



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

NAIANE SANTOS BARRETO

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DO
VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO (VIS/NIR) NO
CONTROLE FÍSICO-QUÍMICO DA QUALIDADE DE
VINHOS PRODUZIDOS NO SUBMÉDIO DO VALE DO SÃO
FRANCISCO**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dra. Aline Telles Biasoto
Marques

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Tonetto de
Freitas

São Cristóvão/SE

2020

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

B273a Barreto, Naiane Santos
Aplicação da técnica de espectroscopia do visível e infravermelho próximo (VIS/NIR) no controle físico-químico da qualidade de vinhos produzidos no submédio do Vale do São Francisco / Naiane Santos Barreto ; orientadora Aline Telles Biasoto Marques. – São Cristóvão, SE, 2020.
110 f.

Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Tecnologia de alimentos. 2. Vinho e vinificação – Análise. 3. Vinhos espumantes. 4. Uva – Cultivo – São Francisco, Rio, Vale. 5. Mínimos quadrados. I. Marques, Aline Telles Biasoto, orient. II. Título.

CDU 664:663.2

NAIANE SANTOS BARRETO

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DO VISÍVEL E
INFRAVERMELHO PRÓXIMO (VIS/NIR) NO CONTROLE FÍSICO-
QUÍMICO DA QUALIDADE DE VINHOS PRODUZIDOS NO
SUBMÉDIO DO VALE DO SÃO FRANCISCO**

Dissertação de mestrado aprovada no
Programa de Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos em 8 de Maio de
2020.

BANCA EXAMINADORA



Dra. Aline Telles Biasoto Marques
Orientadora / PROCTA-UFS



Dra. Luciana Cavalcanti de Azevedo
1º Examinador/ IF SERTÃO PE



Marcos dos Santos Lima

Dr. Marcos dos Santos Lima
2º Examinador/ PROCTA-UFS

São Cristóvão/SE

2020

Dedico este trabalho a minha família amada.
E a Aline e Emanuel, força desse projeto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por cada milagre que me concedestes viver durante esse período. Sem Ele nada sou e nada quero ser (Totus tuus).

Aos meus pais, Uilson e Neide, meu irmão Uillen e meu amor Delan, por estarem sempre ao meu lado, me ensinando a ter fé e a ser cada vez melhor.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À CNPq /INCTAA (nº 465768/2014-8) por financiar esse projeto.

À Dra. Aline Telles Biasoto Marques pela dedicação em me orientar e por todos os ensinamentos dentro e fora do laboratório. Foi uma honra!

Ao Dr. Sergio Tonetto pela coorientação e disponibilidade em tirar minhas dúvidas.

Ao Dr. Emanuel Marques por todo apoio, atenção, gentileza e auxílio nessa pesquisa. E ao Dr. Luís Cláudio pelas aulas de cromatografia, amizade e ajuda com os dados.

A Embrapa do Semiárido, pelo espaço físico, suporte a pesquisa e pessoas que direta e indiretamente estiveram envolvidas nesse trabalho. Aos companheiros do Laboratório de Enologia, especialmente Grace Nunes, Islaine Santos, Ana Paula Barros, Erika Samantha e Carlos Artur, pela parceria nas análises, troca de experiência, amizade e por me ajudarem a viver melhor diante de todas as situações que enfrentamos nesse período.

Ao programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Sergipe, colegas e professores, principalmente as companheiras de estudo e amigas, Liliane Félix, Maria do Socorro, Jessica Moura e Camila Passos.

Aos membros da banca examinadora Dra. Luciana Cavalcanti e Dr. Marcos Lima, meus eternos professores, pela participação e valiosas correções.

À vinícola Rio Sol e a escola de vinho do IF Sertão PE, campus Zona Rural por apoiarem essa pesquisa e cederam seus produtos. E a todos que acreditam na ciência e inovação.

"Nossas vinhas, com o sol aberto, já estão florindo".

BARRETO, N. S. Aplicação da técnica de espectroscopia do visível e infravermelho próximo (VIS/NIR) no controle físico-químico da qualidade de vinhos produzidos no Submédio do Vale do São Francisco [Dissertação]. São Cristóvão: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Sergipe; 2020.

RESUMO

O controle de qualidade de vinhos e espumantes é realizado nas vinícolas por meio de análises físico-químicas específicas, a maioria delas previstas nas legislações para determinação de padrões de identidade e qualidade do produto. Muitas vezes se baseiam em técnicas analíticas demoradas que requerem equipamentos caros, preparo de amostra e/ou utilizam reagentes. Neste sentido, como alternativa para as metodologias de análises tradicionais, a espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo (Vis/NIR) é uma das técnicas analíticas que têm sido propostas para a avaliação de vinhos, devido principalmente a sua simplicidade, rapidez (análise em 20 segundos), versatilidade, confiabilidade e baixo custo. O objetivo deste estudo foi desenvolver modelos de calibração multivariada utilizando espectrômetro Vis/NIR portátil para a determinação de parâmetros de qualidade em três grupos de vinhos finos de variedades *Vitis vinífera* L. produzidos na região do Submédio do Vale do São Francisco, são eles: vinhos tintos contendo 198 amostras, vinhos brancos contendo 86 amostras, espumantes brancos contendo 35 amostras, e espumantes *rosés* contendo 59 amostras; visando à substituição total ou parcial dos métodos analíticos convencionais. Adicionalmente, foi testada a concentração prévia de amostras de vinho a partir da técnica DESIR, para a obtenção de modelos com maior confiabilidade para a predição de substâncias presentes em baixa concentração em vinhos, sendo avaliados os teores de compostos fenólicos totais e antocianinas monoméricas. Os modelos de calibração multivariada foram desenvolvidos por regressão PLS, empregando-se a técnica SNV para pré-processamento espectral. Modelos com desempenho preditivo satisfatório foram construídos para a determinação em vinhos tintos (Grupo I) de pH, teor alcóolico e h (ângulo *hue* ou tonalidade). Para vinhos brancos e espumantes brancos (Grupo II e III), os parâmetros densidade, teor alcóolico, extrato seco, coordenada b^* , L^* (luminosidade), C^* (*Chroma* ou saturação) e ângulo h foram aqueles que possibilitaram a obtenção de modelos de calibração com boa predição. Enquanto que, para espumantes, incluindo brancos e *rosés* (Grupo III e IV), os resultados mostram que os modelos preditivos gerados para acidez titulável, pH, densidade e teor alcóolico, podem ser utilizados na prática pelas vinícolas, por apresentarem também parâmetros satisfatórios de validação cruzada. A técnica de concentração de amostras líquidas DESIR demonstrou potencial para melhorar o coeficiente de determinação de validação cruzada (R^2) e o RMSECVr de modelos de calibração para determinação de compostos fenólicos em vinhos tintos. Para a obtenção de um número maior de modelos preditivos satisfatórios para análise da qualidade de vinhos finos e espumantes do Submédio do Vale do São Francisco utilizando espectrômetro portátil Vis/NIR, é recomendado que seja incluído um número maior de amostras ao conjunto de calibração. Outra alternativa, seria a utilização de outras técnicas para a modelagem dos dados.

Palavras Chave: *Vitis vinífera* L., vinho tropical, espumante, Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

BARRETO, N. S. Application of the visible and near infrared (VIS / NIR) spectroscopy technique in the physical-chemical control of the quality of wines produced in the São Francisco Valley Sub-medium [Dissertation]. São Cristóvão: Program Postgraduate Food Science and Technology, Universidade Federal de Sergipe; 2020.

ABSTRACT

The quality control of wines and sparkling wines is carried out in wineries by means of specific physical-chemical analyzes, most of which are provided for in legislation to determine standards of identity and product quality. They are often based on time-consuming analytical techniques that require expensive equipment, sample preparation and / or use reagents. In this sense, as an alternative to traditional analysis methodologies, spectroscopy in the visible and near infrared region (Vis / NIR) is one of the analytical techniques that have been proposed for the evaluation of wines, mainly due to its simplicity, speed (analysis in 20 seconds), versatility, reliability and low cost. The aim of this study was to develop multivariate calibration models using a portable Vis / NIR spectrometer to determine quality parameters in three groups of fine wines of the *Vitis vinifera* L. varieties produced in the Sub-Middle region of the São Francisco Valley, they are: red wines containing 198 samples, white wines containing 86 samples, sparkling white wines containing 35 samples, and pink sparkling wines containing 59 samples; aiming at the total or partial replacement of conventional analytical methods. Additionally, the previous concentration of wine samples was tested using the DESIR technique, to obtain models with greater reliability for the prediction of substances present in low concentration in wines, being evaluated the contents of total phenolic compounds and monomeric anthocyanins. The multivariate calibration models were developed by PLS regression, using the SNV technique for spectral pre-processing. Models with satisfactory predictive performance were built for the determination in red wines (Group I) of pH, alcohol content and h (hue angle or hue). For white and sparkling white wines (Group II ad III), the parameters density, alcohol content, dry extract, coordinate b *, L * (luminosity), C * (Chroma or saturation) and angle h were those that made it possible to obtain calibration models with good prediction. . While, for sparkling wines, including whites and *rosés* ((Group III and IV), the results show that the predictive models generated for titratable acidity, pH, density and alcohol content, can be used in practice by wineries, as they also present satisfactory parameters of cross-validation. The DESIR liquid sample concentration technique demonstrated the potential to improve the cross-validation determination coefficient (R^2) and the RMSECV_r of calibration models for determining phenolic compounds in red wines. In order to obtain a larger number of satisfactory predictive models for analyzing the quality of fine and sparkling wines from the São Francisco Valley's Sub-medium using a portable Vis / NIR spectrometer, it is recommended that a larger number of samples be included in the calibration set. Another alternative would be to use other techniques for data modeling.

Keywords: *Vitis vinifera* L. Tropical wine. Sparkling wine. Partial least squares regression (PLS).

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Vinhos experimentais produzidos na Embrapa Semiárido e Escola do Vinho do IF-Sertão-PE (A); vinhos comerciais doados por vinícolas da região ou adquiridos em (B).....40
- Figura 2 - Espectrômetro F-750 Produce Quality Meter (Felix Instruments, Portland, EUA) e adaptador (teflon) utilizado para inserir a cubeta com amostra.....47
- Figura 3 – Acompanhamento da estabilização da temperatura nos vinhos engarrafados (A); e descongelamento realizado em banho-maria (B).....47
- Figura 4 - Filtro de fibra de vidro com as amostras concentradas dentro das placas de Petri (A); inseridas no suporte de Teflon® (B); e durante a leitura com espectrômetro (C)..... 48
- Figura 5 - Controle da temperatura após 10 minutos das amostras concentradas retirada da estufa (A); após 20 minutos da retiradas da estufa (B).....49
- Figura 6 - Espetros de absorbância (sem pré-processamento) (A); e espectros após pré-processamento de dados com transformação normal padrão (SNV) (B).....51
- Figura 7 - Valores obtidos pelo método de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração, nas etapas de calibração (símbolos em preto) e validação cruzada (símbolos em branco) para a avaliação da composição físico-química dos vinhos tintos (n = 198) do Submédio do Vale do São Francisco, onde as linhas correspondem aos modelos de calibração. pH (A); Acidez titulável (B); Densidade (C); Teor alcoólico (D); Extrato Seco (E); Açúcares totais (F); SO₂ Livre (G); SO₂ Total (H); Acidez Volátil bruta (I); L* (J); a* (K); b* (L); C* (M); h (N); Intensidade de cor (O); Tonalidade de cor (P); IPT (Q).....54
- Figura 8 - Secagem das amostras (vinhos tintos, brancos e *rosés*) em estufa com circulação de ar a 40 ° C utilizando diferentes tempos: 10, 30, 45, 60 e 120 minutos para otimização do tempo de secagem de vinho pela técnica DESIR.....62
- Figura 9 - Valores obtidos pelo método de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração, nas etapas de calibração (símbolos em preto) e validação cruzada (símbolos em branco) para quantificação dos teores de compostos fenólicos totais e antocianinas monoméricas nos vinhos tintos (n = 120) do Submédio do Vale do São Francisco, onde as linhas correspondem aos modelos de calibração. Compostos Fenólicos sem contração (A);

Compostos fenólicos com a técnica DESIR (B); Antocianinas monoméricas sem contração (C); Antocianinas monoméricas com a técnica DESIR (D).....63

Figura 10 - Valores obtidos pelo método de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração, nas etapas de calibração (símbolos em preto) e validação cruzada (símbolos em branco) para a avaliação da composição físico-química dos vinhos e espumantes (n = 121) do Submédio do Vale do São Francisco, onde as linhas correspondem aos modelos de calibração. pH (A); Acidez Titulável (B); Densidade (C); Teor alcoólico (D); Extrato Seco (E); Açúcares totais (F); SO₂ Livre (G); SO₂ Total (H); Acidez Volátil bruta (I); L* (J); a* (K); b* (L); C* (M); h (N).....69

Figura 11 - Valores obtidos pelo método de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração, nas etapas de calibração (símbolos em preto) e validação cruzada (símbolos em branco) para a avaliação da composição físico-química dos espumantes brancos e *rosés* (n = 94) do Submédio do Vale do São Francisco, onde as linhas correspondem aos modelos de calibração. pH (A); Acidez Titulável (B); Densidade (C); Teor Alcoólico (D); Extrato Seco (E); Açúcares totais (G).....75

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Espectro electromagnético..... | 31 |
| Tabela 2 - Estudos na área agrícola com espectrômetro portátil por vários autores..... | 34 |
| Tabela 3 - Faixas de concentração e valores médios dos parâmetros físico-químicos avaliados nos vinhos tintos (n = 198) do Submédio do Vale do São Francisco e parâmetros estatísticos obtidos na etapa de validação cruzada para os modelos de calibração..... | 53 |
| Tabela 4 - Faixas de concentração e valores médios dos compostos fenólicos e antocianinas monoméricas totais, avaliados nos vinhos tintos (n = 120) do Submédio do Vale do São Francisco pela técnica Vis/NIR, sem e com concentração prévia pelo método DESIR, e parâmetros estatísticos obtidos na etapa de validação cruzada para os modelos de calibração..... | 63 |
| Tabela 5 - Faixas e valores médios dos parâmetros físico-químicos avaliados nos vinhos brancos e espumantes brancos (n=121) do Submédio do Vale do São Francisco e parâmetros estatísticos obtidos na etapa de validação cruzada para os modelos de calibração | 68 |
| Tabela 6 - Faixas de concentração e valores médios dos parâmetros físico-químicos avaliados nos espumantes brancos e rosés (n = 94) do Submédio do Vale do São Francisco e parâmetros estatísticos obtidos na etapa de validação cruzada para os modelos de calibração..... | 75 |

SIGLAS

AF - Absorbância Final

CIELab - Commission Internationale de l'Eclairage

CV - Validação Cruzada

DESIR – do inglês Dry-Extract System for Infrared

EBR – Espumantes brancos e rosés

ϵ - absorvidade molar

FC - Fator de Correção

FD - Fator de Diluição

FITIR - Infravermelho Distante

IC - Índice de Cor

IPT - Índice de Polifenóis Totais

IV - Região Infravermelho

MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

MIR - Infravermelho Médio

NIR - Infravermelho Próximo

pH - Potencial Hidrogeniônico

PLS - Regressão por Mínimos Quadrados Parciais do inglês Partial Least Squares

PM - Peso Molecular

PTFE - PoliTetraFluoroetileno (Teflon®)

R^2 - Coeficiente de Determinação

RMSEC - Raiz Quadrada do Erro Quadrática de Calibração

RMSECV - Raiz Quadrada do Erro Quadrática de Validação Cruzada

RMSECV_r - Raiz Quadrada do Erro Quadrática de Validação Cruzada relativa

SNV - Transformação Normal Variável do inglês Standard Normal Variate

SO₂ - Dióxido de enxofre

UV - Radiação Ultravioleta

VEB - Vinhos e espumantes brancos

VIS - Região do Visível

VL - Variável Latente

VM - Valor Médio

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 REVISÃO LITERARIA | 19 |
| 2.1 Vinhos no Vale do São Francisco..... | 19 |
| 2.2 Vinhos e seus componentes | 20 |
| 2.2.1 Compostos fenólicos e Antocianinas monoméricas | 25 |
| 2.3 Parâmetros de qualidade do vinho..... | 27 |
| 2.4 Espectroscopia na região do Visível e Infravermelho Próximo (Vis/NIR) | 29 |
| 2.5 Análise de Vinhos por Vis/NIR..... | 32 |
| 2.5.1 Vis/NIR portátil | 33 |
| 2.6 Quimiometria e Calibração Multivariada | 35 |
| 3 OBJETIVO GERAL | 38 |
| 3.1 Objetivos específicos | 38 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 39 |
| 4.1 Amostras | 39 |
| 4.2 Análises de referência | 40 |
| 4.2.1 pH..... | 41 |
| 4.2.2 Acidez Titulável | 41 |
| 4.2.3 Acidez Volátil..... | 41 |
| 4.2.4 Densidade | 42 |
| 4.2.5 Teor Alcoólico | 42 |
| 4.2.6 Extrato Seco | 43 |
| 4.2.7 Dióxido de enxofre livre e total | 43 |
| 4.2.8 Açúcares redutores e totais..... | 43 |
| 4.2.9 Coloração | 44 |
| 4.2.10 Índice de polifenóis totais (IPT) | 45 |
| 4.2.11 Compostos fenólicos totais..... | 45 |
| 4.2.12 Antocianinas Monoméricas | 45 |
| 4.3 Instrumentação e aquisição espectral | 46 |
| 4.4 Preparo de amostras e otimização da técnica DESIR | 48 |
| 4.5 Calibração multivariada | 49 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 51 |

| | |
|--|-----|
| 5.1 Construção de modelos preditivos para avaliação de parâmetros físico-químicos em vinhos tintos..... | 51 |
| 5.2 Otimização da técnica DESIR (<i>Dry Extract System for Infrared</i>)..... | 60 |
| 5.3 Comparação do uso de Vis/NIR sem e com concentração prévia da amostra de vinho tinto pela técnica DESIR para a determinação de compostos fenólicos totais e antocianinas monoméricas | 61 |
| 5.4 Construção de modelos preditivos para avaliação de parâmetros físico-químicos em vinhos brancos e espumantes brancos | 67 |
| 5.5 Construção de modelos preditivos para avaliação de parâmetros físico-químicos em espumantes brancos e <i>rosés</i> | 74 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 79 |
| REFERENCIAS | 80 |
| APÊNDICE I..... | 97 |
| APÊNDICE II..... | 104 |
| APÊNDICE III..... | 108 |
| APÊNDICE IV..... | 109 |

1 INTRODUÇÃO

O vinho é uma bebida proveniente da fermentação alcoólica do mosto simples de uva sã, fresca e madura ou suco de uva fresca (BRASIL, 1988), sendo que a elaboração de qualidade depende de vários fatores, tais como: variedade utilizada, origem geográfica, condições de solo e climáticas de cultivo, manejo, tecnologias aplicadas no processo de vinificação e condições de estabilização do vinho (GUERRA, 2002).

A região do Submédio do Vale do São Francisco é considerada uma das maiores produtoras de vinhos de variedades *Vitis vinífera* L., sendo responsável por 15% da produção nacional, produzindo anualmente mais de quatro milhões de litros, entre vinhos finos e espumantes, além de cerca de 6 milhões de litros de vinhos de mesa comum. Dentre a produção de vinhos finos, 70% correspondem a espumantes e frisantes (50% espumantes moscatéis e os outros 50% são espumantes finos bruts (seco) ou demi-secs (meio doce), podendo ser brancos ou rosados), 29% são vinhos tintos, entre eles, vinhos jovens e de guarda, secos ou suave, com apenas e 1% brancos, entre secos e suaves tranquilos (PEREIRA et al., 2018).

A vitivinicultura no semiárido do Brasil é uma novidade em crescente no mundo dos vinhos. As coordenadas geográficas de sua localização são bem distantes daquelas onde, há séculos, estão localizadas as áreas tradicionais como França, Espanha, Itália, Alemanha, Portugal e Estados Unidos, Chile, Argentina, África do Sul, Austrália, Nova Zelândia, incluindo a região Sul do Brasil, localizando-se entre as latitudes 25 a 50° do hemisfério norte e sul. No Submédio do Vale do São Francisco, no Brasil, bem como na Tailândia, Índia, Myanmar, e Venezuela, concentra-se a elaboração dos vinhos tropicais. Nestes países, é possível a realização de mais de uma safra por ano, e o escalonamento da produção ao longo do ano todo, sendo este um dos diferenciais da vitivinicultura tropical.

O primeiro da região do Submédio do Vale do São Francisco foi lançado em 1985, denominado —Vinhas da Milano, ao qual vieram se somar a outros rótulos no início dos anos 2000 com a chegada de grandes investidores, entre eles os grupos Miolo, da Serra Gaúcha, e Dão Sul, de Portugal. Desde então, os vinhos do Submédio do Vale do São Francisco têm recebido prêmios nacionais e internacionais (DEBON, 2012).

Atualmente, são produzidos mais de 60 rótulos dos chamados "vinhos do sol" a partir de diversas cultivares, entre elas: Moscato Canelli, Moscato Itália, para espumantes e frisantes moscatéis; Syrah, Chenin Blanc, Sauvignon Blanc, Grenache, Verdejo, para espumantes rosé e brancos secos e meio-doces; Syrah, Tempranillo, Tannat, Cabernet Sauvignon, Alicante Bouschet, Malbec, Ruby Cabernet, Touriga Nacional e Barbera, para vinhos tintos jovens e de guarda; Verdejo, Viogner, Chenin Blanc, Sauvignon Blanc, Fernão Pires e Arinto, para vinhos brancos.

A qualidade final do sabor, aroma, consistência e aparência do vinho também dependem dos seus constituintes químicos, da interação entre eles e suas quantidades. Os trabalhos que buscam avaliar a composição físico-química de vinhos nacionais se baseiam em análises exigidas pela legislação brasileira e devem atender limites fixados quanto à sua composição para serem classificados. Portanto, as análises físico-químicas compreendem a determinação de importantes parâmetros, pois podem avaliar o controle a que foram submetidos durante a sua elaboração e ser relacionadas aos principais fatores tecnológicos empregados (BRASIL, 2018; DE OLIVEIRA et al., 2011).

No entanto, técnicas analíticas muitas vezes são demoradas, requererem equipamentos caros, constante manutenção e calibração de equipamentos e instrumentos de medida, preparo de amostra e/ou utilizam reagentes tóxicos. Além de que, análises mais complexas nem sempre são consideradas opções viáveis por parte da indústria, devido ao seu alto custo, complexidade (GISHEN et al., 2000) e ao fato de não serem obrigatórias pela legislação vigente.

Nesse sentido, surge-se a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos rápidos, precisos e de baixo custo (BEVILACQUA et al., 2013). A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), por exemplo, é um tipo de espectroscopia vibracional em que a energia absorvida encontra-se na região entre 750 e 2500 nm do espectro eletromagnético (PASQUINI, 2003).

Sendo a espectroscopia NIR uma técnica analítica não destrutiva e não invasiva que vem sendo cada vez mais utilizada tanto em escala laboratorial como industrial para a análise de alimentos, principalmente in natura, e bebidas devido as suas inúmeras vantagens, possibilitando a rápida avaliação da amostra, em 60 segundos ou menos, não necessitando de pessoas especializadas para ser operada em análises rotineiras, é versátil, tendo uma aplicação praticamente universal (qualquer molécula contendo C-H, N-H, S-H ou pontes de O-H), não é

poluente, já que não utiliza reagente, apresenta custo baixo, e requer mínimo preparo da amostra, evitando a geração de artefatos, e possibilita a determinação de diferentes variáveis simultaneamente (MOREIRA et al., 2002; PASQUINI, 2003; COZZOLINO et al., 2006a).

Contudo, a disponibilidade de uma grande diversidade de amostras, com características tão próximas quanto possível dos produtos que irão ser objeto de análise, é um fator determinante para o desenvolvimento de modelos de calibração de boa confiabilidade. Para verificação da confiabilidade e do desempenho preditivo dos modelos, os parâmetros que se deseja avaliar (variáveis resposta) no produto devem ser também quantificados por métodos convencionais, para que estes resultados possam ser utilizados como valores de referência (MOREIRA et al., 2002; PASQUINI, 2003).

Nesse sentido, a técnica de espectroscopia do visível e infravermelho próximo (Vis/NIR) já foi testada para a determinação de diversos parâmetros de qualidade em vinhos, tais como pH, acidez total e volátil, teor alcóolico, teor de dióxido de enxofre total, açúcares redutores, sólidos solúveis, (URBANO-CUADRADO et al., 2005) ácidos málico, tartárico e láctico, glicerol (COZZOLINO et al., 2006) carbamato de etila, minerais (cálcio, sódio, potássio, magnésio, entre outros), polifenóis, antocianinas e taninos (SORIANO et al., 2007; COZZOLINO et al., 2008). Estes trabalhos utilizaram principalmente o modo transmitância e escanearam os vinhos nos comprimentos entre 400 e 2500 nm, contendo um conteúdo de amostras para a geração dos modelos bastante diversificados.

Ou seja, a associação da espectroscopia do visível e infravermelho próximo (Vis/NIR), com técnicas quimiométricas e análises instrumentais de referência, pode ser utilizada no controle de qualidade e classificação de muitos alimentos, entre eles para vinhos (CHEN et al., 2006; COZZOLINO et al., 2006a; BEVILACQUA et al., 2013; FERREIRA et al., 2014; GENISHEVA et al., 2018).

Recentemente, o desenvolvimento de novas tecnologias utilizadas na construção dos espectrômetros Vis/NIR tem permitindo a redução significativa do tamanho e do custo destes instrumentos, tornando-os portáteis e ainda mais acessíveis para as indústrias (MARQUES et al., 2016; MALEGORI et al., 2017; ESCRIBANO et al., 2017; CORREIA et al., 2018; MARQUES; FREITAS, 2020).

Entretanto, uma característica que limita algumas aplicações da técnica é a sua baixa sensibilidade. Em geral, a espectroscopia Vis-NIR fornece bons resultados para analitos

presentes na amostra em concentrações na ordem de porcentagem. Apesar de alguns estudos encontrados na literatura reportarem o uso da espectroscopia Vis-NIR para a determinação de analitos em concentração na ordem de ppm (mg kg⁻¹), tais como a determinação de antocianinas individuais em vinho, portanto, estes resultados devem ser interpretados com atenção. É muito provável que nesses estudos os analitos de interesse tenham sido determinados indiretamente por meio de correlações com outros analitos presentes em maior concentração ou mesmo com alguma propriedade física da amostra (ACHARYA et al., 2012; PASQUINI, 2018).

Uma solução para este tipo de problema foi proposta por Meurens et al. (1987), que desenvolveram o método chamado DESIR (Dry Extract System for Infrared). Nesse método, o líquido contendo os analitos de interesse é seco sobre um substrato sólido de baixa absorvidade na região do infravermelho próximo ou médio, sendo normalmente utilizado um filtro de fibra de vidro. A etapa de secagem permite a remoção do solvente, que em geral absorve fortemente a radiação na região do infravermelho próximo e médio. Conseqüentemente, ocorre a concentração dos analitos presentes inicialmente em baixas concentrações na amostra líquida (MEURENS et al., 1987; LI et al., 1996; NÚÑEZ-SÁNCHEZ et al., 2008; ACHARYA et al., 2012).

A técnica DESIR já foi utilizada com sucesso para a determinação de analitos presentes em baixas concentrações em diferentes matrizes, tais como: proteínas, gorduras e matéria seca em leite de ovelha (NÚÑEZ-SÁNCHEZ et al., 2008); açúcares e ácidos orgânicos em suco de laranja (LI et al., 1996); pesticidas presentes na superfície de frutas (SARANWONG; KAWANO, 2005; ACHARYA et al., 2012); perfil de ácidos graxos em leite de cabra (NÚÑEZ-SÁNCHEZ et al., 2016).

Assim, o objetivo da presente pesquisa foi explorar a técnica de espectroscopia Vis/NIR, utilizando pela primeira vez equipamento portátil, para o controle da qualidade de vinhos finos e espumantes produzidos no Submédio do Vale do São Francisco, como alternativa as análises tradicionais, apresentando-se como uma tecnologia de boa confiabilidade, rapidez, simplicidade, versatilidade e de baixo custo, que praticamente não requer preparo prévio da amostra e não utiliza reagentes. Adicionalmente, a técnica DESIR será testada para concentração de vinhos, visando a obtenção de espectros isentos de água e, que permitam a quantificação de compostos fenólicos e antocianinas, que constituem-se em analitos presentes em baixa concentração no produto (<1%).

2 REVISÃO LITERARIA

2.1 Vinhos no Vale do São Francisco

No Brasil, o cultivo de uvas da espécie *Vitis vinífera* para a produção de vinhos apresenta grande potencial. No entanto, devido as condições climáticas desfavoráveis para o crescimento de uvas nas principais regiões vitivinícolas devido principalmente às chuvas excessivas no período da maturação e colheita das uvas, acarretando problemas para o aumento da produção brasileira de vinhos (HAMADA et al., 2008).

A produção nacional de uvas destinadas ao processamento (vinho, suco e derivados) foi de 818.783 milhões de quilos em 2017, representando 48,74% da produção nacional de uvas (MELLO, 2018). No entanto, menos de 10% são de uvas *Vitis viníferas*, a maioria é vinho de mesa comum de uvas *Vitis labrusca* e híbridas (UVIBRA, 2019).

Vinhos de qualidade de cultivares *Vitis vinífera* ou seus híbridos primários (cruzamento entre cultivares *V. vinífera*), no Brasil, especialmente os vinhos espumantes, começam a ganhar posição no cenário internacional. Contudo, a maioria deles ainda é elaborada a partir de híbridos complexos, com base em uvas comuns (LAGO-VANZELA et al., 2013).

