,435	0,565	21	6,467	6,617	-0,150	41	6,200	5,503	0,697
2	6,667	6,610	0,057	22	7,533	7,707	-0,174	42	16,400	16,240	0,160
3	6,933	7,535	-0,602	23	8,000	8,591	-0,591	43	6,400	6,411	-0,011
4	6,867	6,825	0,042	24	5,667	6,285	-0,618	44	10,400	9,879	0,521
5	6,600	6,366	0,234	25	5,800	5,927	-0,127	45	7,733	6,913	0,820
6	7,667	6,862	0,805	26	16,667	16,758	-0,091	46	16,200	16,067	0,133
7	8,067	7,642	0,425	27	6,467	6,772	-0,305	47	14,200	12,787	1,413
8	7,067	7,662	-0,595	28	7,600	8,122	-0,522	48	5,400	4,550	0,850
9	7,467	8,020	-0,553	29	6,933	7,299	-0,366	49	7,467	7,366	0,101
10	7,400	7,612	-0,212	30	7,000	7,408	-0,408	50	17,400	16,833	0,567
11	8,333	8,582	-0,249	31	6,933	7,357	-0,424	51	6,000	6,058	-0,058
12	7,000	6,990	0,010	32	6,933	7,223	-0,290	52	17,000	17,178	-0,178
13	7,400	7,918	-0,518	33	7,400	7,949	-0,549	53	6,000	5,867	0,133
14	5,133	5,747	-0,614	34	6,867	7,449	-0,582	54	17,667	17,430	0,237
15	15,467	16,823	-1,356	35	6,000	6,218	-0,218	55	17,333	17,226	0,107
16	6,467	7,099	-0,632	36	6,400	6,611	-0,211	56	7,000	6,603	0,397
17	7,800	8,192	-0,392	37	14,200	13,723	0,477	57	6,400	6,136	0,264
18	7,000	7,112	-0,112	38	5,733	5,855	-0,122	58	17,600	17,275	0,325
19	7,200	7,359	-0,159	39	4,000	3,410	0,590	59	15,400	14,958	0,442
20	6,933	6,728	0,205	40	16,800	15,733	1,067	60	15,867	15,435	0,432

VR= valores de referência, VP= valores preditos, VR-VP= diferença entre os valores de referência e os valores preditos

TABELA 29- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Sólidos Solúveis Totais nas amostras de vinhos do segundo grupo

Amostras de Vinho	Valores de referência	Valores preditos	Diferença	Amostras de Vinho	Valores de referência	Valores preditos	Diferença
1	6,900	7,844	-0,944	21	8,400	8,384	0,016
2	8,400	8,635	-0,235	22	8,800	8,658	0,142
3	9,400	9,076	0,324	23	9,467	9,075	0,392
4	10,400	9,642	0,758	24	9,800	9,151	0,649
5	11,110	10,323	0,787	25	10,200	9,346	0,854
6	12,000	10,891	1,109	26	10,800	9,828	0,972
7	12,600	11,605	0,995	27	6,600	8,764	-2,164
8	13,400	12,070	1,330	28	7,600	8,329	-0,729
9	5,400	7,026	-1,626	29	7,600	8,587	-0,987
10	7,000	7,528	-0,528	30	8,200	8,718	-0,518
11	7,800	7,903	-0,103	31	8,200	8,999	-0,799
12	8,467	8,184	0,283	32	8,200	9,636	-1,436
13	8,600	8,562	0,038	33	10,067	9,878	0,189
14	9,200	8,939	0,261	34	8,000	8,321	-0,321
15	9,600	9,321	0,279	35	8,200	8,337	-0,137
16	10,200	9,538	0,662	36	8,400	8,727	-0,327
17	10,600	9,792	0,808	37	8,867	8,980	-0,113
18	11,267	10,145	1,122	38	9,400	9,150	0,250
19	7,200	8,764	-1,564	39	10,053	9,492	0,561
20	8,000	8,036	-0,036	40	10,267	9,691	0,576

TABELA 30- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de pH nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	3,520	3,336	0,184	21	3,640	3,368	0,272	41	3,323	3,355	-0,032
2	3,430	3,344	0,086	22	3,737	3,368	0,369	42	3,313	3,328	-0,015
3	3,400	3,276	0,124	23	3,723	3,371	0,352	43	3,037	3,355	-0,318
4	3,490	3,312	0,178	24	3,520	3,360	0,160	44	3,247	3,358	-0,111
5	3,414	3,298	0,116	25	3,057	3,356	-0,299	45	3,097	3,361	-0,264
6	3,470	3,310	0,160	26	2,947	3,346	-0,399	46	2,953	3,354	-0,401
7	3,517	3,331	0,186	27	3,417	3,344	0,073	47	3,033	3,344	-0,311
8	3,270	3,290	-0,020	28	3,607	3,338	0,269	48	3,030	3,357	-0,327
9	3,513	3,312	0,201	29	3,337	3,356	-0,019	49	3,183	3,357	-0,174
10	3,517	3,318	0,199	30	3,450	3,342	0,108	50	2,827	3,333	-0,506
11	3,973	3,376	0,597	31	3,317	3,340	-0,023	51	2,803	3,342	-0,539
12	3,633	3,365	0,268	32	3,530	3,316	0,214	52	2,927	3,329	-0,402
13	3,630	3,376	0,254	33	3,553	3,348	0,205	53	3,213	3,367	-0,154
14	3,070	3,369	-0,299	34	3,327	3,337	-0,010	54	3,227	3,346	-0,119
15	2,973	3,356	-0,383	35	3,200	3,333	-0,133	55	3,527	3,353	0,174
16	3,420	3,371	0,049	36	3,447	3,347	0,100	56	3,547	3,363	0,184
17	3,503	3,368	0,135	37	3,087	3,339	-0,252	57	3,203	3,350	-0,147
18	3,627	3,356	0,271	38	3,563	3,349	0,214	58	3,203	3,352	-0,149
19	3,577	3,362	0,215	39	3,163	3,339	-0,176	59	3,320	3,353	-0,033
20	3,780	3,365	0,415	40	3,173	3,345	-0,172	60	3,253	3,233	0,020

VR= valores de referência, VP= valores preditos, VR-VP= diferença entre os valores de referência e os valores preditos

TABELA 31- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de pH nas amostras de vinhos do segundo grupo

Amostras de Vinho	Valores de referência	Valores preditos	Diferença	Amostras de Vinho	Valores de referência	Valores preditos	Diferença
1	3,590	2,643	0,947	21	2,620	2,462	0,158
2	2,620	2,657	-0,037	22	2,450	2,505	-0,055
3	2,330	2,645	-0,315	23	2,340	2,503	-0,163
4	2,210	2,626	-0,416	24	2,290	2,452	-0,162
5	2,110	2,573	-0,463	25	2,210	2,426	-0,216
6	2,050	2,586	-0,536	26	2,160	2,374	-0,214
7	2,010	2,518	-0,508	27	2,710	2,413	0,297
8	1,970	2,528	-0,558	28	2,380	2,493	-0,113
9	3,520	2,536	0,984	29	2,500	2,346	0,154
10	3,690	2,559	1,131	30	2,410	2,477	-0,067
11	3,420	2,586	0,834	31	2,340	2,424	-0,084
12	2,890	2,637	0,253	32	2,250	2,357	-0,107
13	2,660	2,652	0,008	33	2,210	2,474	-0,264
14	2,430	2,640	-0,210	34	3,040	2,537	0,503
15	2,420	2,585	-0,165	35	2,730	2,549	0,181
16	2,260	2,576	-0,316	36	2,520	2,551	-0,031
17	2,190	2,531	-0,341	37	2,400	2,542	-0,142
18	2,140	2,483	-0,343	38	2,290	2,464	-0,174
19	3,480	2,618	0,862	39	2,250	2,377	-0,127
20	2,970	2,523	0,447	40	2,250	2,320	-0,070

TABELA 32- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Compostos Fenólicos Totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	1248,333	1275,592	-27,2585	21	1795,845	1321,415	474,4296	41	1046,540	1292,928	-246,388
2	1133,333	1284,244	-150,911	22	2117,832	1323,251	794,5814	42	848,782	1322,37	-473,588
3	1255,000	1199,841	55,1592	23	1627,185	1313,03	314,1546	43	1357,620	1321,674	35,9464
4	1305,000	1244,384	60,6164	24	1177,730	1313,212	-135,482	44	1055,428	1307,409	-251,981
5	1901,667	1228,894	672,7732	25	684,223	1311,842	-627,619	45	1462,867	1306,514	156,3528
6	1020,000	1238,554	-218,554	26	1266,866	1297,709	-30,8428	46	1041,429	1304,473	-263,044
7	1663,333	1251,144	412,1886	27	1220,868	1295,223	-74,3554	47	840,929	1318,597	-477,668
8	1398,333	1212,846	185,487	28	1504,523	1276,894	227,629	48	1054,082	1308,579	-254,497
9	1326,667	1235,007	91,6596	29	1450,859	1305,657	145,2016	49	1316,872	1282,94	33,9324
10	1410,000	1244,938	165,0622	30	1586,937	1289,052	297,8846	50	1062,841	1297,845	-235,004
11	1976,744	1318,62	658,1238	31	1879,015	1284,459	594,556	51	1220,516	1281,946	-61,4304
12	1827,825	1315,279	512,5458	32	1520,343	1263,739	256,6038	52	1159,198	1332,184	-172,986
13	2484,700	1327,626	1157,074	33	1816,560	1287,623	528,9366	53	536,112	1300,525	-764,413
14	1183,191	1331,57	-148,379	34	1527,480	1285,25	242,23	54	1119,932	1310,99	-191,058
15	991,432	1312,754	-321,322	35	1473,947	1281,387	192,5596	55	1141,716	1324,89	-183,174
16	1236,230	1325,136	-88,9056	36	1006,424	1296,119	-289,695	56	1113,396	1307,196	-193,8
17	973,072	1317,803	-344,731	37	1134,904	1290,396	-155,492	57	1065,471	1313,036	-247,565
18	1487,148	1299,717	187,4314	38	1052,819	1302,675	-249,856	58	1091,612	1314,133	-222,521
19	1921,665	1314,212	607,453	39	928,774	1306,313	-377,539	59	814,951	1312,607	-497,656
20	1415,749	1319,909	95,8402	40	944,328	1319,697	-375,369	60	612,357	1254,678	-642,321

VR= valores de referência, VP= valores preditos, VR-VP= diferença entre os valores de referência e os valores preditos

TABELA 33- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Compostos Fenólicos Totais nas amostras de vinhos do segundo grupo

Amostras de Vinho	Valores de referência	Valores preditos	Diferença	Amostras de Vinho	Valores de referência	Valores preditos	Diferença
1	1616,830	2479,558	-862,728	21	2321,637	2189,681	131,9558
2	1985,434	2744,369	-758,935	22	2635,965	2350,727	285,2378
3	2287,019	2879,299	-592,28	23	2879,824	2494,665	385,159
4	2469,226	2972,255	-503,029	24	3346,491	2379,296	967,1948
5	3374,214	3092,983	281,2314	25	3336,257	2408,662	927,5946
6	3603,774	3251,439	352,3348	26	3702,632	2426,724	1275,908
7	3825,472	3389,299	436,1728	27	960,053	2185,942	-1225,89
8	4122,640	3479,706	642,934	28	1191,789	2164,002	-972,213
9	611,111	2014,734	-1403,62	29	1382,632	1968,754	-586,122
10	1632,075	2028,052	-395,977	30	1629,947	2250,698	-620,751
11	2273,585	2299,386	-25,8006	31	1846,491	2232,211	-385,72
12	2528,302	2566,553	-38,2508	32	2108,187	2359,218	-251,031
13	2787,736	2712,587	75,1488	33	2234,568	2683,736	-449,168
14	2924,528	2788,76	135,7676	34	2013,889	2359,745	-345,856
15	3585,849	2804,554	781,295	35	2129,630	2369,955	-240,325
16	3341,510	2846,747	494,7632	36	2432,099	2518,25	-86,1512
17	3409,941	2819,403	590,538	37	2545,062	2535,961	9,101
18	3739,474	2814,024	925,4496	38	2748,148	2419,03	329,1178
19	2162,281	2723,045	-560,764	39	2890,741	2296,163	594,5782
20	2307,018	2289,265	17,7532	40	3223,457	2260,306	963,1514

TABELA 34- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Antocianinas nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	57,110	64,260	-7,150	21	22,969	51,061	-28,092	41	56,442	225,613	-169,171
2	54,605	86,777	-32,172	22	37,522	47,387	-9,865	42	5,121	183,428	-178,307
3	38,741	72,485	-33,744	23	97,488	62,481	35,007	43	37,730	189,053	-151,323
4	9,685	75,123	-65,438	24	123,526	102,999	20,527	44	425,154	154,801	270,353
5	77,065	67,601	9,464	25	30,597	95,103	-64,506	45	169,327	208,176	-38,849
6	57,110	49,026	8,084	26	110,814	70,154	40,660	46	18,814	152,233	-133,419
7	66,629	40,699	25,930	27	10,959	85,309	-74,350	47	135,010	159,636	-24,626
8	51,015	67,601	-16,586	28	63,034	87,319	-24,285	48	268,852	162,671	106,181
9	111,632	74,718	36,914	29	69,960	76,136	-6,176	49	150,123	147,909	2,214
10	76,982	47,884	29,098	30	62,596	71,314	-8,718	50	23,295	85,101	-61,806
11	41,731	146,089	-104,358	31	103,274	86,119	17,155	51	409,791	158,211	251,580
12	21,567	118,519	-96,952	32	10,345	35,752	-25,407	52	341,492	164,851	176,641
13	32,525	96,791	-64,266	33	74,606	71,423	3,183	53	411,627	322,613	-89,014
14	62,070	96,135	-34,065	34	10,257	69,488	-59,231	54	410,125	258,478	151,647
15	129,137	72,114	57,023	35	6,400	54,873	-48,473	55	70,135	215,764	-145,629
16	51,549	77,315	-25,766	36	28,492	74,127	-45,635	56	304,755	220,259	84,496
17	35,243	32,684	2,559	37	85,214	44,411	40,803	57	477,827	206,427	271,400
18	93,631	68,324	25,307	38	85,039	66,763	18,276	58	493,301	156,094	337,207
19	26,564	73,504	-46,940	39	218,644	287,407	-68,763	59	119,731	153,736	-34,005
20	54,881	70,673	-15,792	40	212,410	243,765	-31,355	60	19,321	156,696	-137,375

