DETERMINAÇÃO RÁPIDA DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM VINHO TINTO UTILIZANDO ESPECTRÔMETRO VIS/NIR PORTÁTIL

NAIANE SANTOS BARRETO[1]; EMANUEL JOSÉ NASCIMENTO MARQUES[2]; ERIKA SAMANTHA SANTOS DE CARVALHO[3]; SÉRGIO TONETTO DE FREITAS[4]; ALINE TELLES BIASOTO MARQUES[5]

INTRODUÇÃO

A região do Submédio do Vale do São Francisco 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, (PEREIRA; BIASOTO, 2015). A importância social e econômica da uva destinada à produção de vinhos na região semiárida do Nordeste brasileiro justifica-se também pelo grande número de empregos gerados direta ou indiretamente.

Durante o processo de vinificação, a concentração alguns compostos específicos e diversos parâmetros físico-químicos devem ser monitorados, a fim de garantir a qualidade do produto final. Neste sentido, compostos fenólicos, notadamente antocianinas e taninos, juntamente com os ácidos orgânicos e o conteúdo de álcool etílico, são os principais responsáveis pela qualidade e estabilidade do vinho. No entanto, as vinícolas geralmente não conseguem realizar todas as análises recomendadas, pois muitas baseiam-se em técnicas colorimétricas ou cromatográficas, que, em geral, são relativamente complexas, demoradas, de alto custo, utilizam reagentes tóxicos e incluem o preparo de amostras.

Neste contexto, a espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo (Vis/NIR) é uma das técnicas analíticas que tem sido propostas para a avaliação da qualidade de vinhos, permitindo a quantificação de diversos parâmetros de qualidade, tais como sólidos solúveis pH, acidez total, dióxido de enxofre total, densidade, açúcares redutores, teor alcóolico, teor de cálcio, teor de potássio, ácido málico, ácido lático, antocianinas, taninos, entre outros (COZZOLINO et al., 2006; GENISHEVA et al., 2018).

A espectroscopia Vis/NIR apresenta a vantagem de ser uma técnica rápida, não destrutiva, não necessitar de preparo de amostras ou uso de reagentes químicos, estando, portanto, alinhada aos

1. Universidade Federal de Sergipe, UFS. Email: naianebarreto.if@hotmail.com
2. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA Semiárido. Email: emanueljn@gmail.com
3. Universidade Federal da Bahia, UFBA. Email: erikasamantha2@hotmail.com
4. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA Semiárido. Email: sergio.freitas@embrapa.br
5. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA Semiárido. Email: aline.biasoto@embrapa.br

conceitos da Química Verde. 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 ainda mais acessíveis para as vinícolas (MARQUES et al., 2016; CORREIA et al., 2018).

O objetivo deste estudo foi desenvolver modelos de calibração multivariada para determinação rápida de parametros fisico-químicos em vinho tinto, utilizando um espectrômetro Vis/NIR portátil.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas 48 amostras de vinho tinto da variedade 'Touriga Nacional' (*Vitis vinífera* L), produzidos experimentalmente no Laboratório de Enologia da Embrapa Semiárido, Petrolina – PE. As uvas utilizadas para a vinificação foram colhidas em duas safras distintas e em diferentes estádios de maturação. Adicionalmente, para cada ponto de colheita, foram praticados diferentes tempos de duração da etapa de maceração durante a fermentação alcóolica (25ºC).

Os espectros foram registrados empregando-se o espectrômetro Vis/NIR portátil F-750 Produce Quality Meter (Felix Instruments, Portland, EUA), que opera na faixa espectral de 350 a 1150 nm, com intervalo de aquisição de dados de 3 nm. Foi utilizado um acessório para inserção de cubetas (1 cm de caminho óptico) acoplado ao espectrômetro, possibilitando a realização das leituras no modo de transflectância. Os parâmetros fisico-quimicos avaliados foram: (1) acidez volátil, determinada por titulação com NaOH 0,1 mol L^{-1}, utilizando fenolftaleína como indicador, após destilação da amostra por arraste a vapor em destilador enológico digital (modelo SuperDee, Gibertini, Milão, Itália); (2) conteúdo de açúcares redutores, determinado por titulação a quente da amostra com as soluções de Fehling A e B, utilizando azul de metileno como indicador (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006); (3) conteúdo de antocianinas monoméricas totais, determinado pelo método espectrofotométrico proposto por Lee et al. (2005); (4) densidade, determinada por leitura direta em balança eletrônica hidrostática (modelo Super Alcomat, Gibertini, Milão, Itália); e (5) teor alcoólico, determinado por leitura direta em balança eletrônica hidrostática (modelo Super Alcomat, Gibertini, Milão, Itália).