Os vinhos finos, elaborados com uvas *Vitis vinífera* L., no ano de 2017 tiveram sua produção aumentada em 19,89% em relação ao ano de 2015. Os vinhos espumantes finos e os espumantes moscatéis vêm apresentando tendência de forte crescimento aumentaram 3,7% em 2017, comparativamente ao ano de 2016. As importações brasileiras alcançaram US\$ 453,28 milhões em 2017, 22,40% superior ao ano de 2016. Desse total, 74,88% referem-se ao valor pago pelas importações de vinhos. Os vinhos apresentaram aumento de 33,89% em quantidade e de 30,09% em valor (MELLO, 2018).

A região do Submédio do Vale do São Francisco, por exemplo, é considerada a segunda maior produtora de vinhos de variedades *Vitis vinífera* L., sendo responsável por 15% da produção nacional, produzindo anualmente mais de quatro milhões de litros, entre vinhos finos e espumantes, onde 95% são destinados ao mercado nacional e o restante é exportado para países da União Europeia, Ásia e Estados Unidos (EMBRAPA, 2017).

Segundo estudos da Embrapa (2017), as condições climáticas da região, com uma temperatura média anual de 26°C, alta luminosidade e água disponível para irrigação a partir do Rio São Francisco, propiciam ciclos vegetativos constantes, intercalados, com colheitas nos vários meses do ano.

A região também conta com uma pluviosidade média de 550 mm ao ano, concentrada entre dezembro e abril, quando as vinícolas evitam programar as colheitas, por se tratar do período mais chuvoso. E seus vinhos possuem público crescente, porque são jovens – vinhos do sol, peculiares nos aromas e sabores, considerados como fáceis de beber e apresentando boa relação comercial qualidade/preço (EMBRAPA, 2014).

A região foi consolidada usando uvas clássicas de *Vitis vinifera* L. como Syrah, Tempranillo, Cabernet Sauvignon, Alicante Bouschet, Sauvignon Blanc, Chenin Blanc e Moscato Canelli. Além disso, o uso das uvas Petit Verdot, Touriga Nacional, Grenache e Verdejo, entre outros (PADILHA et al., 2017).

Contudo, as principais variedades de videiras utilizadas na região, para elaboração de vinhos finos, são as moscatos – Itália e Canelli, que são usadas para os espumantes moscatéis. Os espumantes secos e meio-doces são elaborados a partir de uvas Chenin Blanc, Verdejo e Sauvignon Blanc, além de Syrah, Grenache e Tempranillo, estas últimas utilizadas para vinhos rosados. Em relação aos vinhos tintos, as principais variedades de videiras utilizadas são Syrah, Tempranillo, Touriga Nacional, Alicante Bouschet, Cabernet Sauvignon, Ruby Cabernet, Malbec e Merlot noir, enquanto para os brancos tranquilos, as principais variedades utilizadas são Chenin Blanc, Viognier e Sauvignon Blanc (CAMARGO et al., 2011).

Segundo Padilha e colaboradores (2017), para melhorar o conhecimento sobre vinhos tropicais, como os produzidos no Submédio do Vale do São Francisco, é necessário caracterizar esses produtos para identificar as qualidades específicas relacionadas à sua região de origem. Entretanto, esses vinhos têm sido indicados principalmente para o rápido consumo, sendo sua instabilidade química facialmente evidenciada pela modificação da coloração, acarretando prejuízos para as vinícolas e formação de imagem negativa dos vinhos.

2.2 Vinhos e seus componentes

A produção do vinho deve obedecer regras bem complexas e de qualidade, onde cada região tem as suas características que influenciam e determinam da sua imagem, posição no mercado e os custos de produção, apesar dos progressos muito ainda deverá ser feito para a consolidação do setor vitivinícola da região (AGUIAR, 2002).

Em função de características adicionais de qualidade, os vinhos finos produzidos em território nacional, podem ser classificados como: Reservado: vinho jovem pronto

para consumo, com graduação alcoólica mínima de 10 % (v/v); Reserva: quando o vinho tinto e vinho branco ou rosado com graduação alcoólica mínima de 11% (v/v), passar por um período mínimo de envelhecimento de doze meses ou de seis meses, respectivamente sendo facultada a utilização de recipientes de madeira apropriada; Gran Reserva: quando o vinho tinto e vinho branco ou rosado, com graduação alcoólica mínima de 11% (v/v), passar por um período mínimo de envelhecimento de dezoito meses ou doze meses, respectivamente, sendo obrigatória a utilização de recipientes de madeira apropriada por no mínimo seis ou três meses (BRASIL, 2018).

O vinho também pode ser classificado como de mesa, fino, leve, espumante, frisante, gaseificado, licoroso e composto, e quanto à cor em: tinto, rosado (*rosê*) e branco. O vinho fino apresenta teor alcoólico de 8,6% a 14% em volume, elaborado mediante processos tecnológicos adequados que assegurem a otimização de suas características sensoriais e exclusivamente de variedades *Vitis vinifera* L. do grupo Nobre. É considerado espumante, o vinho cujo anidrido carbônico provém exclusivamente de uma segunda fermentação alcoólica do vinho em garrafas (método Champenoise/tradicional) ou em grandes recipientes (método Chaussepied/Charmat), com uma pressão mínima de 4 atm a 20°C e com teor alcoólico de 10% a 13% em volume (BRASIL, 2005).

Suas características sensoriais e de qualidade dependem basicamente da variedade da uva utilizada, das condições de cultivo, incluindo manejo e transporte à vinícola, da tecnologia empregada na fermentação e das demais etapas do processamento da uva em vinho, das mudanças que ocorrem durante o envelhecimento da bebida entre outras características (AMERINE; SINGLETON, 1976).

Contudo, muitos estudos investigam o terroir e seus efeitos na qualidade do vinho. O ambiente da vinha, por exemplo, influencia todos os aspectos do metabolismo, crescimento e desenvolvimento da videira. No geral, o terroir envolve não apenas o clima, a geologia, a topografia e o solo, mas também o ecossistema vitícola, o manejo da uva, a vinificação e fatores culturais e socioeconômicos (CIRCLE, 2013).

As principais castas de origem *Vitis vinifera* L. distribuídas nas diferentes regiões vitícolas do mundo, utilizadas na elaboração de vinhos são: Alicante, Barbera, Brunello, Cabernet Franc, Carbenet Sauvignon, Chadornnay, Chenin Blanc, Carignan, Carmenère, Catawba, Cinsault, Corte Bordalês, Corvina, Gamay, Garnacha (Granacha), Grenache, Hermitage, Lambrusco, Malbec, Merlot, Monastrell, Mourvèdre, Nebbiolo, Negrara, Nerello, Nero d'Ávola, Periquita, Petite Syrah, Pinot Noir, Pinotage, Primitivo,

Sangiovese, Syrah, Sauvignon Blanc, Tannat, Tempranillo, Tinta Roriz, Touriga Nacional, Petit Verdot, Vidure, Verdejo, Viogner e Zinfandel (RUDGE; GOMIDE, 2010).

Sendo o vinho uma mistura complexa de compostos orgânicos, completada por elementos inorgânicos, suas diferenças envolvem as diversas famílias de compostos responsáveis pela cor, aroma e gosto. Essas características também são influenciadas pela variedade, clone, idade da videira, porta-enxerto, tratos culturais, estágio de maturação da uva à colheita, tipo e tecnologia de vinificação (GUERRA, 2010).

Os principais constituintes do vinho são: água, etanol, açúcares, minerais (potássio, fósforo, magnésio, cálcio, sódio, silício, ferro, manganês, zinco, cobre, níquel, molibdênio, cromo, cobalto), vitaminas (ácido pantotênico, nicotinamida, vitamina B2, B6, biotina, ácido fólico), ácidos orgânicos (lático, tartárico, acético, málico entre outros), aminas biogênicas (histamina) e traços de proteínas (SCHLEIER, 2004).

A água representa cerca de 85% do volume total do vinho e exerce um papel fundamental no estabelecimento das características físicas, químicas e sensoriais do vinho. É um componente presente em muitas reações químicas envolvidas durante o desenvolvimento das uvas, a fermentação do mosto e o envelhecimento da bebida, e nela se encontram dissolvidos todos os elementos odorantes e sápidos do líquido (JACKSON, 2008).

O álcool etílico ou etanol é, depois da água, o constituinte quantitativamente mais importante do vinho, onde sua especificidade é expressa mediante a graduação alcoólica que representa em porcentagem, em volume, de álcool no vinho (RIBÉREAU-GAYON, 2003). O etanol é fundamental para as propriedades sensoriais, envelhecimento e estabilidade dos vinhos, porque esse elemento tem a capacidade de limitar o crescimento microbiano e suprimir o desenvolvimento de microrganismos responsáveis por odores indesejáveis (COSTA, 2017).

Por isso, o álcool possui propriedades antissépticas no vinho que, juntamente com a acidez, pode prolongar a conservação e prevenir alterações indesejáveis. O etanol do vinho provém essencialmente da fermentação alcoólica do açúcar do mosto. A fermentação é um processo biológico natural que ocorre quando a levedura que se encontra presente na uva transforma o açúcar, que também está presente nela, e o transforma em álcool e anidrido carbônico. Portanto, a produção do etanol e de diferentes produtos secundários, têm origem na glicose e na frutose, provenientes do fruto (RIBÉREAU-GAYON, 2003).

A fermentação alcoólica é analisada pela determinação da densidade e do teor de açúcar do mosto (RIZZON; MANFROI, 2006), por isso, valores elevados de densidade (maiores que 1) podem ser atribuídos à adição de açúcar em maior quantidade na produção desses vinhos (MARTINS, 2007).

O vinho pode ser doce, suave, meio seco ou demi-sec, seco, brut, extra-brut ou nature. Definido pela quantidade de açúcar residual no vinho, ou seja, quanto açúcar que fica após a fermentação do mosto da uva. Podendo, em alguns casos, o açúcar ser adicionado depois a fermentação para atingir a quantidade desejada, estabelecida na legislação (BRASIL, 2005).

Os açúcares fazem parte dos sólidos totais dos vinhos conhecidos como um dos mais importantes fatores responsáveis pela qualidade do produto acabado. Sendo os açúcares redutores todos os açúcares capazes de se oxidar na presença de agentes oxidantes, em meio alcalino (SANTANA, 2005).

O extrato seco total do vinho corresponde ao peso do resíduo seco obtido após a evaporação dos compostos voláteis, sendo assim, a soma das substâncias que não se volatilizam em condições físicas. Compreendendo as substâncias orgânicas não voláteis e os constituintes minerais do vinho (RIBÉREAU-GAYON, 2003).

Os ácidos orgânicos têm uma ampla participação na constituição, estabilidade e qualidades sensoriais dos vinhos e sua propriedade conservante também confere aos vinhos uma melhor estabilidade microbológica, assim como físico-química (RIZZON, 2010). Os principais ácidos orgânicos no vinho são o tartárico, málico e cítrico, presentes na uva, e os ácidos láctico, pirúvico, acético e succínico, formados ao longo do processo de fermentação da bebida (ZOECKLEIN et al., 2001).

A acidez total do vinho envolve todos os tipos de ácidos, tanto os ácidos minerais, os ácidos orgânicos e ainda os aminoácidos. Para cada ácido, independente de sua espécie, sua participação na acidez total é determinada pelo seu caráter mais ou menos forte (RIZZON; SALVADOR, 2010). Os ácidos tem efeito sobre a cor, estabilidade, sabor do vinho e sobre o gosto ácido, podendo sobressair outros gostos, quando presentes em altas concentrações, principalmente o doce (JACKSON, 2000).

A acidez total de um vinho é normalmente dividida em duas categorias: fixa e volátil (GUERRA, 2010). A acidez volátil constitui um parâmetro físico-químico considerado em todo segmento analítico de um vinho durante sua elaboração e afeta as características sensoriais quando em concentração elevada em ácido acético (RIZZON; SALVADOR, 2010).

Ou seja, valores elevados de acidez volátil estão relacionados às bactérias acéticas aeróbias, que formam ácido acético pela oxidação do etanol, ou à intervenção de bactérias lácticas anaeróbias, que atuam sobre a decomposição dos açúcares residuais, ácido tartárico e glicerol (RIBÉREAU-GAYON, 2003).

No entanto, a elevada acidez volátil pode ainda ser uma consequência da qualidade da matéria prima. Durante a maturação, as diferentes doenças que atingem as uvas podendo causar degradação de matérias corantes com destruição da película da uva que contém substâncias aromáticas, reduzindo o grau alcoólico e aumentando a fixação de SO_2 nos vinhos, com conseqüente aumento da acidez volátil (ANTES, 2008).

A utilização de SO_2 ou do gás sulfuroso é de fundamental importância na elaboração do vinho e possui como propriedades principais a ação seletiva sobre as leveduras; ação antioxidante e; ação reguladora de temperatura, pela moderação da fermentação. Parte do SO_2 adicionado combina-se com outros constituintes do mosto ou vinho, porém, o efeito protetor é verificado naquele que se encontra no estado livre, podendo ser utilizado o anidrido sulfuroso nos processos fermentativos de vinhos como agente antimicrobiano e antioxidante (BRASIL, 1988; BLASI, 2004).

Por isso, conhecer o valor do pH (potencial hidrogeniônico) é de suma importância visto que, por ele, pode avaliar-se a resistência do vinho à infecção bacteriana e ainda sua estabilidade físico-química, amplamente relacionada com a solubilidade dos sais tartáricos (RIBÉREAU-GAYON, 2003).

O pH do vinho corresponde à concentração de íons de hidrogênio dissolvidos no mesmo. Segundo dados da literatura, os vinhos brasileiros apresentam pH que variam de 3,0 até 3,6 dependendo do tipo de vinho e outros fatores relacionados ao cultivar (TECCHIO, 2007), depende também do tipo e da concentração dos ácidos orgânicos e da concentração de cátions, especialmente, do potássio e cálcio.

No entanto, a baixa concentração de ácidos no vinho pode promover o aumento do pH e a descoloração das antocianinas (JACKSON, 2000). A cor dos vinhos pode ser determinada pela leitura dos comprimentos de onda predominantes. Assim, a predominância do vermelho é observada a 520 nm, do amarelo a 420 nm e violácea a 620 nm. A absorção máxima a 520 nm é apresentada pelos vinhos tintos novos e vai se atenuando no decorrer do envelhecimento. Já a absorção de 420 nm, que é mínima nos vinhos tintos novos, aumenta com o envelhecimento (RIZZON; SALVADOR, 2010).

Convencionalmente as características cromáticas dos vinhos tintos e rosados são definidas pela intensidade corante e pela tonalidade. As características cromáticas dos

vinhos, por sua vez, estão relacionadas com a cromaticidade e com a luminosidade. A luminosidade corresponde à transmitância e varia na razão inversa da intensidade corante do vinho. A cromaticidade corresponde ao comprimento de onda dominante que caracteriza a tonalidade (VICENZI, 2008).

Sendo responsáveis pela cor, estrutura, adstringência e amargor do vinho, podendo também ser precursores de voláteis de poder odorífero e influenciar no gosto ácido da bebida os compostos fenólicos, os taninos e as antocianinas desempenham um importante papel na qualidade dos vinhos tintos. Assim, as diferenças entre tipos de vinhos tintos se devem, em grande parte, devido à concentração e composição da fração fenólica da bebida (BIASOTO et al., 2010; RIBÉREAU-GAYON et al., 2004; ZOECKLEIN et al., 2001; JACKSON, 2000; VICENZI, 2008).

2.2.1 Compostos fenólicos e Antocianinas monoméricas

Os principais fenólicos presentes na uva são os flavonóides (antocianinas, flavanóis e flavonóis), os estilbenos (resveratrol), os ácidos fenólicos (derivados dos ácidos cinâmicos e benzóicos) e uma larga variedade de taninos (FRANCIS, 2000).

Os compostos fenólicos são compostos cuja estrutura caracteriza-se pela presença de um anel aromático com radicais hidroxílicos. Estes compostos estão amplamente distribuídos na natureza, pois são metabólitos secundários que representam um mecanismo de defesa das plantas contra agressões do ambiente e contra organismos patogênicos, sendo também responsáveis pelos efeitos saudáveis do consumo moderado de vinho por apresentarem propriedades antioxidantes, uma vez que podem eliminar os radicais livres, e por isso, minimizar os danos do estresse oxidativo (VACCARI et al, 2009; ONO, 2014).

Sendo, portanto, a composição fenólica um aspecto importante para avaliar o potencial de uma região para produzir vinhos de boa qualidade (PADILHA et al., 2017).

Os compostos fenólicos não apenas refletem as características de uma região de origem, mas também estão relacionados às propriedades sensoriais do vinho, particularmente a estabilidade, cor, estrutura e adstringência da bebida. Além disso, eles podem melhorar as características nutricionais do produto, pois apresentam uma ampla gama de efeitos farmacológicos associados à redução do risco de doenças crônico-degenerativas, como alguns tipos de câncer e doenças cardiovasculares (CHIVA-BLANCH et al., 2013 ; FAGHERAZZI et al., 2014).

Esses compostos pertencem a dois grupos principais, os não flavonóides (nomeadamente, o ácido hidroxibenzóico e o ácido hidroxicinâmico e seus derivados estilbenos e álcoois fenólicos) e flavonóides (nomeadamente, antocianinas, monómeros e polímeros de flavan-3-ol, flavonóis e di-hidroflavonóis) (ROBBINS, 2003; BOULTON, 2001), contribuindo para as propriedades sensoriais do vinho tinto, incluindo, cor e sensações bucais.

Dentre todas as classes de compostos fenólicos ocorrentes na natureza as antocianinas fazem parte do grupo dos mais presentes nos alimentos. Até o momento 600 tipos de antocianinas são conhecidas, dentre essas merece destaque as antocianinas que costumam estar ligadas a açúcares ou acilados por um outro fenólico ou ácido alifático. Dentre os 23 tipos conhecidos de antocianinas somente seis são mais comuns em plantas: pelargonidina, cianidina, peonidina, delphinidina, petunidina e malvidina (GIULIANI et al., 2016).

As antocianinas são muito reativas e desde o início da fermentação interagem com outros compostos em reações de adição, condensação e polimerização, sendo também degradadas por oxidações e hidrólises. Como consequência desses fenômenos, a cor dos vinhos tintos envelhecidos deve-se, quase exclusivamente, a compostos fenólicos poliméricos (GONZÁLEZ-NEVES et al., 2003).

As antocianinas são pigmentos vegetais hidrossolúveis, amplamente distribuídos no reino vegetal. Seu espectro de cor vai do vermelho ao azul, apresentando-se também como uma mistura de ambas as cores resultando em tons de púrpura (RIBÉREAU-GAYON, 2003), sendo esta dependente do pH e da conjugação destas substâncias com outros compostos (MANACH et al., 2004).

As antocianinas livres (monoméricas), extraídas das uvas, são responsáveis pela cor do vinho tinto jovem (BOULTON, 2001). São extraídas nos primeiros dias da fermentação, enquanto os taninos possuem extração mais lenta, diretamente proporcional à quantidade de álcool do meio (GUERRA, 2010).

Portanto, entre os polifenóis das uvas e vinhos tintos, as antocianinas e os taninos são de fundamental importância tecnológica (NEVES et al., 2002), devido à sua grande reatividade química, eles exercem papel importante na qualidade em todas as etapas de elaboração, maceração, fermentação alcoólica, prensagem e maturação do vinho além de participar na combinação do dióxido de enxofre (VICENZI, 2008).

Os altos teores encontrados nos vinhos tintos se devem à presença das cascas na vinificação em tinto, ricas em compostos fenólicos. Atuam também na adstringência e na longevidade de vinhos tintos, além de auxiliarem na coagulação das proteínas, interferindo,

assim, na clarificação do vinho por colagem. Ou seja, a maioria dos componentes existentes no vinho provém da uva e do processo fermentativo, no entanto, a casca da uva e o suco da fruta contêm os compostos fenólicos o que diferencia o vinho das outras bebidas alcoólicas (MEZZANO et al., 2003; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLUCKE, 2005).

Portanto, um elevado teor de fenólicos no vinho é desejável não só devido aos seus efeitos benéficos para a saúde, mas também devido à sua capacidade de proteger o vinho contra a oxidação. Por outro lado, as propriedades sensoriais são afetadas pelo teor de vinho em substâncias fenólicas específicas. Em particular, a cor é principalmente afetada pelo conteúdo de antocianina, enquanto as reações de copigmentação de antocianinas monoméricas podem resultar em estabilização da cor (BIMPILAS, 2015).

2.3 Parâmetros de qualidade do vinho

A qualidade final do sabor, do aroma, da consistência e da aparência do vinho é dependente dos constituintes químicos existentes, da interação entre eles e de suas quantidades. Em geral, os trabalhos que buscam avaliar a composição físico-química de vinhos nacionais são baseados nas análises exigidas pela legislação brasileira e relacionados ao Padrão de Identidade e Qualidade da bebida (BRASIL, 1988). Segundo a instrução normativa nº 14, o vinho e derivados da uva devem obedecer aos respectivos padrões de identidade e qualidade definidos na legislação vigente (BRASIL, 2018).

A criação e fiscalização das leis e normas que definem, regularizam e controlam a elaboração e circulação dos vinhos no Brasil, é de responsabilidade do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Cada interferência no processo de elaboração, como desacidificação ou a acidificação, adição de conservante, chaptalização (adição de açúcar), momento certo para a descuba (separação das cascas e semente do mosto), envelhecimento em barricas de carvalho, entre outras intervenções, devem basear-se nos resultados de testes prévios laboratoriais (MARTINS, 2007).

Segundo Jover, Montes, e Fuentes (2004), a percepção da qualidade em alimentos e bebidas é complexa e frequentemente de natureza multidimensional, em especial no caso do vinho onde uma grande quantidade de informação é avaliada.

As análises físico-químicas compreendem, portanto, a determinação de importantes parâmetros de qualidade do vinho, pois podem avaliar o controle a que foram submetidos durante a sua elaboração e ser relacionadas aos principais fatores tecnológicos empregados (SANTOS et al., 2006).

Ou seja, as análises são uma ferramenta de grande utilidade para evitar perdas durante a elaboração e também na recuperação de subprodutos, correspondem a um conjunto de determinações efetuadas nos vinhos que são exigidas para a sua comercialização. Mesmo que essas análises não sejam suficientes para garantir a genuinidade, elas contribuem para a formação de uma primeira impressão dos vinhos. Além de uma exigência legal, são fundamentais para a detecção de eventuais falhas que podem ocorrer em toda a cadeia produtiva do vinho (RIZZON; SALVADOR, 2010).

Portanto, os resultados obtidos por meio das análises de caráter físico-químico devem ser analisados tendo como base os dados pré-estabelecidos para vinhos comercializados sob registro nos órgãos competentes (ANDRADE et al., 2008) e analisados levando em consideração dados existentes na literatura.

A indústria vinícola é, atualmente, de potencial crescente em todo o mundo. Novas técnicas e tecnologias têm assegurado a produção de qualidade não apenas em regiões tradicionais na produção do vinho, mas também em novas áreas, onde um conhecimento mais avançado sobre a produção de uvas, só adquirido no século passado com o advento de novas tecnologias de medição, higiene e padronização das variedades de uvas, permitiu o cultivo nestas regiões (MELLO, 2008).

Contudo, as análises físico-químicas dos vinhos tem sido um dos aspectos mais importantes do moderno controle de qualidade das vinícolas. Todas as fases da elaboração de vinhos podem ser controladas, basicamente mediante ensaios de laboratório, desde o início da vindima até a determinação do momento adequado para o engarrafamento. O analista orienta-se pelas análises químicas, microbiológicas e sensoriais na vinificação e assim, define as operações a serem realizadas no vinho (OUGH,1988; PEYNAUD,1982).

Para as análises de acidez total, densidade relativa, grau alcoólico real, potencial hidrogeniônico (pH) e açúcares redutores as metodologias de análises são definidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) em seu Manual de Métodos de Análise de Bebidas e Vinagres. Para determinação de acidez fixa, utiliza-se método descrito por Official Methods of Analysis of AOAC International (AOAC, 2005).

Já a densidade relativa é definida como o coeficiente do peso específico do vinho pelo peso específico da água. Sendo a relação expressa em quatro casas decimais, da massa volumétrica (g/cm^3) do mosto a 20°C com a massa volumétrica da água a mesma temperatura.

Indiretamente, a densidade relativa permite determinar aproximadamente o extrato seco e o teor de açúcar nos vinhos e através da análise de densidade é realizado o acompanhamento da fermentação alcoólica. A densidade do mosto diminui progressivamente

até entre 0,992 e 0,998 (g/cm^3) inserir unidade de medida de densidade, ou seja, a glicose está sendo consumida e conseqüentemente álcool produzido (DE ÁVILLA, 2002).

Mas, é através do conhecimento do pH que pode-se avaliar a resistência do vinho, atividade microbiológica por bactérias, tendência as casses férricas, ou percentagem de SO_2 presente na forma livre (BLASI, 2004).

Sendo o pH expresso pelo logaritmo da concentração de íons hidrogênio, no caso dos vinhos brasileiro é variável de 3,0 até 3,8, dependendo do tipo (branco, tinto) da cultivar e da safra, porém, à soma dos ácidos tituláveis correspondem a acidez total quando se neutraliza o vinho até pH 7,0 com solução alcalina (RIZZON, 2006).

Sendo os principais ácidos presentes na polpa da uva são os ácidos tartáricos e o málico, constituindo pelo menos 90% da acidez titulável (CHAVARRIA et al., 2008). O teor de acidez volátil é o parâmetro que mede o grau de avinagemamento do vinho, devendo ser o mais baixo possível. A boa sanidade do produto é indicada por baixos valores de acidez volátil. O vinho novo não deveria apresentar mais que 10 meq/L (RIZZON, 2010).

Em relação ao SO_2 , o uso deve ser moderado, pois o mesmo pode dar origem a odores ou gostos desagradáveis, ou favorecer certas perturbações durante a conservação. O nível máximo de dióxido de enxofre total permitido pela legislação brasileira é de 350 mg/L. (SCOPEL, 2005). O dióxido de enxofre livre corresponde aquele encontrado na forma de SO_2 e de combinações minerais do tipo H_2SO_3 , HSO_3^- e SO_3 (RIZZON, 2006).

Para polifenóis totais um método de Folin e Ciocalteu utilizando ácido gálico como padrão e leitura das absorbâncias a 765nm (DI STEFANO; CRAVERO; GENTILINI, 1989) é bastante utilizado. E a metodologia utilizada na determinação das antocianinas em vinhos se baseia na diferença da coloração das antocianinas em pH 1,0 e 4,5, efetuando leitura das absorbâncias a 520nm, já o método utilizado para determinação da cor dos vinhos baseando-se nas variações de absorbância das amostras em diferentes comprimentos de onda (410nm, 510nm e 610nm), para mostrar a evolução da cor dos vinhos e constituindo a base dos métodos empregados para avaliação (OIV, 2019).

2.4 Espectroscopia na região do Visível e Infravermelho Próximo (Vis/NIR)

Os métodos espectroscópicos baseiam-se na medida da interação entre a radiação eletromagnética com a matéria para obter informações físicas e químicas sobre o material e os átomos ou moléculas do analito e da produção de radiação pelo analito (SKOOG et al., 2015).

Para que as moléculas de um composto absorvam radiação é preciso haver uma variação no momento dipolo, associado ao movimento rotacional ou vibracional. O infravermelho é dividido em três regiões: infravermelho distante (FIR) que compreende a faixa de $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$, o infravermelho médio (MIR) com faixa de $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ e o infravermelho próximo (NIR) cuja faixa é $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (SKOOG et al., 2002).

Essas regiões também podem ser representadas em nanômetros, portanto, a região do infravermelho (IV) estende-se dos $3 \times 10^{11} \text{ Hz}$ até aproximadamente os $4 \times 10^{14} \text{ Hz}$ e é subdividida em três regiões: o IV- próximo (próximo da luz visível: $780 - 2500 \text{ nm}$), o IV-intermédio ($2500 - 50000 \text{ nm}$) e o IV-longínquo ($50000 \text{ nm} - 1 \text{ mm}$) (LIMA; BAKKER, 2011).

Caracterizado a absorção por sobretons e combinação de bandas de vibrações moleculares fundamentais, que são provenientes principalmente de grupos orgânicos específicos, como: C- H (pertencente à grupos metileno, metoxi, carbonil e aromáticos), O-H (hidroxila), N-H (pertencente à amidas primárias e secundárias; aminas primárias, secundárias e terciárias; sais e complexos orgânicos) (WORKMAN, 1996; VALDERRAMA, 2005; XIAOBO et al., 2010).

Portanto, o IV-próximo é o nome dado à região do espectro eletromagnético imediatamente superior à região visível em termos de comprimento de onda, ou seja, trata-se da região do infravermelho — mais próxima da região visível. Sendo a luz uma forma de onda eletromagnética que se propaga em determinado espaço em forma de energia, existem várias aplicações das ondas eletromagnéticas no cotidiano (Tabela 1) (LIMA; BAKKER, 2011).

Segundo, Lima e Bakker (2011), o princípio de análise NIR consiste na aplicação do IV-próximo com diferentes comprimentos de ondas. Baseado nas diferentes características de absorção e dispersão da luz, avalia de forma quantitativa e qualitativa, os componentes moleculares de um tecido biológico. Quando a luz atinge um tecido biológico, sua transmissão nesse tecido depende da combinação dos efeitos de reflexão, dispersão e absorção. Enquanto a reflexão é puramente uma função do ângulo de entrada da luz na superfície tecidual, a dispersão e a absorção são propriedades dependentes do comprimento de onda da luz irradiante. A dispersão da luz no tecido é menor com comprimentos de ondas maiores, favorecendo a transmissão do IV- próximo, que possui maior comprimento de onda dentro do espectro da luz. A absorção, no entanto, é determinada pelas propriedades moleculares do tecido que a luz atravessa.