VR= valores de referência, VP= valores preditos, VR-VP= diferença entre os valores de referência e os valores preditos

TABELA 35- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Acidez Fixa nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	70,55566	54,882	15,674	21	45,6738	48,649	-2,975	41	69,74388	71,744	-2,000
2	67,20433	57,619	9,585	22	25,1127	52,894	-27,781	42	60,3354	86,343	-26,007
3	70,684	94,016	-23,332	23	33,96405	55,228	-21,264	43	127,9723	66,241	61,732
4	70,83867	65,842	4,997	24	35,8224	51,303	-15,481	44	88,0263	65,074	22,952
5	73,00667	70,812	2,194	25	42,9937	51,101	-8,107	45	87,2874	75,197	12,091
6	70,16333	68,509	1,654	26	57,4641	68,292	-10,828	46	85,36788	83,904	1,464
7	74,09566	55,275	18,821	27	39,4928	57,409	-17,916	47	79,32756	74,437	4,890
8	104,317	73,662	30,655	28	56,0039	62,789	-6,785	48	68,94846	56,272	12,676
9	66,74533	56,481	10,264	29	47,3261	50,682	-3,356	49	78,3462	63,127	15,220
10	71,99934	65,365	6,634	30	47,3326	61,717	-14,384	50	97,70436	80,144	17,560
11	38,7252	67,754	-29,029	31	50,69	58,262	-7,572	51	98,14836	62,527	35,622
12	44,8289	62,000	-17,171	32	41,7252	65,989	-24,264	52	87,8754	79,168	8,707
13	47,0567	55,248	-8,191	33	46,9002	56,075	-9,174	53	103,3672	79,291	24,076
14	52,0576	49,800	2,257	34	22,27095	60,626	-38,355	54	93,64716	95,232	-1,585
15	56,8928	67,562	-10,669	35	50,8576	58,890	-8,032	55	120,0946	92,486	27,609
16	48,9298	50,072	-1,142	36	29,1409	57,616	-28,475	56	135,1692	71,280	63,889
17	40,0335	58,165	-18,131	37	53,7428	64,743	-11,000	57	111,1086	68,692	42,416
18	50,58075	54,272	-3,691	38	51,1798	54,083	-2,903	58	105,4282	79,363	26,065
19	43,3641	55,305	-11,941	39	60,25356	76,818	-16,565	59	87,05988	78,861	8,198
20	34,3974	51,263	-16,865	40	67,07628	91,154	-24,078	60	61,35444	77,494	-16,140

VR= valores de referência, VP= valores preditos, VR-VP= diferença entre os valores de referência e os valores preditos

TABELA 36- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Acidez Volátil nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	10,375	20,297	-9,922	21	29,363	29,657	-0,294	41	16,116	19,418	-3,302
2	9,158	20,131	-10,973	22	52,950	30,464	22,486	42	14,185	17,618	-3,433
3	7,636	4,201	3,435	23	30,075	27,769	2,306	43	17,022	21,103	-4,081
4	8,134	13,473	-5,339	24	34,800	26,079	8,721	44	13,581	23,865	-10,284
5	8,577	8,171	0,406	25	29,100	26,836	2,264	45	17,203	19,276	-2,073
6	9,462	13,177	-3,715	26	26,400	23,865	2,535	46	52,332	21,522	30,810
7	10,098	18,958	-8,860	27	42,900	22,449	20,451	47	13,822	18,905	-5,083
8	11,205	8,175	3,030	28	21,975	20,046	1,929	48	13,672	23,963	-10,291
9	8,964	13,396	-4,432	29	21,825	26,208	-4,383	49	12,374	20,991	-8,617
10	10,237	16,550	-6,313	30	29,175	23,410	5,765	50	8,963	18,814	-9,851
11	39,600	25,684	13,916	31	22,875	21,762	1,113	51	12,012	18,746	-6,734
12	33,150	26,629	6,521	32	37,725	17,183	20,542	52	14,185	16,030	-1,845
13	39,038	29,606	9,432	33	32,550	23,182	9,368	53	13,273	17,765	-4,492
14	24,450	29,204	-4,754	34	23,850	21,916	1,934	54	13,410	18,254	-4,844
15	25,500	26,017	-0,517	35	25,650	20,691	4,959	55	12,448	19,475	-7,027
16	18,750	29,125	-10,375	36	34,125	21,273	12,852	56	11,459	20,802	-9,343
17	26,175	26,742	-0,567	37	28,650	24,926	3,724	57	15,251	18,950	-3,699
18	28,275	25,439	2,836	38	16,500	21,660	-5,160	58	11,322	23,345	-12,023
19	40,500	27,113	13,387	39	7,786	13,680	-5,894	59	10,223	21,067	-10,844
20	35,550	27,424	8,126	40	10,684	17,037	-6,353	60	16,406	23,280	-6,874

TABELA 37- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Açúcares Redutores nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	24,563	13,434	11,129	21	2,590	0,871	1,719	41	1,678	6,835	-5,157
2	3,045	5,988	-2,943	22	3,689	3,181	0,508	42	126,037	66,704	59,333
3	5,649	12,278	-6,629	23	5,008	-9,100	14,108	43	4,478	6,541	-2,063
4	2,675	7,977	-5,302	24	0,901	-4,401	5,302	44	43,170	27,985	15,185
5	3,438	9,962	-6,524	25	1,291	-4,033	5,324	45	3,420	2,582	0,838
6	41,160	17,915	23,245	26	31,295	55,109	-23,814	46	102,425	55,482	46,943
7	2,510	0,020	2,490	27	2,663	2,863	-0,200	47	10,756	52,717	-41,961
8	3,480	3,721	-0,241	28	3,283	-5,979	9,262	48	0,494	5,640	-5,146
9	2,720	7,225	-4,505	29	0,949	2,907	-1,958	49	6,219	7,797	-1,578
10	1,778	7,470	-5,692	30	0,890	4,027	-3,137	50	118,035	72,185	45,850
11	2,898	-6,077	8,975	31	0,993	-0,394	1,387	51	7,338	8,898	-1,560
12	2,254	0,995	1,259	32	2,714	8,878	-6,164	52	81,841	65,998	15,843
13	2,748	1,265	1,483	33	2,911	-6,227	9,138	53	0,199	7,263	-7,064
14	1,991	7,691	-5,700	34	2,554	0,251	2,303	54	13,760	57,305	-43,545
15	86,538	59,289	27,249	35	2,459	5,031	-2,572	55	14,425	57,575	-43,150
16	1,520	-0,071	1,591	36	4,400	-0,200	4,600	56	0,270	4,059	-3,789
17	3,030	-0,099	3,129	37	22,726	45,258	-22,532	57	0,225	1,360	-1,135
18	2,702	-3,342	6,044	38	1,213	1,342	-0,129	58	14,671	57,392	-42,721
19	1,306	-1,713	3,019	39	1,369	12,547	-11,178	59	12,132	49,499	-37,367
20	2,952	2,717	0,235	40	140,491	76,597	63,894	60	11,363	54,759	-43,396

TABELA 38 Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Açúcares Redutores Totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	41,453	24,786	16,667	21	3,525	1,856	1,669	41	331,300	9,475	321,825
2	7,248	9,791	-2,543	22	10,061	13,205	-3,144	42	3,982	146,574	-142,592
3	9,601	24,682	-15,081	23	8,371	-14,859	23,230	43	284,442	22,068	262,374
4	1,100	8,818	-7,718	24	3,057	-2,586	5,643	44	10,574	60,143	-49,569
5	8,690	15,331	-6,641	25	2,131	-0,712	2,843	45	101,898	-7,089	108,987
6	35,101	24,056	11,045	26	165,574	127,017	38,557	46	11,101	111,573	-100,472
7	3,522	-15,999	19,521	27	4,109	7,095	-2,986	47	112,811	118,940	-6,129
8	5,138	1,401	3,737	28	5,929	-12,172	18,101	48	75,560	19,567	55,993
9	6,982	3,457	3,525	29	5,717	5,585	0,132	49	0,840	19,371	-18,531
10	4,697	5,849	-1,152	30	0,890	6,054	-5,164	50	23,383	139,675	-116,292
11	4,991	-11,578	16,569	31	5,929	3,189	2,740	51	133,050	19,701	113,349
12	7,937	5,375	2,562	32	6,969	18,463	-11,494	52	21,891	141,237	-119,346
13	3,784	6,026	-2,242	33	4,580	-14,147	18,727	53	86,940	18,226	68,714
14	2,234	20,847	-18,613	34	4,260	8,088	-3,828	54	0,183	130,216	-130,033
15	100,820	133,924	-33,104	35	3,484	7,874	-4,390	55	97,865	130,527	-32,662
16	4,451	3,403	1,048	36	2,602	5,476	-2,874	56	89,911	16,716	73,195
17	14,338	3,258	11,080	37	10,717	106,105	-95,388	57	0,252	1,449	-1,197
18	3,476	-5,737	9,213	38	112,382	10,505	101,877	58	0,223	131,755	-131,532
19	9,695	0,415	9,280	39	2,551	29,024	-26,473	59	85,761	117,424	-31,663
20	5,755	11,282	-5,527	40	3,247	181,143	-177,896	60	45,474	125,377	-79,903

TABELA 39 Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Cinzas nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	4,087	3,217	0,870	21	4,590	3,249	1,341	41	1,860	3,236	-1,376
2	3,410	3,225	0,185	22	5,957	3,249	2,708	42	1,995	3,210	-1,215
3	2,727	3,160	-0,433	23	4,150	3,251	0,899	43	2,833	3,236	-0,403
4	3,497	3,194	0,303	24	2,750	3,241	-0,491	44	2,493	3,239	-0,746
5	3,223	3,181	0,042	25	2,350	3,237	-0,887	45	2,165	3,242	-1,077
6	3,957	3,193	0,764	26	2,203	3,227	-1,024	46	2,265	3,235	-0,970
7	3,325	3,213	0,112	27	3,083	3,225	-0,142	47	2,555	3,225	-0,670
8	3,880	3,173	0,707	28	4,413	3,220	1,193	48	2,335	3,237	-0,902
9	3,463	3,194	0,269	29	2,553	3,237	-0,684	49	3,523	3,238	0,285
10	3,605	3,200	0,405	30	3,613	3,224	0,389	50	2,800	3,214	-0,414
11	5,640	3,257	2,383	31	2,820	3,221	-0,401	51	2,353	3,223	-0,870
12	4,360	3,245	1,115	32	4,213	3,199	1,014	52	1,365	3,211	-1,846
13	4,883	3,256	1,627	33	3,607	3,229	0,378	53	2,533	3,247	-0,714
14	2,375	3,249	-0,874	34	2,967	3,218	-0,251	54	3,263	3,227	0,036
15	2,910	3,237	-0,327	35	2,180	3,215	-1,035	55	5,843	3,234	2,609
16	2,413	3,252	-0,839	36	2,787	3,228	-0,441	56	5,345	3,244	2,101
17	3,455	3,248	0,207	37	2,493	3,220	-0,727	57	2,720	3,231	-0,511
18	4,637	3,237	1,400	38	3,377	3,230	0,147	58	3,197	3,234	-0,037
19	3,587	3,243	0,344	39	1,620	3,220	-1,600	59	2,805	3,233	-0,428
20	5,157	3,245	1,912	40	1,310	3,226	-1,916	60	1,855	3,234	-1,379

TABELA 40- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Extrato Seco nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	42,210	38,842	3,368	21	28,440	34,169	-5,729	41	19,290	15,666	3,624
2	27,270	30,920	-3,650	22	37,323	43,430	-6,107	42	96,465	109,844	-13,379
3	28,645	30,749	-2,104	23	38,973	50,441	-11,468	43	26,000	28,099	-2,099
4	30,223	28,983	1,240	24	21,600	30,764	-9,164	44	64,200	58,579	5,621
5	29,103	25,869	3,234	25	21,390	29,217	-7,827	45	21,910	30,362	-8,452
6	36,973	28,903	8,070	26	137,515	119,899	17,616	46	128,540	108,097	20,443
7	29,105	39,225	-10,120	27	30,263	31,761	-1,498	47	114,805	82,409	32,396
8	28,960	32,374	-3,414	28	33,285	45,826	-12,541	48	17,707	13,558	4,149
9	31,283	39,939	-8,656	29	28,227	39,520	-11,293	49	40,850	37,958	2,892
10	26,280	37,757	-11,477	30	31,690	35,707	-4,017	50	115,180	116,801	-1,621
11	35,613	46,501	-10,888	31	28,060	36,421	-8,361	51	26,867	23,594	3,273
12	31,197	35,092	-3,895	32	32,110	33,806	-1,696	52	145,250	119,601	25,649
13	32,940	45,515	-12,575	33	31,837	43,182	-11,345	53	19,657	18,927	0,730
14	25,550	28,537	-2,987	34	36,475	38,708	-2,233	54	132,425	118,258	14,167
15	28,480	120,348	-91,868	35	23,913	26,715	-2,802	55	118,235	115,991	2,244
16	157,413	41,087	116,326	36	22,725	32,235	-9,510	56	27,645	29,007	-1,362
17	42,670	47,100	-4,430	37	117,440	94,252	23,188	57	20,043	22,456	-2,413
18	32,463	38,003	-5,540	38	24,760	25,876	-1,116	58	128,305	120,919	7,386
19	34,577	40,661	-6,084	39	9,103	-3,750	12,853	59	94,467	99,768	-5,301
20	30,597	36,059	-5,462	40	121,660	102,280	19,380	60	103,740	106,315	-2,575

