



Nélia Filipa Mendes Ferreira

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

Implementação do Sistema CIELab na Avaliação Colorimétrica de Vinhos Brancos e Vinhos Rosados

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro Paulo Prior, Sogrape Vinhos S.A.

Elo de Ligação: Professor Doutor Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-NOVA

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar, Departamento de Química, FCT-NOVA

Arguente(s): Prof. Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando,
Professora Associada, Departamento de Ciências e Tecnologia
da Biomassa, FCT-NOVA

Vogal(ais): Eng.º Paulo António Agostinho Prior, Chefe de
Enologia, Sogrape Vinhos S.A.



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Maio de 2021



Nélia Filipa Mendes Ferreira

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

Implementação do Sistema CIELab na Avaliação Colorimétrica de Vinhos Brancos e Vinhos Rosados

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro Paulo Prior, Sogrape Vinhos S.A.

Elo de Ligação: Professor Doutor Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-NOVA

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar, Departamento de Química, FCT-NOVA

Arguente(s): Prof. Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando,
Professora Associada, Departamento de Ciências e Tecnologia
da Biomassa, FCT-NOVA

Vogal(ais): Eng.º Paulo António Agostinho Prior, Chefe de
Enologia, Sogrape Vinhos S.A.



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Maio de 2021

Implementação do Sistema CIELab na Avaliação Colorimétrica de Vinhos Brancos e Vinhos Rosados

Copyright © Nélia Filipa Mendes Ferreira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Seria praticamente impossível trilhar o caminho de aprendizagem deste último ano sem grandes pessoas a meu lado.

Primeiramente, gostaria de agradecer à Sogrape Vinhos S.A. pela possibilidade de experienciar a vida dentro de uma das mais bem sucedidas empresas de Portugal. Agradecer a disponibilidade e o entusiasmo com que me receberam e a confiança que depositaram em mim para a realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, o Eng. Paulo Prior, pela oportunidade que me deu e por me dar a conhecer a área que realmente me cativa, a enologia. Agradeço todos os ensinamentos, todos os conselhos, toda a disponibilidade que sempre me ofereceu e todo o interesse genuíno que colocou neste projeto. Obrigada pelo voto de confiança e por me desafiar todos os dias a fazer mais e melhor.

Um grande agradecimento à Eng. Cristina Fernandes pelo apoio que me deu na realização deste trabalho e pela prontidão com que sempre me ajudou a solucionar qualquer problema que surgisse.

Um enorme obrigada a todos os meus colegas da adega de Anadia, em especial à Lídia e à Sandra que sempre me ajudaram em tudo o que precisei e que fizeram sempre questão de acompanhar o meu percurso. Não poderia faltar também um sincero agradecimento aos meus colegas em Avintes que sempre me receberam de braços abertos e me fizeram sentir em casa desde o primeiro dia, com um carinho muito especial para a Ana Carla e para a Celeste que levo no coração para o resto dos tempos. Obrigada por tudo amigas!

Aos dois amigos de coração que me acompanharam nesta aventura lado a lado, partilhando alegrias, tristezas, desabafos e as melhores vitórias. Um profundo obrigada para a Carolina e para o Diogo, sem vocês não sei o que seria da minha vida!

Por fim, não há palavras que cheguem para agradecer todo o apoio e todo o amor que a minha família me deu tanto nos dias bons como nos dias maus, sempre com uma palavra de incentivo e uma visão positiva sobre qualquer assunto. Se chego aqui, ao fim destes 5 longos anos, é por eles e por tudo o que me proporcionaram ao longo da vida. Um obrigada não chegará mas eles sabem o quão grata estou por todos eles todos os dias. Obrigada pai! Obrigada mãe! Obrigada mano! Obrigada aos meus avós, que mesmo sem perceber muito do assunto sempre tentaram acompanhar o meu trabalho e incentivar-me a ir mais e mais longe. A todos vocês, um muito, muito obrigada, por tudo.

Resumo

A cor é uma das características mais influentes na opinião que o consumidor tece acerca de um vinho.

A medição da cor de um vinho utilizando o sistema CIELab foi aprovada pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) em 2006. O espaço de cor CIELab baseia-se numa representação cartesiana de 3 eixos ortogonais: L^* , a^* e b^* . Este sistema permite avaliar e expressar a cor de forma exata e universal.

Após o estudo dos parâmetros de precisão e robustez, procedeu-se à validação da metodologia a implementar para a avaliação colorimétrica dos vinhos. Neste processo, concluiu-se que o método é robusto sendo capaz de apresentar resultados consistentes mesmo quando sujeito a pequenas alterações das condições experimentais. Foram também estabelecidos os limites de repetibilidade e reprodutibilidade para cada uma das coordenadas de cor obtidas na análise.

Recorrendo a uma avaliação visual das cores feita por um painel de enólogos da Sogrape Vinhos S.A., foi possível verificar se os limites de especificação numéricos definidos para cada produto correspondiam às cores visualmente consideradas como aceites. Com base no resultado deste teste, procedeu-se à reestruturação de alguns dos limites de especificação implementados.

Aplicando o sistema CIELab à avaliação colorimétrica dos vinhos em estudo, foram criados limites para cada uma das coordenadas de cor L^* , a^* e b^* , tendo por base os valores obtidos para as amostras visualmente consideradas como aceites. De forma a complementar esta especificação, foi criado um limite de valores correspondentes à diferença colorimétrica (ΔE) máxima permitida para cada produto, passando este a ser o fator chave na aceitação/rejeição da cor de um vinho.

Palavras-chave:

CIELab, Implementação, Limites de Especificação de Cor, Validação do Método, Vinho

Abstract

Colour is one of the most influential characteristics in the opinion created by the consumer when buying a certain wine.

The measurement of wine colour using the CIELab system becomes the implemented method by the International Organization of Vine and Wine in 2006. The CIELab color space is based on the cartesian representation of 3 orthogonal axes: L^* , a^* and b^* . This system allows an exact and universal evaluation and expression of the colour.

After studying precision and robustness parameters, this methodology was validated. In this study, it was concluded that the method is robust, being able to present consistent results even when subjected to small changes in experimental conditions. Repeatability and reproducibility limits were also established for each of the colour coordinates obtained during the analysis.

Through a visual colour evaluation made by a panel of winemakers from Sogrape Vinhos S.A., it was possible to verify whether the numerical specification limits defined for each product corresponded to the colours visually considered as accepted. Based on the results of this test, some of the specification limits implemented were restructured.

Applying the CIELab system to the colorimetric evaluation of the wines that are being studied, limits were created for each of the colour coordinates L^* , a^* and b^* , based on the colour values obtained for the visually accepted samples. In order to complement this specification, a limit of values corresponding to the maximum colorimetric difference (ΔE) allowed for each product was created, which became the key factor in the acceptance/rejection of a wine colour.