Tabela 1 - Espectros electromagnéticos.

| Designação | | Frequência (Hz) | | | Comprimento de onda | | |
|----------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|--------|---------|
| Ondas de rádio | Inferior | a | 3×10^{11} | Superior | a | 0,3m | |
| Microondas | 10^9 Hz | a | 3×10^{11} | 0,3 m | a | 1 mm | |
| Infravermelho | 3×10^{11} Hz | a | $3,8 \times 10^{14}$ | 1 mm | a | 789 nm | |
| Visível | Vermelho | $3,8 \times 10^{14}$ Hz | a | $4,8 \times 10^{14}$ | 789 nm | a | 625 nm |
| | Laranja | $4,8 \times 10^{14}$ Hz | a | 5×10^{14} | 625 nm | a | 600 nm |
| | Amarelo | 5×10^{14} Hz | a | $5,2 \times 10^{14}$ | 600 nm | a | 577 nm |
| | Verde | $5,2 \times 10^{14}$ Hz | a | $6,1 \times 10^{14}$ | 577 nm | a | 491 nm |
| | Azul | $6,1 \times 10^{14}$ Hz | a | $6,59 \times 10^{14}$ | 491 nm | a | 455 nm |
| Ultravioleta | Violeta | $6,59 \times 10^{14}$ Hz | a | 8×10^{14} | 455 nm | a | 390 nm |
| | | 8×10^{14} Hz | a | $2,4 \times 10^{16}$ | 390 nm | a | 8,82 nm |
| Raio X | $2,4 \times 10^{16}$ Hz | a | 5×10^{19} | 8,82 nm | a | 6 pm | |
| Raio Gama | Superior | a | 5×10^{19} | Inferior | a | 6 pm | |

FONTE: LIMA; BAKKER, 2011

No modo de reflectância, o feixe incidente penetra a superfície da amostra interagindo com a matriz, retornando à superfície da mesma, após absorção parcial e múltiplos espalhamentos (KONZEN et al., 2003).

Classificada como um tipo de espectroscopia vibracional, uma vez que os espectros obtidos são derivados de transições entre os níveis de energia vibracionais de ligações moleculares (VOLMER, 2001; PASQUINI, 2003).

Sendo essa técnica analítica bastante visada por indústrias de alimentos, tanto para as análises de matérias primas como para o produto acabado (RIOVANTO et al., 2011), apresentando características como maior razão sinal-ruído e baixo custo comparado a outras técnicas (WORKMAN, 1996), alta velocidade analítica; análises não-destrutivas e não-invasivas; adequação à aplicações em linha de produção; aplicabilidade ampla e mínimas exigências com a preparação da amostra, quando comparada a outras técnicas de referência (PASQUINI, 2003; VAN AGTHOVEN et al, 2002).

Portanto, como é uma técnica que não necessita de reagentes químicos e, não gera resíduos, está alinhada aos conceitos da Química Verde (GALUSZKA et al., 2013).

2.5 Análise de Vinhos por Vis/NIR

A utilização da espectroscopia NIR permite a realização do controle da qualidade de vinhos de forma simples, rápida e de baixo custo, abrangendo toda a cadeia produtiva da bebida, iniciando-se com a avaliação da uva no campo, onde geralmente a técnica é aplicada para a escolha do ponto de colheita (COZZOLINO et al., 2006a; FERRER-GALLEGO et al., 2011).

Controlar a qualidade dos vinhos é muito importante, por isso, a área que desenvolve métodos rápidos relaciona dados espectroscópicos e químicos multivariados para prever a concentração de constituintes químicos específicos, como a quimiometria (CORBELLA; COZZOLINO et al., 2006a). Portanto, a espectroscopia NIR e a quimiometria têm sido aplicadas para a classificação de vinhos de acordo com suas origens geográficas (LIU et al., 2006) e para determinação de compostos voláteis (GARDE-CERDÁN et al., 2010).

Estudos que correlacionam vinhos e espectroscopia Vis/NIR tiveram o objetivo de determinar diferentes grupos de compostos em vinhos como fenólicos compostos (COZZOLINO et al., 2004; TARANTILIS et al., 2008), taninos e matéria seca (COZZOLINO et al., 2008), compostos fermentativo no vinho ‘Riesling’ (SMYTH et al., 2008), minerais (COZZOLINO et al., 2008) e parâmetros clássicos enológicos (URBANO-CUADRADO et al., 2004).

Alguns trabalhos apresentam uma relação de sucesso entre a técnica NIR e substâncias voláteis fermentativas (LORENZO et al., 2009) e compostos voláteis de carvalho e etil-fenóis (GARDE-CERDÁN et al., 2010) em vinhos tintos envelhecidos.

Cozzolino e colaboradores (2004) observaram que a região visível (400–700 nm) apresenta bandas de absorção características de antocianinas, demonstrando a extração de pigmentos fenólicos da casca da uva para o vinho no processo de fermentação.

Apesar da adequação da espectroscopia Vis/NIR como ferramenta analítica no processo de produção de vinhos, conforme citado por diversos estudos acadêmicos, a utilização dessa tecnologia pelas vinícolas e outras agroindústrias foi limitado durante anos. Por consequência das dificuldades para implementação da técnica na rotina das empresas (necessidade de construção de uma base de dados, uso da Quimiometria para tratamento de dados, entre outras), e principalmente, pelo alto custo dos equipamentos disponíveis no mercado.

No entanto, o desenvolvimento de novas tecnologias, também são utilizadas na construção dos espectrômetros Vis/NIR permitindo a redução do tamanho e do custo destes instrumentos. Assim, os espectrômetros Vis/NIR portáteis representam uma ótima alternativa para as vinícolas, agroindústrias e produtores realizarem o monitoramento da qualidade de seus produtos (MARQUES et al., 2016; ESCRIBANO et al., 2017; CORREIA et al., 2018).

Porém como toda técnica analítica, apresenta algumas características indesejáveis, como a dificuldade para interpretação direta dos espectros registrados, que podem apresentar diversas bandas sobrepostas é imprescindível o uso de ferramentas matemáticas e estatísticas da quimiometria para extrair informações relevantes dos espectros (VAN AGTHOVEN et al., 2002).

Ou seja, a espectrometria NIR precisa ser auxiliada pela quimiometria nas mais variadas aplicações analíticas, como no pré-processamento dos dados ou valores espectrais, planejamento e otimização de experimentos, processamento de sinais, seleção de variáveis e amostras, calibração multivariada, reconhecimento de padrões e classificação de amostras (DANTAS, 2014).

2.5.1 Vis/NIR portátil

Avanços frequentemente são feitos na espectroscopia NIR. A miniaturização de espectrômetros e a melhoria da tecnologia NIR, por exemplo, ajudaram a desenvolver novas aplicações em diferentes setores (SORAK et al., 2012). Esses instrumentos combinam características típicas das câmeras digitais e dos espectrômetros convencionais, permitindo a obtenção simultânea de informações espectrais das amostras analisadas (GOWEN et al., 2007; LU, 2008).

Por isso, a tecnologia empregada em espectrômetros portáteis permite além da miniaturização, uma maior robustez pela ausência de partes móveis, pois, os instrumentos baseados em redes de difração fixa permitem superar algumas limitações características dos instrumentos baseados em redes de difração móveis, já que possibilitam a obtenção de espectros em poucos milissegundos e não possuem partes móveis. Nesses espectrômetros filtros ópticos são usados para realizar a seleção de comprimentos de onda e normalmente desenvolvidos para aplicações específicas. Em geral, apresentam baixo custo, mas possuem resolução espectral limitada (PASQUINI, 2003; SKOOG et al., 2006).

Atualmente, no mercado são encontrados espectrômetros portáteis que podem ser uma alternativa viável para a introdução efetiva da espectroscopia NIR na área agrícola (Tabela 2), permitindo a adoção dessa tecnologia em diversos setores. Entretanto, o desempenho destes equipamentos deve ser avaliado, a fim de verificar se estes podem ou não ser utilizados para esta finalidade (SARANWONG et al., 2005; MARQUES et al., 2016).

Tabela 2 – Estudos na área agrícola com espectrômetro portátil por vários autores.

| | |
|---|-----------------------------|
| Avaliação e recomendação de espectrômetros NIR portáteis para o monitoramento da qualidade e definição do estágio de maturação para a colheita de mangas produzidas no Vale do São Francisco. | SILVA et al., 2019 |
| A espectroscopia portátil NIR-AOTF combinada com a espectroscopia FTIR da vinícola para um monitoramento fácil e rápido em campo da qualidade da uva Sangiovese. | BARNABA et al., 2014 |
| Comparando o desempenho analítico dos espectrômetros Micro-NIR e FT-NIR na avaliação da qualidade de frutos de acerola, utilizando algoritmos de regressão PLS e SVM. | MALEGORI et al., 2017 |
| Determinação de compostos fenólicos de casca de uva durante o amadurecimento por espectroscopia NIR | FERRER-GALLEGO et al., 2011 |
| Desempenho de novos espectrômetros NIR portáteis de baixo custo para análise não destrutiva da qualidade do umbu (<i>Spondias tuberosa</i> Arruda) | MARQUES; FREITAS, 2020 |
| Medições de micronir de algodão usando pequenos analisadores portáteis de infravermelho próximo (NIR) | ZUMBA; RODGERS, 2016 |
| Espectroscopia portátil de infravermelho próximo aplicada ao controle de qualidade do café brasileiro | CORREIA et al., 2018 |

FONTE: O próprio autor

As vantagens de utilizar o NIR portátil estão mais relacionadas a análises em tempo real, sem redução de seu desempenho analítico (exatidão, precisão, sensibilidade etc.) podendo ser utilizado no campo de trabalho e a principal desvantagem do instrumento está relacionada à curta janela da aquisição espectral, enquanto (CORREIA et al., 2018).

O uso da espectroscopia NIR na indústria do vinho ainda está começando, mas a partir da literatura, é possível notar que essa técnica pode ser aplicada em várias etapas durante a produção do vinho, da colheita à degustação; o potencial da espectroscopia NIR já foi testado como um método analítico alternativo para medir parâmetros enológicos em uvas intactas ou processadas (FERRER-GALLEGO et al., 2011).

Barnaba et al. (2014) afirmam que, o dispositivo portátil NIR analisado, pode ser avaliado como uma ferramenta útil para a avaliação rápida e multiparamétrica na vinícola para um monitoramento fácil e rápido.

2.6 Quimiometria e Calibração Multivariada

A quimiometria surgiu na década de 70 e sua criação somente foi possível devido à disponibilidade de metodologias e softwares dedicados à realização de cálculos com dados multivariados, a automação das análises e a acessibilidade a microcomputadores. Muito utilizada na química analítica, a quimiometria é uma associação de métodos estatísticos de análise multivariada, destinados ao tratamento de dados de origem química (TEÓFILO, 2013).

A quimiometria pode ser definida como uma disciplina da química que faz uso de ferramentas matemáticas, estatísticas e lógicas para extrair o máximo de informações possível dos dados de um experimento (MARINI, 2016), sendo uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada (FERREIRA, 1999).

A calibração multivariada tem como objetivo a construção de modelos matemáticos que estabeleçam uma relação quantitativa entre os dados de saída de um instrumento (medidas instrumentais multivariadas, tais como espectros NIR) e os parâmetros físicos ou químicos de interesse previamente determinados por uma técnica analítica de referência (FERREIRA et al., 1999).

A utilização da espectroscopia NIR requer um complexo processamento de dados para a calibração e validação de modelos preditivos (BETEMPS et al., 2011 *apud* BRITO et al., 2013).

Antes do início dos procedimentos de construção dos modelos de calibração, que tem como objetivo a visualização e/ou avaliação da existência de agrupamentos ou algum tipo de tendência natural na distribuição dos dados sob análise, realiza-se de uma avaliação prévia do conjunto de dados, essa avaliação prévia é normalmente conhecida como análise exploratória de dados (NAES et al., 2002).

Os avanços na instrumentação analítica têm permitido a medição de centenas de variáveis em uma única amostra. Esses grandes conjuntos de dados podem ser desafiadores quando usados para correlacionar dados descritivos da composição de bebidas por abordagens de modelagem multivariada, pois variáveis ruidosas ou irrelevantes podem prejudicar a identificação de compostos ativos (SHERMAN et al., 2018).

As técnicas de pré-processamento da informação espectral são geralmente empregadas para remoção de variação sistemática ou aleatória que possam mascarar variações de interesse nos dados em estudo. Essas técnicas podem ser aplicadas tanto nas amostras como nas variáveis, tais como a normalização, ponderação, suavização e correção da linha de base (MAZUR, 2012). A transformação padrão normal da variável (SNV) seguida pela transformação da primeira derivada, por exemplo, pode reduzir a variação da linha de base e aprimorar as características espectrais (BARNES, DHANOA; LISTER, 1989).

O processo de desenvolvimento de modelos de calibração multivariados são normalmente divididos em duas fases: calibração e validação externa ou predição. A fase de calibração é dividida em duas etapas: a calibração, propriamente dita, que tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo matemático, que é obtido relacionando-se a matriz de dados das variáveis instrumentais medidas (X) com o vetor contendo os valores da propriedade de interesse (Y) determinados pelo método de referência; e a validação interna, também conhecida como validação cruzada, que tem como objetivo principal determinar o número ideal de variáveis que devem ser incluídas no modelo, bem como estimar o seu erro médio. Otimizando o modelo construído (BEEBE et al., 1998; PASQUINI, 2003; SOUZA et al., 2013).

Existem alguns métodos multivariados utilizados para relacionar os dois conjuntos de dados (espectros e análises de referência), por exemplo, a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) que utiliza X e Y , onde X são variáveis preditoras (espectrais) e Y pode ser uma variável (PLS1) ou muitas variáveis (PLS2) a serem preditas. A covariância entre X e Y é maximizada, e importantes variáveis preditoras são aquelas que mais se correlacionam com Y . Em princípio, a regressão PLS pode ser utilizada para analisar dados ruidosos contendo variáveis irrelevantes, colinearidade e valores ausentes, portanto, é o método estatístico supervisionado mais utilizado para correlacionar dados descritivos de composição sensorial e química (SEISONEN; VENE; KOPPEL, 2016).

O próprio processo de modelagem empregado na regressão PLS pode gerar métricas para avaliar a contribuição de cada variável para o modelo e variáveis instáveis ou irrelevantes podem ser excluídas (SHERMAN et al., 2018).

Portanto, modelos de calibração são desenvolvidos usando PLS, que é o método multivariado mais comumente usado para a avaliação de espectros NIR. O PLS é um método que não possui restrição no número de comprimentos de onda que podem ser selecionados para a calibração para tornar o modelo adequado para extrair o máximo de informações dos espectros (MU et al., 2019).

Para desenvolver calibração para a previsão de compostos fenólicos totais e antocianinas no vinho tinto, o sistema de extrato seco para infravermelho próximo método de refletância (DESIR) tem sido usado (MEDRANO, 1995; MEURENS et al., 1987). No entanto, não foram encontrados relatos na literatura em relação ao uso da espectroscopia NIR para analisar compostos fenólicos diretamente no vinho ou no suco de uva.

3 OBJETIVO GERAL

Viabilizar o uso de espectrômetro portátil Vis/NIR para o controle da qualidade de vinhos finos e espumantes da região do Submédio do Vale do São Francisco, visando à substituição total ou parcial dos métodos analíticos convencionais.

3.1 Objetivos específicos

- Obter modelos de calibração multivariada para a avaliação de parâmetros físico-químicos, incluindo coloração e padrões de qualidade previstos na legislação brasileira;
- Otimizar a técnica de concentração prévia de amostras DESIR (*Dry-Extract System for Infrared*) para a determinação de compostos presentes em baixas concentrações em vinhos por espectroscopia Vis/NIR;
- Obter modelos de calibração multivariada para a quantificação de compostos fenólicos totais e antocianinas monoméricas em vinhos tintos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostras

Um conjunto de 378 amostras de vinhos finos (de variedades *Vitis vinífera* L) e espumantes, representativos do Submédio do Vale do São Francisco foram utilizados para a construção dos modelos preditivos pela técnica Vis/NIR. Para a análise de calibração multivariada essas amostras foram divididas em: Vinho tintos finos (Grupo I), contendo 198 amostras; vinhos brancos (Grupo II) e espumantes brancos (Grupo III), contabilizando 121 amostras; e espumantes brancos (Grupo III) e espumantes *rosés* (Grupo IV), contendo 94 amostras.

Foram selecionados vinhos elaborados de uvas de várias cultivares, colhidas em safras de anos e estações do ano distintas, e provenientes de videiras plantadas em diferentes localidades da região, Petrolina - PE, Lagoa Grande - PE, Santa Maria da Boa Vista - PE e Casa Nova - BA. Estes vinhos foram vinificados em escala experimental e comercial, e utilizando diferentes técnicas de vinificação, sendo elas convencionais e não convencionais para o Submédio do Vale do São Francisco.

Adicionalmente, foram utilizados vinhos elaborados com uvas de videiras cultivadas sob diferentes sistemas de condução (latada, lira e espaldeira), enxertas sob diversos porta-enxertos (IAC 313', IAC 572', IAC 766', Paulsen 1103', Harmony' e SO4') e, colhidas em estádios de maturação distintos (maturação fisiológica, maturação tecnológica e após maturação tecnológica - sobre maturação). Adicionalmente, foram selecionados vinhos tintos com diferentes tempos de vida de prateleira.

Os vinhos experimentais foram elaborados no Laboratório de Enologia da Embrapa Semiárido e na Escola do Vinho do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Petrolina-PE, a partir de uvas fornecidas por vinícolas da região e/ou cultivadas em seus respectivos campos experimentais. As garrafas de vinhos experimentais foram armazenadas em adega climatizada da Embrapa Semiárido até serem analisadas (Figura 1 A). Já os vinhos comerciais foram adquiridos das vinícolas da região e de distribuidoras e imediatamente analisados (Figura 1 B).

Figura 1 - Vinhos experimentais produzidos na Embrapa Semiárido e Escola do Vinho do IF-Sertão- PE (A); vinhos comerciais doados por vinícolas da região ou adquiridos em distribuidoras (B).



A



B

FONTE: O próprio autor

4.2 Análises de referência

As amostras de vinhos tintos (Grupo I – Apêndice I), vinhos brancos (Grupo II– Apêndice II) e espumantes brancos (Grupo III– Apêndice III) e espumantes rosés (Grupo IV– Apêndice IV) foram analisadas em triplicata no laboratório de Enologia da Embrapa do Semiárido, Petrolina-PE.

Previamente as análises, os espumantes foram colocados em erlemneyer e filtrados com auxílio de funil e papel filtro para a degaseificação, para as análises. No entanto, para as análises de cor foi feita a degaseificação das amostras, onde o erlemneyer com o espumante foi colocado em banho ultrassônico a temperatura de $7 \pm 2^\circ\text{C}$ por 30 minutos (NICOLLI et al., 2015).

Foram realizadas nos vinhos tintos, brancos e espumantes as análises clássicas que determinam a qualidade do produto, tais como: pH, acidez titulavel, densidade, teor alcoólico, extrato seco, açúcares redutores e totais. As análises acidez volátil, dióxido de enxofre livre e total, cor no colorímetro foram realizados em vinhos tintos, vinhos brancos e espumantes brancos; cor no espectrofotômetro (420, 520 e 620nm), tonalidade da cor, índice de polifenóis totais (IPT), compostos fenólicos totais e antocianinas monoméricas

foram realizados apenas em vinhos tintos, seguindo as metodologias descritas a seguir:

4.2.1 pH

O potencial hidrogeniônico (pH) foi determinado por leitura direta do vinho em pHmetro (HANNA® instruments Brasil) produtos previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0; e 10,0 (BRASIL 2005).

4.2.2 Acidez Titulável

A determinação da acidez titulável foi feita em amostras de 5mL de vinho diluída com 45mL de água destilada, por titulação com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N (BRASIL, 2005). A Equação 1 apresenta cálculo utilizado para determinação da acidez total.

$$(1) \quad \text{Acidez total (meq/L)} = \frac{n \times f \times M \times 1000}{V}$$

Onde:

n = volume em mL de solução de NaOH gasto na titulação;

f = fator de correção da solução de NaOH;

M = molaridade da solução de NaOH;

V = volume da amostra em mL

Para transformar meq L⁻¹ em g L⁻¹ Equação 2:

$$(2) \quad \text{Acidez total (g/L)} = \frac{\text{valor em meq} \times \frac{\text{massa molar do ácido tartárico}}{\text{H ionizáveis}}}{1000}$$

Onde:

Massa molar do Ácido Tartárico = 150,09 H (hidrogênio) ionizáveis = 2

4.2.3 Acidez Volátil

Após o recolhimento do destilado contendo os ácidos voláteis destilados por arraste de vapor, foi realizada a titulação das amostras (BRASIL, 2005). A fórmula utilizada para o cálculo da acidez volátil (meq L⁻¹) presente nas amostras esta expressa na Equação 3:

$$(3) \quad \textit{Acidez volátil (meq/L)} = \frac{Eq \times n \times N}{10 \times V}$$

Onde

n = Volume da solução de hidróxido de sódio gastos na titulação em mL. N = Normalidade da solução de hidróxido de sódio.

V = Volume da amostra em mL.

Eq = Equivalente grama do ácido acético (60).

Para transformar meq/L em g/L Equação 4:

$$(4) \quad \textit{Acidez total (g/L)} = \frac{\text{valor em meq} \times \frac{\text{massa molar do ácido acético}}{\text{H ionizáveis}}}{1000}$$

Onde:

Massa molar do Ácido Acético = 60 H (hidrogênio) ionizáveis = 1

4.2.4 Densidade

A densidade a 20°C foi determinada por leitura direta utilizando 60 mL da amostra na balança eletrônica hidrostática (modelo Super Alcomat, Gibertini®, Milão, Itália), previamente calibrada, (BRASIL, 2005).

4.2.5 Teor Alcoólico

Para determinação do teor alcoólico, 100mL de cada vinho foi previamente destilado por destilação simples em destilador enológico (modelo SuperDee, Gilbertini®, Milão, Itália), recolhendo uma alíquota de 70 mL de destilado. Após resfriar a 20°C o balão volumétrico com o destilado recolhido foi aferido para 100 mL com água destilada e o álcool determinado em balança eletrônica hidrostática (Super Alcomat, Gibertini®, Milão, Itália) sendo o resultado expresso em % v/v. (AOAC, 2005).

4.2.6 Extrato Seco

A análise foi realizada com a utilização balança eletrônica hidrostática (modelo Super Alcomat, Gibertini®, Milão, Itália) através da conversão da densidade relativa da amostra antes e após ser desalcolizada por meio de destilação simples em destilador enológico (modelo SuperDee, Gilbertini®, Milão, Itália). Pela diferença de ambas as medidas é determinado o conteúdo de extrato seco, expresso em gramas por litro (AOAC, 2005).

4.2.7 Dióxido de enxofre livre e total

Utilizando o método de Ripper, que se baseia na titulação do vinho com iodo 0,02N, determinou-se o dióxido de enxofre total (BRASIL, 2005). A fórmula utilizada para o cálculo da concentração de dióxido de enxofre (mg/L) presente nas amostras esta expressa na Equação 5:

(5)

$$\text{SO}_2 \text{ total e livre (mg/L)} = \frac{V \times N \times f_c \times 32 \times 1000}{v}$$

Onde:

V = volume em mL de solução de iodo gasto na titulação;

N = normalidade da solução de iodo (0,02N);

Fc = fator de correção da solução de iodo;

32 = equivalente grama do dióxido de enxofre;

v = volume de amostra utilizado (1mL).

4.2.8 Açúcares redutores e totais

Foi utilizado o método volumétrico de *Lane-Eynon* para determinação do teor de açúcares redutores e totais em vinhos, baseado na redução completa de um volume conhecido do reagente de cobre alcalino (solução de Fehling) a óxido cuproso (RIBEREAU-GAYON et al., 2006; BRASIL, 2005).

Primeiro, foi determinado fator de correção (FC) das soluções de Fehling A e B, utilizando solução de glicose a 1% como titulante, observado na Equação 6:

$$(6) \quad FC = \frac{(\text{volume da solução de glicose gastos (ml)} \times 0,5)}{100}$$

Para o cálculo do teor de açúcares redutores presentes nos vinhos, expressando-os em g/L, foi utilizada a Equação 7 a seguir:

$$(7) \quad \text{Teor de açúcares redutores (g/L)} = (FC / V) \times FD$$

Onde:

FC= fator de correção das soluções de Fehling A e B

V = mL da amostra de vinho gastos na titulação;

FD = fator de diluição da amostra (caso a densidade seja superior a 1,0000).

Para a análise de açúcares totais, os açúcares não redutores foram previamente invertidos. Para isso, pipetou-se para erlemmeyer de 250 mL, 100mL de amostra para vinhos com densidade até 1,000; 10mL da amostra quando a densidade variava de 1,000 a 1,020; 5mL para densidade entre 1,020 e 1,060; e 2mL quando a densidade estava acima de 1,060. Acidificou-se então o meio com 1,5 mL de ácido clorídrico 1:4 e a solução foi levada para o banho maria a 100 ± 2 °C por vinte minutos. Após resfriada, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL aferido com água deionizada (BRASIL, 2005).

4.2.9 Coloração

Para a avaliação da coloração das amostras de vinho, foram utilizados os sistemas CIELab e CIEL*C*h para determinação dos parâmetros: L* (luminosidade), a* (coordenada vermelho/verde), b* (coordenada amarelo/azul), ângulo h (tonalidade da cor) e C* (saturação de cor ou cromaticidade). As leituras foram realizadas utilizando colorímetro portátil (modelo CR-400, Konica Minolta) previamente calibrado no modo transmitância, com iluminante D65 e ângulo de 10°.

Adicionalmente, a intensidade de cor (IC) e a tonalidade da cor foram avaliadas em espectrofotômetro (Multiskan GO, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) a partir da

leitura das absorvâncias nos comprimentos de onda de 420, 520 e 620 nm (RIBEREAU-GAYON et al., 2006).

A intensidade da cor (IC) foi obtida pela somatória das absorvâncias em 420, 520 e 620 nm, já a tonalidade foi calculada pela razão entre as absorvâncias a 420 e 520 nm. As amostras de vinhos tintos (Grupo I) foram previamente diluídas na proporção de 1:2 com solução de acetato de sódio a 3% com pH corrigido para 3,6.

4.2.10 Índice de polifenóis totais (IPT)

Para determinação do Índice de Polifenóis totais utilizou-se método baseado na capacidade de absorção de radiação ultravioleta (UV) do vinho a 280 nm, (HARBERTSON e SPAYD, 2006).

As amostras foram previamente diluídas com água deionizada, adicionando-se 1 mL da amostra em balão volumétrico de 100 mL e aferindo-o com a água. Os resultados foram expressos pela absorvância dos vinhos tintos a 280nm em espectrofotômetro (Multiskan GO, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), considerando o fator de diluição.

4.2.11 Compostos fenólicos totais

O conteúdo de compostos fenólicos totais foi determinado a partir do método espectrofotométrico proposto por Rossi e Singleton (1965), com pequenas modificações. Este método baseia-se na oxidação dos compostos fenólicos na presença de solução de carbonato de sódio e *Folin-Ciocalteu*. O teor de compostos fenólicos foi quantificado a partir da leitura da absorvância a 760 nm em espectrofotômetro (Multiskan GO, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), utilizando curva de calibração obtida a partir do ácido gálico (com concentração variando de 1,5 a 7,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

4.2.12 Antocianinas Monoméricas

O teor de antocianinas monoméricas totais nos vinhos tintos foi determinado segundo o método proposto por Lee et al. (2005), pelo método do pH diferencial.

Este método baseia-se na propriedade que os pigmentos de antocianinas possuem de alterar a sua coloração reversivelmente mediante mudanças de pH.

As amostras foram diluídas com soluções tampão de cloreto de potássio KCl 0,025 M (pH = 1,0) e acetato de sódio CH₃-COONa 0,4 M (pH = 4,5) e as leituras realizadas a 520 nm e 700 nm em espectrofotômetro (Multiskan GO, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA).

A leitura a 700 nm é realizada para descontar a turbidez da amostra. O valor da absorvância final (A_F) é calculado a partir da Equação 8:

$$(8) \quad A_F = (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH\ 1,0} - (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH\ 4,5}.$$

Os resultados foram expressos como mg de antocianinas monoméricas em equivalentes de malvidina-3-O-glicosídeo por litro de vinho (Equação 9).

$$(9) \quad \text{Antocianinas (mg/L)} = (A_F \times PM \times FD \times 1000) / (\epsilon \times 1)$$

Onde:

A_F = Absorvância final

PM = Peso molecular da malvidina-3-O-glicosídeo = 493,4

g/mol FD = fator de diluição (50);

ϵ = absorvância molar da malvidina-3-O-glicosídeo = 28000 M⁻¹cm⁻¹

4.3 Instrumentação e aquisição espectral

Os espectros foram registrados empregando-se o espectrômetro Vis/NIR portátil F- 750 Produce Quality Meter (Felix Instruments, Portland, EUA) (Figura 2), que opera na faixa espectral de 350 a 1150 nm, com intervalo de aquisição de dados de 3 nm. Este instrumento possui dimensões bastante reduzidas em comparação aos espectrômetros de bancada, pesando cerca de 1 kg. A aquisição dos espectros foi realizada empregando-se amostras líquidas, sem qualquer preparo ou diluição, e amostras sólidas concentradas, obtidas por meio da técnica DESIR. Em todos os casos, cada espectro registrado correspondeu a média de 4 varreduras.

Figura 2 - Espectrômetro F-750 Produce Quality Meter (Felix Instruments, Portland, EUA) e adaptador (teflon) utilizado para inserir a cubeta com amostra.