TABELA 41- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Glicerol nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	5,381	5,554	-0,173	21	5,075	6,785	-1,710	41	4,887	6,362	-1,475
2	5,184	5,751	-0,567	22	5,602	6,807	-1,205	42	4,623	5,707	-1,084
3	4,528	3,801	0,727	23	8,131	6,894	1,237	43	4,275	6,427	-2,152
4	4,790	4,691	0,099	24	5,351	6,453	-1,102	44	4,250	6,456	-2,206
5	4,200	4,360	-0,160	25	4,421	6,349	-1,928	45	12,141	6,511	5,630
6	2,736	4,620	-1,884	26	4,248	6,048	-1,800	46	5,884	6,313	-0,429
7	2,641	5,383	-2,742	27	8,817	5,948	2,869	47	3,981	5,962	-1,981
8	2,514	4,010	-1,496	28	8,776	5,767	3,009	48	6,978	6,364	0,614
9	2,705	4,724	-2,019	29	6,961	6,368	0,593	49	21,394	6,366	15,028
10	3,500	4,920	-1,420	30	6,695	5,818	0,877	50	7,598	5,638	1,960
11	7,559	7,030	0,529	31	7,330	5,791	1,539	51	9,435	5,800	3,635
12	6,455	6,710	-0,255	32	8,917	5,122	3,795	52	3,872	5,406	-1,534
13	6,968	7,048	-0,080	33	7,477	6,131	1,346	53	3,164	6,604	-3,440
14	7,385	6,808	0,577	34	11,500	5,715	5,785	54	3,047	6,005	-2,958
15	5,049	6,408	-1,359	35	6,920	5,538	1,382	55	4,322	6,277	-1,955
16	10,349	6,954	3,395	36	6,961	5,977	0,984	56	4,228	6,568	-2,340
17	10,489	6,814	3,675	37	5,233	5,878	-0,645	57	2,925	6,111	-3,186
18	6,850	6,383	0,467	38	7,492	6,080	1,412	58	2,831	6,400	-3,569
19	5,876	6,641	-0,765	39	2,377	5,710	-3,333	59	3,816	6,213	-2,397
20	6,119	6,592	-0,473	40	3,190	5,963	-2,773	60	3,703	6,295	-2,592

TABELA 42 Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Glicose nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	5,524	5,858	-0,334	21	0,232	2,188	-1,956	41	0,468	-2,273	2,741
2	0,150	1,077	-0,927	22	1,140	4,709	-3,569	42	49,210	28,984	20,226
3	0,659	3,428	-2,769	23	0,470	-1,170	1,640	43	0,497	0,775	-0,278
4	0,030	0,184	-0,154	24	0,206	-0,650	0,856	44	18,678	11,442	7,236
5	0,419	2,009	-1,590	25	0,118	-0,653	0,771	45	0,181	-4,280	4,461
6	4,525	4,854	-0,329	26	49,177	30,624	18,553	46	8,448	24,058	-15,610
7	0,430	0,136	0,294	27	0,265	1,628	-1,363	47	8,122	23,809	-15,687
8	0,313	-0,770	1,083	28	0,406	-2,035	2,441	48	0,107	0,694	-0,587
9	0,621	2,585	-1,964	29	0,695	2,497	-1,802	49	0,364	1,267	-0,903
10	0,621	0,510	0,111	30	0,551	2,156	-1,605	50	45,498	32,999	12,499
11	0,510	-3,099	3,609	31	0,498	-0,335	0,833	51	1,122	1,927	-0,805
12	0,574	0,287	0,287	32	0,278	2,418	-2,140	52	8,566	29,754	-21,188
13	0,393	2,833	-2,440	33	0,311	-0,889	1,200	53	0,317	-2,979	3,296
14	0,227	5,538	-5,311	34	0,294	-0,738	1,032	54	14,147	24,838	-10,691
15	51,95	32,667	19,287	35	0,228	0,938	-0,710	55	13,652	26,603	-12,951
16	0,524	1,901	-1,377	36	0,320	0,121	0,199	56	0,205	-0,668	0,873
17	3,582	1,038	2,544	37	42,828	26,510	16,318	57	0,213	-2,440	2,653
18	0,365	0,320	0,045	38	0,175	0,562	-0,387	58	13,668	29,074	-15,406
19	0,726	1,538	-0,812	39	1,038	-2,243	3,281	59	12,604	23,228	-10,624
20	0,341	1,783	-1,442	40	57,112	32,770	24,342	60	11,604	26,961	-15,357

TABELA 43 Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Intensidade da Cor nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	4,820	7,815	-2,995	21	10,514	9,647	0,867	41	0,997	1,777	-0,780
2	5,248	7,932	-2,684	22	11,308	9,623	1,685	42	1,684	0,959	0,725
3	6,508	6,712	-0,204	23	13,036	11,356	1,680	43	0,922	3,726	-2,804
4	7,976	7,721	0,255	24	9,050	8,370	0,680	44	0,648	4,024	-3,376
5	6,578	6,990	-0,412	25	5,054	8,008	-2,954	45	0,605	4,104	-3,499
6	6,096	7,407	-1,311	26	10,520	6,725	3,795	46	1,112	3,190	-2,078
7	13,510	10,735	2,775	27	13,176	7,860	5,316	47	0,652	1,199	-0,547
8	13,602	8,858	4,744	28	10,650	10,036	0,614	48	0,690	4,001	-3,311
9	9,348	8,977	0,371	29	7,252	9,206	-1,954	49	0,839	5,101	-4,262
10	7,390	8,755	-1,365	30	5,512	7,838	-2,326	50	1,086	3,878	-2,792
11	13,806	7,337	6,469	31	10,956	9,116	1,840	51	0,849	4,306	-3,457
12	12,088	6,695	5,393	32	8,020	8,003	0,017	52	1,074	2,306	-1,232
13	13,690	8,232	5,458	33	13,622	10,938	2,684	53	0,891	-1,19	2,082
14	10,358	6,188	4,170	34	8,758	9,569	-0,811	54	0,933	-0,16	1,097
15	9,924	6,446	3,478	35	6,680	8,584	-1,904	55	1,007	1,250	-0,243
16	5,960	9,227	-3,267	36	5,130	8,626	-3,496	56	1,086	2,654	-1,568
17	9,452	10,615	-1,163	37	9,600	7,271	2,329	57	1,081	4,363	-3,282
18	9,684	9,966	-0,282	38	6,532	7,659	-1,127	58	1,149	4,395	-3,246
19	12,442	9,592	2,850	39	2,036	-1,356	3,392	59	0,621	3,264	-2,643
20	7,680	8,281	-0,601	40	2,118	-3,327	5,445	60	0,192	3,022	-2,830

TABELA 44- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Relação etanol/extrato seco reduzido nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	138,08	141,16	-3,085	21	3,886	6,853	-2,967	41	6,586	10,205	-3,619
2	4,951	8,895	-3,944	22	3,434	9,200	-5,767	42	0,001	0,587	-0,586
3	5,575	9,969	-4,395	23	4,007	6,382	-2,375	43	5,954	9,165	-3,211
4	3,624	9,420	-5,796	24	5,220	12,741	-7,521	44	0,001	4,631	-4,630
5	5,113	10,925	-5,812	25	4,811	5,782	-0,971	45	11,576	14,433	-2,857
6	56,376	57,952	-1,576	26	0,001	6,731	-6,730	46	7,480	8,726	-1,246
7	4,760	7,950	-3,190	27	3,508	9,034	-5,526	47	2,295	7,442	-5,147
8	4,618	8,210	-3,593	28	3,857	9,463	-5,605	48	5,594	8,879	-3,285
9	4,693	9,097	-4,403	29	4,472	7,686	-3,214	49	6,034	9,438	-3,404
10	5,102	9,746	-4,645	30	3,916	7,894	-3,978	50	0,001	4,060	-4,059
11	3,828	7,472	-3,644	31	5,009	9,096	-4,086	51	20,010	22,913	-2,904
12	4,263	9,239	-4,975	32	3,542	6,942	-3,400	52	1,562	1,739	-0,177
13	3,293	5,829	-2,537	33	2,277	5,791	-3,514	53	4,742	9,110	-4,368
14	3,576	8,156	-4,579	34	2,840	7,293	-4,453	54	2,647	6,934	-4,287
15	1,191	7,110	-5,919	35	4,355	7,320	-2,965	55	3,400	6,246	-2,847
16	4,529	8,751	-4,222	36	8,583	13,122	-4,539	56	3,845	6,427	-2,582
17	2,531	6,214	-3,684	37	16,488	17,980	-1,492	57	5,448	8,237	-2,789
18	3,901	6,619	-2,718	38	3,653	8,255	-4,602	58	2,310	4,411	-2,101
19	4,192	10,231	-6,039	39	18,387	24,890	-6,503	59	3,175	7,669	-4,494
20	4,105	8,292	-4,187	40	0,001	0,521	-0,520	60	1,662	4,608	-2,946

TABELA 45- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Dióxido de Enxofre Livre nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	6,120	3,831	2,289	21	5,760	4,090	1,670	41	1,159	4,042	-2,883
2	2,880	3,904	-1,024	22	5,040	4,088	0,952	42	2,318	3,856	-1,538
3	3,600	3,504	0,096	23	4,320	4,077	0,243	43	1,738	4,067	-2,329
4	2,880	3,690	-0,810	24	3,600	4,040	-0,440	44	11,589	4,062	7,527
5	2,160	3,552	-1,392	25	2,880	4,034	-1,154	45	0,579	4,012	-3,433
6	2,880	3,625	-0,745	26	2,880	3,900	-1,020	46	2,028	3,960	-1,932
7	2,880	3,721	-0,841	27	4,560	3,942	0,618	47	1,449	3,933	-2,484
8	5,400	3,470	1,930	28	5,760	3,885	1,875	48	1,738	4,057	-2,319
9	4,560	3,588	0,972	29	10,32	3,994	6,326	49	0,579	4,040	-3,461
10	5,760	3,713	2,047	30	5,280	3,887	1,393	50	1,449	3,799	-2,350
11	7,920	4,108	3,812	31	6,240	3,925	2,315	51	0,579	3,952	-3,373
12	7,560	4,091	3,469	32	2,880	3,745	-0,865	52	1,159	3,826	-2,667
13	6,240	4,152	2,088	33	6,120	3,909	2,211	53	10,025	4,146	5,879
14	2,880	4,109	-1,229	34	2,160	3,905	-1,745	54	12,663	3,981	8,682
15	2,160	3,947	-1,787	35	2,880	3,833	-0,953	55	0,000	3,980	-3,980
16	2,160	4,095	-1,935	36	4,080	3,939	0,141	56	0,528	4,085	-3,557
17	3,600	4,065	-0,465	37	3,600	3,873	-0,273	57	5,012	3,979	1,033
18	3,600	3,978	-0,378	38	4,320	3,974	0,346	58	6,859	3,994	2,865
19	3,600	4,052	-0,452	39	1,159	3,939	-2,780	59	0,000	3,993	-3,993
20	7,560	4,086	3,474	40	2,752	3,999	-1,247	60	1,583	4,001	-2,418

TABELA 46 Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Dióxido de Enxofre Total nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	23,040	25,269	-2,229	21	26,280	22,919	3,361	41	7,726	11,555	-3,829
2	22,800	23,301	-0,501	22	33,600	21,125	12,475	42	5,795	11,881	-6,086
3	20,400	13,601	6,799	23	20,400	21,468	-1,068	43	7,533	15,009	-7,476
4	19,800	23,641	-3,841	24	20,160	23,356	-3,196	44	19,991	16,650	3,341
5	16,200	22,690	-6,490	25	21,360	23,319	-1,959	45	1,159	10,972	-9,813
6	17,520	22,587	-5,067	26	16,800	20,587	-3,787	46	2,318	10,999	-8,681
7	16,560	27,198	-10,638	27	30,240	22,274	7,966	47	4,829	14,043	-9,214
8	22,080	25,622	-3,542	28	18,240	22,330	-4,090	48	2,318	18,239	-15,921
9	46,800	30,406	16,394	29	20,400	24,365	-3,965	49	4,249	17,014	-12,765
10	34,800	23,855	10,945	30	21,960	21,662	0,298	50	4,346	15,513	-11,167
11	26,640	14,176	12,464	31	39,240	23,146	16,094	51	3,477	19,221	-15,744
12	30,600	15,875	14,725	32	30,000	22,365	7,635	52	9,851	17,483	-7,632
13	22,560	19,124	3,436	33	37,200	23,866	13,334	53	23,919	7,358	16,561
14	18,240	20,582	-2,342	34	24,480	22,979	1,501	54	22,687	6,987	15,700
15	24,480	19,632	4,848	35	22,320	23,820	-1,500	55	2,110	7,749	-5,639
16	13,440	22,068	-8,628	36	38,640	22,872	15,768	56	6,068	12,038	-5,970
17	16,800	19,929	-3,129	37	34,080	20,464	13,616	57	14,070	16,013	-1,943
18	21,600	22,223	-0,623	38	27,840	22,920	4,920	58	14,246	13,518	0,728
19	24,840	20,423	4,417	39	5,505	11,068	-5,563	59	0,000	13,672	-13,672
20	24,000	22,615	1,385	40	11,299	6,943	4,356	60	7,387	13,223	-5,836