Keywords:

CIELab, Colour Specification Limits, Method Implementation, Method Validation, Wine

Índice

1	Introdução	1
1.1	Motivação e Objetivos	1
1.2	Sogrape Vinhos S.A.	2
2	Enquadramento Teórico	5
2.1	Perceção da Cor pelo Olho Humano	5
2.2	A Cor de um Vinho	6
2.3	Estudo da Cor de um Vinho	9
2.3.1	Método de Glories	9
2.3.2	Sistema CIELab	10
3	Estado da Arte	15
3.1	A Cor de um Vinho	15
3.1.1	Compostos Fenólicos	15
3.2	Evolução do Estudo da Cor nos Vinhos	22
3.3	A Importância da Cor de um Vinho na sua Qualidade	23
3.3.1	Alterações na Cor de um Vinho	24
3.3.2	Estudo da Qualidade de um Vinho utilizando o Sistema CIELab	29
3.4	Estudos Colorimétricos realizados por outros autores	33
3.5	Validação da Metodologia	39
4	Materiais e Métodos	45
4.1	Amostragem	45
4.2	Método de Glories	45
4.2.1	Material e Equipamento	45
4.2.2	Procedimento Experimental	46
4.3	Sistema CIELab	47
4.3.1	Material e Equipamento	47
4.3.2	Procedimento Experimental	47

4.4	Validação da Metodologia em Implementação	49
4.4.1	Repetibilidade	49
4.4.2	Reprodutibilidade	50
4.4.3	Precisão Intermédia	50
4.4.4	Robustez	51
4.5	Verificação de Componentes de Medição de Cor	52
4.6	Teste aos Limites de Especificação Implementados na Sogrape Vinhos, S.A.	52
5	Apresentação e Discussão dos Resultados Obtidos	55
5.1	Escolha dos Vinhos em Estudo	55
5.2	Validação da Metodologia	57
5.2.1	Precisão	57
5.2.2	Robustez	63
5.3	Verificação dos Componentes de Medição	70
5.4	Teste aos Limites de Especificação de Cor Implementados	72
5.5	Limites de Especificação de Cor segundo o Sistema CIELab	78
6	Conclusões e Perspetivas Futuras	87
	Referências Bibliográficas	91
	Anexos	95
	Anexo A - Validação da Metodologia – Repetibilidade	95
	Anexo B - Validação da Metodologia – Reprodutibilidade	101
	Anexo C - Resultados das Simulações de Cor	111
	Anexo D - Certificado Filtro de Vidro 666-F2 - Hellma Analytics	135
	Anexo E - Decodificação dos Nomes dos Vinhos	139

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Evolução da Marca Mateus Rosé	3
Figura 2.1 - Percepção da Cor pelo Olho Humano	5
Figura 2.2 - Representação Gráfica dos Cones e dos Bastonetes	6
Figura 2.3 - Colorações dos Principais Tipos de Vinho: Branco, Rosé e Tinto	7
Figura 2.4 - Processo de Vinificação de Vinhos Brancos	7
Figura 2.5 - Processo de Vinificação de Vinhos Rosados e de Vinhos Tintos	8
Figura 2.6 - Representação do Espaço de Cor CIELab	10
Figura 2.7 - Representação dos Quadrantes do Sistema CIELab para interpretação de Tonalidade (Hue) e Saturação (Chroma)	11
Figura 2.8 - Representação Observador Padrão a 2° e Observador Padrão Suplementar a 10°	13
Figura 3.1 - Compostos Fenólicos presentes nas Uvas e nos Vinhos	16
Figura 3.2 - Estrutura Química dos Principais Flavonóis	17
Figura 3.3 - Estrutura Química dos Principais Flavan-3-óis	18
Figura 3.4 - Estrutura Química das Principais Proantocianidinas	19
Figura 3.5 - Estrutura Química das Principais Antocianinas	20
Figura 3.6 - Estrutura Química do Ácido Benzóico	21
Figura 3.7 - Estrutura Química do Ácido Cinâmico	21
Figura 3.8 - Estrutura Química do Resveratrol	22
Figura 3.9 - Lixiviação das Antocianinas com SO ₂	26
Figura 3.10 - Evolução Colorimétrica de um Vinho Branco	28
Figura 3.11 - Evolução Colorimétrica de um Vinho Tinto	29
Figura 3.12 - Resultados Obtidos para Coordenadas Colorimétricas L*, a*, b*, C* e H*	30
Figura 3.13 - Exemplo de Análise Visual de Cor em Copos de Prova	31
Figura 3.14 - Evolução Colorimétrica dos Vinhos Rosés Estudados	32
Figura 3.15 - Histograma de Frequência da Diferença Colorimétrica (Unidades CIELab)	34
Figura 3.16 - Histograma de Frequência da Diferença Colorimétrica (Unidades CIELab)	38

Figura 5.1 - Gamas de Cor existentes nos Vinhos Brancos da Sogrape Vinhos S.A.	55
Figura 5.2 - Gamas de Cor existentes nos Vinhos Rosés da Sogrape Vinhos S.A.	55
Figura 5.3 - Volumes de Vendas Anuais da Sogrape Vinhos S.A.	56
Figura 5.4 - Relação entre a Cor do Vinho e a Amplitude dos Limites de ΔE obtida para os Vinhos Brancos	82
Figura 5.5 - Relação entre a Cor do Vinho e a Amplitude dos Limites de ΔE obtida para os Vinhos Rosados	83
Figura 5.6 - Variação da Diferença Colorimétrica em função dos Meses de Armazenamento nas amostras de Vinho G	86