FONTE: O próprio autor

Para amostras líquidas, os espectros foram registrados no modo de transfectância (valores expressos como $\log 1/R$), utilizando um acessório de Teflon[®] (politetrafluoroetileno – PTFE) para inserção de cubetas (10 mm de caminho óptico) (Figura 2).

Os vinhos foram abertos para análises de referência (Figura 3 A) e em seguida utilizados para aquisição espectral ou descongelados (Figura 3 B), para os que já tinham sido analisados em outro momento e estavam armazenados em ultrafreezer a -80°C , esperando assim a estabilização da temperatura em 25°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$).

Figura 3 – Acompanhamento da estabilização da temperatura nos vinhos engarrafados (A); e descongelamento realizado em banho-maria (B).



A

FONTE: O próprio autor



B

Para amostras sólidas, os espectros foram registrados no modo de reflectância (valores expressos como $\log 1/R$), posicionando o espectrômetro diretamente sobre o filtro de fibra de vidro contendo a amostra (Figura 4 A, B e C). Neste caso, foi utilizado um suporte de Teflon[®] para acomodar os filtros durante o procedimento.

Figura 4 - Filtro de fibra de vidro com as amostras concentradas dentro das placas de Petri (A); inseridas no suporte de Teflon[®] (B); e durante a leitura com espectrômetro (C).

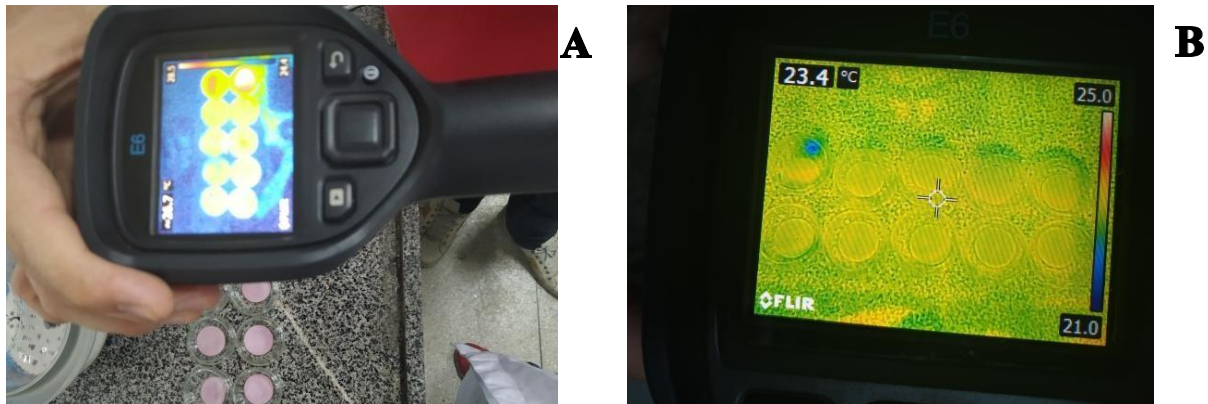


FONTE: O próprio autor

4.4 Preparo de amostras e otimização da técnica DESIR

Amostras de vinho tinto foram concentradas em filtro de fibra de vidro por meio da técnica DESIR (Meurens et al., 1987; Núñez-Sánchez et al., 2008). O procedimento compreendeu cinco etapas simples para o preparo das amostras antes de serem analisadas, conforme descrito a seguir: (1) transferência do filtro de fibra de vidro para um recipiente adequado (placa de Petri); (2) adição de 1,00 mL de amostra sobre o filtro de fibra de vidro (modelo Whatman GF/A, 37 mm de diâmetro, Merck KGaA, Darmstadt, Alemanha); (3) transferência do filtro de fibra de vidro, saturado com a amostra, para outro recipiente (placa de Petri limpa e seca), mantendo-o na posição vertical para eliminação do excesso de líquido; (4) secagem da amostra em estufa a 40°C com circulação de ar, durante o período entre 10 a 120 minutos; e (5) resfriamento do filtro de fibra de vidro, contendo a amostra seca, em dessecador até atingir a temperatura ambiente. A temperatura das amostras foi determinada empregando-se um termômetro infravermelho portátil (FLIR E6-XT – Câmera de Infravermelho com MSX[®]) (Figura 5).

Figura 5 - Controle da temperatura após 10 minutos das amostras concentradas retirada da estufa (A); após 20 minutos da retiradas da estufa (B).



FONTE: O próprio autor

O tempo de secagem do vinho pela técnica DESIR foi previamente otimizado, já que este parâmetro é dependente do sistema de secagem utilizado. Para tal, avaliou-se a massa das amostras, utilizando um conjunto composto por um vinho tinto, um branco e vinho *rosé*, em função de diferentes tempos de secagem, os quais foram: 10, 20, 30, 45, 60 e 120 minutos. As amostras foram avaliadas em triplicata para cada tempo de secagem a 40°C.

4.5 Calibração multivariada

Inicialmente, foram eliminadas as regiões iniciais (350 a 401 nm) e finais (1102 a 1150 nm) dos espectros, já que estas apresentaram ruídos significativos. Em seguida, os espectros foram pré-processados usando a transformação variação normal padrão (SNV, do inglês *Standard Normal Variate*).

Os modelos de calibração multivariada foram desenvolvidos relacionando-se os espectros das amostras de vinho com os resultados provenientes das análises de referência para cada parâmetro de qualidade avaliado. Os modelos foram desenvolvidos empregando-se regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*), utilizando todas as variáveis contidas na faixa espectral de 402 a 1101 nm.

O número de variáveis latentes (VL) mantidas nos modelos de calibração foi determinado de acordo com os valores da raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV, do inglês *Root Mean Square Error of Cross Validation*).

O desempenho preditivo dos modelos de calibração desenvolvidos foi avaliado na etapa validação cruzada (validação interna), considerando os valores do coeficiente de determinação (R^2), RMSECV e RMSECV relativo (RMSECVr, calculado como a razão entre o valor de RMSECV e o valor médio do parâmetro de qualidade avaliado, multiplicada por 100).

Foi utilizado o teste F (ao nível de 95% de confiança) para realizar a comparação entre o desempenho preditivo dos modelos de calibração para compostos fenólicos totais e antocianinas monoméricas totais, obtidos a partir espectros de análises de amostras líquidas e amostras concentradas pela técnica DESIR. Neste caso, os cálculos foram realizados empregando-se os valores de RMSECV.

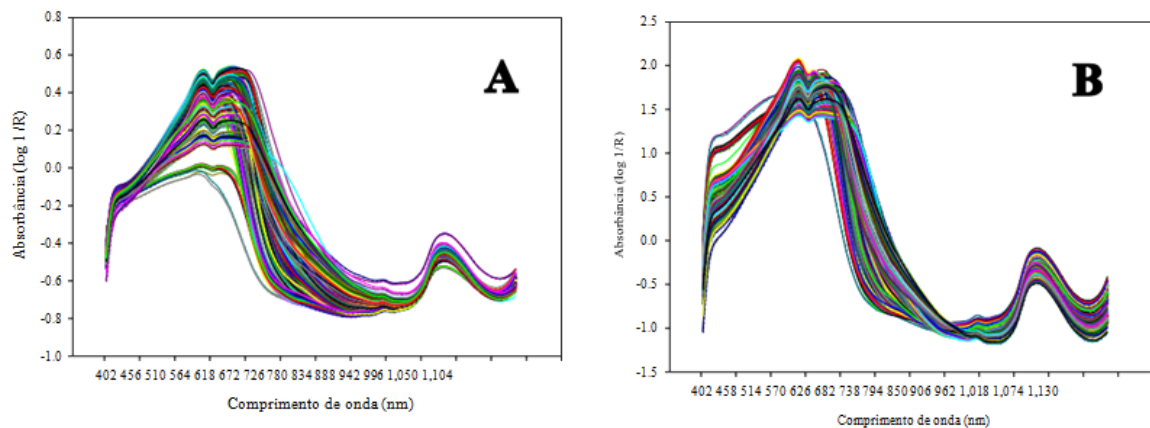
Os cálculos relacionados às etapas de pré-processamento e construção dos modelos de calibração multivariada foram realizados utilizando-se os softwares The Unscrambler versão 9.7 (CAMO, Oslo, Noruega) e SIGMAPLOT versão 11.0 (Systat Software, Washington, Estados Unidos).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modelos de calibração multivariada foram desenvolvidos utilizando a faixa espectral entre 402 a 1101 nm. Essa faixa foi escolhida, pois não apresentou ruído significativo.

Na Figura 6 estão apresentados os espectros brutos (A) e os espectros pré-processados por SNV (B). A etapa de pré-processamento dos dados é muito importante para melhorar o desempenho preditivo dos modelos de calibração multivariada. Ele tem como objetivo eliminar informações não relevantes e condicionar o conjunto de dados a ser analisado (SIESLER et al., 2002).

Figura 6 - Espectros de absorvância (sem pré-processamento) (A); e espectros após pré-processamento de dados com transformação normal padrão (SNV) (B).



5.1 Construção de modelos preditivos para avaliação de parâmetros físico-químicos em vinhos tintos

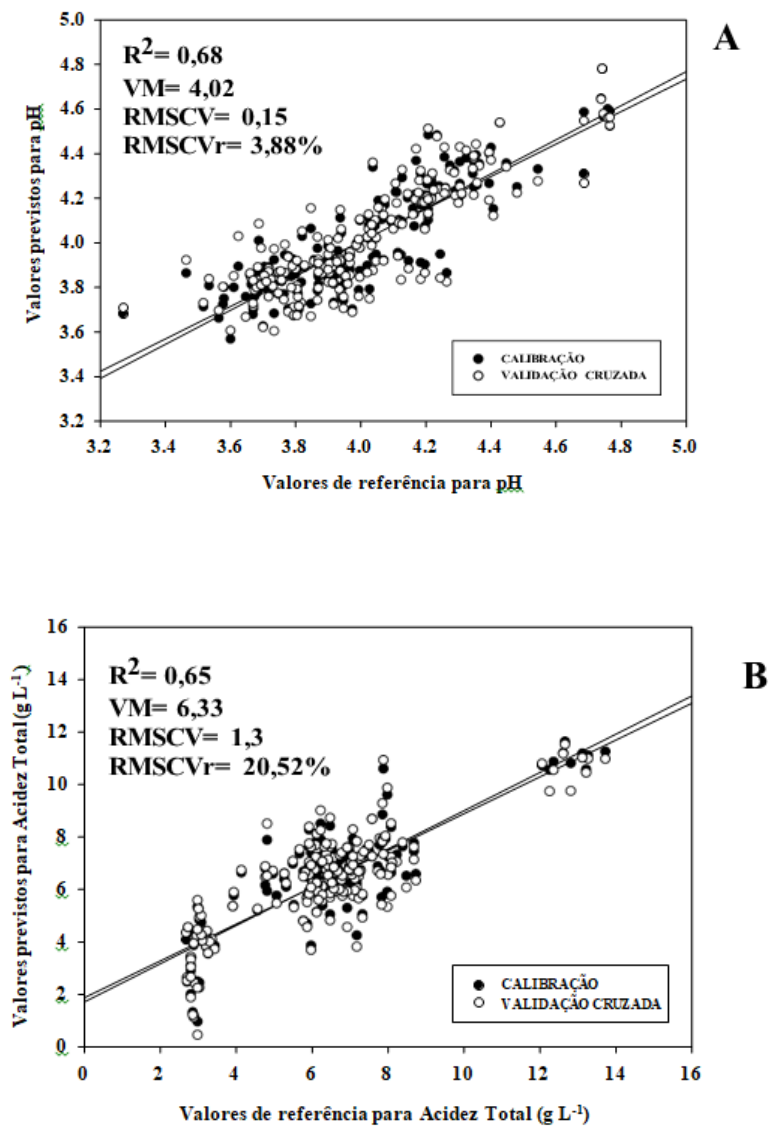
As faixas e valores médios para determinação dos parâmetros físico-químicos avaliados: pH, acidez total, acidez volátil, densidade, teor alcoólico, extrato seco, açúcares redutores, SO₂ livre e total, parâmetros de cor (L*, a*, b*, C* e h), Intensidade de cor, tonalidade da cor e IPT para 198 amostras de vinhos tintos, bem como os resultados obtidos na etapa de calibração e validação interna (cruzada) para os modelos de calibração multivariada desenvolvidos estão apresentados a seguir (Tabela 3 e Figura 7).

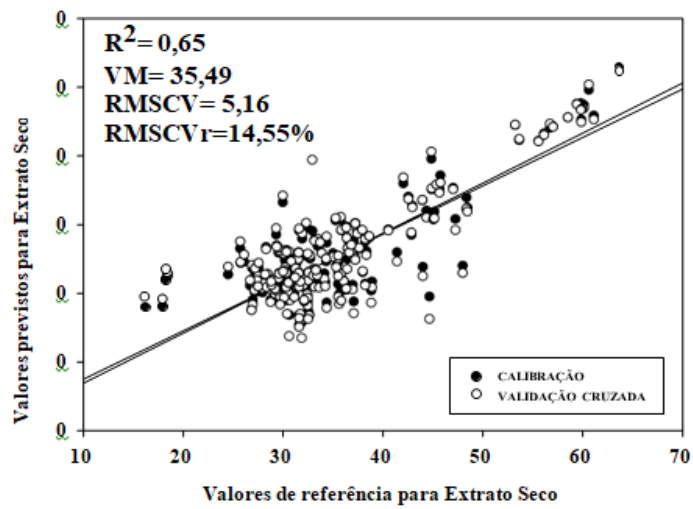
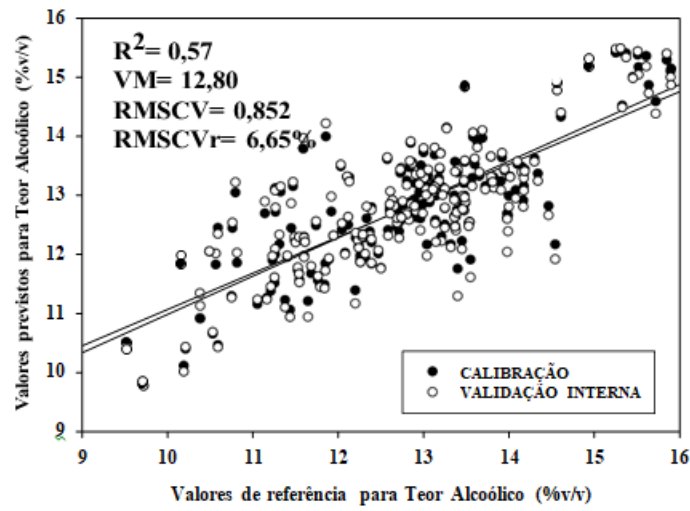
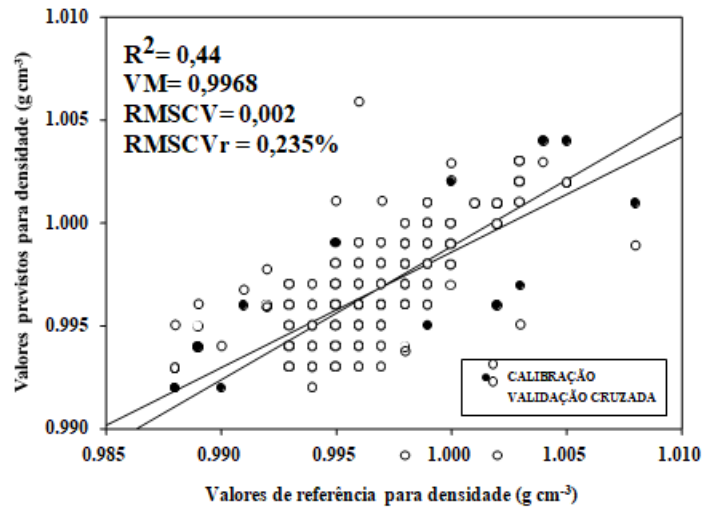
Tabela 3 - Faixas de concentração e valores médios dos parâmetros físico-químicos avaliados nos vinhos tintos ($n = 198$) do Submédio do Vale do São Francisco e parâmetros estatísticos obtidos na etapa de validação cruzada para os modelos de calibração.

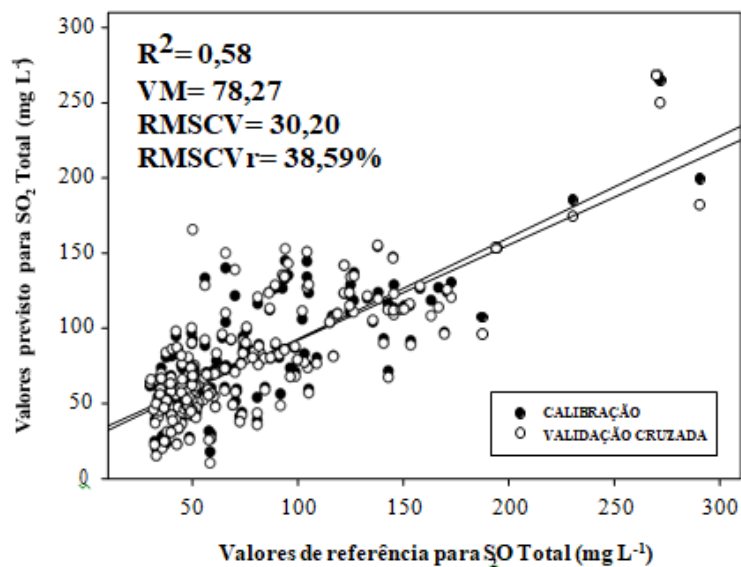
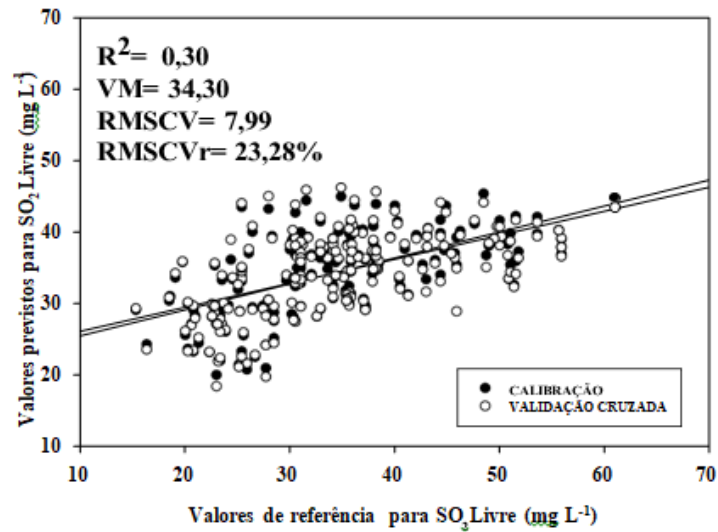
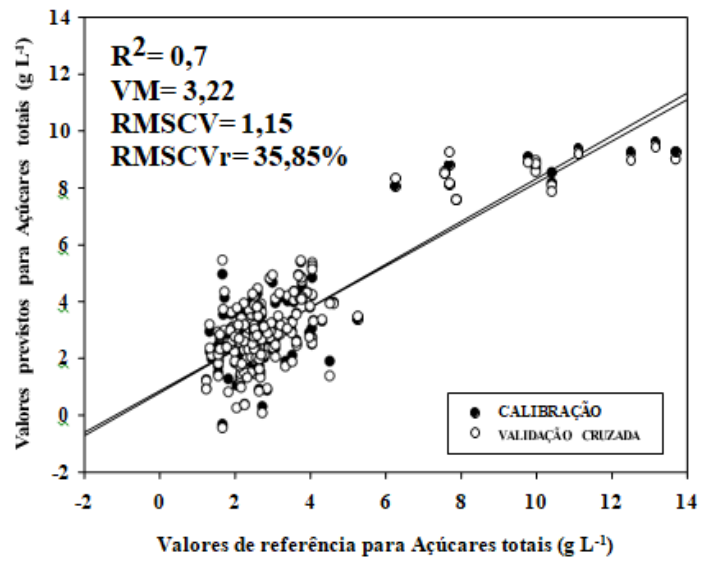
| Parâmetros | Faixa de Concentração das variáveis | Valor médio | VL ^a | R ² (C) ^b | R ² (CV) ^c | Validação Cruzada | | |
|---|-------------------------------------|-------------|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------|
| | | | | | | RMSEC ^d | RMSECV ^e | RMSECV _r ^f |
| pH | 3,27- 4,67 | 4,02 | 15 | 0,76 | 0,68 | 0,13 | 0,15 | 3,88% |
| Acidez Total (g L ⁻¹) | 2,72 - 13,75 | 6,33 | 14 | 0,72 | 0,65 | 1,14 | 1,30 | 20,52% |
| Densidade (g cm ⁻³) | 0,887 - 1,024 | 0,9968 | 15 | 0,65 | 0,44 | 0,0018 | 0,002 | 0,23% |
| Teor Alcoólico (%v/v) | 9,57 – 16,78 | 12,80 | 12 | 0,64 | 0,57 | 0,77 | 0,852 | 6,65% |
| Extrato Seco | 16,30 -96,6 | 35,40 | 14 | 0,72 | 0,65 | 4,55 | 5,16 | 14,55% |
| Açúcares Totais (g L ⁻¹) | 1,26 – 67,54 | 3,22 | 14 | 0,75 | 0,70 | 1,06 | 1,15 | 35,85% |
| SO ₂ Livre (mg L ⁻¹) | 15, 53 – 61,18 | 34,30 | 6 | 0,36 | 0,30 | 7,5 | 7,99 | 23,28% |
| SO ₂ Total (mg L ⁻¹) | 31,06 – 607,65 | 78,27 | 12 | 0,67 | 0,58 | 26,7 | 30,20 | 38,59% |
| Acidez Volátil Bruta (g L ⁻¹) | 0,12 – 1,65 | 0,85 | 10 | 0,61 | 0,55 | 0,20 | 0,220 | 25,92% |
| L* | 11,9 – 18,88 | 13,9 | 3 | 0,28 | 0,27 | 0,71 | 0,72 | 5,19% |
| a* | -2,71 - 12, 01 | 0,36 | 6 | 0,64 | 0,57 | 1,31 | 1,43 | 395,36% |
| b* | 3,02 – 9,81 | 4,76 | 5 | 0,56 | 0,53 | 0,61 | 0,64 | 13,54% |
| C* | 3,38 – 15,63 | 5,2 | 6 | 0,68 | 0,63 | 0,82 | 0,90 | 17,35% |
| h | 38,87 – 127,73 | 97,26 | 6 | 0,69 | 0,67 | 11,39 | 11,98 | 12,32% |
| Intensidade de cor (420+520+620nm) | 4,17 – 25, 02 | 12,39 | 8 | 0,49 | 0,45 | 2,44 | 2,54 | 20,53% |
| Tonalidade de cor (420/520nm) | 0,44 – 1,15 | 0,78 | 4 | 0,29 | 0,27 | 0,091 | 0,093 | 11,96% |
| Índice de Polifenóis Totais (IPT) | 18,08 – 105,98 | 63,30 | 3 | 0,55 | 0,53 | 13,57 | 18,88 | 29,83% |

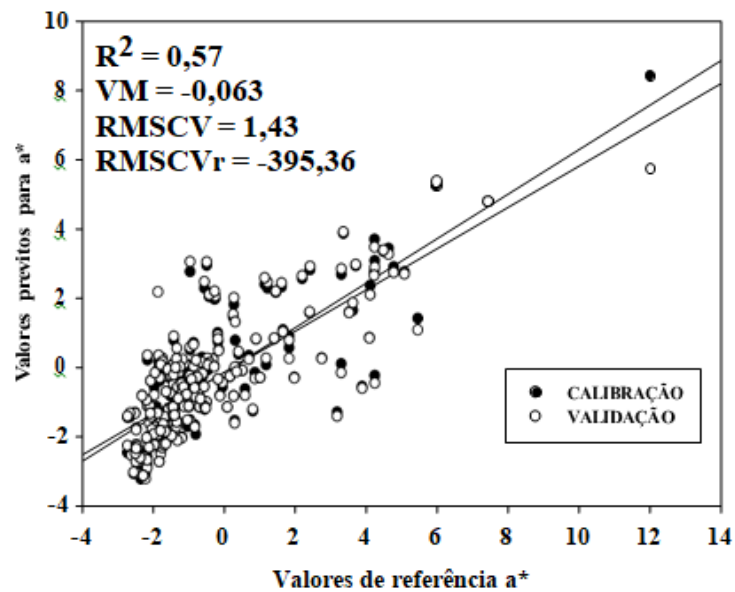
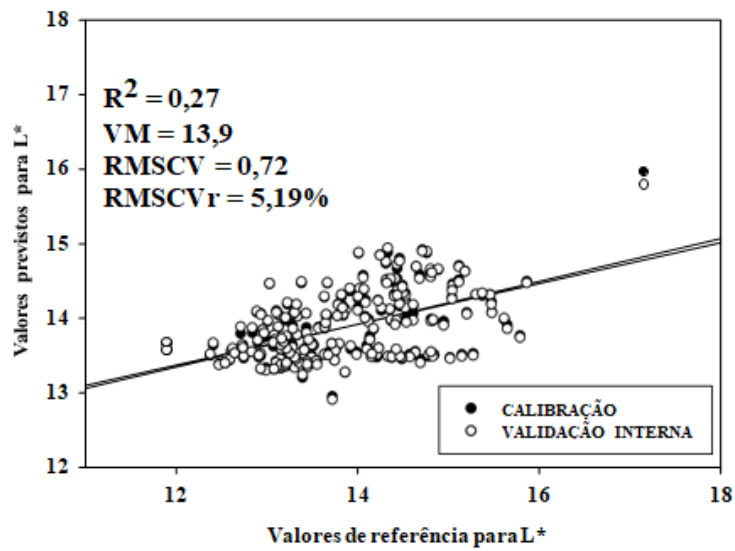
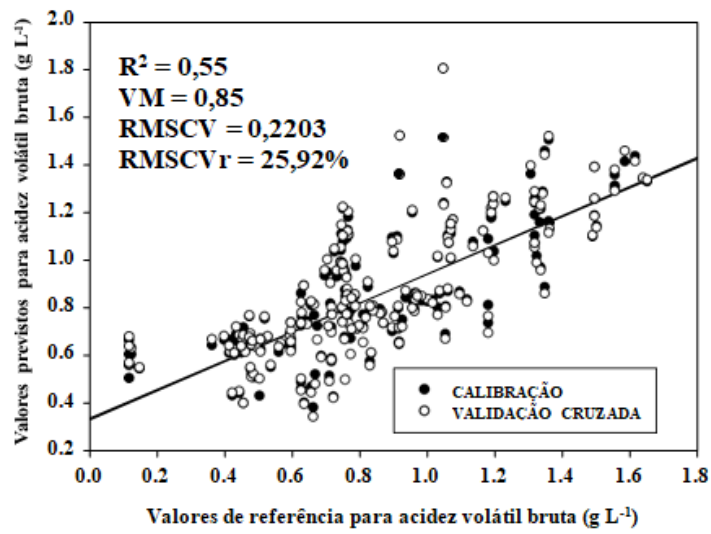
^aNúmero de variáveis latentes; ^bcoeficiente de determinação da calibração; ^ccoeficiente de determinação da validação cruzada; ^draiz quadrada do erro médio quadrático de calibração; ^eraiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada; ^fRMSECV relativo, calculado em relação ao valor médio da faixa do parâmetro de qualidade avaliado.

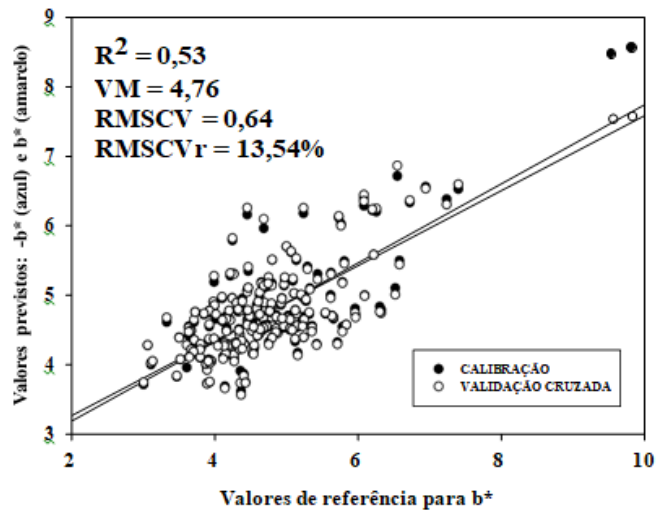
Figura 7 - Valores obtidos pelo método de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração, nas etapas de calibração (símbolos em preto) e validação cruzada (símbolos em branco) para a avaliação da composição físico-química dos vinhos tintos (n = 198) do Submédio do Vale do São Francisco, onde as linhas correspondem aos modelos de calibração. pH (A); Acidez titulável (B); Densidade (C); Teor alcoólico (D); Extrato Seco (E); Açúcares totais (F); SO₂ Livre (G); SO₂ Total (H); Acidez Volátil bruta (I); L* (J); a* (K); b* (L); C* (M); h (N); Intensidade de cor (O); Tonalidade de cor (P); IPT (Q).