TABELA 47- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Sulfatos totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	1,000	0,852	0,148	21	0,700	0,860	-0,160	41	0,700	0,857	-0,157
2	1,500	0,854	0,646	22	0,700	0,860	-0,160	42	0,700	0,850	-0,150
3	1,000	0,837	0,163	23	1,000	0,861	0,139	43	0,700	0,857	-0,157
4	0,700	0,846	-0,146	24	0,700	0,858	-0,158	44	0,700	0,858	-0,158
5	1,000	0,842	0,158	25	0,700	0,857	-0,157	45	0,700	0,858	-0,158
6	0,700	0,845	-0,145	26	1,000	0,854	0,146	46	0,700	0,855	-0,155
7	1,500	0,851	0,649	27	1,000	0,854	0,146	47	0,700	0,855	-0,155
8	1,000	0,840	0,160	28	1,000	0,852	0,148	48	0,700	0,857	-0,157
9	0,700	0,846	-0,146	29	1,000	0,857	0,143	49	1,000	0,857	0,143
10	1,000	0,847	0,153	30	1,000	0,853	0,147	50	0,700	0,851	-0,151
11	0,700	0,862	-0,162	31	1,000	0,853	0,147	51	0,700	0,853	-0,153
12	1,000	0,859	0,141	32	1,500	0,847	0,653	52	0,700	0,850	-0,150
13	0,700	0,862	-0,162	33	1,000	0,855	0,145	53	0,700	0,860	-0,160
14	0,700	0,860	-0,160	34	1,000	0,852	0,148	54	1,000	0,854	0,146
15	0,700	0,857	-0,157	35	0,700	0,851	-0,151	55	1,000	0,856	0,144
16	1,000	0,861	0,139	36	0,700	0,854	-0,154	56	0,700	0,859	-0,159
17	1,000	0,860	0,140	37	0,700	0,852	-0,152	57	0,700	0,855	-0,155
18	1,000	0,857	0,143	38	0,700	0,855	-0,155	58	0,700	0,856	-0,156
19	1,000	0,858	0,142	39	0,700	0,852	-0,152	59	0,700	0,856	-0,156
20	1,000	0,859	0,141	40	0,700	0,854	-0,154	60	0,700	0,856	-0,156

TABELA 48- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Taninos nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	209,320	189,418	19,902	21	463,488	457,934	5,554	41	46,987	216,021	-169,034
2	107,284	211,340	-104,056	22	1002,059	487,530	514,529	42	458,112	39,134	418,978
3	223,504	269,036	-45,532	23	1128,938	665,865	463,073	43	198,987	215,028	-16,041
4	230,466	174,242	56,224	24	117,750	338,426	-220,676	44	17,112	144,772	-127,660
5	314,682	166,308	148,374	25	28,487	334,894	-306,407	45	40,989	426,810	-385,821
6	215,745	161,637	54,108	26	24,487	155,705	-131,218	46	22,385	221,529	-199,144
7	363,284	442,357	-79,073	27	374,171	300,935	73,236	47	11,640	-75,213	86,853
8	233,943	238,903	-4,960	28	352,819	509,194	-156,375	48	17,360	142,569	-125,209
9	250,717	230,803	19,914	29	285,085	408,622	-123,537	49	42,481	244,494	-202,013
10	203,454	298,519	-95,065	30	260,417	336,569	-76,152	50	32,134	83,200	-51,066
11	898,107	599,947	298,160	31	413,246	373,814	39,432	51	11,540	85,200	-73,660
12	949,658	487,658	462,000	32	286,847	314,429	-27,582	52	13,480	-103,429	116,909
13	1028,84	486,914	541,932	33	516,066	546,630	-30,564	53	30,087	65,015	-34,928
14	74,257	263,239	-188,982	34	392,206	375,242	16,964	54	16,815	66,832	-50,017
15	58,396	136,072	-77,676	35	371,631	277,315	94,316	55	17,940	108,102	-90,162
16	249,899	478,629	-228,730	36	69,885	278,443	-208,558	56	17,884	227,719	-209,835
17	391,613	557,080	-165,467	37	51,237	210,061	-158,824	57	13,666	234,185	-220,519
18	649,123	517,686	131,437	38	97,828	227,034	-129,206	58	13,413	196,230	-182,817
19	953,052	520,346	432,706	39	18,112	-133,602	151,714	59	14,509	46,934	-32,425
20	639,635	325,028	314,607	40	12,487	-331,685	344,172	60	20,471	90,615	-70,144

TABELA 49- Valores de referência e valores preditos pelo método de calibração para a concentração de Tonalidade nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP	Vinho	VR	VP	VR-VP
1	1,081	1,141	-0,060	21	0,964	1,369	-0,405	41	0,479	0,470	0,009
2	1,046	1,113	-0,067	22	1,122	1,366	-0,244	42	0,677	0,813	-0,136
3	1,050	0,553	0,497	23	1,129	1,471	-0,342	43	1,024	0,888	0,136
4	1,247	0,826	0,421	24	1,264	1,288	-0,024	44	0,465	1,052	-0,587
5	0,912	0,874	0,038	25	0,621	1,320	-0,699	45	0,789	0,872	-0,083
6	1,017	0,819	0,198	26	1,283	1,389	-0,106	46	0,774	0,908	-0,134
7	1,017	1,167	-0,150	27	1,317	1,057	0,260	47	1,463	0,862	0,601
8	1,017	0,690	0,327	28	1,153	1,219	-0,066	48	0,601	0,863	-0,262
9	0,848	0,998	-0,150	29	1,279	1,321	-0,042	49	1,291	1,041	0,250
10	0,979	1,002	-0,023	30	0,117	0,948	-0,831	50	0,527	1,057	-0,530
11	1,000	1,081	-0,081	31	1,462	1,080	0,382	51	0,553	0,818	-0,265
12	0,979	1,067	-0,088	32	0,745	-0,207	0,952	52	0,671	0,949	-0,278
13	1,000	1,398	-0,398	33	1,232	1,338	-0,106	53	0,644	0,434	0,210
14	0,964	1,310	-0,346	34	0,793	1,211	-0,418	54	0,669	0,683	-0,014
15	1,302	1,464	-0,162	35	0,768	1,114	-0,346	55	1,109	0,796	0,313
16	7,962	1,421	6,541	36	0,683	1,274	-0,591	56	1,010	0,810	0,200
17	1,148	1,434	-0,286	37	1,346	1,290	0,056	57	0,617	0,757	-0,140
18	1,253	1,360	-0,107	38	1,122	1,160	-0,038	58	0,676	1,193	-0,517
19	1,059	1,369	-0,310	39	0,265	0,267	-0,002	59	0,928	0,984	-0,056
20	1,000	1,392	-0,392	40	0,278	0,489	-0,211	60	1,120	1,092	0,028

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo permitem concluir que:

1. É possível o estabelecimento de metodologia quimiométrica para determinação de analitos relacionados à qualidade de vinhos, utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo e metodologias convencionais pré-estabelecidas.
2. Foram obtidas excelentes e boas correlações entre os dados de referência e os dados previstos nos modelos de calibração para dez dos 21 parâmetros analisados.
3. A ferramenta de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) mostrou-se a mais adequada para a construção dos modelos de correlação, apresentando os melhores resultados para cada parâmetro analisado.
4. Os pré-processamentos aplicados mostraram-se eficientes na escolha do melhor modelo de calibração para cada parâmetro analisado.

5. A modificação dos vinhos através da adição de reagentes padrão possibilitou o aumento da variância amostral, no entanto, na calibração do modelo utilizando amostras modificadas e amostras íntegras, não obteve-se bons modelos de calibração
6. A espectroscopia no infravermelho próximo somada a ferramentas de análise multivariada mostrou-se eficiente para a determinação de analitos de interesse para vinhos.

7 REFERÊNCIAS

ANDRADE, M. F. ; SOUZA, D. J. P. ; SILVA, J. B. P. ; PAIM, A. P. S. Análise multivariada de parâmetros físico-químicos em amostras de vinhos tintos comercializados na região metropolitana do Recife. **Química Nova**, v.31, n.2, p.296-300, 2008.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY-A.O.A.C. **Official methods of analysis**.16 ed. Washington, 1998. 1190p.

ARROYO-LÓPEZ, N.; TORRADO, R. P.; QUEROL, A.; BARRIO, E. Modulation of the glycerol and ethanol syntheses in the yeast *Saccharomyces kudriavzevii* differs from that exhibited by *Saccharomyces cerevisiae* and their hybrid. **Food Microbiology**, v.27, p.628-637, 2010.

BALLI, D.; FLARI, V.; SAKELLARAKI, E.; SCHOINA, V.; INCONOMOPOULOU, M., BEKATOROU, A.; KANELLAKI, M. Effect of yeast cell immobilization and temperature on glycerol content in alcoholic fermentation with respect to wine making. **Process Biochemistry**, v.39, p.499-506, 2003.

BARBOSA, L. C. A., **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 2007, 189p.

BARROS-NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 Anos de Quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v.29, n.6, p.1401-1406, 2006.

BHATT, N.; NARASIMHAN, S. Multivariate calibration of non-replicated measurements for the factored noise model. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.98, p.182–194, 2009.

BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Validação de modelos de calibração multivariada: Uma aplicação na determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo. **Química Nova**, v.27, n.6, p.1004-1011, 2004.

BRAGA, J. W. B.; TREVIZAN, L. C.; NUNES, L. C.; RUFINI, I. A.; SANTOS-JR, D., KRUG, J. Comparison of univariate and multivariate calibration for the determination of micronutrients in pellets of plant materials by laser induced breakdown spectrometry. **Spectrochimica Acta (Part B)**, v.65, p.66-75, 2010.

BRASIL^a. (2012) **Lei nº 7.678**, de 08 de novembro de 1988 que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados do vinho e da uva. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 21 de junho de 2011.

BRASIL^b. (2012), **Lei nº 10.970**, de 12 de novembro de 2004, que altera dispositivos da Lei nº 7.678, de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 21 de junho de 2011.

BRASIL^c. (2012), **Portaria nº 229**, de 25 de outubro de 1988, disposto no artigo 2º, item III e no artigo 15 do Decreto nº 73.267 de 6 de dezembro de 1973, que

regulamenta a Lei nº 5.823 de 13 de novembro de 1972. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 21 de junho de 2011.

BRETETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **The Analyst**, n.125, p.2125-2154, 2000.

BROWN, C. D.; GREEN, R. L. Critical factors limiting the interpretation of regression vectors in multivariate calibration. **Trends in Analytical Chemistry**, v.28, n.4, 2009.

CIVITA, V. **Dicionário de Mitologia Greco-Romana**. São Paulo: Abril Cultural, 1976. 196p.

COZZOLINO, D.; KWIATKOWSKI, M. J.; PARKER, M.; CYNKAR, W. U., DAMBERGS, R. G.; GISHEN, M. Prediction of phenolic compounds in red wine fermentations by visible and near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica ACTA**, v.513, p.73–80, 2004.

COZZOLINO, D.; LIU, L.; CYNKAR, W. U.; DANBERGS, R. G.; JANIK, L.; COLBY, C. B.; GISHEN, M. Effect of temperature variation on the visible and near infrared spectra of wine and the consequences on the partial least square calibrations developed to measure chemical composition. **Analytica Chimica Acta**, v.588, p.224–230, 2007.

COZZOLINO, D.; CYNKAR, W. U.; DAMBERGS, R. G.; MERCURIO, M. D.; SMITH, P. A. Measurement of condensed tannins and dry matter in red grape homogenates using near infrared spectroscopy and partial least squares. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, p.7631–7636, 2008.

COZZOLINO, D.; CYNKAR, W. U.; SHAH, N.; SMITH, P. A. Can spectroscopy geographically classify Sauvignon Blanc wines from Australia and New Zealand? **Food Chemistry**, v.126, p.673-678, 2011.

COZZOLINO, D.; McCARTHY, J.; BARTOWSKY, E. Comparison of near infrared and mid infrared spectroscopy to discriminate between wines produced by different *Oenococcus Oeni* strains after malolactic fermentation: A feasibility study. **Food Control**, v.26, p.81-87, 2012.

COZZOLINO, D.; SMYTH, H.; CYNKAR, W.; DAMBERGS, R. G.; GISHEN, M. Usefulness of chemometrics and mass spectrometry-based electronic nose to classify Australian white wines by their varietal origin. **Talanta**, v.68, p.382-387, 2005.

COSTA-FILHO, P. A.; POPPI, R. J. Aplicação de algoritmos genéticos na seleção de variáveis em espectroscopia no infravermelho médio. Determinação simultânea de glicose, maltose e frutose. **Química Nova**, v.25, n.1, p.46-52, 2002

CURRIE, L.; FILLIBEN, J.; VOE, J. Statistical and mathematical methods in analytical chemistry. **Analytical Chemistry**, v.44, p.497-512, 1972.

DAMBERGS, R. G.; COZZOLINO, D.; ESLER, M. B.; CYNKAR, W. U.; KAMBOURIS, A.; FRANCIS, I. L.; HOJ, P.; GISHEN, M. The use of near infrared spectroscopy for grape quality measurement. **Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker**, v.76, p.69–76, 2003.

DAUDT, C. E.; MELLER, A. C. Acetaldeído e gás sulfuroso total em vinhos. Suas determinações e importância. **Revista Centro de Ciências Rurais**, v.5, n.2, p.97-102, 1975.