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Modelos de Regressão Linear Multivariada e R^2 com Valores de Absorvância	35
Tabela 3.2 - Modelos de Regressão Linear Multivariada e R^2 com Parâmetros de Glories	36
Tabela 3.3 - Modelos Matemáticos Gerais para Previsão de Parâmetros CIELab	36
Tabela 4.1 - Vinhos em Estudo	45
Tabela 4.2 - Especificações Implementadas e Simulações efetuadas para os Vinhos Brancos	53
Tabela 4.3 - Especificações Implementadas e Simulações efetuadas para os Vinhos Rosés	53
Tabela 5.1 - Cálculo do Limite de Repetibilidade para a Coordenada L^*	57
Tabela 5.2 - Cálculo do Limite de Repetibilidade para a Coordenada a^*	58
Tabela 5.3 - Cálculo do Limite de Repetibilidade para a Coordenada b^*	59
Tabela 5.4 - Cálculo do Limite de Reprodutibilidade para a Coordenada L^*	60
Tabela 5.5 - Cálculo do Limite de Reprodutibilidade para a Coordenada a^*	60
Tabela 5.6 - Cálculo do Limite de Reprodutibilidade para a Coordenada b^*	61
Tabela 5.7 - Resultados da Precisão Intermédia obtidos para o Vinho Branco	62
Tabela 5.8 - Resultados da Precisão Intermédia obtidos para o Vinho Rosé	62
Tabela 5.9 - Condições Iniciais dos Vinhos estudados na Robustez	63
Tabela 5.10 - Resultados obtidos após a Descarbonatação do Vinho	64
Tabela 5.11 - Resultados obtidos após o Aumento da Temperatura do Vinho	66
Tabela 5.12 - Resultados obtidos após a Diminuição da Temperatura do Vinho	67
Tabela 5.13 - Resultados obtidos após a Exposição ao Oxigénio e à Luminosidade durante 70 horas	68
Tabela 5.14 - Resultados obtidos após a Exposição ao Oxigénio sem Luminosidade durante 70 horas	68
Tabela 5.15 - Resultados obtidos após a Exposição à Luminosidade sem Contacto com o Oxigénio durante 70 horas	69
Tabela 5.16 - Resultados obtidos sem Exposição à Luminosidade e ao Oxigénio durante 70 horas	70
Tabela 5.17 - Valores de Absorvância Certificados para o Filtro de Vidro 666-F2	70
Tabela 5.18 - Valores obtidos na Verificação do Espectrofotómetro	71

Tabela 5.19 - Valores obtidos na Verificação das Células de Vidro	71
Tabela 5.20 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho A	73
Tabela 5.21 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho B	73
Tabela 5.22 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho C	73
Tabela 5.23 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho D	74
Tabela 5.24 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho E	75
Tabela 5.25 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho F	76
Tabela 5.26 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho G	76
Tabela 5.27 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho H	77
Tabela 5.28 - ΔE Máximo de Aceitação para os Vinhos Estudados	77
Tabela 5.29 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho A	80
Tabela 5.30 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho B	80
Tabela 5.31 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho C	80
Tabela 5.32 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho D	81
Tabela 5.33 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho E	81
Tabela 5.34 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho F	81
Tabela 5.35 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho G	81
Tabela 5.36 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho H	82
Tabela A.1 - Valores obtidos para a Coordenada L* no estudo da Repetibilidade	95
Tabela A.2 - Cálculo do Quadrado da Diferença entre o Valor de cada Medição e a Média de todas as Medições para a Coordenada L* no estudo da Repetibilidade	95
Tabela A.3 - Cálculo dos Limites de Repetibilidade para a Coordenada L* para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados	96
Tabela A.4 - Valores obtidos para a Coordenada a* no estudo da Repetibilidade	97
Tabela A.5 - Cálculo do Quadrado da Diferença entre o Valor de cada Medição e a Média de todas as Medições para a Coordenada a* no estudo da Repetibilidade	97
Tabela A.6 - Cálculo dos Limites de Repetibilidade para a Coordenada a* para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados	98

Tabela A.7 - Valores obtidos para a Coordenada b^* no estudo da Repetibilidade	99
Tabela A.8 - Cálculo do Quadrado da Diferença entre o Valor de cada Medição e a Média de todas as Medições para a Coordenada b^* no estudo da Repetibilidade	99
Tabela A.9 - Cálculo dos Limites de Repetibilidade para a Coordenada b^* para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados	100
Tabela B.1 - Valores obtidos para a Coordenada L^* no estudo da Reprodutibilidade	101
Tabela B.2 - Cálculo da Média das Medições em Duplicado efetuadas para a Coordenada L^*	101
Tabela B.3 - Cálculo da Variância da Média das Réplicas para a Coordenada L^*	102
Tabela B.4 - Cálculo da Variância da Repetibilidade das Repetições das Medições efetuadas para a Coordenada L^*	102
Tabela B.5 - Cálculo dos Limites de Reprodutibilidade para a Coordenada L^* para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados	103
Tabela B.6 - Valores obtidos para a Coordenada a^* no estudo da Reprodutibilidade	104
Tabela B.7 - Cálculo da Média das Medições em Duplicado efetuadas para a Coordenada a^*	104
Tabela B.8 - Cálculo da Variância da Média das Réplicas para a Coordenada a^*	105
Tabela B.9 - Cálculo da Variância da Repetibilidade das Repetições das Medições efetuadas para a Coordenada a^*	105
Tabela B.10 - Cálculo dos Limites de Reprodutibilidade para a Coordenada a^* para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados	106
Tabela B.11 - Valores obtidos para a Coordenada b^* no estudo da Reprodutibilidade	107
Tabela B.12 - Cálculo da Média das Medições em Duplicado efetuadas para a Coordenada b^*	107
Tabela B.13 - Cálculo da Variância da Média das Réplicas para a Coordenada b^*	108
Tabela B.14 - Cálculo da Variância da Repetibilidade das Repetições das Medições efetuadas para a Coordenada b^*	108
Tabela B.15 - Cálculo dos Limites de Reprodutibilidade para a Coordenada b^* para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados	109
Tabela C.1 - Resultados Simulação de Cores para Vinho A	111
Tabela C.2 - Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho A	112

Tabela C.3 - Coordenadas L*, a* e b*correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho A	112
Tabela C.4 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho A	113
Tabela C.5 - Resultados Simulação de Cores para Vinho B	114
Tabela C.6 - Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho B	115
Tabela C.7 - Coordenadas L*, a* e b*correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho B	115
Tabela C.8 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho B	116
Tabela C.9 - Resultados Simulação de Cores para Vinho C	117
Tabela C.10 - Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho C	118
Tabela C.11 - Coordenadas L*, a* e b*correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho C	118
Tabela C.12 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho C	119
Tabela C.13 - Resultados Simulação de Cores para Vinho D	120
Tabela C.14 - Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho D	121
Tabela C.15 - Coordenadas L*, a* e b*correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho D	121
Tabela C.16 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho D	122
Tabela C.17 - Resultados Simulação de Cores para Vinho E	123
Tabela C.18 - Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho E	124
Tabela C.19 - Coordenadas L*, a* e b*correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho E	124
Tabela C.20 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho E	125
Tabela C.21 - Resultados Simulação de Cores para Vinho F	126
Tabela C.22 - Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho F	127
Tabela C.23 - Coordenadas L*, a* e b*correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho F	127
Tabela C.24 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho F	128