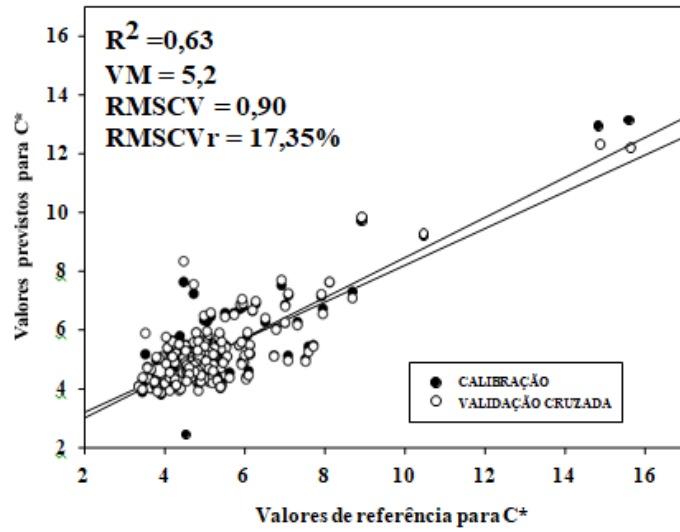




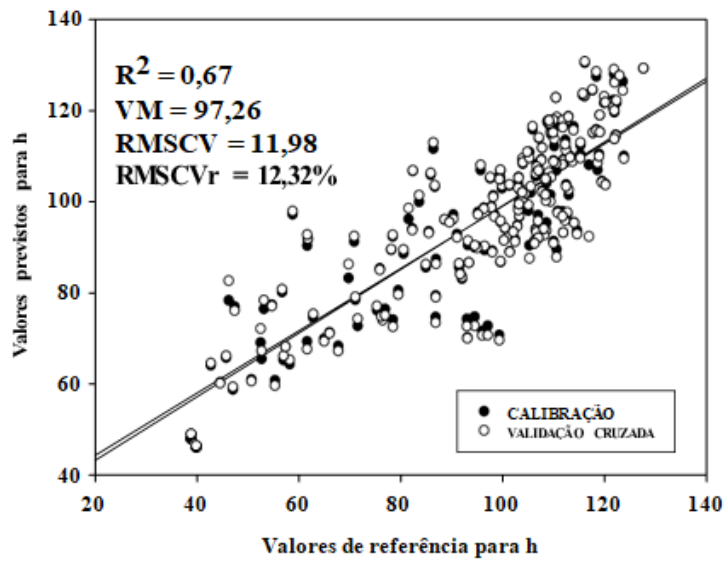




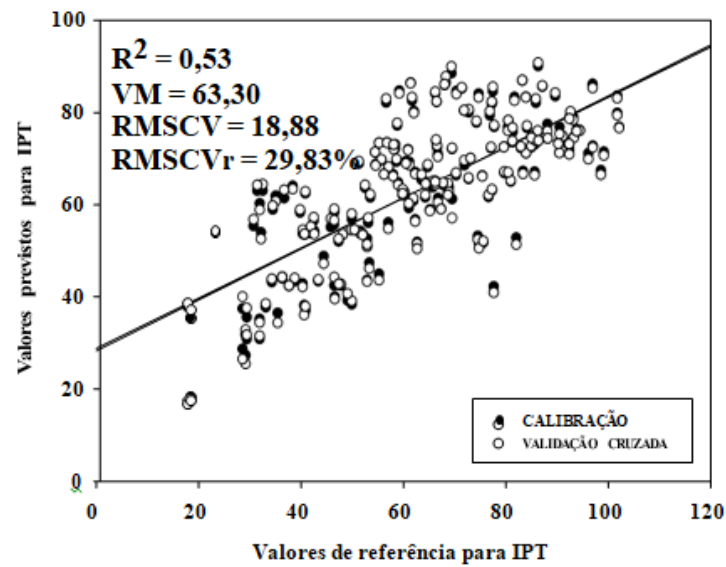
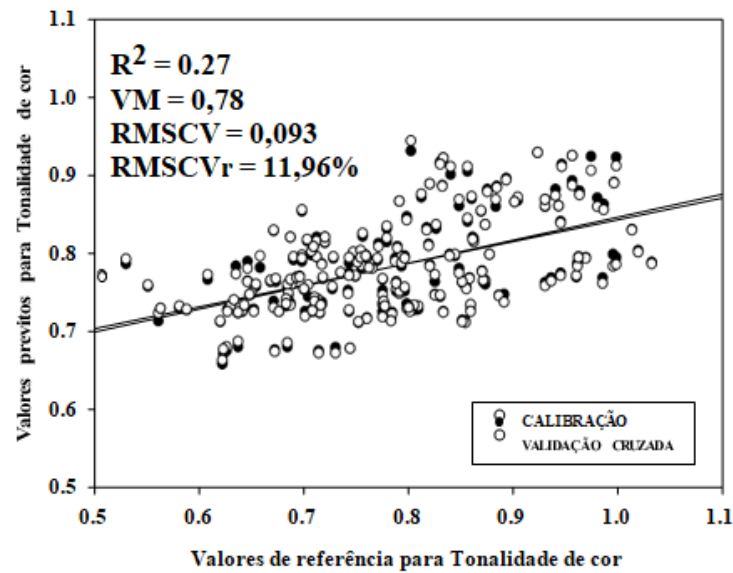
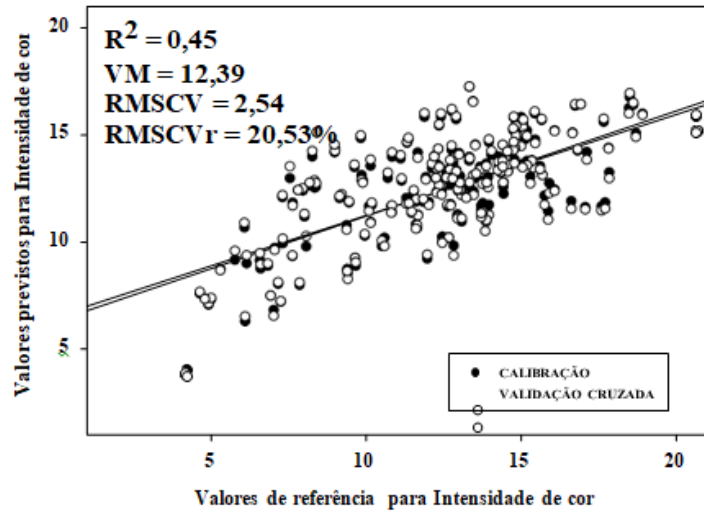
L



M



N



Os modelos de calibração desenvolvidos para a quantificação dos parâmetros pH, densidade, teor alcoólico, extrato seco, L^* (luminosidade), b^* , h e tonalidade da cor (420/520nm), em vinhos tintos apresentaram valores de RMSECVr menores do que 15%, podendo ser considerados satisfatórios para a finalidade proposta.

Entretanto, é possível observar que os parâmetros densidade, L^* e tonalidade, apresentaram valores significativamente baixos para R^2 (entre 0,27 e 0,44), evidenciando baixa capacidade destes modelos para explicar a variabilidade dos dados. Logo, não devem ser recomendados para aplicações práticas.

Os demais modelos de calibração desenvolvidos para vinhos tintos apresentaram desempenho preditivo insatisfatório para alguns parâmetros de qualidade avaliados. Este fato pode ser verificado a partir dos valores elevados de RMSECVr, que evidenciam a baixa exatidão destes modelos. Em geral, pode-se considerar que somente valores de RMSECVr menores que 15% e, preferencialmente, menores que 10%, correspondem a modelos com capacidade preditiva satisfatória (MARQUES et al., 2016; KAUR et al., 2017; MARQUES; FREITAS, 2020).

Cozzolino et al. (2006) relataram que o uso da espectroscopia NIR apresentou-se semelhantemente adequada para determinação de teor alcoólico, pH em vinhos, com R^2 de 0,98 e 0,81, respectivamente, em um conjunto de amostras que abrangeu vinhos tintos, rosés e brancos. Uma outra pesquisa, demonstrou boa capacidade preditiva para a determinação de pH ($R^2 = 0,69$) em cachos de uvas *Vitis vinifera* durante seu amadurecimento (GONZALEZ- CABALLERO et al., 2010).

Ao contrário dessa pesquisa, Gonzalez-Caballero et al. (2011), afirmaram que os resultados da validação cruzada indicaram que a espectroscopia NIR forneceu modelos de calibração com boa capacidade preditiva para acidez total (R^2 variando entre 0,73 e 0,87) e açúcares (R^2 de 0,94), usando regressão PLS.

Por outro lado, pesquisa que utilizaram maiores quantidades de amostras obtiveram maiores coeficientes de determinação ($R^2 > 0,86$) para todos os parâmetros avaliados com análises de referência (GARDE-CERDÁN et al., 2010).

Valores de R^2 próximos a 1 é uma condição necessária para um bom modelo, mas não é o único requisito. A baixa reprodutibilidade ou a falta de correlação entre a informação espectral e o valor de referência levam a um baixo R^2 . Por isso, é importante observar os erros de validação cruzada (RMSECV), que indicam o ajuste dos valores previstos ao modelo.

O RMSECV mede a diferença média dos valores determinados pelo método de referência e previstos pelo modelo. A abordagem de validação cruzada exclui um conjunto especificado de amostras, representativo de cerca de 10% do total, que são posteriormente usadas para a validação do modelo e cálculo dos valores previstos. Dessa forma, o RMSECV é expresso na mesma unidade do parâmetro de referência (ALEIXANDRE-TUDO et al., 2018).

É importante ressaltar, que para melhorar a capacidade preditiva dos modelos de calibração, recomenda-se utilizar um grande número de amostras, uma vez que o vinho é uma matriz complexa (ALEIXANDRE-TUDO et al., 2018).

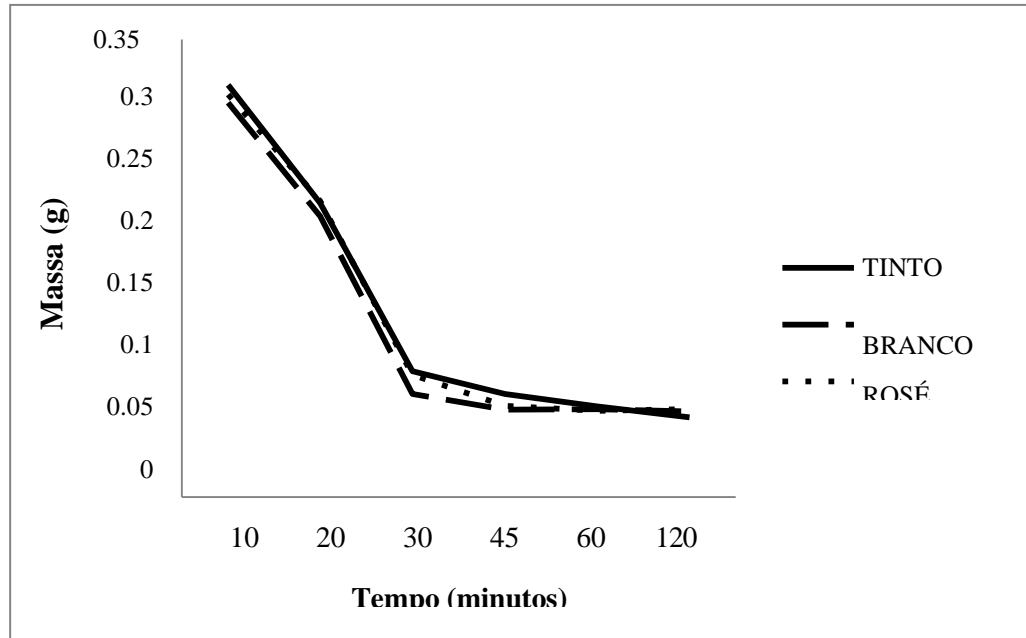
Na literatura é possível verificar que trabalhos nessa linha de pesquisa apresentaram melhores desempenhos quando continham uma quantidade significativamente maior de amostras: 240 amostras de vinho tinto (LORENZO et al., 2009), 329 amostras de vinho tinto, sendo, 186 amostras das fermentações Cabernet Sauvignon e 143 das fermentações Shiraz (COZZOLINO et al., 2004), 510 amostras de vinho tinto (GARDE-CERDÁN et al., 2010), 350 vinhos (SORIANO et al., 2007) e 872 amostras (MOREIRA; SANTOS, 2004).

5.2 Otimização da técnica DESIR (*Dry Extract System for Infrared*)

Os resultados da otimização para utilização da técnica DESIR mostraram que a água não foi completamente eliminada das amostras até 30 minutos de secagem (Figura 8). Já com 45 minutos, todos os filtros estavam bem concentrados e aptos para análise com a técnica DESIR.

Vale ressaltar que o maior tempo de secagem é necessário pelo fato das amostras terem sido concentradas a 40°C, visto que estudos apontam que acima dessa temperatura pode ocorrer degradação dos compostos fenólicos, principalmente antocianinas (BENITEZ et al., 2006).

Figura 8 - Secagem das amostras (vinhos tintos, brancos e *rosés*) em estufa com circulação de ar a 40 ° C utilizando diferentes tempos: 10, 30, 45, 60 e 120 minutos para otimização do tempo de secagem de vinho pela técnica DESIR.



5.3 Comparação do uso de Vis/NIR sem e com concentração prévia da amostra de vinho tinto pela técnica DESIR para a determinação de compostos fenólicos totais e antocianinas monoméricas

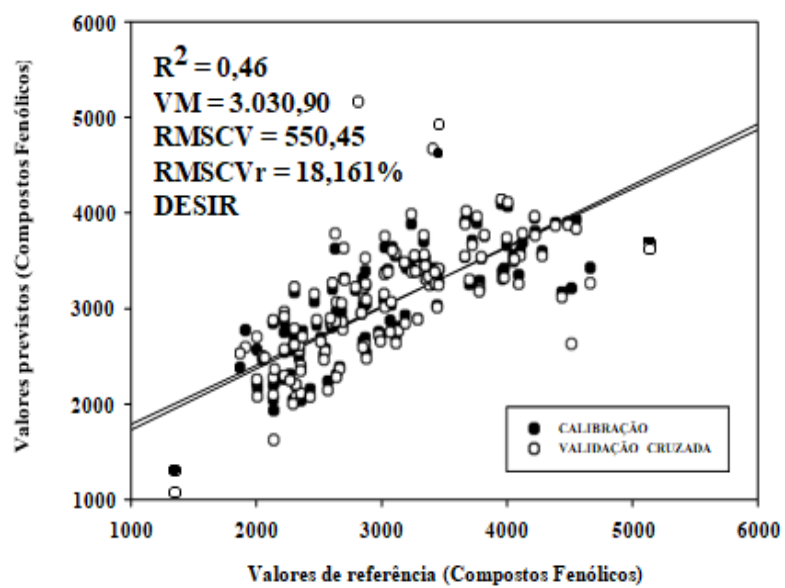
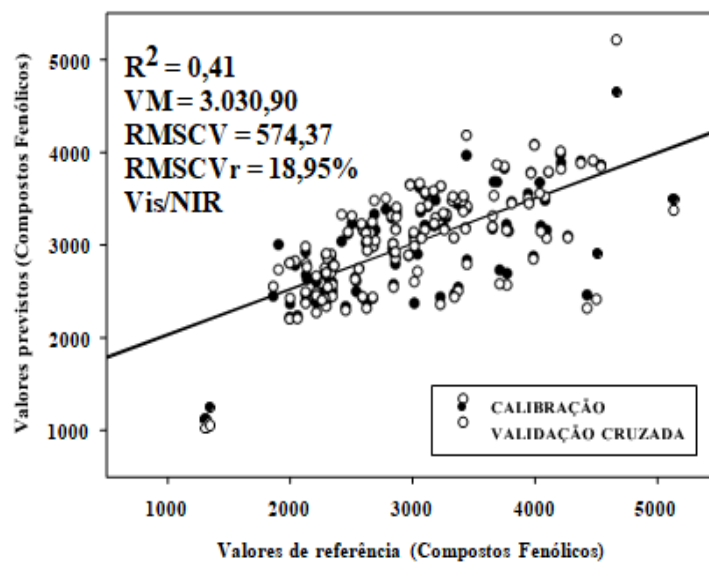
As faixas de concentração e valores médios para determinação das antocianinas monoméricas e compostos fenólicos para 160 amostras de vinhos tintos, bem como os resultados obtidos na etapa de calibração e validação cruzada para os modelos de calibração multivariada construídos com e sem concentração prévia do vinho pela técnica da DESIR, estão apresentados na Tabela 4. Já os modelos de calibração são mostrados na Figura 9.

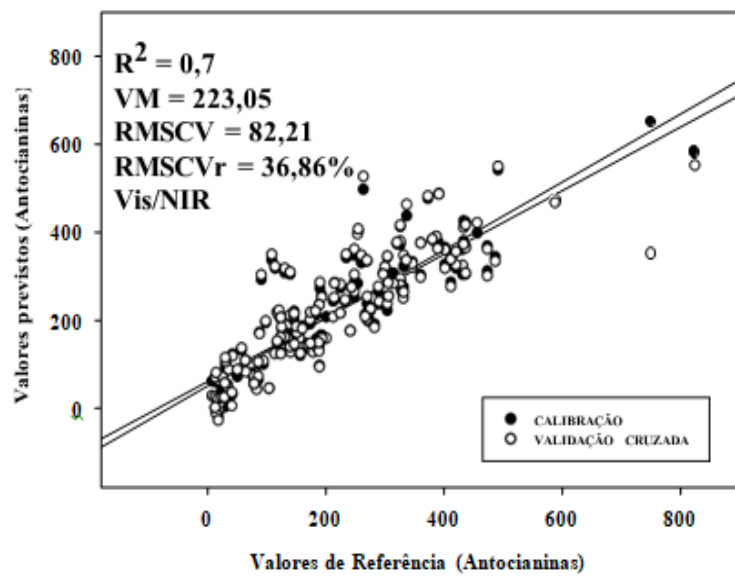
Tabela 4 - Faixas de concentração e valores médios dos compostos fenólicos e antocianinas monoméricas totais, avaliados nos vinhos tintos (n = 120) do Submédio do Vale do São Francisco pela técnica Vis/NIR, sem e com concentração prévia pelo método DESIR, e parâmetros estatísticos obtidos na etapa de validação cruzada para os modelos de calibração

| Parâmetros | Faixa de Concentração das amostras | Valor médio | Validação Cruzada | | | | | | |
|----------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------|--------|
| | | | VL ^a | R ² (C) ^b | R ² (CV) ^c | RMSEC ^d | RMSECV ^e | RMSECV _r ^f | |
| Compostos fenólicos (mg/L) | 1.311,0 – 6.126,0 | 3.030,90 | Sem <u>contração</u> | 9 | 0,49 | 0,41 | 529,95 | 574,37 | 18,95% |
| | | | DESIR | 10 | 0,63 | 0,46 | 447,32 | 550,45 | 18,16% |
| Antocianinas (mg/L) | 9,98 – 824,14 | 223,05 | Sem <u>contração</u> | 8 | 0,77 | 0,69 | 71,20 | 82,21 | 36,86% |
| | | | DESIR | 7 | 0,81 | 0,79 | 59,59 | 63,05 | 28,81% |

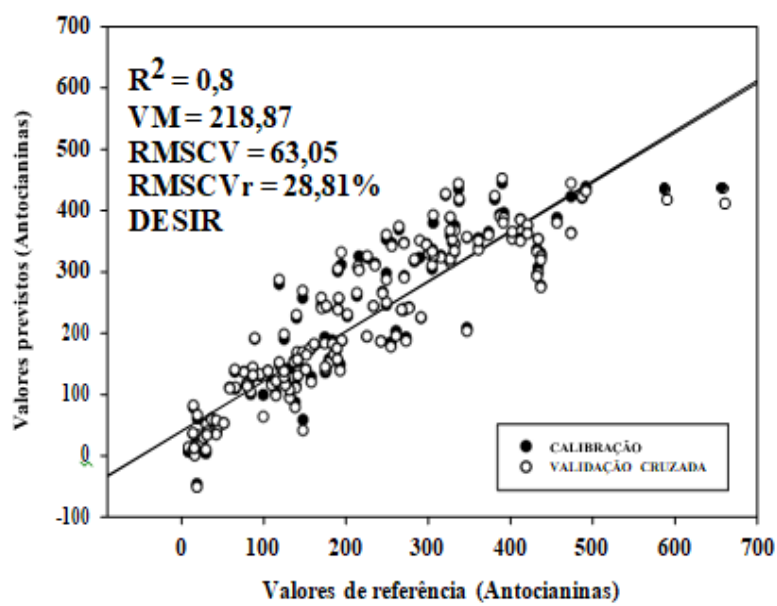
^aNúmero de variáveis latentes; ^bcoeficiente de determinação da calibração; ^ccoeficiente de determinação da validação cruzada; ^draiz quadrada do erro médio quadrático de calibração; ^eraiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada; ^fRMSECV relativo, calculado em relação ao valor médio da faixa do parâmetro de qualidade avaliado.

Figura 9 - Valores obtidos pelo método de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração, nas etapas de calibração (símbolos em preto) e validação cruzada (símbolos em branco) para quantificação dos teores de compostos fenólicos totais e antocianinas monoméricas nos vinhos tintos (n = 120) do Submédio do Vale do São Francisco, onde as linhas correspondem aos modelos de calibração. Compostos Fenólicos sem contração (A); Compostos fenólicos com a técnica DESIR (B); Antocianinas monoméricas sem contração (C); Antocianinas monoméricas com a técnica DESIR (D).





C



D

A Tabela 4 mostra que foram obtidos modelos com coeficiente de determinação, R^2 de validação cruzada, para antocianinas pela técnica Vis/NIR de 0,70 e 0,80, sem e com concentração prévia da amostra pelo método DESIR, respectivamente. Já os valores de RMSECVr foram de 36,86% e 28,81%, respectivamente. Os modelos construídos para determinação de compostos fenólicos totais em vinhos tintos por Vis/NIR apresentaram R^2 de validação cruzada de 0,41 e 0,46, sem e com concentração prévia da amostra pelo método DESIR, respectivamente.

Com valores de RMSECVr de 18,95 e 18,16%, respectivamente. Assim, o desempenho preditivo dos modelos de calibração para quantificação de antocianinas monoméricas e compostos fenólicos totais em vinhos tintos pareceram ser superiores quando as amostras foram previamente concentradas. Contudo, após a modelagem foi aplicado teste F (ao nível de 95% de confiança) para comparação entre os valores de RMSECV, e verificou-se que sendo o f calculado menor que o f tabelado, não houve diferença estatística significativa entre os resultados obtidos entre os modelos desenvolvidos para a quantificação de antocianinas monoméricas ($F_c 1,30 < F_t 4,67$) e compostos fenólicos ($F_c 1,043 < F_t 3,47$) totais sem e com concentração prévia da amostra pela técnica DESIR.

Em uma pesquisa com determinação de compostos fenólicos em 569 amostras de vinho elaborados com as variedades ‘Cabernet Sauvignon’, ‘Syrah’, ‘Pinotage’ e ‘Grenache’, os autores relataram que a técnica Vis/NIR proporcionou a obtenção de bom modelo de predição para determinação de antocianinas com $R^2 = 0,93$ e RMSECV de 53,1 mg/L (ALEIXANDRE-TUDO et al., 2018).

Cozzolino et al. (2004), desenvolveram modelo de calibração para a antocianina malvidina-3-O-glucósido por Vis/NIR e regressão PLS, utilizando conjunto de 320 amostras de vinhos ‘Cabernet Sauvignon’ e ‘Syrah’, e obtiveram R^2 de 0,90 e RMSECVr de 23,6%. Ambos os resultados de desempenho dos modelos de calibração foram superiores aos da presente pesquisa, possivelmente porque foram utilizados conjuntos maiores de amostras e não pelo fato do equipamento ser portátil.

Todavia, a partir dos resultados expostos, conclui-se que para que possam ser utilizados por vinícolas, ambos devem ser melhorados aumentando o número de amostras e/ou utilizando outro método de modelagem.

5.4 Construção de modelos preditivos para avaliação de parâmetros físico-químicos em vinhos brancos e espumantes brancos

A Tabela 5 apresenta as faixas de concentração e valores médios para determinação dos parâmetros físico-químicos avaliados nos vinhos brancos e espumantes brancos ($n = 121$), são eles: pH, acidez total e volátil, densidade, teor alcóolico, extrato seco, açúcares totais, SO₂ livre e total e parâmetros de cor (a^* , b^* , L^* , C^* e h). Adicionalmente, encontram-se na Tabela 5 e Figura 10, os resultados obtidos na etapa de calibração e validação cruzada para construção dos modelos preditivos pela técnica Vis/NIR.

Os modelos de calibração apresentaram valores elevados do coeficiente de determinação (R^2 de validação cruzada) para quase todos os parâmetros de referência analisados, são eles: densidade ($R^2 = 0,88$), teor alcoólico ($R^2 = 0,79$), extrato seco ($R^2 = 0,88$), açúcares totais ($R^2 = 0,94$), a^* ($R^2 = 0,85$) b^* ($R^2 = 0,71$), L^* ($R^2 = 0,76$), C^* ($R^2 = 0,73$) e h ($R^2 = 0,80$). Já os demais parâmetros pH, acidez total, acidez volátil, SO₂ livre e total o R^2 foi de 0,47, 0,48, 0,54, 0,51 e 0,65, respectivamente.

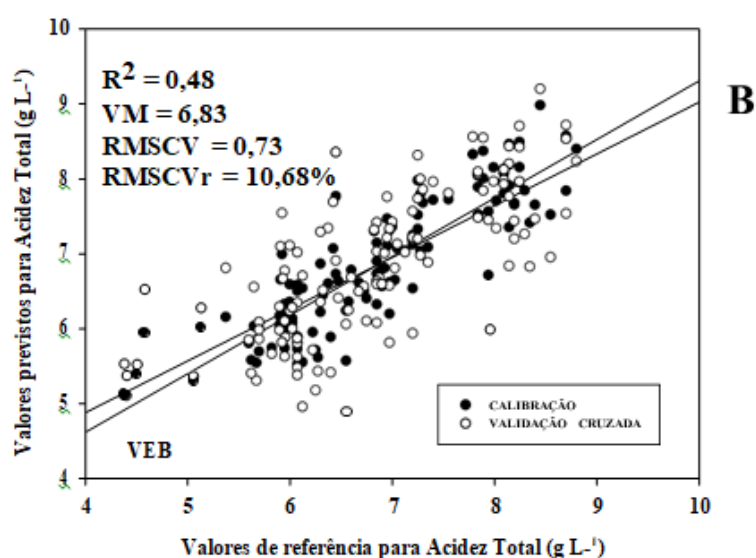
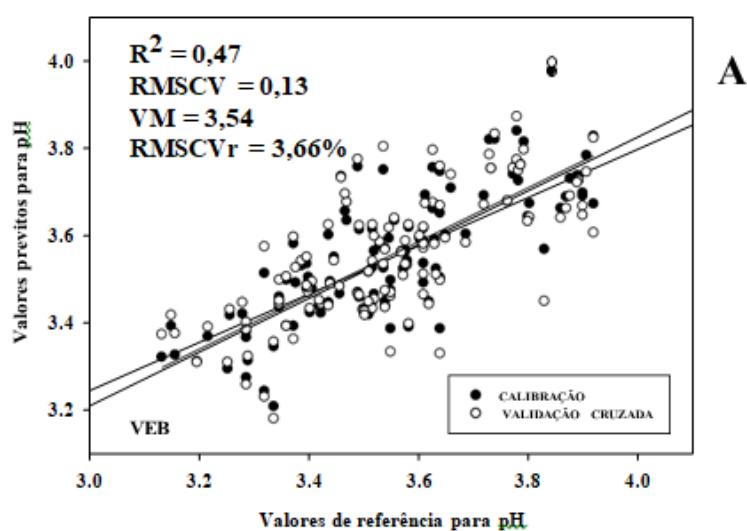
O RMSCVr foi superior a 15% para açúcares totais, SO₂ livre, SO₂ total e acidez volátil, mostrando que o desempenho preditivo desses modelos não foi satisfatório, destes parâmetros, apenas açúcares totais apresentaram um valor de R^2 elevado. Para os parâmetros pH e acidez total, apesar dos valores de RMSCVr estarem satisfatórios, o baixo valor do R^2 faz com que não seja recomendado a utilização prática desses modelos. Adicionalmente, não foi possível calcular o valor de RMSCVr para a^* . Assim, pode-se considerar como modelos de calibração satisfatórios somente aqueles desenvolvidos para a determinação de densidade, teor alcóolico, extrato seco, b^* , L^* , C^* e h em vinhos brancos tranquilos e espumantes brancos.