DAUDT, C. E.; FOGAÇA, A. O. Efeito do ácido tartárico nos valores de potássio, acidez titulável e pH durante a vinificação de uvas Cabernet Sauvignon. **Ciência Rural**, v.38, p.2345-2350, 2008.

DUCASSE, M. A.; CANAL-LHAUBERES, R. M.; LUMLEY, M.; WILLIAMS, P.; SOUQUET, J. M.; FULCRAND, H.; DOCO, T.; CHEYNIER, V. Effect of macerating enzyme treatment on the polyphenol and polysaccharide composition of red wines. **Food Chemistry**, v.118, p.369-376, 2010.

FATIBELLO-FILHO, O.; VIEIRA, I. C.; GOUVEIA, S. T.; CALAFATTI, S. A. Adoçantes artificiais. **Química Nova**, v.19, n.03, p.248-260, 1996.

FERNÁNDEZ-NOVALES, J.; LÓPEZ, M. I.; SÁNCHEZ, M. T.; MORALES, J.; GONZÁLEZ-CABALLERO, V. Shortwave-near infrared spectroscopy for determination of reducing sugar content during grape ripening, winemaking and aging of White and red wines. **Food Research International**, v.42, p.285-291, 2009.

FERREIRA, M. M.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v.22, n.5, p.724-731, 1999.

GARDE-CERDÁN, T.; LORENZO, C.; ALONSO, G. L.; SALINAS, M. R. Employment of near infrared spectroscopy to determine oak volatile compounds and ethylphenols in aged red wines. **Food Chemistry**, v.119, p.823-828, 2010.

GELADI, P. Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. **Spectrochimica Acta (Part B)**, v.58, p.767-782, 2003.

GIACOMINO, A.; ABOLLINO, O.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A Review. Part II. Cluster analysis, multiple linear regression, mixture resolution, experimental design and other techniques. **Analytica Chimica Acta**, n.688, p.122-139, 2011.

GONZÁLEZ-MANZANO, S.; DUEÑAS, M.; RIVAS-GONZALO, J. C.; ESCRINANO-BAILÓN, M. T.; SANTOS-BUEGA, C. Studies on the copigmentation between anthocyanins and flavan-3-ols and their influence in the colour expression of red wine. **Food Chemistry**, v.114, p.649-656, 2009.

GONZÁLEZ-NEVES, G.; GIL, G.; BARREIRO, L.; FAVRE, G. Pigment profile of red wines cv. Tannat made with alternative winemaking techniques. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.12, p.447-454, 2010.

GRAINGER, K.; TATTERSALL, H. **Wine Production, Vine to Bottle**. Blackwell Publishing, 2005. 149p.

GUASCH-JANÉ, 2004. História viva **Tutankhamon bebia vinho**. Disponível em: <http://www2.uol.com.br/historiaviva/noticias/tutankhamon_bebia_vinho_tinto.html> acessado em 20 de junho de 2011.

GUERRA, C. C. Vinho Tinto, p. 209-233. In: **Bebidas Alcoólicas: Ciência e Tecnologia**, VENTURINI-FILHO, editor. São Paulo: Blucher, 2010. 461p.

HAIR, J. F.; TATHAM, R. L.; ANDERSON, R. E.; BLACK, W. *Análise Multivariada de Dados*. 5ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2005.

HAGERMAN, A. E.; BUTLER, L. G. **J. Agric. Food Chemistry**, v.28, n.944, 1980.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios da Análise Instrumental**. 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, 1056p.

HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v.500, p.365-377, 2003.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**, Novembro de 2011. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201111.pdf> Acessado em 13 de fevereiro de 2012.

IBRAVIN- Instituto Brasileiro do Vinho. **A Vitivinicultura Brasileira**. 2010. Disponível em < <http://www.ibravin.org.br/brasilvitivinicola.php>> Acesso em 16 de janeiro de 2012.

Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea. 4.ed. São Paulo., 2008.

ISARANKURA-Na-AYUDHYA, C.; TANTIMONGCOLWAT, T.; KONGPANPEE, T.; PRABKATE, P.; PRACHAYASITTIKUL, V. Appropriate Technology for the Bioconversion of Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) to Liquid Ethanol: Future Prospects for Community Strengthening and Sustainable Development. **EXCLI Journal**, v 6, p.167- 176. 2007.

Jackson, R. S. **Wine Science- Principles and Applications**. 3.ed. San Diego: Elsevier, 2008.

JOHNSON, H. **The Story of Wine**. Londres: Mitchell-Beazley, 1989.

Jornal Oficial da União Européia. **Comunicações oriundas das instituições, órgãos e organismos da união européia**, 2010. Disponível em <<http://www.acss.min-saude.pt/Portals/0/decisao%20A1.pdf>>. Acesso em 16 de janeiro de 2012.

KOWALSKI, B.; BENDER, C. Pattern recognition. A powerful approach to interpreting chemical data. **Journal American Chemical Society**, v.94, p.5632-5639, 1972.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicación de Diversos Métodos Químicos Para Determinar Actividad Antioxidante em Pulpa de Frutos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25, n.4, p. 726-732, 2005.

LORENZO, C.; GARDE-CERDÁN, T.; PEDROZA, M. A.; ALONSO, G. L.; SALINAS, R. Determination of fermentative volatile compounds in aged red wines by near infrared spectroscopy. **Food Research International**, v.42, p.1281-1286, 2009.

LONVAUD-FENEL, A. Microbiology of the malolactic fermentation: Molecular aspects. **FEMS Microbiology Letters**, v.126, p.209-214, 1995.

LUCENA, A. P. S.; NASCIMENTO, R. J. B.; MACIEL, J. A. C.; TAVARES, J. X., BARBOSA-FILHO, J. M.; OLIVEIRA, E. J. Antioxidant activity and phenolics content of selected brazilian wines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.23, p.30-36, 2010.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S.; Compostos Fenólicos Totais e Antocianinas em Suco de Uva. Campinas: **Rev. Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.4, 2005.

MALINOWSKI, E., HOWERY, D. **Factor Analysis in Chemistry**. New York: Wiley 1980.

MANDELLI, F., MIELE, A., RIZZON, L. A., ZANUS, M. C. Efeito da Poda Verde na Composição Físico-química do Mosto de Uva Merlot. Jaboticabal - SP: **Rev. Bras. Frutic.**, v. 30, n. 3, p. 667-674, 2008.

MASSART, D.; DIJKSTRA, A.; KAUFMAN, L. **Evaluation and optimization of laboratory methods and analytical procedures, A Survey of Statistical and Mathematical Techniques**. Elsevier, 1978.

MASSART, D.; KAUFMAN, L. **The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis**. New York: Wiley, 1983.

MELLO, L. M. R. **Viticultura brasileira: panorama 2010**. Embrapa Uva e Vinho Disponível em <<<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/prodvit2010.pdf>>> Acessado em 21/06/2011.

MELLO^a, L. M. R. **Atuação do Brasil no Mercado Vitivinícola Mundial- panorama 2010**. Embrapa Uva e Vinho Disponível em <<<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/mercextvit2010.pdf>>> Acessado em 21/06/2011.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 5th ed. England: Pearson Education Limited, 2005. 266p.

OLIVEIRA, S. M.; LOPES, T. I. M. S.; TOTH, I. V.; RANGEL, A. O. S. S. Simultaneous determination of tartaric acid and potassium in wine using a multicommuted flow system with dialysis. **Talanta**, v.81., p.1735-1741, 2010.

OIV- Organisation Internationale de La Vigne et du Vin. **Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis**. Volume 1. Paris, 2010.

OIV- Organisation Internationale de La Vigne et du Vin. **Méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts**. Disponível em <<http://www.oiv.int/oiv/info/frmethodesininternationalisvin>>. Acesso em 24 de março de 2012.

PANREAC, **Técnicas Usuales de Análisis en Enología**: Panreac Química S.A. Barcelona, España, 2005.

PANTOJA, L.; MAEDA, R. N.; CARVALHO, S. M.S.; AGUIAR, J. P. L.; MONTEIRO, F. M.; MIRANDA, F.; LIMA, Q. A.; MENDONÇA JÚNIOR, F. G.; YUYAMA, L. K. O.; PEREIRA Jr, N. Aprovechamiento biotecnológico de la guanabana en la elaboración de bebidas alcohólicas fermentadas utilizando levadura inmovilizada em alginato. **Brazilian Journal of Food Technology**, p.96-102, 2005.

PASIKATAN, M. C.; STEELE, J. L.; SPILLMAN, C. K.; HAQUE, E. Near infrared reflectance spectroscopy for online particle size analysis of powders and ground materials. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.9, p.153-164, 2001.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.14, n.2, p.198-219, 2003.

PEDROSA, S. A.; MENESES, P. R.; CARMELO, A. C. Espectrorradiometria de refletância de rochas carbonáticas na região do infravermelho de ondas curtas. **Revista Brasileira de Geociências**, v.40, n.5, p.593-599, 2010.

PEREIRA, A. C.; REIS, M. S.; SARAIVA, P. M.; MARQUES, J. C. Madeira wine ageing prediction based on different analytical techniques: UV-vis, CG-MS, HPLC-DAD. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.105, p.43-55, 2011.

RIBEIRO, M. E. M.; MANFROI, V. Vinho e Saúde: uma visão química. **Revista Brasileira de Viticultura e Enologia**. v.2, p.91-103, 2010.

RIBEREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Handbook of Enology. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments**. 2nd ed. Chichester, John Wiley & Sons Ltda., 2006. 451p. v.2.

^aRIBEREAU-GAYON, P.; DUBOURDIEU, D.; DON'ECHE, B.; LONVAUD, A. **Handbook of Enology. The Microbiology of Wine and Vinifications**. 2nd ed. Chichester, John Wiley & Sons.Ltd, 2006. 496p. v.1.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Extrato Seco Total de Vinhos Brasileiros: Comparação de Métodos Analíticos. Santa Maria: **Ciência Rural**, v.26, n.2, p.297-300, 1996.

RIZZON, L. A.; ZANUZ, M.; MIELE, A. Evolução da Acidez Durante a Vinificação de Uvas Tintas de Três Regiões Vitícolas do Rio Grande do Sul. Campinas: **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.18,1998.

RIZZON, L. A.; MIELE, A.; MENEGUZZO, J.; ZANUZ, M. C. Efeito de três processos de vinificação sobre a composição química e a qualidade do vinho Cabernet Franc. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.34, n.7, p.1285- 1293, 1999.

RIZZON, L. A.; MIELLE, A. Concentração de Ácido Tartárico dos Vinhos da Serra Gaúcha. Santa Maria: **Ciência Rural**, v.31, n.5, p.893-895, 2001.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da Cultivar Cabernet Sauvignon para Elaboração de Vinho Tinto. Campinas: **Ciênc. Technol. Aliment.**, v.22, p.192-198, 2002.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Correção do Mosto de Uva Isabel com Diferentes Produtos na Serra Gaúcha. Santa Maria: **Ciência Rural**, v.35, n.2, p.450-454, 2005.

RIZZON, L. A.; MIELE, A.; SCOPEL, G. Características analíticas de vinhos Chardonnay da Serra Gaúcha. Santa Maria: **Ciência Rural**, v.39, n.8, p.2555-2558, 2009.

RIZZON, L. A.; SGANZERLA, V. M .A. Ácidos Tartárico e Málico no mosto de uva em Bento Golçalves-RS. Santa Maria: **Ciência Rural**, v.37, n.3, p.911-914, mai-jun, 2007.

SABLAYROLLES, J. M. Control of alcoholic fermentation in winemaking: Current situation and prospect. **Food Research International**, n.42, p.418-424, 2009.

SÁIZ-ABAJO, M. J., GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M., PIZARRO, C. Prediction of organics acids and other quality parameters of wine vinegar by near-infrared spectroscopy. A feasibility study. **Food Chemistry**, v.99, p.615-621, 2006.

SALTON, M. A.; DAUDT, C. E.; RIZZON, L. A. Influência do dióxido de enxofre e cultivares de videira na formação de alguns compostos voláteis e na qualidade sensorial do destilado de vinho. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v.3, n.3, 2000.

SANTOS, S. P. **O vinho e suas circunstâncias**. Editora SENAC, 2001

SAUER-LEAL, E.;OKADA, F. M. Caracterização físico-química de queijo prato por espectroscopia no infravermelho e regressão de mínimos quadrados parciais. **Química Nova**, v.31, n.7, p.1621-1625, 2008.

SAURINA, J. Characterization of wines using compositional profiles and chemometrics. **Trends in Analytical Chemistry**, v.29, p.234-245, 2010.

SCARMINIO, I. S. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1981.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food Phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. Lancaster: Technomic, 1995, 331 p.

SIRIPATRAWAN, U.; MAKINO, Y.; KAWAGOE, Y.; OSHITA, S. Near infrared spectroscopy integrated with chemometrics for rapid detection of *E. coli* ATCC 25922 and *E. coli* K12. **Sensors and Actuators**, n.148, p.366-370, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994, 387 p.

SINGLETON, V. L.; ROSSI- JUNIOR J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.16, p.144-158.1965.

SOCCOL, K. C. H.; IDE, G. M.; SILVA, L. C.; FICAGNA, P. R. Comparação de parâmetros físico-químicos durante a vinificação de uvas Cabernet Sauvignon, produzidas em Lages e São Joaquim. Lages: **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v.7, n.1, p.54-60, 2008.

SON, H.; HWANG, G.; AHN, H.; PARK, W.; LEE, C.; HONG, Y. Characterization of wines from grape varieties through multivariate statistical analysis of ¹H NMR spectroscopic data. **Food Research International**, v.42, p.1483-1491, 2009.

SOUTHGATE, D. A. T. **Determination of food carbohydrates**. London: Ed. Applied Science Publishers LTD,1991.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**,

versão on line, disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/No%20Prelo/ED/ED11139.pdf>. Acessado em 29 de agosto de 2011.