Tabela C.25 - Resultados Simulação de Cores para Vinho G	129
Tabela C.26 - Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho G	130
Tabela C.27 - Coordenadas L^* , a^* e b^* correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho G	130
Tabela C.28 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho G	131
Tabela C.29 - Resultados Simulação de Cores para Vinho H	132
Tabela C.30 - Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho H	133
Tabela C.31 - Coordenadas L^* , a^* e b^* correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho H	133
Tabela C.32 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho H	134

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

%Amarelo - Percentagem de cor amarela

%Azul - Percentagem de cor azul

%Vermelho - Percentagem de cor vermelha

a* - Componente de cor verde/vermelha

A₄₂₀ - Absorvância ao comprimento de onda de 420 nm

A₅₂₀ - Absorvância ao comprimento de onda de 520 nm

A₆₂₀ - Absorvância ao comprimento de onda de 620 nm

Abs - Absorvância

b* - Componente de cor azul/amarela

C* - *Chroma* ou saturação

CIE - *Commission Internationale d'Eclairage* (Comissão Internacional de Iluminação)

CMYK - sistema de cores *Cyan-Magenta-Yellow-Black* (Ciano-Magenta-Amarelo-Preto)

g - Gramas

H* - *Hue* ou tonalidade da cor

IC - Intensidade da cor

ISO - *International Organization for Standardization* (Organização Internacional de Padronização)

L* - Luminosidade

L - Litros

mg - Miligramas

mL - Mililitros

mm - Milímetros

nm - Nanómetros

OIV - *International Organisation of Vine and Wine* (Organização Internacional da Vinha e do Vinho)

RGB - sistema de cores *Red-Green-Blue* (Vermelho-Verde-Azul)

T₄₄₀ - Transmitância ao comprimento de onda de 440 nm

T₄₅₀ - Transmitância ao comprimento de onda de 450 nm

T₅₂₀ - Transmitância ao comprimento de onda de 520 nm

T₅₃₀ - Transmitância ao comprimento de onda de 530 nm

T₅₇₀ - Transmitância ao comprimento de onda de 570 nm

T₆₀₀ - Transmitância ao comprimento de onda de 600 nm

T₆₃₀ - Transmitância ao comprimento de onda de 630 nm

Ton - Tonalidade

Δa^* - Variação da coordenada de cor verde/vermelho

Δb^* - Variação da coordenada de cor azul/amarelo

ΔC^* - Diferença de saturação entre duas cores

ΔE - Diferença colorimétrica

ΔH^* - Diferença de tonalidade entre duas cores

ΔL^* - Variação da coordenada de luminosidade

1 Introdução

O vinho é parte integrante do património cultural português sendo que a sua produção e consumo se tornaram numa tradição. Ao longo dos anos, com o aperfeiçoar de práticas e conhecimentos, tornou-se possível produzir vinhos com cada vez melhores. A cor é um dos atributos mais importantes de um vinho a partir do qual é possível ter perceção das restantes características organoléticas como o aroma, a textura e o sabor, servindo assim como indicador da sua qualidade. Sendo a primeira característica observada pelo consumidor, toma grande influência na opinião formada acerca de um vinho.

Esta é também uma característica essencial na distinção dos vinhos tintos, rosés e brancos, podendo fornecer informações sobre as castas de uvas utilizadas na sua produção, sobre o estilo de produção ou prática de vinificação e ainda sobre a idade do vinho e a sua evolução ao longo do tempo (Hernández *et al.*, 2011; Birse, 2007; González-Neves *et al.*, 2004; Cabrita *et al.*, 2003).

Assim sendo, a análise colorimétrica de um vinho é de extrema importância para os produtores vitivinícolas que pretendem assegurar o nível de qualidade mais elevado possível dos seus produtos.

1.1 Motivação e Objetivos

Sendo a cor de um vinho altamente relevante na análise da sua qualidade, o seu estudo tornou-se num tema de interesse para vários autores. Ao longo do tempo, foram implementadas diversas metodologias de acordo com a evolução desse mesmo estudo.

Atualmente, o método implementado pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV, 2006), utiliza o sistema CIELab na análise colorimétrica para a expressão da cor de um vinho.

No entanto, este é um método que ainda se encontra por implementar nos laboratórios da empresa Sogrape Vinhos, S.A. pelo que seria uma inovação de grande interesse para a mesma. Para além de ajudar a compreender a cor de forma exata e universal, será também uma forma de uniformização da análise de acordo com as entidades oficiais da área enológica.

Surgiu assim a necessidade de aplicar este novo método aos vinhos produzidos pela Sogrape Vinhos, S.A., de forma a alcançar os seguintes objetivos:

- Analisar a cor de vinhos brancos, rosés e tintos através de métodos espectrofotométricos;
- Validar a metodologia de medição de cor segundo o sistema CIELab para aplicação de rotina em laboratório;
- Testar os limites de especificação de cor atualmente definidos para os vinhos estudados através de simulações de cor e de uma prova visual de cada vinho;

- Caracterizar a cor de cada uma das amostras analisadas através do sistema CIELab, método a implementar na empresa;
- Definir novas especificações de cor para cada vinho de acordo com o sistema CIELab.

1.2 Sogrape Vinhos S.A.

Fundada em 1942 por Fernando van Zeller Guedes e alguns amigos, na altura sob o nome “Sociedade Comercial dos Vinhos de Mesa de Portugal”. Empresa sediada no Norte de Portugal, mais concretamente em Avintes, mas detentora de diversas instalações espalhadas pelas regiões vitivinícolas mais importantes do país: Alentejo, Bairrada, Dão, Douro, Lisboa, Vinhos Verdes e Trás-os-Montes.

Na Região dos Vinhos Verdes, mais especificamente no concelho de Barcelos, situa-se a Quinta de Azevedo, adquirida pela Sogrape em 1980. A área total desta quinta é de 40 hectares e a instalação é caracterizada pelas mais atuais tecnologias que permitem a produção de vinhos brancos de elevada qualidade, sendo a capacidade de vinificação de 850.000 litros.

Na Região do Douro, a empresa é detentora de várias quintas: Quinta do Seixo, Quinta do Porto, Quinta do Caêdo, Quinta do Vau, Quinta da Leda, Quinta do Sairrão e Quinta da Granja, totalizando cerca de 500 hectares. É nestas quintas que ocorre a produção de vinhos como os da marca Sandeman, Ferreira e Casa Ferreirinha.

Já na Região do Dão, é no concelho de Mangualde que se situa a Quinta dos Carvalhais, alvo de grandes investimentos entre 1988 e 1990 com a plantação de novas vinhas e com a construção de um sofisticado centro de vinificação. Contando com uma área total de 105 hectares, é nesta quinta que são produzidos vinhos para as marcas Quinta dos Carvalhais, Duque de Viseu e Grão Vasco.