Os modelos de calibração multivariada foram desenvolvidos por regressão PLS (do inglês *Partial Least Squares*). A técnica de pré-processamento SNV (do inglês *Standard Normal Variate*) foi utilizada para eliminação de efeitos de espalhamento da radiação. O software The Unscrambler X versão 10.4 (CAMO, Oslo, Noruega) foi utilizado para realizar a modelagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modelos de calibração multivariada foram desenvolvidos utilizando a faixa espectral entre 750 e 1100 nm. Essa faixa foi escolhida, pois não apresentou ruído significativo. A região ultravioleta e visível do espectro (350-750 nm) não foi utilizada, pois testes iniciais mostraram que os modelos de calibração desenvolvidos incluindo esta faixa espectral apresentaram desempenho preditivo inferiores aos modelos construídos apenas utilizando a região entre 750 e 1100 nm. As faixas e valores médios dos parâmetros físico-químicos avaliados, bem como os resultados obtidos na etapa de validação cruzada para os modelos de calibração multivariada desenvolvidos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Faixas e valores médios dos parâmetros físico-químicos avaliados nos vinhos "Touriga Nacional" e parâmetros estatísticos obtidos na etapa de validação cruzada para os modelos de calibração desenvolvidos.

Parâmetros	Faixa[a] (valor médio)[b]	Validação cruzada				
		n[c]	VL[d]	R^{2}[e]	RMSECV[f]	RMSECVr[g]
Acidez Volátil (g/L^{-1})	0,10-25,67 (12,57)	45	6	0,87	3,03	24,1%
Açucares Redutores (g/L^{-1})	1,27-4,52 (2,33)	47	10	0,71	0,37	15,8%
Antocianinas (mg/L^{-1})	94,2-612,4 (266,9)	44	3	0,83	54,9	20,6%
Densidade (g/cm^{-3})	0,9941-0,9999 (0,9977)	45	5	0,82	0,0007	0,07%
Teor Alcoólico (%v/v)	10,38-15,72 (12,47)	45	8	0,60	0,79	6,3%

[a] Faixa de concentração das amostras analisadas pelos métodos de referência; [b] valores médios para cada parâmetro físico-químico; [c] número de amostras; [d] número de variáveis latentes; [e] coeficiente de determinação; [f] raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada; [g] RMSECV relativo, calculado em relação ao valor médio da faixa do parâmetro de qualidade avaliado.

Os modelos de calibração desenvolvidos para a determinação de densidade e teor alcoólico apresentaram desempenho preditivo satisfatório. Os valores de RMSECVr (RMSCV relativo, calculado como a razão entre RMSECV e o valor médio do parâmetro de qualidade avaliado, multiplicada por 100) foram 0,07% para densidade, e 6,3% para teor alcoólico (Tabela 1). Em contrapartida, os valores de RMSECVr obtidos para os demais parâmetros foram mais elevados: 21,1% para acidez volátil, 15,8% açúcares redutores, e 20,6% para antocianinas monoméricas totais (Tabela 1). Os valores elevados de RMSECVr podem ser justificados em função do número reduzido de amostras utilizadas para o desenvolvimento dos modelos de calibração multivariada ($n = 48$). Em geral, o desempenho preditivo dos modelos de calibração pode ser melhorado pela inclusão de mais amostras representativas do produto sob análise. Adicionalmente, deve ser considerada a baixa

concentração de antocianinas monoméricas totais (valor médio de aproximadamente 0,03% m/v) nas amostras analisadas, que tem influência direta na exatidão dos resultados analíticos obtidos por meio da espectroscopia NIR.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sugerem que o espectrômetro Vis/NIR portátil avaliado pode ser utilizado para a determinação dos parâmetros acidez volátil, açúcares redutores, antocianinas monoméricas totais, densidade e teor alcoólico em amostras de vinho tinto da variedade "Touriga Nacional". No entanto, recomenda-se a inclusão de um maior número de amostras de calibração, a fim de melhorar o desempenho preditivo dos modelos desenvolvidos.

AGRADECIMENTOS

EMBRAPA, FACEPE (No. BFP-0130-5.01/17), CNPq/ INCTAA (No. 465768/2014-8) e CAPES.

REFERÊNCIAS

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.

COZZOLINO, D.; DAMBERGS, R. G.; JANIK, L.; CYNKAR, W. U.; GISHEN, M. Analysis of Grapes and Wine by near Infrared Spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 14, p. 279 – 289, 2006.

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.

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.

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.

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.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBORDIEU, D. **Handbook of Enology Volume 2: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments** 2ed. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd, 2006. 438p.