SOUZA, J. S.; FERRÃO, M. F. Aplicações da espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de medicamentos contendo diclofenaco de potássio. Parte I: Dosagem por regressão multivariada. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.42, v.3, p.437-445, 2006.

SORIANO, A.; PÉREZ-JUAN, P. M.; VICARIO, A.; GONZÁLEZ, J. M.; PÉREZ-COELHO, M. S. Determination of anthocyanins in red wine using a newly developed method based on Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v.104, p.1295-1303, 2007.

TIME-LIFE LIVROS. A aurora da humanidade. Série História em Revista. Rio de Janeiro: **Editora Abril**, 1996,176p.

TIME-LIFE LIVROS. A Elevação do Espírito. Série História em Revista. Rio de Janeiro: **Editora Abril**, 1995, 176p.

TISTAERT, C.; DEJAEGHER, B.; HOAI, N. N.; CHATAIGNÉ, G.; RIVIÈRE, C.; HONG, V. N. T.; VAN, M. C.; QUETIN-LECLERCQ, J.; HEYDEN, Y. V. Potencial antioxidant compounds in *Mallotus* species fingerprints. Part I: Indication, using linear multivariate calibration techniques. **Analytica Chimica Acta**, v.649, p.24-32, 2009.

URBANO-CUADRADO M.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; PÉREZ-JUAN, P. M.; GARCÍA-OLMO, J.; GÓMEZ-NIETO, M. A. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis in enology: Determination or screening of fifteen parameters in different types of wines. **Analytica Chimica Acta**, v.527, p.81–88, 2004.

URBANO-CUADRADO M.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; PÉREZ-JUAN, P. M.; GÓMEZ-NIETO, M. A. Comparison and joint use of near infrared spectroscopy and

Fourier transform mid infrared spectroscopy for the determination of wine parameters. **Talanta**, v.66, p.218–224, 2005.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v.32, n.5, p.1278-1287, 2009.

VERSARI, A.; LAGHI, L.; THORNGATE, J. H.; BOULTON, R. B. Prediction of colloidal stability in white wines using infrared spectroscopy. **Journal of Food Engineering**, v.104, p.239-245, 2011.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. Statistical analysis of the Hammett equation: 1. Methods and model calculations 1. Methods and model calculations. **Chemical Scripta**, v.2, p.49-55, 1972.

XU, L.; ZHOU, Y. P.; TANG, L. J.; WU, H. L.; JIANG, J. H.; SHEN, G. L.; YU, R. Q. Ensemble preprocessing of near-infrared (NIR) spectra for multivariate calibration. **Analytica Chimica Acta**, n.616, p.138-143, 2008.

YANG, H.; HUANG, F. Quantum chemical and statistical study of hypocrellin dyes with phototoxicity against tumor cells. **Dyes and Pigments**, v.74, p.416-423, 2007.

ZAHAR - Guia Ilustrado Zahar: **Vinhos do mundo todo**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Editora, 2007. 687p.

ANEXO

TABELA 50- Concentração de etanol nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (%v/v)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos(%v/v)	Desvio padrão
1	13,248	1,136	31	13,391	0,609
2	12,563	0,018	32	12,359	0,367
3	13,456	0,494	33	7,960	5,994
4	13,377	0,344	34	11,877	0,712
5	13,229	0,530	35	11,764	0,424
6	13,378	0,173	36	13,063	1,381
7	15,434	0,156	37	10,571	1,255
8	13,942	0,143	38	10,282	0,781
9	14,456	0,562	39	13,647	1,007
10	13,956	0,287	40	10,288	0,605
11	14,857	0,964	41	12,779	0,126
12	12,569	1,122	42	11,180	0,070
13	12,168	0,532	43	11,641	0,294
14	10,569	0,904	44	11,005	0,136
15	8,542	4,868	45	15,859	0,424
16	13,794	0,593	46	14,911	0,959
17	9,088	6,822	47	11,416	0,397
18	14,332	0,488	48	11,958	0,524
19	13,220	0,746	49	13,358	0,599
20	12,924	0,578	50	13,193	0,373
21	12,273	0,407	51	12,620	0,511
22	11,865	0,310	52	11,546	0,863
23	15,540	0,609	53	11,704	0,118
24	12,268	0,181	54	11,594	0,197
25	11,743	0,707	55	12,204	0,470
26	11,138	0,700	56	13,349	0,899
27	11,629	1,722	57	13,686	0,654
28	13,380	0,868	58	12,458	0,471
29	12,757	0,153	59	10,462	0,358
30	12,785	0,346	60	12,274	0,268

TABELA 51- Concentração de acidez total nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (MEq.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos (MEq.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	80,931	2,261	31	73,565	2,548
2	76,362	0,000	32	79,450	4,414
3	78,320	1,958	33	79,450	0,000
4	78,973	1,130	34	48,553	4,414
5	81,583	4,076	35	76,508	2,548
6	79,625	1,130	36	63,266	2,548
7	84,194	3,916	37	82,393	2,548
8	115,522	5,180	38	67,680	2,548
9	75,709	1,130	39	68,040	4,860
10	82,236	5,180	40	77,760	4,860
11	83,968	7,826	41	85,860	2,806
12	77,979	2,548	42	74,520	2,806
13	86,807	2,548	43	139,320	2,806
14	76,508	2,548	44	102,060	0,001
15	82,393	5,097	45	105,300	2,806
16	67,680	2,548	46	137,700	2,806
17	66,209	0,001	47	93,150	3,712
18	75,036	4,414	48	87,480	8,418
19	83,864	4,414	49	90,720	2,806
20	72,094	2,548	50	103,680	2,806
21	75,036	0,000	51	110,160	2,806
22	80,922	2,548	52	102,060	0,001
23	66,209	4,414	53	119,880	5,612
24	70,622	0,001	54	110,160	5,612
25	72,094	2,548	55	126,360	0,001
26	83,864	0,001	56	139,320	5,612
27	82,393	2,548	57	126,360	0,001
28	77,979	2,548	58	116,640	0,001
29	69,151	2,548	59	97,200	0,001
30	76,508	2,548	60	77,760	0,001

TABELA 52- Concentração de sólidos solúveis totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (°Brix)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos(°Brix)	Desvio padrão
1	8,000	0,001	31	6,933	0,115
2	6,667	0,115	32	6,933	0,115
3	6,933	0,115	33	7,400	0,001
4	6,867	0,115	34	6,867	0,115
5	6,600	0,001	35	6,000	0,001
6	7,667	0,231	36	6,400	0,001
7	8,067	0,115	37	14,200	0,001
8	7,067	0,115	38	5,733	0,115
9	7,467	0,115	39	4,000	0,001
10	7,400	0,001	40	16,800	0,001
11	8,333	0,115	41	6,200	0,001
12	7,000	0,001	42	16,400	0,001
13	7,400	0,001	43	6,400	0,001
14	5,133	0,115	44	10,400	0,001
15	15,467	0,115	45	7,733	0,115
16	6,467	0,115	46	16,200	0,001
17	7,800	0,001	47	14,200	0,001
18	7,000	0,001	48	5,400	0,001
19	7,200	0,001	49	7,467	0,115
20	6,933	0,115	50	17,400	0,001
21	6,467	0,115	51	6,000	0,001
22	7,533	0,115	52	17,000	0,001
23	8,000	0,001	53	6,000	0,001
24	5,667	0,231	54	17,667	0,115
25	5,800	0,001	55	17,333	0,115
26	16,667	0,115	56	7,000	0,001
27	6,467	0,115	57	6,400	0,001
28	7,600	0,001	58	17,600	0,001
29	6,933	0,115	59	15,400	0,001
30	7,000	0,001	60	15,867	0,115

TABELA 53- Concentração de ph nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos	Desvio padrão
1	3,520	0,017	31	3,317	0,012
2	3,430	0,010	32	3,530	0,010
3	3,400	0,010	33	3,553	0,015
4	3,490	0,017	34	3,327	0,015
5	3,400	0,017	35	3,200	0,010
6	3,470	0,010	36	3,447	0,015
7	3,517	0,006	37	3,087	0,012
8	3,270	0,010	38	3,563	0,015
9	3,513	0,006	39	3,163	0,006
10	3,517	0,006	40	3,173	0,006
11	3,973	0,006	41	3,323	0,006
12	3,633	0,006	42	3,313	0,012
13	3,630	0,020	43	3,037	0,006
14	3,070	0,017	44	3,247	0,006
15	2,973	0,012	45	3,097	0,006
16	3,420	0,001	46	2,953	0,012
17	3,503	0,006	47	3,033	0,021
18	3,627	0,006	48	3,030	0,010
19	3,577	0,006	49	3,183	0,025
20	3,780	0,001	50	2,827	0,025
21	3,640	0,001	51	2,803	0,040
22	3,737	0,006	52	2,927	0,006
23	3,723	0,006	53	3,213	0,006
24	3,520	0,036	54	3,227	0,006
25	3,057	0,006	55	3,527	0,006
26	2,947	0,006	56	3,547	0,006
27	3,417	0,006	57	3,203	0,006
28	3,607	0,006	58	3,203	0,006
29	3,337	0,006	59	3,320	0,001
30	3,450	0,000	60	3,253	0,021

TABELA 54- Concentração de compostos fenólicos totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	1248,333	60,277	31	1879,015	37,854
2	1133,333	35,119	32	1520,343	77,207
3	1255,000	56,569	33	1816,560	26,944
4	1305,000	0,001	34	1527,480	81,773
5	1901,667	55,076	35	1473,947	6,181
6	1020,000	91,652	36	1006,424	15,141
7	1663,333	40,415	37	1134,904	21,413
8	1398,333	49,329	38	1052,819	24,726
9	1326,667	41,633	39	928,774	28,281
10	1410,000	98,995	40	944,328	36,713
11	1976,744	43,275	41	1046,540	21,428
12	1827,825	85,970	42	848,782	29,056
13	2484,700	74,452	43	1357,620	36,713
14	1183,191	95,073	44	1055,428	33,330
15	991,432	34,620	45	1462,867	4,129
16	1236,230	92,409	46	1041,429	16,858
17	973,072	25,965	47	840,929	33,035
18	1487,148	25,965	48	1054,082	12,388
19	1921,665	73,439	49	1316,872	37,164
20	1415,749	50,959	50	1062,841	8,259
21	1795,845	80,770	51	1220,515	0,001
22	2117,832	46,475	52	1159,198	4,129
23	1627,185	19,918	53	536,112	7,546
24	1177,730	56,654	54	1119,932	49,051
25	684,223	0,001	55	1141,716	17,291
26	1266,866	6,639	56	1113,396	60,723
27	1220,868	17,566	57	1065,471	18,866
28	1504,523	92,950	58	1091,612	32,238
29	1450,859	66,393	59	814,951	39,212
30	1586,937	89,445	60	612,357	13,071

TABELA 55- Concentração de antocianinas nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	58,530	1,616	31	103,274	1,989
2	54,605	1,524	32	10,345	2,728
3	38,741	2,156	33	74,606	6,571
4	9,685	0,728	34	10,257	0,372
5	77,065	0,398	35	6,400	0,124
6	57,110	0,818	36	28,492	0,868
7	66,629	6,131	37	85,214	4,215
8	51,015	1,599	38	85,039	2,232
9	111,632	5,124	39	218,644	8,895
10	76,982	0,305	40	212,410	11,961
11	41,731	3,463	41	56,442	3,183
12	21,567	1,240	42	5,121	0,472
13	32,525	0,372	43	37,730	0,643
14	62,070	3,855	44	425,154	13,520
15	129,137	0,868	45	169,327	5,622
16	51,549	2,480	46	18,814	1,673
17	35,243	3,472	47	135,010	0,586
18	93,631	0,744	48	268,852	8,094
19	26,564	2,531	49	150,123	1,235
20	54,881	1,240	50	23,295	2,025
21	22,969	1,240	51	409,791	23,763
22	37,522	2,976	52	341,492	2,507
23	97,488	0,001	53	411,6275	7,86563
24	123,526	4,091	54	410,1246	1,219514
25	30,597	3,596	55	70,13532	1,172891
26	110,814	2,728	56	304,7546	6,097571
27	10,959	0,620	57	477,8269	8,313326
28	63,034	0,001	58	493,3008	1,209471
29	69,960	0,744	59	119,731	1,746078
30	62,596	1,240	60	19,32061	0,192822

TABELA 56- Concentração de acidez fixa nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (MEq.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos (MEq.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	70,556	2,262	31	50,690	2,041
2	67,204	0,383	32	41,725	3,070
3	70,684	2,333	33	46,900	1,063
4	70,839	1,285	34	22,271	2,167
5	73,007	4,089	35	50,858	2,588
6	70,163	1,495	36	29,141	2,905
7	74,096	3,923	37	53,743	2,550
8	104,317	5,102	38	51,180	3,229
9	66,745	0,843	39	60,254	4,953
10	71,999	4,995	40	67,076	4,772
11	38,725	0,318	41	69,744	2,337
12	44,829	2,330	42	60,335	2,733
13	47,057	0,080	43	127,972	11,453
14	52,058	2,688	44	88,026	0,640
15	56,893	5,583	45	87,287	3,693
16	48,930	3,005	46	85,368	3,120
17	40,034	1,279	47	79,328	3,508
18	50,581	3,598	48	68,948	0,128
19	43,364	2,463	49	78,346	3,229
20	34,397	0,636	50	97,704	4,439
21	45,674	1,750	51	98,148	2,168
22	25,113	0,795	52	87,875	0,856
23	33,964	3,280	53	103,367	0,117
24	35,822	0,130	54	93,647	0,117
25	42,994	1,483	55	120,095	8,861
26	57,464	0,344	56	135,169	1,288
27	39,493	2,769	57	111,109	0,117
28	56,004	2,511	58	105,428	0,233
29	47,326	2,558	59	87,060	0,117
30	47,333	2,106	60	61,354	0,117