No ano de 1980, de forma a diversificar a sua gama de produtos, a Sogrape adquire então as Quintas de Pedralvites e da Barzomba na Região da Bairrada. Com uma área total de 67 hectares de vinha e com necessidade urgente de aumentar a capacidade de produção da empresa, foi então construído o Centro de Vinificação de São Mateus, com capacidade de produção atual de 21 milhões de litros, destinado principalmente à produção de vinhos brancos e rosés da marca Mateus. Para além destes, são também produzidos vinhos para as marcas Terra Franca e *Silk & Spice*.



Figura 1.1 - Evolução da Marca Mateus Rosé (Fonte: Sogrape Vinhos, S.A.)

Na Região do Alentejo, no concelho de Vidigueira, situa-se a Herdade do Peso constituída por uma área total de 465 hectares. Nesta propriedade, existe uma barragem que ocupa cerca de 20 hectares sendo esta água preciosa na rega dos 120 hectares de vinha lá existentes e ainda de um extenso olival. Desta região resulta a produção de vinhos para as marcas Herdade do Peso, como o Trinca Bolotas e o Sossego, e Vinha do Monte

Recentemente, aumentando a presença da empresa em Portugal, foi adquirida a Quinta da Romeira na região de Bucelas, perto de Lisboa. Com uma produção de prestigiados vinhos brancos, esta propriedade conta com cerca de 75 hectares de vinha.

Para além de Portugal, o Grupo Sogrape é também detentor de diversas áreas vitivinícolas e respetivas marcas em Espanha, na Argentina, no Chile e na Nova Zelândia.

Atualmente, a empresa é liderada pela terceira geração da família fundadora, continuando a cumprir com o objetivo inicial de dar a conhecer ao mundo os vinhos portugueses de qualidade. A verdadeira dimensão atual da empresa verifica-se pelo grande sucesso de marcas como Mateus, Gazela e Casa Ferreirinha, mas também pelos prestigiados Vinhos do Porto Ferreira, Sandeman e Offley aos quais se juntam os elegantes e renomeados vinhos da Quinta dos Carvalhais, da Herdade do Peso, da Quinta de Azevedo, da Quinta da Romeira, entre outros.

2 Enquadramento Teórico

A cor é a sensação que se observa a partir do reflexo da luz na superfície dos objetos, ou seja, da refração da luz. A luz transmitida pelo objeto é detetada pela retina e interpretada pelo cérebro, ocorrendo o estímulo da cor. Dependendo do tipo de luz, o observador pode interpretar uma cor ou outra pelo que esta é uma característica altamente variável e, por isso, difícil de definir objetivamente.

A cor divide-se em três características que lhe conferem o seu carácter tridimensional. A tonalidade permite ao observador classificar as cores como avermelhadas, amareladas, sendo considerado o atributo qualitativo da cor. A luminosidade permite classificar a cor como clara ou escura. A saturação permite avaliar a intensidade da cor, referindo-se à nossa perceção da diferença de uma dada cor relativamente à cor branca ou cinzenta, sendo considerado o atributo quantitativo da cor.

2.1 Perceção da Cor pelo Olho Humano

O cérebro percebe a cor quando a luz emitida por qualquer objeto estimula as células fotorreceptoras dos nossos olhos. O olho humano possui células com capacidade de reconhecer as cores - os cones - e células com capacidade de reconhecer a luminosidade - os bastonetes. Existem mais de 6 milhões de cones em cada olho humano, concentrados na região fóvea (região central da retina).

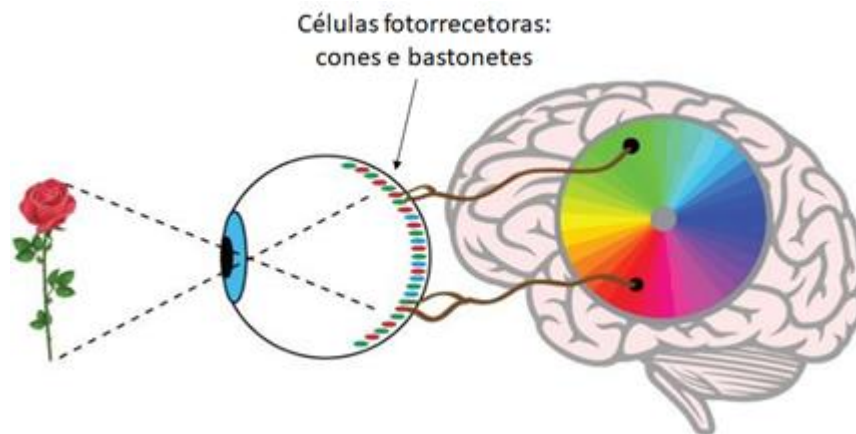


Figura 2.1 - Perceção da Cor pelo Olho Humano (Adaptado de EnChroma)

Existem 3 tipos de cones: os correspondentes à luz de comprimento de onda longo (L) que detetam a cor vermelha, os correspondentes à luz de comprimento de onda médio (M) que detetam a cor verde e os correspondentes à luz de comprimento de onda curto (S) que detetam a cor azul. A visualização de todas as outras cores depende da estimulação dos diferentes tipos de cones, por exemplo, a cor amarela é percebida quando os cones de comprimentos de onda longos são mais estimulados que os cones de comprimentos de onda médios.

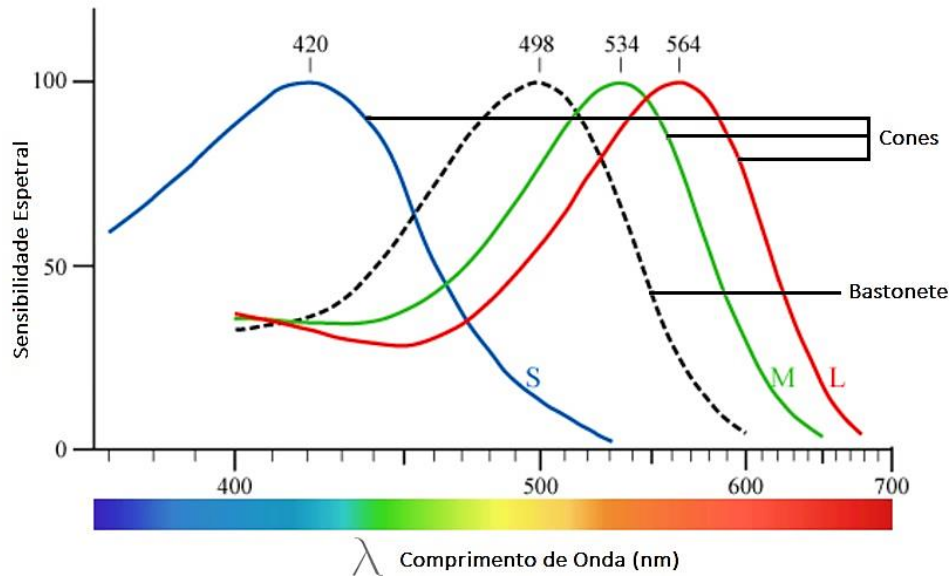


Figura 2.2 - Representação Gráfica dos Cones e dos Bastonetes (Adaptado de Konica Minolta)

Quando uma radiação luminosa atinge os nossos olhos, desencadeia-se uma cascata de reações que levam à criação de sinais elétricos que são posteriormente enviados para o córtex pelas células nervosas, processados e interpretados pela forma de uma cor.