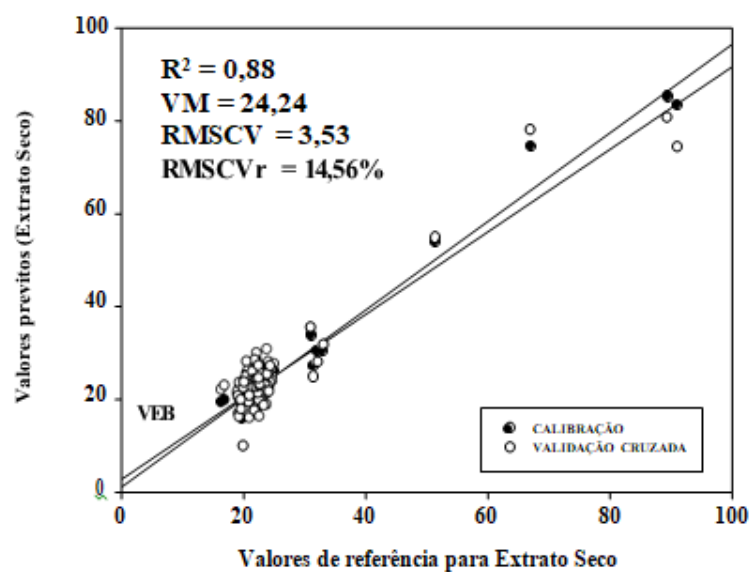
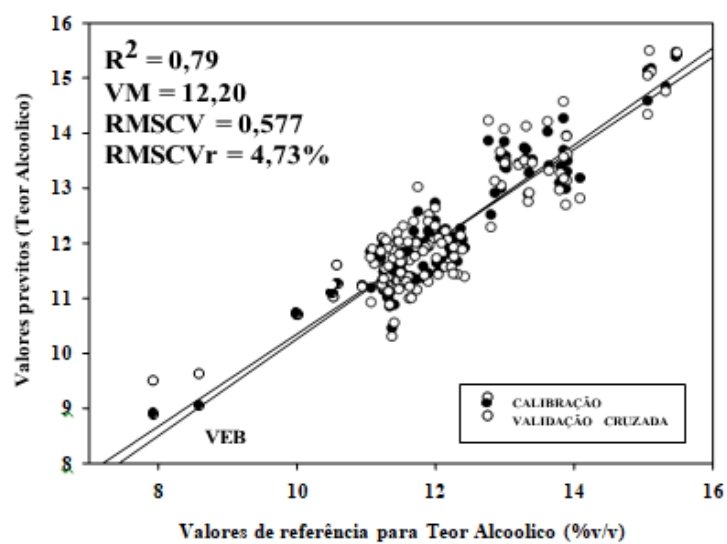
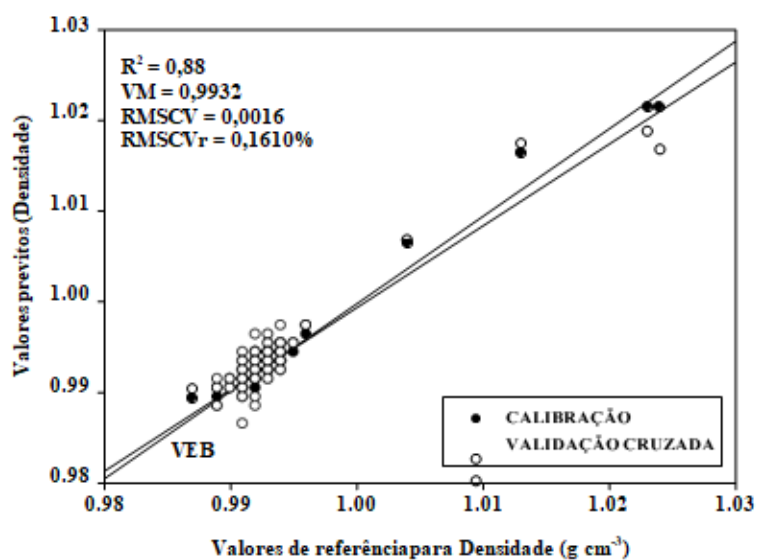
Tabela 5 - Faixas e valores médios dos parâmetros físico-químicos avaliados nos vinhos brancos e espumantes brancos (n=121) do Submédio do Vale do São Francisco e parâmetros estatísticos obtidos na etapa de validação cruzada para os modelos de calibração.

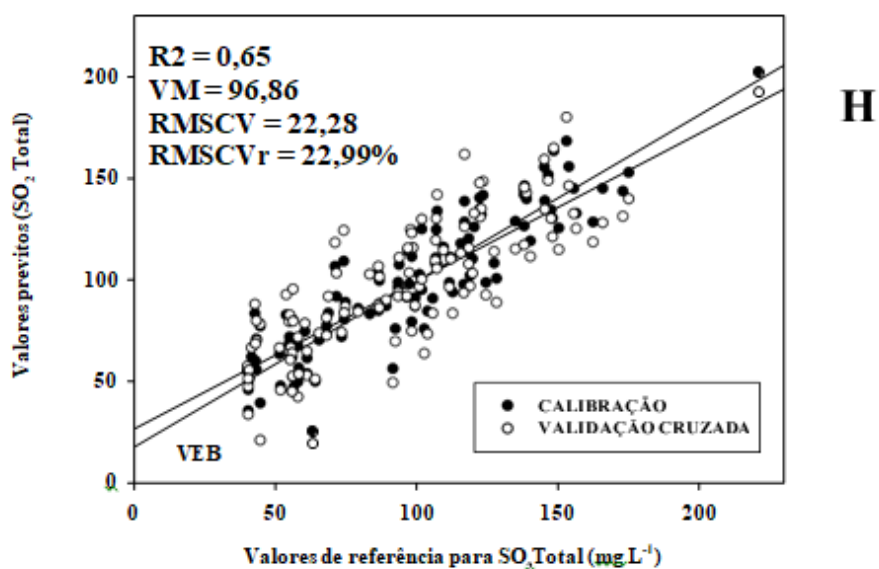
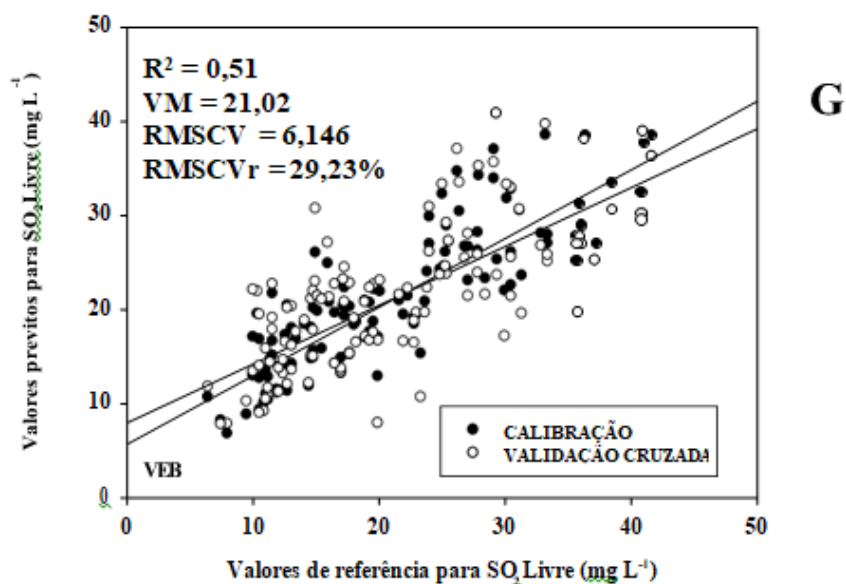
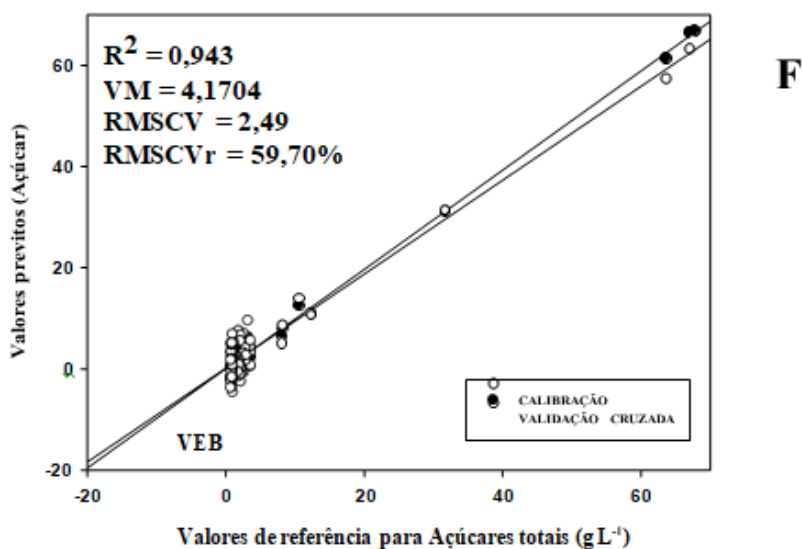
| Parâmetros | Faixas de concentração | Valor médio | Validação Cruzada | | | | | |
|---|------------------------|-------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------|
| | | | VL ^a | R ² (C) ^b | R ² (CV) ^c | RMSEC ^d | RMSECV ^e | RMSECV _r ^f |
| pH | 3,13 – 3,92 | 3,54 | 8 | 0,61 | 0,47 | 0,116 | 0,13 | 3,66% |
| Acidez Total (g L ⁻¹) | 4,37 – 8,88 | 6,83 | 16 | 0,78 | 0,48 | 0,47 | 0,73 | 10,68% |
| Densidade (g cm ⁻³) | 0,987 – 1,024 | 0,9932 | 16 | 0,95 | 0,88 | 0,0009 | 0,0016 | 0,16% |
| Teor Alcoólico (%v/v) | 7,92 – 15,51 | 12,20 | 11 | 0,88 | 0,79 | 0,431 | 0,577 | 4,73% |
| Extrato Seco | 16,47 – 91,10 | 24,24 | 16 | 0,95 | 0,88 | 2,16 | 3,53 | 14,56% |
| Açúcares Totais (g L ⁻¹) | 0,928 – 67,97 | 4,17 | 18 | 0,98 | 0,94 | 1,44 | 2,49 | 59,70% |
| SO ₂ Livre (mg L ⁻¹) | 6,48 – 43,0 | 21,02 | 11 | 0,73 | 0,51 | 4,56 | 6,15 | 29,23% |
| SO ₂ Total (mg L ⁻¹) | 41,61- 244,22 | 96,86 | 13 | 0,81 | 0,65 | 16,10 | 22,28 | 22,99% |
| Acidez Volátil Corrigida (meq L ⁻¹) | 0,119 – 0,859 | 0,42 | 3 | 0,60 | 0,54 | 0,07 | 0,08 | 19,91% |
| L* | 43,40 – 53,95 | 51,3 | 16 | 0,90 | 0,76 | 0,524 | 0,801 | 1,56% |
| a* | -1,64 – 2,33 | 0,22 | 17 | 0,93 | 0,85 | 0,323 | 0,463 | * |
| b* | 7,21 – 12,06 | 9,16 | 16 | 0,89 | 0,71 | 0,315 | 0,522 | 5,72% |
| C* | 7,01 – 12,10 | 9,24 | 15 | 0,89 | 0,73 | 0,321 | 0,524 | 5,60% |
| h | 73,89 -99,49 | 91,90 | 16 | 0,92 | 0,80 | 2,193 | 3,521 | 3,86% |

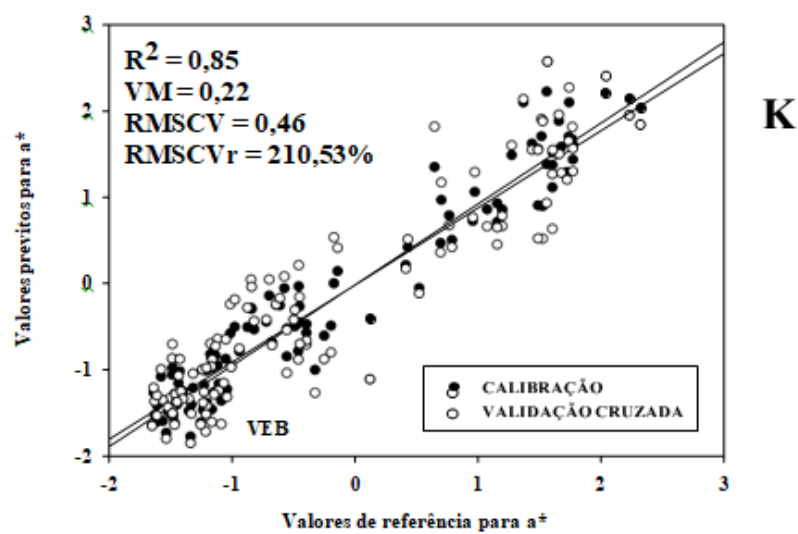
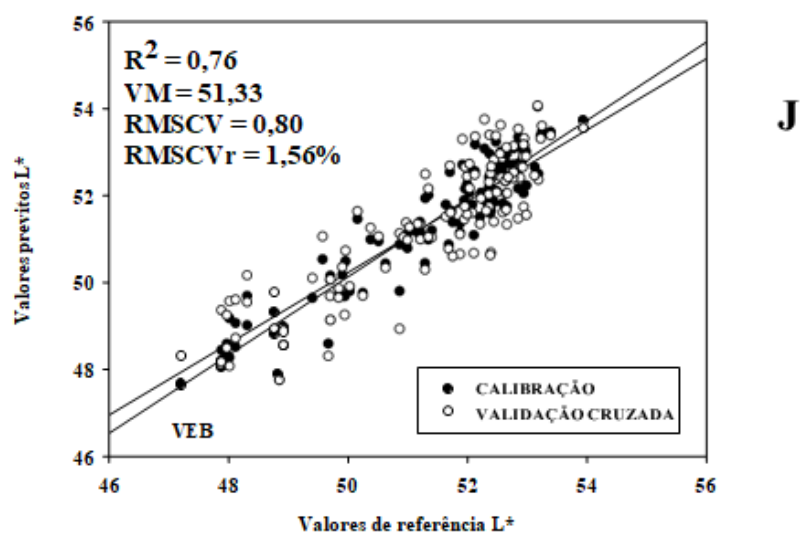
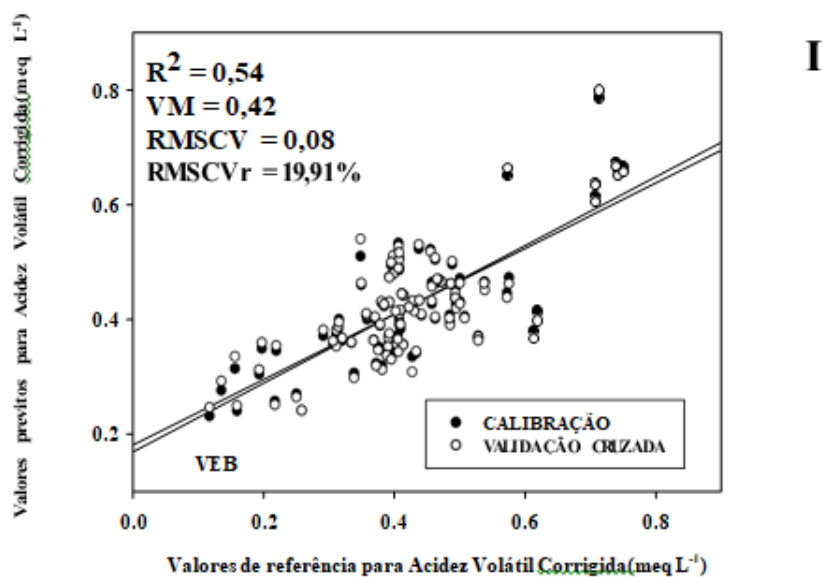
^aNúmero de variáveis latentes; ^dcoeficiente de determinação da calibração; ^bcoeficiente de determinação da validação cruzada; ^craiz quadrada do erro médio quadrático de calibração; ^draiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada; ^e RMSECV relativo, calculado em relação ao valor médio da faixa do parâmetro de qualidade avaliado.

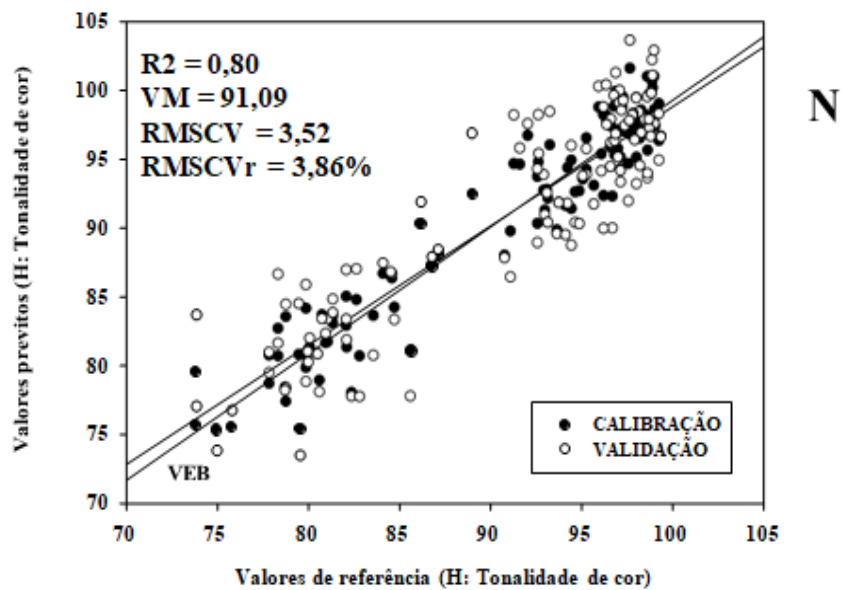
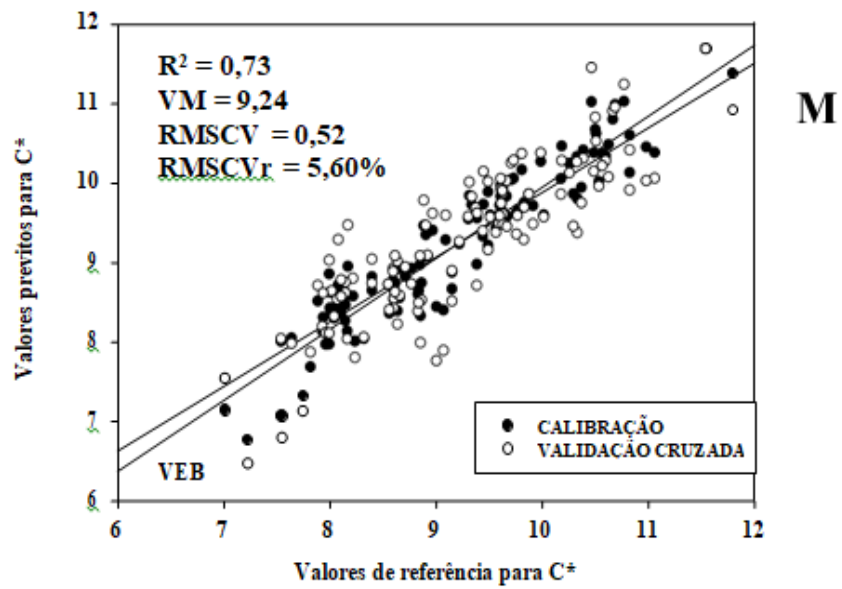
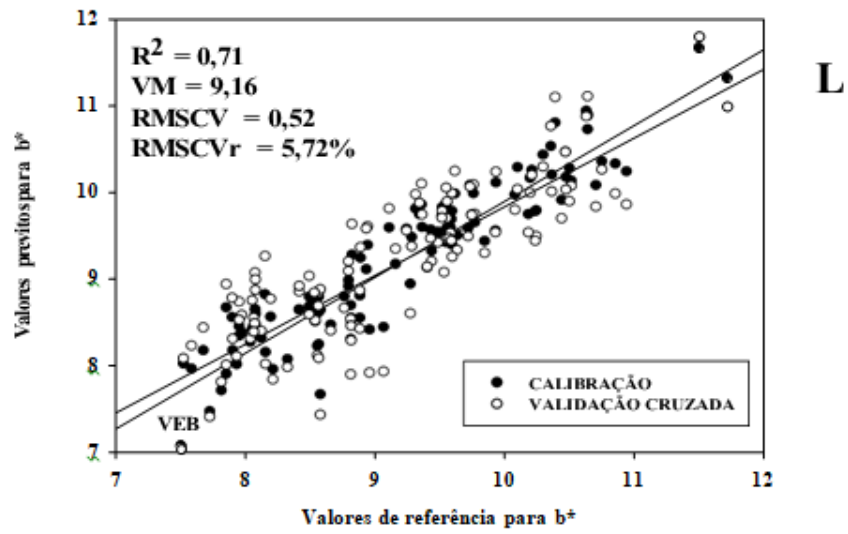
Figura 10 - Valores obtidos pelo método de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração, nas etapas de calibração (símbolos em preto) e validação cruzada (símbolos em branco) para a avaliação da composição físico-química dos vinhos e espumantes (n = 121) do Submédio do Vale do São Francisco, onde as linhas correspondem aos modelos de calibração. pH (A); Acidez Titulável (B); Densidade (C); Teor alcoólico (D); Extrato Seco (E); Açúcares totais (F); SO2 Livre (G); SO2 Total (H); Acidez Volátil bruta (I); L* (J); a* (K); b* (L); C* (M); h (N).











Comparando os dados encontrados com trabalhos semelhantes, pode-se perceber que com um conjunto de amostras composto por 114 vinhos brancos comerciais analisados por Teixeira dos Santos et al. (2018), obtiveram R^2 para teor alcoólico igual a 0,949; para açúcares totais de 0,908; acidez total e acidez volátil com 0,787 e 0,461, respectivamente, e pH igual a 0,743.

Adicionalmente, Genisheva et al. (2018) examinaram o potencial da técnica Vis/NIR para determinar a concentração de 10 dos compostos voláteis mais relevantes em vinhos brancos, e obtiveram para todos os compostos coeficientes de determinação (R^2) iguais ou superiores a 0,94., demonstrando a eficiência dessa técnica analítica.

5.5 Construção de modelos preditivos para avaliação de parâmetros físico-químicos em espumantes brancos e rosés

Com relação aos modelos de calibração desenvolvidos para a avaliação de parâmetros físico-químicos em 64 espumantes branco e rosés, as faixas de concentração e os valores médios para determinação de pH, acidez total, densidade, teor alcoólico, extrato seco e açúcares totais encontram-se apresentadas na Tabela 6. Os resultados obtidos na etapa de calibração e validação cruzada estão apresentados na Tabela 6 e Figura 11.

Poucos trabalhos foram encontrados na literatura avaliando espumantes por espectroscopia Vis/NIR. Foi identificada uma pesquisa que quantificou os teores de cálcio em espumantes pela técnica e o modelo de calibração obteve $R^2 > 0,80$, o que indicou que seria uma alternativa analítica promissora (VESTIA et al., 2016).

No entanto, no presente estudo, para o parâmetro pH, obteve-se valores de R^2 e RMSECVr, de 0,86 e 2,36%, respectivamente. Já para a acidez total, o R^2 foi de 0,92 e RMSECVr de 7,67%. Densidade obteve R^2 igual a 0,94 e RMSECVr de 0,11%.

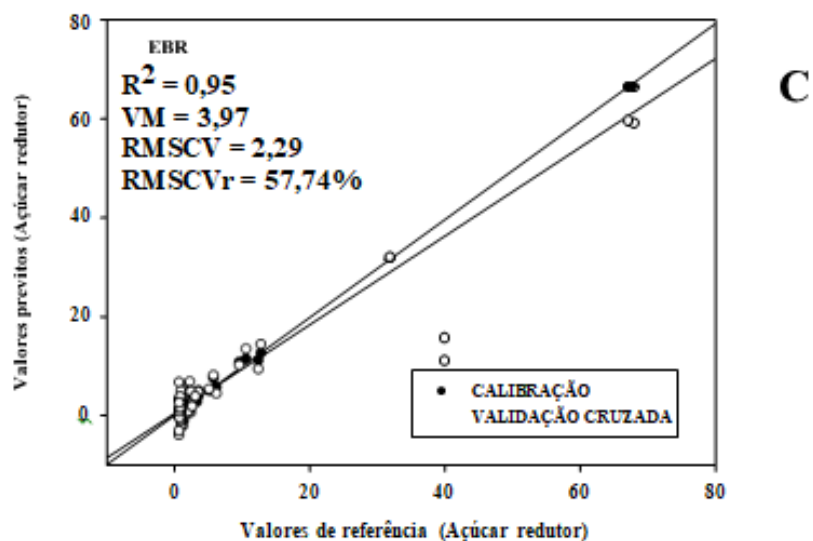
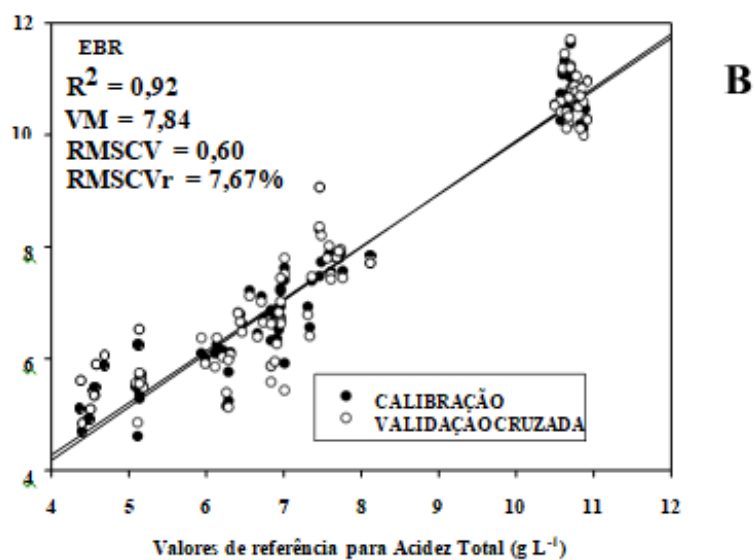
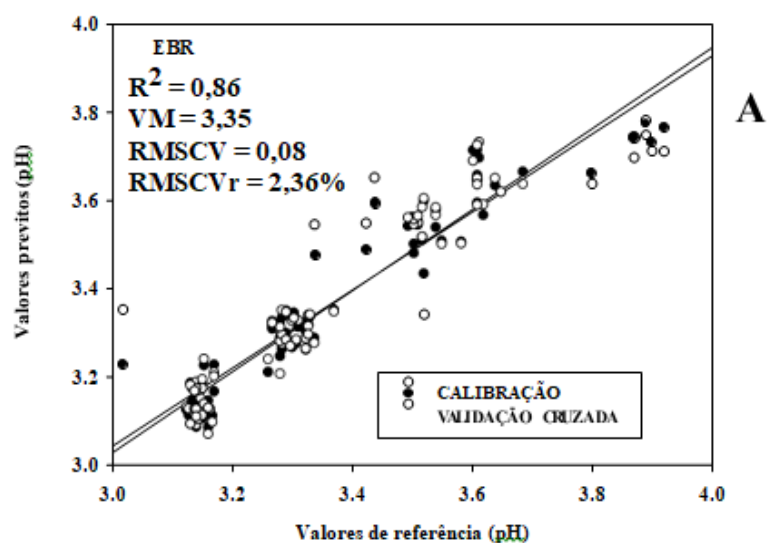
Teor alcoólico apresentou R^2 de 0,96 e RMSECVr de 3,77%. Portanto, os resultados apontaram que estes modelos de calibração apresentaram desempenho satisfatório, ainda que o conjunto de amostras tenha sido inferior a 100, com altos coeficientes de determinação e baixos valores de RMSECVr, para esses parâmetros avaliados. Para açúcares totais e extrato seco, foram identificados bons valores de R^2 , mas, por outro lado, os valores de RMSECVr foram mais elevados, não sendo portanto recomendada a utilização prática desses modelos.

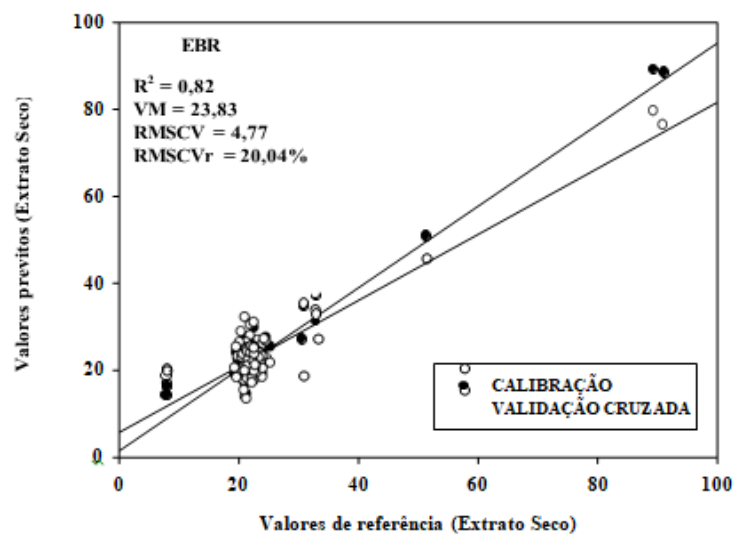
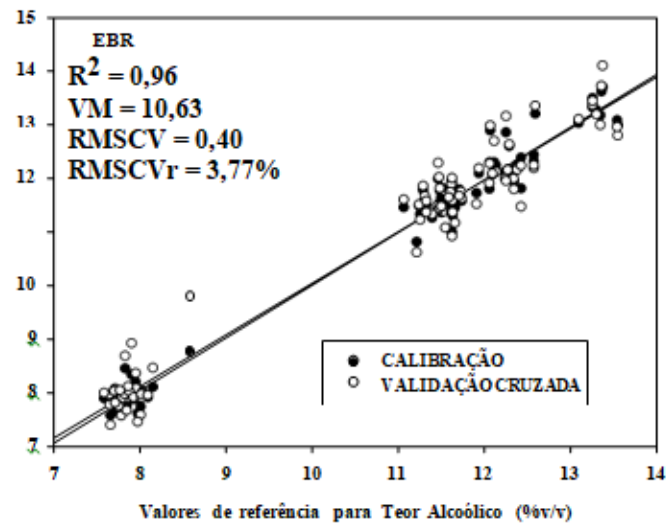
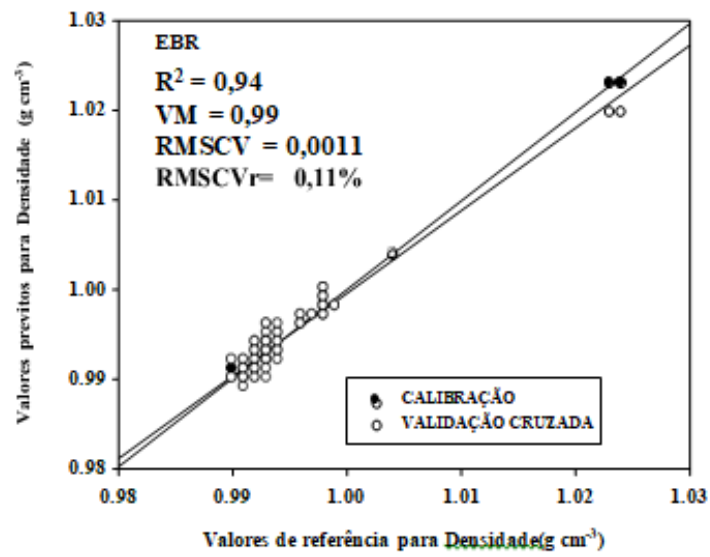
Tabela 6 - Faixas de concentração e valores médios dos parâmetros físico-químicos avaliados nos espumantes brancos e rosés (n = 94) do Submédio do Vale do São Francisco e parâmetros estatísticos obtidos na etapa de validação cruzada para os modelos de calibração.

| Parâmetros | Faixas de concentração | Valor médio | Validação Cruzada | | | | | |
|--------------------------------------|------------------------|-------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------|
| | | | VL ^a | R ² (C) ^b | R ² (CV) ^c | RMSEC ^d | RMSECV ^e | RMSECV _r ^f |
| pH | 2,97 – 3,92 | 3,35 | 8 | 0,91 | 0,86 | 0,060 | 0,08 | 2,36% |
| Acidez Total (g L ⁻¹) | 4,37 – 10,95 | 7,84 | 8 | 0,95 | 0,92 | 0,47 | 0,60 | 7,67% |
| Densidade (g cm ⁻³) | 0,990 – 1,024 | 0,998 | 16 | 0,98 | 0,94 | 0,0005 | 0,0011 | 0,11% |
| Teor Alcoólico (%v/v) | 7,61 – 13,56 | 10,63 | 11 | 0,98 | 0,96 | 0,268 | 0,401 | 3,77% |
| Extrato Seco | 7,9 – 91,10 | 23,83 | 14 | 0,93 | 0,82 | 2,77 | 4,77 | 20,04% |
| Açúcares Totais (g L ⁻¹) | 0,92 – 67,97 | 3,97 | 18 | 0,99 | 0,95 | 0,99 | 2,29 | 57,74% |

^aNúmero de variáveis latentes; ^bcoeficiente de determinação da calibração; ^ccoeficiente de determinação da validação cruzada; ^draiz quadrada do erro médio quadrático de calibração; ^eraiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada; ^fRMSECV relativo, calculado em relação ao valor médio da faixa do parâmetro de qualidade avaliado.