TABELA 57- Concentração de acidez volátil nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (MEq.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos (MEq.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	10,375	0,083	31	22,875	0,566
2	9,158	0,383	32	37,725	1,689
3	7,636	0,380	33	32,550	1,063
4	8,134	0,220	34	23,850	0,779
5	8,577	0,048	35	25,650	0,450
6	9,462	0,380	36	34,125	1,132
7	10,098	0,240	37	28,650	1,155
8	11,205	0,083	38	16,500	0,790
9	8,964	0,288	39	7,786	0,181
10	10,237	0,472	40	10,684	0,181
11	39,600	1,962	41	16,116	0,479
12	33,150	1,498	42	14,185	1,030
13	39,038	3,023	43	17,022	0,256
14	24,450	0,260	44	13,581	0,905
15	25,500	1,596	45	17,203	0,256
16	18,750	0,468	46	52,332	0,314
17	26,175	1,279	47	13,822	0,377
18	28,275	2,813	48	13,672	0,128
19	40,500	2,728	49	12,374	0,456
20	35,550	1,253	50	8,963	0,128
21	29,363	1,750	51	12,012	1,233
22	52,950	2,468	52	14,185	0,856
23	30,075	0,130	53	13,273	0,117
24	34,800	0,130	54	13,410	0,252
25	29,100	1,155	55	12,448	0,117
26	26,400	0,344	56	11,459	0,117
27	42,900	2,608	57	15,251	0,117
28	21,975	0,687	58	11,322	0,252
29	21,825	0,225	59	10,223	0,165
30	29,175	1,498	60	16,406	0,117

TABELA 58- Concentração de açúcares redutores nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (g.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos(g.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	24,563	2,220	31	0,993	0,092
2	3,045	0,147	32	2,714	0,207
3	5,649	0,147	33	2,911	0,088
4	2,675	0,001	34	2,554	0,230
5	3,438	0,138	35	2,459	0,029
6	41,160	4,940	36	4,400	0,076
7	2,510	0,147	37	22,726	1,061
8	3,480	0,494	38	1,213	0,291
9	2,720	0,148	39	1,369	0,059
10	1,778	0,295	40	140,491	5,877
11	2,898	0,023	41	1,678	0,120
12	2,254	0,001	42	126,037	9,879
13	2,748	0,267	43	4,478	0,363
14	1,991	0,100	44	43,170	2,592
15	86,538	7,731	45	3,420	0,108
16	1,520	0,025	46	102,425	5,893
17	3,030	0,147	47	10,756	75,560
18	2,702	0,183	48	0,494	0,022
19	1,306	0,027	49	6,219	0,704
20	2,952	0,065	50	118,035	2,463
21	2,590	0,137	51	7,338	0,001
22	3,689	0,101	52	81,841	0,528
23	5,008	0,192	53	0,199	0,016
24	0,901	0,012	54	13,760	0,020
25	1,291	0,027	55	14,425	0,184
26	31,295	0,727	56	0,270	0,042
27	2,663	0,190	57	0,225	0,027
28	3,283	0,260	58	14,671	0,859
29	0,949	0,069	59	12,132	0,456
30	0,890	0,069	60	11,363	0,374

TABELA 59- Concentração de açúcares redutores totais nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos(g.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos(g.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	41,453	0,277	31	6,969	0,513
2	7,248	0,590	32	4,580	0,272
3	9,601	1,985	33	4,260	0,272
4	1,100	0,194	34	3,484	0,001
5	8,690	0,697	35	2,602	0,001
6	35,101	1,321	36	10,717	1,811
7	3,522	0,892	37	112,382	2,243
8	5,138	1,394	38	2,551	0,001
9	6,982	0,286	39	3,247	0,140
10	4,697	0,388	40	331,300	13,837
11	4,991	0,048	41	3,982	0,283
12	7,937	0,449	42	284,442	9,766
13	3,784	0,208	43	10,574	0,856
14	2,234	0,057	44	101,898	6,104
15	100,820	0,001	45	11,101	0,132
16	4,451	0,388	46	112,810	8,157
17	14,338	1,026	47	75,560	2,201
18	3,476	0,317	48	0,840	0,026
19	9,695	0,001	49	23,383	0,570
20	5,755	0,507	50	133,050	9,814
21	3,525	0,144	51	21,891	1,310
22	10,061	0,517	52	86,940	28,114
23	8,371	0,493	53	0,183	0,000
24	3,057	0,169	54	97,865	2,955
25	2,131	0,028	55	89,911	0,978
26	165,574	12,751	56	0,252	0,021
27	4,109	0,101	57	0,223	0,044
28	5,915	0,001	58	85,761	5,869
29	5,717	0,001	59	68,471	1,956
30	5,929	0,526	60	45,474	2,201

TABELA 60- Concentração de cinzas nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos(g.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos(g.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	4,087	0,265	31	2,820	0,066
2	3,410	0,114	32	4,213	0,025
3	2,727	1,101	33	3,607	0,100
4	3,497	0,206	34	2,967	0,116
5	3,223	0,251	35	2,180	0,066
6	3,957	0,084	36	2,787	0,042
7	3,325	0,827	37	2,493	0,050
8	3,880	0,010	38	3,377	0,262
9	3,463	0,031	39	1,620	0,205
10	3,605	0,474	40	1,310	0,127
11	5,640	2,004	41	1,860	0,056
12	4,360	0,217	42	1,995	0,148
13	4,883	0,201	43	2,833	0,202
14	2,375	0,035	44	2,493	0,047
15	2,910	0,056	45	2,165	0,064
16	2,413	0,064	46	2,265	0,021
17	3,455	0,318	47	2,555	0,276
18	4,637	0,576	48	2,335	0,148
19	3,587	1,583	49	3,523	0,112
20	5,157	0,102	50	2,800	0,028
21	4,590	0,303	51	2,353	0,103
22	5,957	0,110	52	1,365	0,134
23	4,150	0,226	53	2,533	0,103
24	2,750	0,132	54	3,263	0,235
25	2,350	0,221	55	5,843	0,290
26	2,203	0,300	56	5,345	0,587
27	3,083	0,199	57	2,720	0,020
28	4,413	0,135	58	3,197	0,225
29	2,553	0,116	59	2,805	0,177
30	3,613	0,093	60	1,855	0,163

TABELA 61- Concentração de extrato seco nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos(g.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos(g.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	42,210	1,883	31	28,060	0,672
2	27,270	0,078	32	32,110	1,636
3	28,645	0,912	33	31,837	0,611
4	30,223	1,316	34	36,475	3,359
5	29,103	0,874	35	23,913	1,403
6	36,973	1,187	36	22,725	2,567
7	29,105	0,785	37	117,440	10,013
8	28,960	0,692	38	24,760	0,905
9	31,283	1,548	39	9,103	0,777
10	26,280	2,008	40	121,660	5,218
11	35,613	1,978	41	19,290	3,119
12	31,197	2,245	42	96,465	2,383
13	32,940	1,312	43	26,000	1,275
14	25,550	1,355	44	64,200	4,473
15	28,480	1,562	45	21,910	5,203
16	157,413	5,990	46	128,540	4,780
17	42,670	1,160	47	114,805	8,224
18	32,463	0,431	48	17,707	0,991
19	34,577	1,306	49	40,850	4,046
20	30,597	1,295	50	115,180	6,025
21	28,440	0,630	51	26,867	0,653
22	37,323	3,797	52	145,250	10,168
23	38,973	2,370	53	19,657	1,681
24	21,600	0,164	54	132,425	10,529
25	21,390	0,918	55	118,235	8,068
26	137,515	0,544	56	27,645	2,539
27	30,263	0,673	57	20,043	2,196
28	33,285	0,940	58	128,305	6,583
29	28,227	1,066	59	94,467	2,226
30	31,690	1,582	60	103,740	9,178

TABELA 62- Concentração de glicerol nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (g.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos(g.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	5,381	0,495	31	7,330	0,104
2	5,184	0,227	32	8,917	1,148
3	4,528	0,197	33	7,477	0,104
4	4,790	0,114	34	11,500	0,010
5	4,200	0,114	35	6,920	0,068
6	2,736	0,090	36	6,961	0,282
7	2,641	0,205	37	5,233	0,480
8	2,514	0,241	38	7,492	0,564
9	2,705	0,097	39	2,377	0,321
10	3,500	0,225	40	3,190	0,040
11	7,559	0,344	41	4,887	0,433
12	6,455	0,381	42	4,623	0,252
13	6,968	0,303	43	4,275	0,361
14	7,385	0,078	44	4,250	0,420
15	5,049	0,376	45	12,141	1,145
16	10,349	0,031	46	5,884	0,402
17	10,489	1,347	47	3,981	0,381
18	6,850	0,031	48	6,978	0,217
19	5,876	0,157	49	21,394	0,227
20	6,119	0,042	50	7,598	0,619
21	5,075	0,287	51	9,435	0,551
22	5,602	0,167	52	3,872	0,155
23	8,131	0,757	53	3,164	0,060
24	5,351	0,188	54	3,047	0,071
25	4,421	0,397	55	4,322	0,016
26	4,248	0,245	56	4,228	0,117
27	8,817	0,005	57	2,925	0,040
28	8,776	1,107	58	2,831	0,065
29	6,961	0,209	59	3,816	0,043
30	6,695	0,094	60	3,703	0,059

TABELA 63- Concentração de glicose nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos(g.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos(g.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	5,524	0,487	31	0,498	0,002
2	0,150	0,030	32	0,278	0,013
3	0,659	0,001	33	0,311	0,013
4	0,030	0,001	34	0,294	0,011
5	0,419	0,001	35	0,228	0,012
6	4,525	0,068	36	0,320	0,008
7	0,430	0,045	37	42,828	1,195
8	0,313	0,018	38	0,175	0,009
9	0,621	0,032	39	1,038	0,031
10	0,621	0,001	40	57,112	1,078
11	0,510	0,039	41	0,468	0,109
12	0,574	0,021	42	49,210	2,243
13	0,393	0,004	43	0,497	0,001
14	0,227	0,008	44	18,678	0,311
15	51,954	0,163	45	0,181	0,004
16	0,524	0,010	46	8,448	0,146
17	3,582	0,225	47	8,122	0,123
18	0,365	0,009	48	0,107	0,007
19	0,726	0,017	49	0,364	0,004
20	0,341	0,003	50	45,498	0,502
21	0,232	0,009	51	1,122	0,064
22	1,140	0,092	52	8,566	0,189
23	0,470	0,016	53	0,317	0,020
24	0,206	0,014	54	14,147	0,000
25	0,118	0,002	55	13,652	0,028
26	49,177	0,325	56	0,205	0,005
27	0,265	0,010	57	0,213	0,011
28	0,406	0,008	58	13,668	0,048
29	0,695	0,002	59	12,604	0,028
30	0,551	0,023	60	11,604	0,028

TABELA 64- Concentração de intensidade de cor nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos	Desvio padrão
1	4,820	0,001	31	10,956	0,001
2	5,248	0,001	32	8,020	0,001
3	6,508	0,001	33	13,622	0,001
4	7,976	0,001	34	8,758	0,001
5	6,578	0,001	35	6,680	0,001
6	6,096	0,001	36	5,130	0,001
7	13,510	0,001	37	9,600	0,001
8	13,602	0,001	38	6,532	0,001
9	9,348	0,001	39	2,036	0,001
10	7,390	0,001	40	2,118	0,001
11	13,806	0,001	41	0,997	0,001
12	12,088	0,001	42	1,684	0,001
13	13,690	0,001	43	0,922	0,001
14	10,358	0,001	44	0,648	0,001
15	9,924	0,001	45	0,605	0,001
16	5,960	0,001	46	1,112	0,001
17	9,452	0,001	47	0,652	0,001
18	9,684	0,001	48	0,690	0,001
19	12,442	0,001	49	0,839	0,001
20	7,680	0,001	50	1,086	0,001
21	10,514	0,001	51	0,849	0,001
22	11,308	0,001	52	1,074	0,001
23	13,036	0,001	53	0,891	0,001
24	9,050	0,001	54	0,933	0,001
25	5,054	0,001	55	1,007	0,001
26	10,520	0,001	56	1,086	0,001
27	13,176	0,001	57	1,081	0,001
28	10,650	0,001	58	1,149	0,001
29	7,252	0,001	59	0,621	0,001
30	5,512	0,001	60	0,192	0,001

TABELA 65- Concentração da relação etanol/extrato seco reduzido para as amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos	Desvio padrão
1	138,082	0,001	31	5,009	0,001
2	4,951	0,001	32	3,542	0,001
3	5,575	0,001	33	2,277	0,001
4	3,624	0,001	34	2,840	0,001
5	5,113	0,001	35	4,355	0,001
6	56,376	0,001	36	8,583	0,001
7	4,760	0,001	37	16,488	0,001
8	4,618	0,001	38	3,653	0,001
9	4,693	0,001	39	18,387	0,001
10	5,102	0,001	40	0,001	0,001
11	3,828	0,001	41	6,586	0,001
12	4,263	0,001	42	0,001	0,001
13	3,293	0,001	43	5,954	0,001
14	3,576	0,001	44	0,001	0,001
15	1,191	0,001	45	11,576	0,001
16	4,529	0,001	46	7,480	0,001
17	2,531	0,001	47	2,295	0,001
18	3,901	0,001	48	5,594	0,001
19	4,192	0,001	49	6,034	0,001
20	4,105	0,001	50	0,001	0,001
21	3,886	0,001	51	20,010	0,001
22	3,434	0,001	52	1,562	0,001
23	4,007	0,001	53	4,742	0,001
24	5,220	0,001	54	2,647	0,001
25	4,811	0,001	55	3,400	0,001
26	0,001	0,001	56	3,845	0,001
27	3,508	0,001	57	5,448	0,001
28	3,857	0,001	58	2,310	0,001
29	4,472	0,001	59	3,175	0,001
30	3,916	0,001	60	1,662	0,001