Teoricamente, numa situação normal, o ser humano possui visão tricromática, ou seja, consegue ver qualquer cor do espectro visível, desde o violeta ao vermelho. No entanto, dependendo do observador, o espectro pode ser mais ou menos extenso, o que leva a uma diferente interpretação de uma determinada cor. Para além disto, também a idade ou o estado de saúde podem afetar a capacidade dos nossos olhos de filtrar a luz, o que também levaria a interpretações distintas entre indivíduos.

Outro parâmetro a ter em conta é que a cor não depende só da pessoa que a vê, mas também da intensidade da luz que ilumina o objeto. Como é a luz que estimula os bastonetes, é evidente que esta seja um aspeto importante na visualização da cor de um objeto, sendo a cor deste diferente conforme a luz seja mais ou menos intensa.

2.2 A Cor de um Vinho

A cor de um vinho é um dos indicadores mais importantes da sua qualidade, a partir da qual podemos tirar informação visual sobre possíveis defeitos e sobre o corpo, a idade e a evolução do vinho durante o armazenamento. Esta característica visual encontra-se estreitamente relacionada com a presença de pigmentos fenólicos na composição de cada vinho, com especial atenção aos ácidos

hidroxicinâmicos e aos flavan-3-ol nos vinhos brancos e às antocianinas no caso dos vinhos rosados e tintos.



Figura 2.3 - Colorações dos Principais Tipos de Vinho: Branco, Rosé e Tinto

O processo de vinificação difere consoante o tipo de vinho que se produz. No caso dos vinhos brancos ocorre o desengace e o esmagamento das uvas, seguido de uma inertização utilizando dióxido de carbono em forma sólida, gelo seco, de forma a prevenir a oxidação do mosto, sumo proveniente da uva. É feito um tratamento ao mosto recorrendo a produtos enológicos como dióxido de enxofre e enzimas pectolíticas. Antes do início da prensagem, ocorre a redução da temperatura da massas através de um choque térmico, de forma a prevenir a atividade das enzimas oxidativas e dos microrganismos e facilitar o processo de clarificação, e dá-se o contacto pelicular de forma a garantir a dissolução dos compostos fenólicos da película no mosto, para que os vinhos brancos ganhem intensidade, corpo e longevidade em garrafa. Após a prensagem, é feita uma clarificação para remover do mosto a maior parte dos sólidos em suspensão. Com a inoculação do mosto dá-se então início à fermentação alcoólica, ocorrendo então a vinificação.

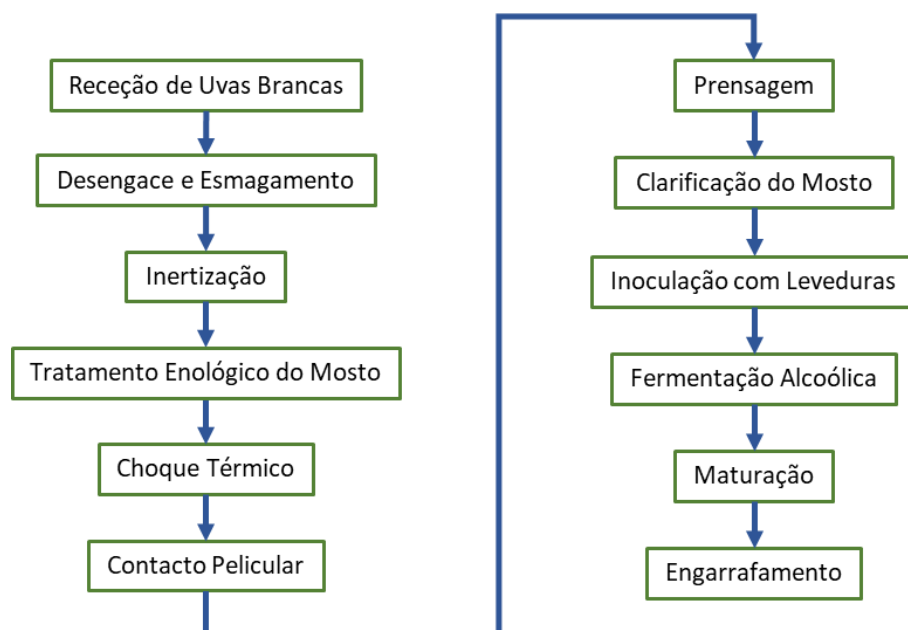


Figura 2.4 - Processo de Vinificação de Vinhos Brancos

Após a prensagem, é feita uma clarificação para remover do mosto a maior parte dos sólidos em suspensão. Com a inoculação do mosto dá-se então início à fermentação alcoólica, ocorrendo então a vinificação do mosto.

Na produção de vinhos rosados e tintos, o início do processo é semelhante ao verificado nos vinhos brancos, ocorrendo o desengace e o esmagamento das uvas seguido de um tratamento enológico ao mosto. Nos vinhos rosados, a prensagem é o processo decisivo na cor final que se obtêm no mosto pelo que deve ser feita sob pressão moderada. Após a inoculação do mosto, dá-se início à fermentação alcoólica que, por sua vez, dará origem ao vinho rosado. Já no caso dos vinhos tintos, pode ocorrer uma maceração pré-fermentativa através do contacto entre o mosto e as películas, enriquecendo a cor e o aroma do mesmo. Após a fermentação alcoólica, ocorre a fermentação maloláctica onde o ácido málico se transforma em ácido láctico com libertação de dióxido de carbono gasoso. O fim desta fermentação marca então o fim do processo de vinificação nestes vinhos.