Figura 11 - Valores obtidos pelo método de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração, nas etapas de calibração (símbolos em preto) e validação cruzada (símbolos em branco) para a avaliação da composição físico-química dos espumantes brancos e rosés (n = 94) do Submédio do Vale do São Francisco, onde as linhas correspondem aos modelos de calibração. pH (A); Acidez Titulável (B); Densidade (C); Teor Alcoólico (D); Extrato Seco (E); Açúcares totais (G).





6 CONCLUSÃO

Pela primeira vez explorou-se o uso da técnica de espectroscopia Vis/NIR com a aplicação de espectrômetro portátil para o controle da qualidade de vinhos e espumantes. Esta ferramenta analítica apresenta-se como uma boa alternativa frente as análises tradicionais, demonstrando-se como uma técnica de boa confiabilidade, rapidez (analisa a amostra em torno de 20 segundos), simplicidade, versatilidade, baixo custo, e pelo fato de praticamente não requer preparo prévio da amostra e não utilizar reagentes.

Adicionalmente, é importante ressaltar que o espectrômetro portátil Vis/NIR pode ser utilizado para o controle de qualidade abrangendo toda a cadeia do vinho, desde o campo até o produto final.

Os resultados obtidos sugerem que utilizando o espectrômetro Vis/NIR portátil foram construídos modelos com desempenho preditivo satisfatório para pH, teor alcóolico e h (ângulo *hue* ou tonalidade) para vinhos tintos. Já para vinhos brancos e espumantes brancos, foram obtidos bons modelos preditivos para os parâmetros de cor b^* , L^* (luminosidade), C^* (*Chroma* ou saturação) e h , densidade, teor alcóolico e extrato seco.

Finalmente, para espumantes, incluindo *rosés* e brancos, os modelos de calibração desenvolvidos para os parâmetros de acidez total titulável, pH, densidade e teor alcóolico, foram adequados para atestar a qualidade desses produtos.

A técnica de concentração de amostras líquidas DESIR demonstrou potencial para melhorar o coeficiente de determinação de validação cruzada (R^2) e o RMSECVr de modelos de calibração para determinação de compostos fenólicos, que estão presentes em baixa concentração em vinhos (>1%).

Para a obtenção de um número maior de modelos preditivos satisfatórios para análise da qualidade de vinhos e espumantes do Submédio do Vale do São Francisco utilizando espectrômetro portátil Vis/NIR, é recomendado que seja incluído um número maior de amostras ao conjunto de calibração. Outra alternativa seria a utilização de outras técnicas para a modelagem dos dados, como Máquina de Vetores de Suporte (SVM) ou Redes Neurais Artificiais (ANN).

REFERENCIAS

- ACHARYA, U. K.; SUBEDI, P.; WALSH, K. B. Evaluation of a Dry Extract System Involving NIR Spectroscopy (DESIR) for Rapid Assessment of Pesticide Contamination of Fruit Surfaces.. American Journal of Analytical Chemistry, vol. 3, p. 524-533, 2012.
<http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2012.38070>
- AGUIAR, F. B. A Internacionalização do Mercado Vitivinícola. In: Anais do IX Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia, 2002.
- ALEIXANDRE-TUDO, J. L.; NIEUWOUDT, H.; Aleixandre, J. L.; DU TOIT, W. Chemometric compositional analysis of phenolic compounds in fermenting samples and wines using different infrared spectroscopy techniques. Talanta , 176, pp. 526 – 536. 2018.
- AMERINE, M. A.; SINGLETON, V. L. Wine - an Introduction. 2ed. Davis, CA: University of California Press, 1976. 356p.
- ANDRADE, M. F. et al. Análise multivariada de parâmetros físico-químicos em amostras de vinhos tintos comercializados na região metropolitana do Recife. Quim. Nova, Vol. 31, No. 2, 296-300, 2008.
- ANTES, S. Sobrematuração da uva na composição e qualidade de vinhos cv. Tannat e Cabernet Sauvignon da região de Bagé-RS. 70f. Dissertação (Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 2008.
- AOAC. Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. 18. ed. Gaithersburg, Maryland, 2005.
- BARNABA, F.E., BELLICONTRO, A., MENCARELLI, F. Portable NIR-AOTF spectroscopy combined with winery FTIR spectroscopy to an easy, rapid in field monitoring of Sangiovese grape quality. J. Sci. Food Agr., 94:1071–1077. (2014)
- BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. Applied Spectroscopy, 43, 772–777. 1989.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. Chemometrics: a practical guide. New York: A Wiley - Interscience Publication, 1998.

BENÍTEZ, P., CASTRO, R., NATERA, R. et al. Alterações no conteúdo polifenólico e volátil do vinho "Fino" Sherry exposto a altas temperaturas e radiação ultravioleta e visível. *Eur Food Res Technol* 222, 302 (2006).

BERTOLDO, J. G.; ROCHA, F.; COIMBRA, J. L. M.; ZITTERELL, D. ; GRAH, V. F. Teste de comparação de médias: dificuldades e acertos em artigos científicos. *R. Bras. Agrociência, Pelotas*, v.13, n.4, p.441-447, out-dez, 2007.

BEVILACQUA, M.; BUCCI, R.; MATERAZZI, S.; MARINI, F., Application of near infrared (NIR) spectroscopy coupled to chemometrics for dried egg-pasta characterization and egg content quantification, *Food Chemistry*, 140: 726, 2013.

BIASOTO, A. C. T.; CATHARINO, R. R.; SANVIDO, G. B.; EBERLIN, M. N.; DA SILVA, M. A. A. P. Flavour characterization of red wines by descriptive analysis and ESI mass spectrometry. *Food Quality and Preference*, v. 21, p. 755-762, 2010.

BIMPILAS, A.; TSIMOGIANNIS, D.; BALTA-BROUMA, K.; LYMPEROPULOU, T.; OEROPOULOU, V. Evolution of phenolic compounds and metal content of wine during alcoholic fermentation and storage. *Food Chemistry, Greece*, v. 178, p. 164- 171, 2015.

BLASI, T. C. Análise do Consumo e Constituintes Químicos de vinhos produzidos na Quarta Colônia de Imigração Italiana do Rio Grande do Sul e sua relação com as frações lipídicas sanguíneas. 2004. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

BOULTON, R. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. *Department of Viticulture*, 52. 2001, pp. 67 – 87.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 14, de 8 de fevereiro de 2018. Fica estabelecida a Complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho e Derivados da Uva e do Vinho, na forma desta Instrução Normativa e do seu Anexo. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF*, 8 de fev. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Lei nº 7678, de 8 de novembro de 1988. Dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 8 nov. 1998, seção 1. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/vigilancia-agropecuaria/ivegetal/bebidas-arquivos/lei-no-7-678-de-8-de-novembro-de-1988.doc/view>. Acesso em: 12 de out. de 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – BR. Manual de Métodos de Análises de Bebidas e Vinagres. Brasília (DF): MAPA; 2005.

BRERETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *Analyst*, v.125, p.2125-2154, 2000.

BRITO, A. L. Classification of cereal bars using near infrared spectroscopy and linear discriminant analysis. *Food Research International* 51 (2013) 924 –928.

CAMARGO, U.; PEREIRA, G.E.; GUERRA, C. C. Wine grape cultivars adaptation and selection for tropical regions. *Acta Horticulturae*, n.910, p. 121-129,2011.

CASTILHOS, M.B.M.; DEL BIANCHI, V.L. Caracterização físico-química e sensorial de vinhos brancos na região Noroeste de São Paulo. *Holos*, v.4, p.148-158, 2011. DOI: 10.15628/holos.2011.611.

CHAVARRIA, G.; SANTOS, H. P.; ZANUS, M. C., ZORZAN, C.; MARODIN, G. A. B. Caracterização físico-química do mosto e do vinho Moscato Giallo em videiras cultivadas sob cobertura de plástico. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.43, n.7, p.911-916, jul. 2008.

CHEN, Q.; ZHAO, J.; HUANG, X.; ZHANG, H.; LIU, M., Simultaneous determination of total polyphenols and caffeine contents of green tea by near-infrared reflectance spectroscopy, *Microchemical Journal*, 83: 42, 2006.

CHIVA-BLANCH, G.; URPI-SARDA, M., R.O.S. E.; VALDERAS-MARTINEZ, P.; CASAS, R., ARRANZ, S.; ESTRUCH, R. Effects of red wine polyphenols and alcohol on glucose metabolism and the lipid profile: a randomized clinical trial. *Clinical Nutrition*, v.32, p.200-206, 2013.

CIRCLE, V. T. W. Terroir - retrieved October. 2013. Disponível em:
<http://www.vinetowinecircle.com/en/terroir-2/terroir-andviticulture>. Acesso em: 17 de dez. de 2018.

CORREIA, R. M., TOSATO, F., DOMINGOS, E., RODRIGUES, R. R. T., AQUINO, L. F. M., FILGUEIRAS, P. R., LACERDA, V., & ROMÃO, W. Portable near infrared spectroscopy applied to quality control of Brazilian coffee. *Talanta*, 176, 59-68. 2018.

COSTA, E. K. Avaliação físico-química de vinhos artesanais produzidos na região noroeste do estado do Rio Grande do Sul. 2017. 21f. Dissertação de monografia. Departamento de Ciências da Vida. Ijuí – RS

COZZOLINO, D.; DAMBERGS, R. G.; JANIK, L.J.; CYNKAR, W. U.; GISHEN, M. Analysis of grapes and wine by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. v. 14, p. 279-289, 2006a.

COZZOLINO, D.; KWIATKOWSKI, M. J.; DAMBERGS, R.G.; CYNKAR, W.U.; JANIK, L.J.; SKOUROUMOUNIS, G.; GISHEN, M. Analysis of elements in wine using near infrared spectroscopy and partial least squares regression. *Talanta*, v. 74, p.711-716, 2008.

COZZOLINO, D.; KWIATKOWSKI, M. J.; PARKER, M.; CYNKAR, W. U.; DAMBERGS, R. G.; GISHEN, M.; HERDERICH, M. J. 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.; SMYTH, H. E.; LATTEY, K. A.; CYNKAR, W.U.; JANIK, L.J.; DAMBERGS, R.G.; FRANCIS, I. L.; GISHEN, M. Combining mass spectrometry based electronic nose, visible-near infrared spectroscopy and chemometrics to assess the sensory properties of Australian Riesling wines. *Analytica Chimica Acta*, v. 563, p. 319324, 2006.

DANTAS, H.V., BARBOSA, M.F., NASCIMENTO, E.C.L., MOREIRA, P.N.T., GALVO, R.K.H., ARAJO, M.C.U. Screening analysis of natural gas with respect to methane content by near-infrared spectrometry. *Microchem. J.* 114 (2014) 210215

DE ÁVILA, L. D. Metodologias Analíticas Físico-químicas. Laboratório de Enologia. Bento Gonçalves, CEFET, 2002.

DE OLIVEIRA, L.C.; DE SOUZA S.O.; MAMEDE, M.E.O. Avaliação das características físico-químicas e colorimétricas de vinhos finos de duas principais regiões vinícolas do Brasil. *Rev Inst Adolfo Lutz*. São Paulo; 70(2): 158-67. 2011.

DEBON, A. O berço dos vinhos tropicais, 2012. Disponível em: <<http://www.jornaloflorense.com.br/noticia/caderno-de-sabado/8/berco-dos-vinhos-tropicais/4026>>. Acesso em: 29 de out. de 2018.

DI STEFANO, R.; CRAVERO MC.; GENTILINI N. Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini. *L'enotecnico*. 5: 83-89, 1989.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Produção nacional. 2017

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Vinhos tropicais no Brasil e no mundo. 2014

ESCRIBANO, S.; BIASI, W. V.; LERUD, R.; SLAUGHTER, D. C.; MITCHAM, E. J. Non-destructive prediction of soluble solids and dry matter content using NIR spectroscopy and its relationship with sensory quality in sweet cherries. *Postharvest Biology and Technology*, 128, 112-120. 2017.

FAGHERAZZI, G; VILIER, A.; LAJOUS, M.; BOUTRON-RUAULT, M. C.; BALKAU, B; CLAVEL-CHAPELON, F.; BONNET, F. Wine consumption throughout life is inversely associated with type 2 diabetes risk, but only in overweight individuals: Results from a large female French cohort study. *European Journal of Epidemiology*, v.29, p.831-839, 2014.

FERREIRA, D. S.; GALÃO, O. F.; PALLONE, J. A. L.; POPPI, R. J., Comparison and application of near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy for determination of quality parameters in soybean samples, *Food Control*, 35: 227, 2014.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S., VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, v.22, p.724, 1999.

FERRER-GALLEGO, R.; HERNÁNDEZ-HIERRO, J. M.; RIVAS-GONZALO, J. C.; ESCRIBANO-BAILÓN, M. T. Determination of phenolic compounds of grape skins during ripening by NIR spectroscopy, *LWT – Food Science and Technology*, v. 44, p. 847-853, 2011.

FRANCIS, F.J. Anthocyanins and betalains: composition and applications. *Cereal Foods World*, v. 45, p. 208-213, 2000.

GALVÃO, R. K. H.; ARAUJO, M. C. U.; JOSÉ, G. E.; PONTES, M. J. C.; SILVA, E. C.; SALDANHA, T. C. B. A method for calibration and validation subset partitioning. *Talanta*, v. 67, p. 36, 2005.

GARDE-CERDÁN, T.; LORENZO, C.; CAROT, J.M.; ESTEVE, M.D.; CLIMENT, M.D.; M.R. SALINAS. Effects of composition, storage time, geographic origin and oak type on the accumulation of some volatile oak compounds and ethylphenols in wines. *Food Chemistry*, 122, (2010), pp. 1076-1082

GENISHEVA, Z.; QUINTELAS, C.; MESQUITA, D. P.; FERREIRA, E. C.; OLIVEIRA, J. M.; AMARAL, A. L. New PLS analysis approach to wine volatile compounds characterization by near infrared spectroscopy (NIR). *Food Chemistry*, v. 246, p. 172-178, 2018.

GISHEN, M.; DAMBERGS, R.G.; KAMBOURIS, A.; KWIATKOWSKI, M.; CYNKAR, W.U.; HOJ, P.B.; FRANCIS, I.L. in *Proceedings of 9th International Conference on Near Infrared Spectroscopy*, Ed by A.M.C. Davies and R. Giangiacomo. NIR Publications, Chichester, UK, p. 917, 2000.

GIULIANI, A.; CERRETANI, L.; CICHELLI, A. Colors: Properties and Determination of Natural Pigments. In: *Encyclopedia of Food and Health*. Oxford: Academic Press, p. 273–283. 2016.

GONZALEZ-CABALLERO, V., PEREZ-MARIN, D., LOPEZ, M.I.; SANCHEZ, M.T. Optimization of NIR spectral data management for quality control of grape bunches during on-vine ripening. *Sensors*, 11: 6109–6124. 2011.

GONZALEZ-CABALLERO, V., SANCHEZ, M.T., LOPEZ, M.-I., PEREZ-MARIN, D. First steps towards the development of a non-destructive technique for the quality control of wine grapes during on-vine ripening and on arrival at the winery. *J. Food Eng.*, 101: 158–165. 2010.

GONZÁLEZ-NEVES, G. et al. Adaptacion de la vinificaci3on en tinto en funci3n del potencial polifenolico de las uvas. Experiencias realizadas en la vendimia. *Agrociencia*, v. VII, n.1, p. 59-67, 2003.

GOWEN, A. A.; O'DONNELL, C. P.; CULLEN, P. J.; DOWNEY, G.; FRIAS, J. M. Hyperspectral Imaging – an emerging process analytical tool for food quality and safety control. *Trends in Food Science & Technology*, v.18, p.590–598, 2007.

GUERRA, C. C. Maturaç3o da uva e conduç3o da vinificaç3o para a elaboraç3o de vinhos finos. In: SIMP3SIO MINEIRO DE VITICULTURA E ENOLOGIA, 1., 2002, Andradas, MG. *Viticultura e Enologia: atualizando conceitos*. Caldas: EPAMIG, 179-192, 2002.

GUERRA, C. C. Vinho tinto. In: Filho, W. G. V. (Coord.). *Bebidas alco3licas: Ci4ncia e tecnologia*. v.1. S3o Paulo: Blucher, 2010.

HAMADA, E; GHINI, R; ROSSI, P.; PEDRO J3NIOR, M. J.; LOBATO, J. Climatic risk of grape downy mildew (*Plasmopara viticola*) for the state of S3o Paulo, Brazil. *Scientia Agricola*, 65, 60-64. 2008.

HARBERTSON, J.; SPAYD, S.; Measuring phenolics in the winery. *American Journal Enological and Viticultural*, n. 57, p. 280-288, 2006.

JACKSON, R. S. Specific and Distinctive Wine Styles, in *Wine Science*. 3ed. Academic Press, 2008.

JACKSON, R. S. *Wine science. Principles, practice and perception*. 2ed. San Diego, CA: Academic Press, 2000. 645p.

JOVER, A.J.V.; MONTES, F.J.L.; FUENTES, M.M.F. Measuring perceptions of quality in food products: the case of red wine. *Food Quality and Preference*, v. 15, p. 453-469, 2004.

KONZEN, P. H. A.; FURTADO, J. C.; CARVALHO, C. W.; FERR3O, M. F.; MOLZ, R. F.; BASSANI, I. A.; H3NING, S. L., Otimizaç3o de m3todos de controle de qualidade de f3rmacos usando algoritmo gen3tico e busca tabu, *Pesqui. Oper.*, 23: 189, 2003.

LACHENMEIER, D. W. Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra: Analytical, Nutritional and Clinical Methods. 2007, p. 825-832.

LAGO-VANZELA, E.S.; REBELLO, L.P.G.; RAMOS, A.M.; STRINGHETA, P.C.; DA-SILVA, R.; GARCÍA-ROMERO, E.; GÓMEZ-ALONSO, S.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Chromatic characteristics and color-related phenolic composition of Brazilian young red wines made from the hybrid grape cultivar BRS Violeta ('BRS Rúbea' × 'IAC 1398-21'). Food Research International, v.54, p.33-43, 2013. DOI: 10.1016/j.foodres.2013.06.008

LEE, J.; DURST, R. W.; WROLSTAD, R. E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study. Journal AOAC International, v.88 (5), p.1269-1278, 2005.

LI, B.; VILARDELL, J.; WARNER, J. R. An RNA structure involved in feedback regulation of splicing and of translation is critical for biological fitness. PNAS. 93 (4) 1596-1600. 1996.

LIMA, A; BAKKER, J. Near-infrared spectroscopy for monitoring peripheral tissue perfusion in critically ill patients. Rev Bras Ter Intensiva. 2011; 23(3):341-351. 2011.

LIU, L., COZZOLINO, D., CYNKAR, W. U., GISHEN, M., & COLBY, C. B. Geographic classification of Spanish and Australian tempranillo red wines by visible and near infrared spectroscopy combined with multivariate analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54(18), 6754–6759. 2006.

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

LU, R. Quality Evaluation of Fruit by Hyperspectral Imaging. In: DA-WEN SUN (Ed.). Computer Vision Technology for Food Quality Evaluation (1st ed., p.319–348). Burlington (USA): Academic Press. 2008.

MALEGORI, C. ; MARQUES, E. J. N.; DE FREITAS, S. T.; PIMENTEL, M. F.; PASQUINI, C.; CASIRAGHI, E. Comparing the analytical performances of Micro-NIR and FT-NIR spectrometers in the evaluation of acerola fruit quality, using PLS and SVM regression algorithms. Talanta (Oxford), v. 165, p. 112-116, 2017.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 2004; 79: 727-747.

MARINI, F. Chemometrics A2 - Caballero, Benjamin. In: FINGLAS, Paul M.; TOLDRÁ, Fidel (Orgs.). *Encyclopedia of Food and Health*. Oxford: Academic Press, p. 1–9, 2016.

MARQUES, E. J. N.; DE FREITAS, S. T. Performance of new low-cost handheld NIR spectrometers for nondestructive analysis of umbu (*Spondias tuberosa* Arruda) quality. *Food chemistry*, v. 1, p. 126820-1, 2020.

MARQUES, E. J. N.; FREITAS, S. T.; PIMENTEL, M. F.; PASQUINI, C. Rapid and non-destructive determination of quality parameters in the ‘Tommy Atkins’ mango using a novel handheld near infrared spectrometer. *Food Chemistry*, 197, 1207-1214. 2016.

MARTINS, P. A. Análises físico-químicas utilizadas nas empresas de vinificação necessárias ao acompanhamento do processo de elaboração de vinhos brancos. Trabalho de conclusão de curso. 2007. Dissertação (Mestrado em Tecnólogo em Viticultura e Enologia. Bento Gonçalves.

MAZUR, L. Aplicação de metodologia por NIR para determinação de metilxantinas presentes na erva-mate. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Do Paraná, Curitiba – 2012.

MELLO, L. M. R. Mercado brasileiro de uvas e vinhos. Embrapa/CNPUV, Bento Gonçalves, Instrução Técnica 001, julho 3p. 2000.

MELLO, L.M. R. Desempenho da vitivinicultura brasileira em 2017. Anuário HF, Campo & Negócio, p. 112-116, maio 2018.

MELLO, Loiva Maria Ribeiro de. Atuação do Brasil no Mercado Vitivinícola Mundial – Panorama 2007. Embrapa Uva e Vinho, 2008.

MEURENS, M.; EYDNE, O. V. D.; VANBELLE, M. Fine Analysis of Liquids by NIR Reflectance Spectroscopy of Dry Extract on Solid Support (DESIR) in Near Infrared Diffuse Reflectance/Transmittance Spectroscopy. In: J. Hollow, K. J. Kaffka and J. L. Gonczy, Eds., *Akademiai Kiado, Bundapest, Hungary*, p. 297-302, 1987.

MEZZANO, D. et al. Mediterranean diet, but not red wine, is associated with beneficial changes in primary haemostasis. *European Journal of Clinical Nutrition*. v. 57, p. 439–446, 2003.

MOREIRA, J. L.; MARCOS, A. M.; BARROS, P. Analysis of Portuguese Wines by Fourier Transform Infrared Spectrometry (Ftir). *Ciência Téc. Vitiv*. 17 (1), 27-33. 2002.

MOREIRA, J. L.; SANTOS, L. Spectroscopic interferences in the analysis of infrared wine by Fourier transform. *Analytica Chimica Acta*, 513 (2004) , pp. 263 – 268

MU, Y.; SU, W.; YU, X.; MU, Y.; JIANG, L.; WANG, H. Untargeted metabolomics based on GC-TOF-MS reveals the optimal pre-fermentation time for black glutinous rice wine. *International Journal of Food Properties*. 22 (1), 2033-2046. 2019.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. A user-friendly guide to Multivariate Calibration and Classification. NIR Publications: Chichester-UK, 2002. 354p.

NEVES, G. G.; GIL, G.; FERRER, M. Effect of vineyard treatments on the phenolic contents in Tannat (*vitis vinifera* L.) grapes and their respective wines. *International Journal of Food Science and Technology*, v.8, 315-321, 2002.

NICOLLI, K. P.; WELKE, J. E.; CLOSA, M.; CARAMÃO, ELINA B.; Costa, G.; Manfroib, V; ZINI, C. A. Characterization of the Volatile Profile of Brazilian Moscatel Sparkling Wines Through Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography . *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26, No. 7, 1411-1430, 2015.

NÚÑEZ-SÁNCHEZ, N.; MARTÍNEZ-MARÍN, A.L.; POLVILLO, O.; FERNÁNDEZ-CABANÁS, V.M.; CARRIZOSA, J.; URRUTIA, B.; SERRADILLA, J.M. Near Infrared Spectroscopy (NIRS) for the determination of the milk fat fatty acid profile of goats. *Food Chemistry*. Vol. 190, pp. 244-252. 2016.

NÚÑEZ-SÁNCHEZ, N.; SERRADILLA, J. M.; ARES, J. L.; GARRIDO-VARO, A. Effect of Moisture Uptake on the Repeatability of near Infrared Spectroscopy Analyses of Ewe Milk Using the Dry Extract System for Infrared (DESIR) Method. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, V. 16, p. 381-388, 2008.

OIV. Organização Internacional da Vinha e do Vinho. Compendio de métodos analíticos aplicados ao vinho e demais produtos da uva. Disponível em < <http://www.oiv.int/es/normas-y-documentos-tecnicos/metodos-de-analisis>> Acesso em 08 jan. 2019.

ONO, M. I. Estudo in vitro da composição de compostos fenólicos e capacidade antioxidante em vinhos finos tintos. Universidade de Tecnológica Federal do Paraná. Coordenação De Engenharia de Alimentos. Campo Mourão, 2014.

OUGH, C. S.; AMERINE, M. A. Methods for analysis of musts and wines. 2^o ed. Davis: John Wiley & Sons, 1988. 377 p

PADILHA, C. V. S. ; CAMARÃO, ALINE T. B., ; CORRÊA, L. C. ; DOS SANTOS LIMA, M. ; PEREIRA, G. E.. Phenolic compounds profile and antioxidant activity of commercial tropical red wines (*Vitis vinifera* L.) from São Francisco Valley, Brazil Journal of Food Biochemistry, Vol.41(3) June 2017.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives e A review. Analytica Chimica Acta. 1026. 8-36. 2018.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. J. of the Brazilian Chem. Soc. 14. 198. 2003.

PEREIRA, G. E. Os vinhos tropicais em desenvolvimento no Nordeste do Brasil. Com Ciência. 2013, n.149. Disponível em < <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/95151/1/PEREIRA-ComCiencia-n149-2014.pdf>>. Acesso em: 04 maio 2020

PEREIRA, G. E.; BASSOI, L. H.; GUERRA, C. C. Influência do manejo de irrigação e do porta-enxerto sobre as características analíticas de vinhos tintos tropicais Syrah elaborados no Vale do Submédio São Francisco, Brasil. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE VITICULTURA Y ENOLOGIA, 12., 2009, Uruguay. Anais... Asociación de Enólogos, 2009.

PEREIRA, G. E.; BIASOTO, A. C. T. Vinhos tropicais brasileiros em busca de certificação. Cadernos do Semiárido: Riquezas e Oportunidades, Recife, v. 1, n. 1, p. 14- 15, dez./jan. 2014/2015.

PEREIRA, G. E.; GUERRA, C. C.; AMORIM, F. M. de; NASCIMENTO, A. M. de S.; SOUZA, J. F. de; LIMA, L. L. de A.; LIMA, M. dos S.; PADILHA, C. V. da S.; PROTAS, J. F. da S.; ZANUS, M. C.; TONIETTO, J. Vinhos tropicais do semiárido do Brasil: desvendando o potencial vitivinícola desta nova fronteira geográfica do vinho. *Territoires du Vin*, v. 9, p. 1-13, 2018. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/189799/1/Vinhos-Tropicais-do-Semiarido-do-Brasil.pdf>. Acesso em: 04 de maio de 2020

PEREIRA, G. E.; SOARES, J. M.; GUERRA, C. C.; ALENCAR, Y. C. L.; LIRA, M. M. P.; LIMA, M. V. D. O.; SANTOS, J. Caractérisation de vins rouges tropicaux produits au Nord-Est du Brésil. In: GERMAN VITICULTURE CONGRESS WINE IN MOTION, 2007, p. 59.

PEREIRA, D.; VALENTÃO P.; PEREIRA J.; ANDRADE P. Phenolics: From Chemistry to Biology. *Molecules*. 2009;14: 2202.

PERESTRELO, R; SILVA, C; PEREIRA, J. Wines: Madeira, Port and Sherry Fortified Wines – The Sui Generis and Notable Peculiarities. Major Differences and Chemical Patterns Centro de Química da Madeira, Funchal, Portugal. 2016

PEYNAUD, E. *Connaissance et travail du vin.*, 2nd ed.; Dunod, Ed.; Paris, 1982.