TABELA 66- Concentração de dióxido de enxofre livre nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	6,120	0,509	31	6,240	0,416
2	2,880	0,001	32	2,880	0,001
3	3,600	0,001	33	6,120	0,509
4	2,880	0,001	34	2,160	0,001
5	2,160	0,001	35	2,880	0,001
6	2,880	0,001	36	4,080	0,416
7	2,880	0,001	37	3,600	0,001
8	5,400	0,509	38	4,320	0,001
9	4,560	0,416	39	1,159	0,001
10	5,760	0,001	40	2,752	0,205
11	7,920	0,001	41	1,159	0,001
12	7,560	0,509	42	2,318	0,001
13	6,240	0,416	43	1,738	0,001
14	2,880	0,001	44	11,589	0,579
15	2,160	0,001	45	0,579	0,001
16	2,160	0,001	46	2,028	0,410
17	3,600	0,001	47	1,449	0,410
18	3,600	0,001	48	1,738	0,000
19	3,600	0,001	49	0,579	0,001
20	7,560	0,509	50	1,449	0,410
21	5,760	0,001	51	0,579	0,001
22	5,040	1,018	52	1,159	0,001
23	4,320	0,001	53	10,025	0,746
24	3,600	0,001	54	12,663	0,914
25	2,880	0,001	55	0,000	0,001
26	2,880	0,000	56	0,528	0,001
27	4,560	0,416	57	5,012	0,373
28	5,760	0,001	58	6,859	0,000
29	10,320	1,100	59	0,000	0,001
30	5,280	0,416	60	1,583	0,001

TABELA 67- Concentração de dióxido de enxofre total nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	23,040	2,036	31	39,240	1,527
2	22,800	1,499	32	30,000	2,200
3	20,400	1,812	33	37,200	2,726
4	19,800	1,527	34	24,480	1,018
5	16,200	0,509	35	22,320	2,036
6	17,520	0,831	36	38,640	1,499
7	16,560	1,018	37	34,080	1,100
8	22,080	0,831	38	27,840	0,831
9	46,800	2,036	39	5,505	0,410
10	34,800	0,831	40	11,299	0,410
11	26,640	1,905	41	7,726	0,335
12	30,600	2,546	42	5,795	0,001
13	22,560	1,100	43	7,533	0,001
14	18,240	1,100	44	19,991	0,410
15	24,480	2,036	45	1,159	0,001
16	13,440	0,831	46	2,318	0,001
17	16,800	0,831	47	4,829	0,335
18	21,600	1,247	48	2,318	0,001
19	24,840	0,509	49	4,249	0,335
20	24,000	1,812	50	4,346	0,410
21	26,280	1,527	51	3,477	0,001
22	33,600	0,831	52	9,851	0,001
23	20,400	1,812	53	23,919	0,806
24	20,160	2,036	54	22,687	1,396
25	21,360	2,078	55	2,110	0,001
26	16,800	0,416	56	6,068	0,373
27	30,240	1,440	57	14,070	0,806
28	18,240	1,663	58	14,246	0,528
29	20,400	1,499	59	0,000	0,001
30	21,960	0,509	60	7,387	0,528

TABELA 68- Concentração de taninos nas amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	209,320	9,198	31	413,246	21,369
2	107,284	0,769	32	286,847	17,276
3	223,504	8,728	33	516,066	17,258
4	230,466	6,703	34	392,206	2,479
5	314,682	14,339	35	371,631	0,628
6	215,745	3,776	36	69,885	6,046
7	363,284	4,695	37	51,237	4,950
8	233,943	4,907	38	97,828	3,888
9	250,717	5,158	39	18,112	0,530
10	203,454	10,130	40	12,487	1,414
11	898,107	19,720	41	46,987	3,182
12	949,658	37,662	42	458,112	25,279
13	1028,846	5,513	43	198,987	2,475
14	74,257	1,721	44	17,112	1,591
15	58,396	4,589	45	40,988	1,829
16	249,899	14,823	46	22,384	0,703
17	391,613	45,066	47	11,640	1,970
18	649,123	15,808	48	17,360	0,211
19	953,052	84,156	49	42,481	0,281
20	639,635	25,719	50	32,134	0,605
21	463,488	2,021	51	11,540	0,001
22	1002,059	33,069	52	13,480	0,774
23	1128,938	40,740	53	30,087	2,278
24	117,750	2,593	54	16,815	1,017
25	28,487	1,414	55	17,940	0,849
26	24,487	1,414	56	17,884	1,909
27	374,171	9,285	57	13,666	1,193
28	352,819	3,325	58	13,413	0,835
29	285,085	1,855	59	14,509	0,001
30	260,417	13,944	60	20,471	1,017

TABELA 69- Tonalidade das amostras de vinhos do primeiro grupo

Amostras de Vinho	Valores obtidos	Desvio padrão	Amostras de Vinho	Valores obtidos	Desvio padrão
1	1,081	0,001	31	1,462	0,001
2	1,046	0,001	32	0,745	0,001
3	1,050	0,001	33	1,232	0,001
4	1,247	0,001	34	0,793	0,001
5	0,912	0,001	35	0,768	0,001
6	1,017	0,001	36	0,683	0,001
7	1,017	0,001	37	1,346	0,001
8	1,017	0,001	38	1,122	0,001
9	0,848	0,001	39	0,265	0,001
10	0,979	0,001	40	0,278	0,001
11	1,000	0,001	41	0,479	0,001
12	0,979	0,001	42	0,677	0,001
13	1,000	0,001	43	1,024	0,001
14	0,964	0,001	44	0,465	0,001
15	1,302	0,001	45	0,789	0,001
16	7,962	0,001	46	0,774	0,001
17	1,148	0,001	47	1,463	0,001
18	1,253	0,001	48	0,601	0,001
19	1,059	0,001	49	1,291	0,001
20	1,000	0,001	50	0,527	0,001
21	0,964	0,001	51	0,553	0,001
22	1,122	0,001	52	0,671	0,001
23	1,129	0,001	53	0,644	0,001
24	1,264	0,001	54	0,669	0,001
25	0,621	0,001	55	1,109	0,001
26	1,283	0,001	56	1,010	0,001
27	1,317	0,001	57	0,617	0,001
28	1,153	0,001	58	0,676	0,001
29	1,279	0,001	59	0,928	0,001
30	0,117	0,001	60	1,120	0,001

TABELA 70- Composição das amostras de vinhos do segundo grupo em relação aos parâmetros de etanol, acidez total, sólidos solúveis totais, ph e compostos fenólicos.

Amostras de Vinho	Etanol (%v/v \pm desvio padrão)	Acidez total (MEq.L ⁻¹) \pm desvio padrão)	Sólidos solúveis totais (°Brix \pm desvio padrão)	pH (pH \pm desvio padrão)	Compostos fenólicos (mg.L ⁻¹)
1	10,720 \pm 0,130	120,540 \pm 7,200	6,900 \pm 0,141	3,590 \pm 0,001	1616,830 \pm 58,040
2	12,120 \pm 0,040	249,400 \pm 0,001	8,400 \pm 0,001	2,620 \pm 0,001	1985,434 \pm 55,845
3	13,130 \pm 0,230	428,140 \pm 28,800	9,400 \pm 0,200	2,330 \pm 0,001	2287,019 \pm 47,436
4	13,580 \pm 0,140	561,150 \pm 0,001	10,400 \pm 0,200	2,210 \pm 0,001	2469,226 \pm 44,428
5	13,980 \pm 0,480	735,730 \pm 12,470	11,111 \pm 0,577	2,110 \pm 0,001	3374,214 \pm 71,433
6	14,420 \pm 0,990	889,530 \pm 28,800	12,000 \pm 0,100	2,050 \pm 0,001	3603,774 \pm 26,683
7	16,190 \pm 1,070	985,130 \pm 21,600	12,600 \pm 0,200	2,010 \pm 0,001	3825,472 \pm 33,354
8	17,170 \pm 0,510	1122,300 \pm 12,470	13,400 \pm 0,001	1,970 \pm 0,001	4122,640 \pm 0,001
9	11,510 \pm 0,140	128,860 \pm 7,200	5,400 \pm 0,002	3,520 \pm 0,001	611,111 \pm 16,862
10	11,560 \pm 0,070	124,700 \pm 12,470	7,000 \pm 0,001	3,690 \pm 0,001	1632,075 \pm 61,863
11	11,350 \pm 0,080	120,540 \pm 7,200	7,800 \pm 0,200	3,420 \pm 0,001	2273,585 \pm 120,445
12	11,840 \pm 0,680	108,070 \pm 7,200	8,400 \pm 0,141	2,890 \pm 0,001	2528,302 \pm 53,367
13	12,250 \pm 0,230	174,580 \pm 12,470	8,600 \pm 0,001	2,660 \pm 0,001	2787,736 \pm 20,012
14	12,760 \pm 0,140	224,460 \pm 0,001	9,200 \pm 0,001	2,430 \pm 0,001	2924,528 \pm 261,725
15	12,530 \pm 0,020	299,280 \pm 0,001	9,600 \pm 0,001	2,420 \pm 0,001	3585,849 \pm 46,696
16	13,240 \pm 0,010	365,790 \pm 7,200	10,200 \pm 0,001	2,260 \pm 0,001	3341,509 \pm 149,426
17	13,610 \pm 0,230	432,290 \pm 7,200	10,600 \pm 0,001	2,190 \pm 0,001	3409,942 \pm 14,181
18	14,120 \pm 0,460	523,740 \pm 12,470	11,200 \pm 0,001	2,140 \pm 0,001	3739,474 \pm 26,051
19	11,860 \pm 0,860	116,390 \pm 7,200	7,200 \pm 0,001	3,480 \pm 0,001	2162,281 \pm 18,608
20	12,160 \pm 0,710	153,800 \pm 7,200	8,000 \pm 0,001	2,970 \pm 0,001	2307,018 \pm 83,679
21	12,320 \pm 0,120	224,460 \pm 0,001	8,400 \pm 0,001	2,620 \pm 0,001	2321,637 \pm 35,451
22	12,530 \pm 0,230	290,970 \pm 7,200	8,800 \pm 0,001	2,450 \pm 0,001	2635,965 \pm 117,851
23	12,640 \pm 0,160	365,790 \pm 7,200	9,400 \pm 0,001	2,340 \pm 0,001	2879,825 \pm 199,727
24	13,750 \pm 0,390	428,140 \pm 14,400	9,800 \pm 0,001	2,290 \pm 0,001	3346,491 \pm 8,684
25	12,000 \pm 0,130	511,270 \pm 12,470	10,200 \pm 0,001	2,210 \pm 0,001	3336,257 \pm 63,020
26	13,280 \pm 0,300	594,400 \pm 14,400	10,800 \pm 0,001	2,160 \pm 0,001	3702,632 \pm 234,462
27	8,890 \pm 0,120	270,180 \pm 25,960	6,600 \pm 0,100	2,710 \pm 0,001	960,053 \pm 55,217
28	10,220 \pm 0,410	386,570 \pm 0,001	7,600 \pm 0,200	2,380 \pm 0,001	1191,789 \pm 16,524
29	10,860 \pm 0,100	345,000 \pm 19,050	7,600 \pm 0,200	2,500 \pm 0,001	1382,632 \pm 50,369
30	11,540 \pm 0,250	374,100 \pm 12,470	8,200 \pm 0,001	2,410 \pm 0,001	1629,947 \pm 66,096
31	12,690 \pm 0,310	436,450 \pm 0,001	8,200 \pm 0,001	2,340 \pm 0,001	1846,491 \pm 18,608

...continuação da tabela 70

Amostras de Vinho	Etanol (%v/v \pm desvio padrão)	Acidez total (MEq.L ⁻¹) \pm desvio padrão)	Sólidos solúveis totais (°Brix \pm desvio padrão)	pH (pH \pm desvio padrão)	Compostos fenólicos (mg.L ⁻¹)
32	12,710 \pm 0,280	502,960 \pm 7,200	8,200 \pm 0,001	2,250 \pm 0,001	2108,187 \pm 51,399
33	13,76 \pm 0,410	561,150 \pm 0,001	10,000 \pm 0,001	2,210 \pm 0,001	2234,568 \pm 104,072
34	10,620 \pm 0,310	170,420 \pm 14,400	8,000 \pm 0,001	3,040 \pm 0,001	2013,889 \pm 58,926
35	11,960 \pm 0,410	224,460 \pm 0,001	8,200 \pm 0,001	2,730 \pm 0,001	2129,630 \pm 39,284
36	11,660 \pm 0,580	303,440 \pm 7,200	8,400 \pm 0,001	2,520 \pm 0,001	2432,099 \pm 32,517
37	12,060 \pm 0,670	361,630 \pm 0,001	8,800 \pm 0,001	2,400 \pm 0,001	2545,062 \pm 176,950
38	11,560 \pm 0,590	428,140 \pm 7,200	9,400 \pm 0,001	2,290 \pm 0,001	2748,148 \pm 113,008
39	11,160 \pm 0,260	502,960 \pm 7,200	10,000 \pm 0,001	2,250 \pm 0,001	2890,741 \pm 36,665
40	11,590 \pm 0,080	577,780 \pm 7,200	10,200 \pm 0,001	2,250 \pm 0,001	3223,457 \pm 163,114