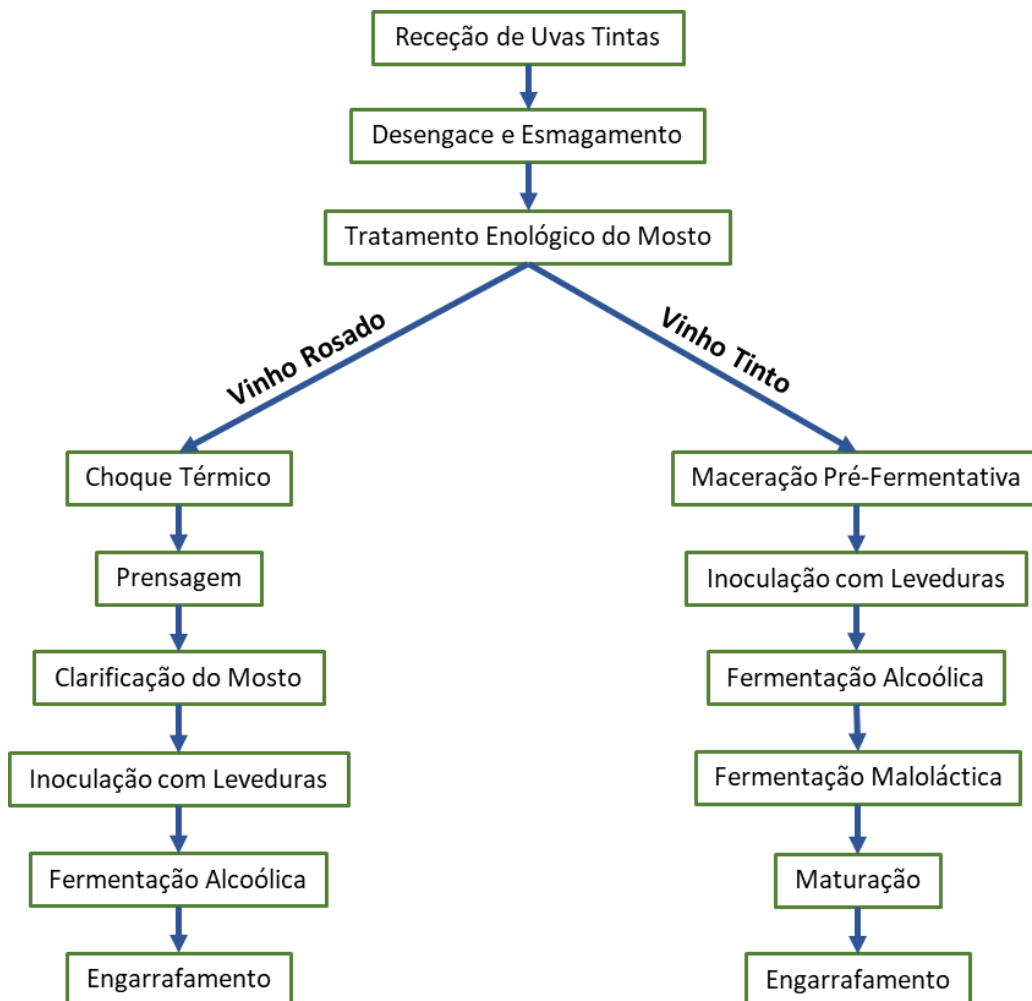


Figura 2.5 - Processo de Vinificação de Vinhos Rosados e de Vinhos Tintos

Ao longo do tempo de vida e conservação dos vinhos, é normal que ocorra uma alteração à sua cor devido às diversas reações de polimerização que vão ocorrendo entre os seus diferentes constituintes fenólicos (Somers & Evans, 1986), devido à precipitação de parte destes compostos mas também por causa da possível alteração das características físico-químicas através de tratamento indevido antes do engarrafamento ou de más condições de armazenamento do vinho engarrafado (Hernández *et al.*, 2011; Cabrita *et al.*, 2003; Ribéreau-Gayon, 1973).

2.3 Estudo da Cor de um Vinho

A definição e avaliação da cor de um vinho nem sempre é tarefa fácil. Ao longo dos anos, a cor do vinho tem sido medida de forma a controlar e avaliar a sua qualidade utilizando os parâmetros de Sudraud, de Roubert e de Glories (Glories, 1984; Roubert, 1977; Sudraud, 1958). Os índices cromáticos mencionados são facilmente medidos em análises de rotina em qualquer adega, uma vez que são de simples cálculo e compreensão.

Em 1958, Sudraud definiu o estudo da cor dos vinhos tintos considerando unicamente a contribuição das cores amarela e vermelha para a cor global, sendo medidas as absorvâncias a dois comprimentos de onda distintos: 420 nm e 520 nm. O espectro dos vinhos tintos apresenta um máximo de absorvância aos 520 nm devido às antocianinas e às suas combinações sob a forma de ião flavilium, que diminuem com o envelhecimento do vinho, aumentando a absorvância aos 420 nm, na região dos amarelos e castanhos (Bakker *et al.*, 1986). No entanto, nos vinhos jovens, esses dois comprimentos de onda não seriam suficientes para a realização de uma análise correta. Assim, em 1984, Glories definiu que a componente de cor azul, devida às formas quinonas das antocianinas livres e combinadas, não poderia ser negligenciada nesta análise, passando a considerar também o comprimento de onda de 620 nm.

2.3.1 Método de Glories

A intensidade da cor dos vinhos passa então a ser calculada pelo Método de Glories, correspondendo assim à soma das absorvâncias medidas aos comprimentos de onda de 420 nm, 520 nm e 620 nm, correspondentes às cores amarela, vermelha e azul, respetivamente, tal como indicado na Equação 2.1.

$$IC = A_{420} + A_{520} + A_{620} \quad (2.1)$$

A tonalidade é definida como o quociente da absorvância a 420 nm pela absorvância a 520 nm, tal como indicado na Equação 2.2, traduzindo a dominância do amarelo sobre o vermelho.

$$Ton = \frac{A_{420}}{A_{520}} \quad (2.2)$$

Contudo, a informação fornecida pela análise é limitada quando comparada com a cor que o olho pode alcançar. Para além disto, a percepção das cores difere de indivíduo para indivíduo, pelo que surge a necessidade de avaliar e expressar corretamente as cores através de uma linguagem uniforme e padronizada.

2.3.2 Sistema CIELab

Em 1931, a CIE - *Commission Internationale d'Eclairage* - cria um modelo matemático com o objetivo de descrever numericamente todas as cores visíveis ao olho humano, o espaço de cores CIE XYZ. Este sistema tornou-se a base de sistemas colorimétricos cada vez mais detalhados para a medição e especificação da cor. Contrariamente aos modelos de cores como RGB e CMYK, as definições de cor obtidas pelos sistemas CIE são inequívocas, absolutas e independentes de qualquer dispositivo de captura ou processamento de cores. Em 1976 foi publicado o sistema CIELab, tornando-se o sistema de referência colorimétrica universalmente aceite para quantificar e comunicar a cor.