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

RIBÉREAU-GAYON, J.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. *Traité d’oenologie: chimie du vin - stabilisation et traitements*. 5.ed. Paris: DUNOD, 2004. v.2, 566p.

RIBÉREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A. DUBORDIEU, D. *Handbook of Enology Volume 1: The Microbiology of Wine and Vinifications*. 2ed. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd, 2006. 496p.

RIBÉREAU-GAYON, P. *Tratado de Enología: química del vino, estabilización y tratamientos*. Buenos Aires: Hemisfério Sur, V.2, 2003. 537p.

RIOVANTO, R., CYNKAR, W. U., BERZAGHI, P., & COZZOLINO, D. Discrimination between Shiraz wines from different Australian regions: The role of spectroscopy and chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 10356–10360. (2011).

RIZZON, L. A.; DALL'AGNOL, I. Vinho tinto. Brasília, DF : Embrapa Informação Tecnológica, 45 p. 2007.

RIZZON, L. A.; MANFROI, L. Fermentação. Brasília, DF. Embrapa Uva e Vinho, 2006.

RIZZON, L. A.; SALVADOR, M. B. G. Metodologia para análise de vinho. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 120 p. 2010.

RIZZON, L.A. Metodologia para análise de vinho. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-Embrapa Uva e Vinho. Bento Gonçalves, 2006.

ROBBINS, R. J. Phenolic Acids in Foods: An Overview of Analytical Methodology. *J Agric Food Chem*. 51: 2866-2887. 2003.

ROSSI, J. A.; SINGLETON, V. L. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 16, p. 144-158, 1965.

RUDGE, F.; GOMIDE, G. Variedades de uvas. 2010. Disponível em:

<http://www.academiadovinho.com.br/mostra_uvas.php>. Acesso em: 28 de dez. de 2018.

SANTANA, M. T. A. Caracterização físico-química, química e sensorial de frutos e vinhos da cv. Patrícia (*Vitis labrusca* L.). Universidade federal de Lavras- Minas Gerais, 2005.

SANTOS, B. A. C. Compostos voláteis e qualidade dos vinhos secos jovens varietal Cabernet Sauvignon produzidos em diferentes regiões do Brasil [tese de doutorado]. Campinas (SP): Universidade Estadual de Campinas; 2006.

SANTOS, C. A. T.; PÁSCOA, R. N. M. J.; SARRAGUÇA, M. C.; PORTO P. A. L. S.; CERDEIRA, A. L.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J.M.; PIZARRO, C.; LOPES, J. A. Merging vibrational spectroscopic data for wine classification according to the geographic origin. *Food Research International*. v.102, p. 504–510, 2017.

- SANTOS, C. A. T.; PÁSCOA R. J. N.M.; PORTO, P. A.L.S.; CERDEIRA, A. L.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J.M.; PIZARRO, C; LOPES, A. Raman spectroscopy for wine analyses: A comparison with near and mid infrared spectroscopy. *Talanta*, vol.186, p. 306–314, 2018.
- SANTOS, C. E. I.; SILVA, L. R. M.; BOUFLEUR, L. A.; DEBASTIANI, R.; STEFENON, C. A.; AMARAL, L.; YONEAMA, M. L.; DIAS, J. F. Elemental characterisation of Cabernet Sauvignon wines using Particle-induced X-ray Emission (PIXE). *Food Chemistry*, v. 121, p. 244-250, 2010.
- SANTOS, S. C.; GALLI, A.; FELSNER, M. L.; JUSTI, K. C. Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação do pesticida glifosato em amostras ambientais. *Revista Virtual Química*, v.6, n.4, p.866- 883, 2014.
- SARANWONG, S.; KAWANO, S. —Rapid Determination of Fungicide Contaminated on Tomato Surfaces Using the DESIR-NIR: A System for ppm—Order Concentration. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, Vol. 13, No. 3, pp. 169-175. 2005.
- SCHLEIER, R. Constituintes fitoquímicos de *Vitis vinifera* L. (uva). Monografia apresentada para obtenção do título de Especialista em Fitoterapia no IBEHE / FACIS. 2004.
- SCOPEL, G. Características analíticas de vinhos Chardonnay e Riesling Itálico do Rio Grande do Sul. Bento Gonçalves, 2005. 34f. Monografia- (Tecnólogo em Viticultura e Enologia), CEFET-Bento Gonçalves.
- SEISONEN, S.; VENE, K.; KOPPEL, K. A prática atual na aplicação de quimiometria para correlação de dados sensoriais e cromatográficos gasosos. *Química dos alimentos*, 210 pp. 530 – 540. 2016.
- SHERMAN, E.; HARBERTSONC, J. F.; GREENWOODA, D. R.; VILLAS-BÔAS, S. G.; FIEHND, O.; HEYMANNE, H. Reference samples guide variable selection for correlation of wine sensory and volatile profiling data. *Food Chemistry* Vol. 267, p. 344-354. 2018.
- SIESLER, H. W. et al. *Near- Infrared Spectroscopy. Principles, Instruments, Applications*, Wiley – VCH, 2002
- SILVA, B. O. S. da; GUIMARÃES, I. T.; SILVA NETA, M. L. da; MARQUES, E. J. N.; FREITAS, S. T. Avaliação e recomendação de espectrômetros NIR portáteis para o

monitoramento da qualidade e definição do estágio de maturação ideal para a colheita de mangas produzidas no Vale do São Francisco. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA SEMIÁRIDO, 14., 2019, Petrolina. Anais. Petrolina: Embrapa Semiárido, p. 67-71. 2019.

SILVA, P. C. G.; CORREA, R. C.; SOARES, J. M. Histórico e importância socioeconômica. In: SOARES, J.M; SOUZA LEÃO, P. C. (Eds) A Vitivinicultura no Semiárido Brasileiro. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Petrolina: Embrapa Semiárido. cap. 1, p.p. 22-34. 2009.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. 5.ed. São Paulo: Bookman, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 9ª Edição norte-americana. Editora: Cengage Learning, 1068 p. 2015.

SMYTH H.E.; COZZOLINO D.; CYNKAR W.U.; DAMBERGS R.G.; SEFTON M.; GISHEN M. Near infrared spectroscopy as a rapid tool to measure volatile aroma compounds in Riesling wine: Possibilities and limits. *Anal Bioanal Chem* 390:1911–1916. 2008.

SORAK, D.; HERBERHOLZ, L.; IWASCEK, S.; ALTINPINAR, S.; PFEIFER, F.; SIESLER, H. __New Developments and Applications of Handheld Raman, Mid-Infrared, and Near-Infrared Spectrometers__. *Appl Spectrosc Rev.* 47(2): 83–115. 2012.

SORIANO, A., PÉREZ-JUAN, P. M., VICARIO, A., GONZÁLEZ, J. M. AND PÉREZ-COELLO, M. S. Determination of anthocyanins in red wine using a newly developed method based on Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chem.* 104 (3), 1295-1303. 2007.

SOUZA, A. M.; BREITKREITZ, M. C.; FILGUEIRAS, P. R.; ROHWEDDER, J. J. R.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. *Química Nova*, v.36 (7), p.1057-1065, 2013.

TARANTILIS, P. A.; TROIANOU, V. E.; PAPPAS, C. S.; KOTSERIDIS, Y. S.; POLISSIOU, M. G. Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, [Amsterdam], v. 111, p. 192-196, 2008.

TECCHIO, F. M. Características Físico-Químicas e Sensoriais do Vinho Bordô de Flores da Cunha. Centro Federal de Educação Tecnológica de Bento Gonçalves; Curso Superior de Tecnologia em Viticultura e Enologia. Bento Gonçalves – RS, 2007.

TEIXEIRA DOS SANTOS, C. A.; PÁSCOA, R. N. M. J.; PORTO, P. A. L. S.; CERDEIRA, A. L.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J.M.; PIZARRO, C.; LOPES, J. A.; Raman spectroscopy for wine analyses: A comparison with near and mid infrared spectroscopy. *Talanta* 186. 306–314. 2018.

TEÓFILO, R. F. Métodos Quimiométricos: Uma Visão Geral - Conceitos básicos de quimiometria, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

TONIETTO, J. ; TEIXEIRA, A. H. C. Zonage climatique dès périodes viticoles de production dans l'année em zonage tropicale: application de la méthodologie du Système CCM Géoviticole. In: Joint International Conference on Viticultural Zoning, Cape Town, Siuth África, p.193-201, 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*, 66(1), 218–224. 2005.

UVIBRA. UNIÃO BRASILEIRA DE VITIVINICULTURA. Produção de uvas, elaboração de vinhos e derivados. Acessado em 12 de fev. de 2019. Disponível em: http://www.uvibra.com.br/pdf/safra_uva2008-2018.pdf

VACCARI, N. F. S. et al. Compostos fenólicos em vinhos e seus efeitos antioxidantes na prevenção de doenças. *Revista de Ciências Agroveterinárias*. Lages, v.8, n.1, p. 71-83, 2009.

VALDERRAMA, P. Avaliação de figuras de mérito em calibração Multivariada na determinação de parâmetros de Controle de qualidade em indústria alcooleira por Espectroscopia no infravermelho próximo. Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, SP: [s.n], 2005.

VAN AGTHOVEN, M.A., FUJISAWA, G., RABITO, P., MULLINS, O.C. Near-Infrared Spectral Analysis of Gas Mixtures. *Applied Spec.* 56. 2002.

VESTIA, J.; ROUXINOL, M.; FERREIRA, H.; RATO, A. E.; MARTINS, M. R. ; RODRIGUES, S.; BARROSO, J.M. Quantification of calcium in sparkling wines by infrared spectroscopy. 10º Simpósio de Viticultura do Alentejo. 2016.

VICENZI, R. Metodologia para Análise de Vinho. Bento Gonçalves, RS, 2008.

VOLMER, M. Infrared spectroscopy in clinical chemistry, using chemometric calibration techniques. Proefschrift.214; 2001.

WORKMAN, J. J. Interpretive spectroscopy for near infrared, Reviews Applied Spectroscopy,31: 251, 1996.

XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; POVEY, M. J. W.; HOLMES, M.; HANPINA, M., Variables selection methods in near-infrared spectroscopy, Analytica Chimica Acta, 667: 14, 2010.

ZOECKLEIN, B.W., FUGELSANG, K.C., GUMP, B.H. and NURY, F.S. Análisis y producción de vino. Zaragoza: Acribia, 2001. 613p.

ZUMBA, J.; RODGERS, J. Cotton Micronaire Measurements Using Small Portable Near-Infrared (NIR) Analyzers. Applied Spectroscopy. 70(5). 794 – 803. 2016.

APÊNDICE I

Caracterização dos vinhos procedentes da região do Submédio do Vale do São Francisco utilizados para construção dos modelos de calibração para análise de vinhos tintos (Grupo I) com espectrômetro portátil Vis/NIR.

| Código das amostras | Varietal | Safra | Procedência | Escala de Vinificação | Tempo de envelhecimento | Tipo de vinificação | Classificação em relação ao teor de açúcares |
|----------------------------|---|--------------|--------------------|------------------------------|--------------------------------|---|---|
| S - IF | Syrah | 2018 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional | SECO |
| MS 01 | Syrah | 2017 | Casa Nova - BA | Industrial | 12 meses | Convencional Amadurecimento em barris de carvalho francês | SECO |
| T 02 | Syrah | 2015 | Casa Nova - BA | Industrial | 12 meses | Não Convencional Fermentação alcoólica feita em barris de carvalho francês e com cascas | SECO |
| VSU – RS | Cabernet Sauvignon | 2019 | Lagoa Grande – PE | Industrial | Sem Maturação | Convencional | SUAVE |
| VSE – RS | Cabernet Sauvignon. | 2018 | Lagoa Grande – PE | Industrial | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CS 01 | Cabernet Sauvignon | 2017 | Lagoa Grande – PE | Industrial | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CS/S 02 | Cabernet Sauvignon + Syrah | 2017 | Lagoa Grande – PE | Industrial | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| S 03 | Syrah | 2017 | Lagoa Grande – PE | Industrial | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| T 04 | Tempranillo | 2017 | Lagoa Grande – PE | Industrial | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| SMS 05 | Syrah | 2017 | Lagoa Grande – PE | Industrial | Sem Maturação | Convencional | MEIO DOCE |
| AB 06 | Alicant Bouche | 2014 | Lagoa Grande – PE | Industrial | 9 meses | Não Convencional Envelhecido em barris de carvalho Francês | SECO |
| RE 07 | Cabernet Sauvignon, Syrah e Alicant Bouchet | 2014 | Lagoa Grande – PE | Industrial | 6 meses | Não Convencional Envelhecido em barris de carvalho Francês | SECO |

| | | | | | | | |
|---------------------------|---|------|-------------------|------------|---------------|--|-------|
| RS 08 | Cabernet Sauvignon, Syrah, Alicante Bouche, Touriga Nacional e Aragonês | 2015 | Lagoa Grande - PE | Industrial | 12 meses | Não Convencional Envelhecido em barris de carvalho Francês | SECO |
| TN 09 | Touriga Nacional | 2014 | Lagoa Grande - PE | Industrial | 9 meses | Não Convencional Envelhecido em barris de carvalho Francês | SECO |
| CS 10 | Cabernet Sauvignon | 2017 | Lagoa Grande - PE | Industrial | Sem Maturação | Convencional | SUAVE |
| CP (T1 R1 E R2) T0 | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CP (T2 R1 E R2) T0 | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CP(T3R1 E R2) T0 | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP(T4R1 E R2) T0 | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP(T5R1 E R2) T0 | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP(T6R1 E R2) T0 | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP(Cont) T0 | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CP(T1R1 E R2) 6M | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CP(T2R1 E R2) 6M | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CP(T3R1 E R2) 6M | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP(T4R1 E R2) 6M | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP(T5R1 E R2) 6M | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |

| | | | | | | | |
|------------------------------|------------------|------|---------------|-----------|---------------|---|------|
| CP(T6R1 E R2) 6M | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP (Cont) 6M | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CP(T1R1 R2) 1,5A | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CP(T2R1 R2) 1,5A | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CP (T3R1 R2) 1,5A | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP(T4R1 E R2) 1,5A | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP (T5R1 R2) 1,5A | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP (T6R1 R2) 1,5A | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Não Convencional Adição de Chip de carvalho francês | SECO |
| CP (Cont) 1,5A | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| CPH TN (T1R1 E R2) T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina-PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional com correção de pH com ácido tartárico | SECO |
| CPH TN (T2R1 E R2) T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina-PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional com correção de pH com ácido láctico | SECO |
| CPH TN (T3R1 E R2) T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina-PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional com correção de pH com ácido tartárico e láctico | SECO |
| CPH TN (T4R1 E R2) T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina-PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional com correção de pH com ácido láctico no vinho | SECO |
| CPH TN (T5R1 E R2) T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina-PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional | SECO |
| CPH TN (T1R1 E R2) 2A | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina-PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional com correção de pH com ácido tartárico | SECO |
| CPH TN (T2R1 E R2) 2A | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina-PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional com correção de pH com ácido láctico | SECO |
| CPH TN (T3R1 E R2) 2A | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina-PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional com correção de pH com ácido tartárico e láctico | SECO |

| | | | | | | | |
|--------------------------------------|---------------------------|------|---------------|-----------|------------------|--|------|
| CPH TN (T4R1 E R2) 2A | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina-PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional com correção de pH com ácido láctico no vinho | SECO |
| CPH TN (T5R1 E R2) 2A | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina-PE | Artesanal | Sem maturação | Convencional | SECO |
| PAT - 1103L | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| PAT – 1103E | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| AT - 313L | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| PAT - 313E | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| PAT - 766L | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| PAT – 766E | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| PAT - SO₄L | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| PAT - SO₄E | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| AT - 572L | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| AT – 572E | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| PAT - HARM L | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| PAT - HARM E | Syrah | 2017 | Petrolina -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| ARAC – AL I | Alicante <i>Bouche</i> | 2017 | Faz.Aracê -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| ARAC – AL II | Alicante <i>Bouche</i> | 2017 | Faz.Aracê -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| ARAC – AL III | Alicante <i>Bouche</i> | 2017 | Faz.Aracê -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| ARAC –TEMP | Tempranilo | 2017 | Faz.Aracê -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |

| | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------|------|---------------|-----------|-------------------------|---|------|
| ARAC – SYR | Syrah | 2017 | Faz.Aracê -PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| 18 - MB 1 e 2 | Malbec | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 - MB 3 e 4 | Malbec | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 - MB 5 e 6 | Malbec | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 - TP 1 e 2 | Tempranilo | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 - TP 3 e 4 | Tempranilo | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 - TP 5 e 6 | Tempranillo | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 – PV 1 e 2 | Petit Verdot | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 – PV 3 e 4 | Petit Verdot | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 – PV 5 e 6 | Petit Verdot | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 –ME 1 e 2 | Merlot | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 –ME 3 e 4 | Merlot | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 –ME 5 e 6 | Merlot | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 - CS 1 e 2 | Cabernet Sauvignon | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 - CS 3 e 4 | Cabernet Sauvignon | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| 18 - CS 5 e 6 | Cabernet Sauvignon | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem maturação | Maceração a frio de 6 dias | SECO |
| T1M1R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 7 dias de maturação | Convencional | SECO |
| T1M2R1, R2 E R3 - T0 | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 7 dias de maturação | Convencional | SECO |
| T2M1R1, R2 E R3 - T0 | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 14 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 14 dias | SECO |
| T2M2R1, R2 E R3 - T0 | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 14 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 14 dias | SECO |

| | | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------|------|---------------|-----------|-------------------------|---|------|
| T2M3R1, R2 E R3 - T0 | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 14 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 14 dias | SECO |
| T3M1R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 21 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 21 dias | SECO |
| T3M2R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 21 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 21 dias | SECO |
| T3M3R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 21 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 21 dias | SECO |
| T4M1R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina- PE | Artesanal | 7 dias de maturação | Convencional | SECO |
| T4M2R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina- PE | Artesanal | 7 dias de maturação | Convencional | SECO |
| T5M1R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina- PE | Artesanal | 14 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 14 dias | SECO |
| T5M2R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina- PE | Artesanal | 14 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 14 dias | SECO |
| T5M3R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina- PE | Artesanal | 14 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 14 dias | SECO |
| T6M1R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina- PE | Artesanal | 21 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 21 dias | SECO |
| T6M2R1, R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina- PE | Artesanal | 21 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 21 dias | SECO |
| T6M3R1 , R2 E R3 T0 | Touriga Nacional | 2017 | Petrolina- PE | Artesanal | 21 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 21 dias | SECO |

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------|------|---------------|-----------|-------------------------|--|------|
| T1M1R1, R2 E R3 2A | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 7 dias de maturação | Convencional | SECO |
| T1M2R1, R2 E R3 – 2A | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 7 dias de maturação | Convencional | SECO |
| T2M1R1, R2 E R3 – 2A | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 14 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 14 dias | SECO |
| T2M2R1, R2 E R3 – 2A | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 14 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 14 dias | SECO |
| T2M3R1, R2 E R3 – 2A | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 14 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 14 dias | SECO |
| T3M1R1, R2 E R3 2A | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 21 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 21 dias | SECO |
| T3M2R1, R2 E R3 2A | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 21 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 21 dias | SECO |
| T3M3R1, R2 E R3 2A | Touriga Nacional | 2016 | Petrolina- PE | Artesanal | 21 dias de maturação | Convencional com maceração estendida de 21 dias | SECO |
| Termo VT1 e VT2 | Syrah | 2019 | Petrolina- PE | Artesanal | Sobre Maturada | Convencional | SECO |
| Termo V55 - R1 e R2 | Syrah | 2019 | Petrolina- PE | Artesanal | Sobre Maturada | Termovinificação a 55°C por 2h | SECO |
| Termo V65 - R1 e R2 | Syrah | 2019 | Petrolina- PE | Artesanal | Sobre Maturada | Termovinificação a 65°C por 2h | SECO |
| Termo V75 - R1 e R2 | Syrah | 2019 | Petrolina- PE | Artesanal | Sobre Maturada | Termovinificação a 75°C por 2h | SECO |
| 19 – TP 1 E 2 | Tempranillo | 2019 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| 19 – PV 1 E 2 | Petit Verdot | 2019 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| V19 – MB | Malbec | 2019 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |
| V19 CS + ME | Cabernet + Merlot | 2019 | Petrolina- PE | Artesanal | Sem Maturação | Convencional | SECO |

APÊNDICE II

Caracterização dos vinhos procedentes da região do Submédio do Vale do São Francisco utilizados para construção dos modelos de calibração para análise de vinhos brancos (Grupo II) com espectrômetro portátil Vis/NIR.

| Código das amostras | Varietal | Safra | Procedência | Escala de Vinificação | Tipo de vinificação | Classificação em relação ao teor de açúcares |
|----------------------------|-----------------|--------------|-------------------------------|------------------------------|--|---|
| V 01 | Viognier | 2018 | Santa Maria da Boa Vista - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| VT 1.2 | Viognier | 2018 | Santa Maria da Boa Vista - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| VT 2.1 | Viognier | 2018 | Santa Maria da Boa Vista - PE | Artesanal | Não Convencional com adição de Chip francês Tostagem Média | SECO |
| VT 3.2 | Viognier | 2018 | Santa Maria da Boa Vista - PE | Artesanal | Não Convencional com adição de Chip francês Tostagem Média | SECO |
| VT 4.1 | Viognier | 2018 | Santa Maria da Boa Vista - PE | Artesanal | Não Convencional com adição de Chip francês Tostagem Média | SECO |
| MI G00 | Moscato Itália | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| MI G01 | Moscato Itália | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Não Convencional com adição de chip de carvalho Tostagem média | SECO |
| MI G12 | Moscato Itália | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Não Convencional com adição de chip de carvalho Fresh | SECO |
| MI G21 | Moscato Itália | 2018 | Petrolina- PE | Artesanal | Não Convencional com adição de chip de carvalho Fresh + Tostagem Média | SECO |

| | | | | | | |
|--------------------------|-------------------------------|------|---------------------|------------|--|------|
| CB/V - RS | Chenin Blanc + Viognier | 2018 | Lagoa Grande -PE | Industrial | Convencional | SECO |
| F G1 - CD | Chardonnay | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Adição de chip de carvalho Francês Fresh | SECO |
| F G2 - CD | Chardonnay | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Adição de chip de carvalho Francês Fresh | SECO |
| TMG1 - CD | Chardonnay | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Adição de chip de carvalho Francês Fresh | SECO |
| TMG2 - CD | Chardonnay | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Adição de chip de carvalho Francês Fresh | SECO |
| T G1 - CB | Chenin Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| T G2 - CB | Chenin Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| F G1 - CB | Chenin Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Chip de carvalho Francês Fresh | SECO |
| F G2 - CB | Chenin Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Chip de carvalho Francês Fresh | SECO |
| TMG1 - CB | Chenin Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Chip de carvalho Francês Fresh e Tostagem Média | SECO |
| TMG2 - CB | Chenin Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Chip de carvalho Francês Fresh e Tostagem Média | SECO |
| T G1 - SAUVIG | Sauvignon Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| T G2 - SAUVIG | Sauvignon Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| FRG1 - SAUVIG | Sauvignon Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Chip de carvalho Francês Fresh | SECO |
| FRG2 - SAUVIG | Sauvignon Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Chip de carvalho Francês Fresh | SECO |
| TMG1 - SAUVIG | Sauvignon Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Chip de carvalho Francês Tosta Média | SECO |
| TMG2 - SAUVIG | Sauvignon Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Chip de carvalho Francês Tosta Média | SECO |

| | | | | | | |
|------------------------------|-----------------|------|----------------|------------|--------------|------|
| SAUVIG ATESTO | Sauvignon Blanc | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| R1 – GR | Grenache | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| R2 – GR | Grenache | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| R3 – GR | Grenache | 2018 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| SO₄ L – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| SO₄ E - CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| HarmL- CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| HarmE- CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| Paulsen 1103 L – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| Paulsen 1103 E – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| CM 19 | Chenin Muscat | 2019 | Casa Nova - BA | Industrial | Convencional | SECO |
| IAC 766 L – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IAC 766 E – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IAC 572 L – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IAC 572 E – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IAC 313 L – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IAC 313 E – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| SO₄L - CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| Paulsen 1103 L - CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| Paulsen 1103 E - CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IAC 766 L – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IAC 766 E- CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IAC 572 L – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IAC 572 E – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |

| | | | | | | |
|----------------------------|-----------------------------------|------|----------------|------------|--|------|
| IAC 313 L – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IAC 313 E – CB | Chenin Blanc | 2017 | Petrolina - PE | Artesanal | Convencional | SECO |
| IF 0,1 e 0,2 - CB | Chenin Blanc | 2016 | Petrolina - PE | Artesanal | Não Convencional Sem clarificante | SECO |
| IF 1,1 e 1,2 - CB | Chenin Blanc | 2016 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Adição de Bentonite na deboupage | SECO |
| IF 2,1 e 2,2 - CB | Chenin Blanc | 2016 | Petrolina - PE | Artesanal | Não Convencional com Adição de bentonite na estabilização | SECO |
| IF 3,1 e 3,2 - CB | Chenin Blanc | 2016 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com adição de PVPP e bentonite na estabilização | SECO |
| IF 4,1 e 4,2 - CB | Chenin Blanc | 2016 | Petrolina - PE | Artesanal | Não convencional com Adição de gelatina e bentonite na estabilização | SECO |
| VER MI 19 | Verdejo | 2019 | Casa Nova - BA | Industrial | Convencional | SECO |
| CH + SB (corte) | Chardonay + Sauvignon Blanc | 2019 | Petrolin-PE | Artesanal | Convencional | SECO |

APÊNDICE III

Caracterização dos vinhos procedentes da região do Submédio do Vale do São Francisco utilizados para construção dos modelos de calibração para análise de espumantes brancos (Grupo III) com espectrômetro portátil Vis/NIR.

| Código das amostras | Varietal | Safra | Procedência | Escala de Vinificação | Tipo de vinificação | Classificação em relação ao teor de açúcares |
|-------------------------------|--|--------------|--------------------|------------------------------|--|---|
| DS - GP | Syrah | 2018 | Lagoa Grande - PE | Industrial | Convencional Método Charmat | DEMI-SEC |
| BB - GP | Syrah | 2018 | Lagoa Grande - PE | Industrial | Convencional Método Charmat | BRUT |
| MOS – GP | Moscatel | 2018 | Lagoa Grande - PE | Industrial | Convencional Método Asti | SUAVE |
| MOS – TN | Moscatel | 2018 | Casa Nova - BA | Industrial | Convencional Método Asti | SUAVE |
| BB - TN | Chenin Blanc + Sauvignon Blanc + Verdejo | 2018 | Casa Nova - BA | Industrial | Convencional Método Charmat | BRUT |
| ESP VI 1.1 (1; 2 e 3) | Viognier | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Champenoise | SECO |
| ESP VI 1.2 (1; 2 e 3) | Viognier | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Champenoise | SECO |
| ESP VI 2.1 (1; 2 e 3) | Viognier | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Champenoise | SECO |
| ESP VI 2.2 (1; 2 e 3) | Viognier | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Champenoise | SECO |
| ESP VI 3.1 (1; 2 e 3) | Viognier | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Champenoise | SECO |
| ESP VI 3.2 (1; 2 e 3) | Viognier | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Champenoise | SECO |
| ESP VII 2.1 (1; 2 e 3) | Viognier | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Champenoise | SECO |
| ESP VII 2.2 (1; 2 e 3) | Viognier | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Champenoise | SECO |
| ESP VII 3.1 (1; 2 e 3) | Viognier | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Champenoise | SECO |
| ESP VII 3.2 (1; 2 e 3) | Viognier | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Champenoise | SECO |

APÊNDICE IV

Caracterização dos vinhos procedentes da região do Submédio do Vale do São Francisco utilizados para construção dos modelos de calibração para análise de espumantes *rosés* (Grupo IV) com espectrômetro portátil Vis/NIR.

| Código das amostras | Varietal | Safra | Procedência | Escala de vinificação | Tipo de Vinificação | Classificação em relação ao teor de açúcares |
|----------------------------|-----------------|--------------|--------------------|------------------------------|---|---|
| BR - GP | Syrah | 2018 | Lagoa Grande -PE | Industrial | Convencional Método Charmat | SECO |
| BR - TN | Grenache | 2018 | Casa Nova - BA | Industrial | Convencional Método Charmat | SECO |
| BN 1.1 (1; 2 e 3) | Benitaka | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| BN 1.2 (1; 2 e 3) | Benitaka | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| BN 2.1 (1; 2 e 3) | Benitaka | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| BN 2.2 (1; 2 e 3) | Benitaka | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| BN 3.1 (1; 2 e 3) | Benitaka | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| BN 3.2 (1; 2 e 3) | Benitaka | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| BN 4.1 (1; 2 e 3) | Benitaka | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| BN 4.2 (1; 2 e 3) | Benitaka | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| BN 5.1 (1; 2 e 3) | Benitaka | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| BN 5.2 (1; 2 e 3) | Benitaka | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |

| | | | | | | |
|-------------------------------------|----------|------|----------------------|-----------|--|------|
| SPD 1 (1; 2 e 3) | Syrah | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| SPD 2 (1; 2 e 3) | Syrah | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| SPD 3 (1; 2 e 3) | Syrah | 2018 | Petrolina-PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| E 1.1 (1; 2 e 3) | Grenache | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| GRE 1.2 (1; 2 e 3) | Grenache | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| GRE 2.1 (1; 2 e 3) | Grenache | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| GRE 2.2 (1; 2 e 3) | Grenache | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| GRE 3.1 (1; 2 e 3) | Grenache | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |
| GRE 3.2 (1; 2 e 3) | Grenache | 2017 | Lagoa Grande - PE | Artesanal | Não Convencional na região Método Champenoise | SECO |