O espaço de cor CIELab baseia-se na teoria científica que demonstra que o cérebro traduz estímulos de cor, captados pela retina, em distinções entre luz e escuridão e na teoria de cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ou amarelas e azuis ao mesmo tempo. Este sistema de cores baseia-se numa representação cartesiana sequencial ou contínua de 3 eixos ortogonais: L^* , a^* e b^* . A coordenada L^* representa a luminosidade, a^* representa o componente de cor verde/vermelho e b^* o componente de cor azul/amarelo.

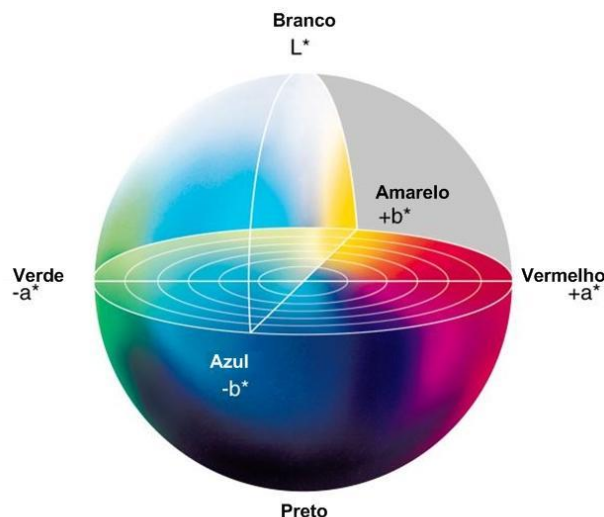


Figura 2.6 - Representação do Espaço de Cor CIELab (Fonte: Konica Minolta)

A coordenada L^* varia entre 0 - completamente opaco - e 100 - completamente transparente. A coordenada a^* varia entre $-a^*$ e $+a^*$ sendo que $a^* < 0$ corresponde à cor verde e que $a^* > 0$ corresponde à cor vermelha. A coordenada b^* varia entre $-b^*$ e $+b^*$ sendo que $b^* < 0$ corresponde à cor azul e que $b^* > 0$ corresponde à cor amarela.

No entanto, existem alguns estudos que mostram que as variáveis correspondentes à Tonalidade (H^*) e à Saturação (C^*) também são relevantes na caracterização da cor. Assim, procede-se ao cálculo destas variáveis: H^* e C^* .

$$H^* = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (2.3)$$

$$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad (2.4)$$

O ângulo de tonalidade (H^*) é o atributo qualitativo da cor enquanto que a saturação (C^*) é o atributo quantitativo.

A coordenada esférica H^* apresenta-se em graus sexagesimais, iniciando-se no eixo $+a^*$: 0° corresponde a $+a^*$ (cor vermelha), 90° corresponde a $+b^*$ (cor amarela), 180° corresponde a $-a^*$ (cor verde) e 270° corresponde a $-b^*$ (cor azul). Assim sendo, o sólido é dividido em quadrantes, facilitando a interpretação das diferenças de tonalidade.

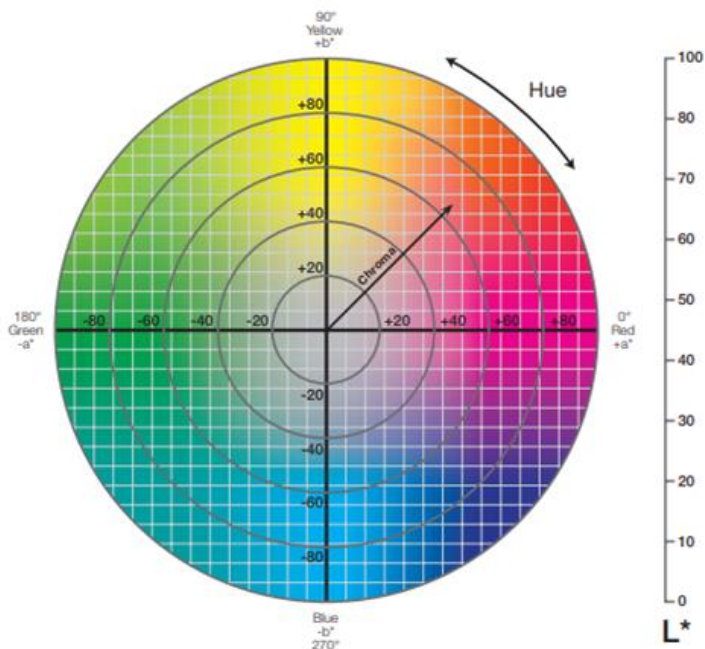


Figura 2.7 - Representação dos Quadrantes do Sistema CIELab para interpretação de Tonalidade (Hue) e Saturação (Chroma) (Fonte: Konica Minolta)

A diferença de cores entre dois vinhos distintos pode também ser calculada partindo das coordenadas colorimétricas L^* , a^* e b^* ou da coordenada L^* e das coordenadas esféricas C^* e H^* , tal como demonstrado na Equação 2.5.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta H^*)^2} \quad (2.5)$$

Deste modo, é possível concluir que os parâmetros CIE Lab permitem uma definição mais precisa das propriedades cromáticas dos vinhos. Porém, esta não é ainda uma prática comum à maioria dos produtores na avaliação da qualidade dos vinhos visto que exige bom equipamento de análise e software adequado para tratamento dos dados.

2.3.2.1 Fontes de Luz e Iluminantes

A existência de luz é fundamental para a visualização da cor e, como tal, dependendo do tipo de luz, a cor pode parecer de forma diferente. Esta é uma variável que muitas vezes leva a incoerências na avaliação ou comunicação das cores. Posto isto, é necessário normalizar as condições de iluminação de forma a manter resultados coerentes entre todas as análises.

Uma fonte de luz é definida como algo que emite luz, emitindo diferentes quantidades de energia em cada comprimento de onda do espectro de cores visíveis, sendo que esta força e distribuição de energia varia para cada tipo individual de luz. Ao contrário de uma fonte de luz, um iluminante não é um objeto físico, mas sim uma representação da curva de distribuição de energia espectral de uma luz em forma numérica.

Existem vários iluminantes, definidos pela CIE, de forma a representar várias fontes de luz:

- Iluminante Padrão A: luz incandescente com uma temperatura de cor de 2856K;
- Iluminante Padrão B: representa a luz solar do meio dia com uma temperatura de cor de 4874K;
- Iluminante Padrão C: representa a luz do dia média (não incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta) com uma temperatura de cor de 6774K;
- Iluminante Padrão D50: representa a luz do dia (incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta) com uma temperatura de cor de 5000K;
- Iluminante Padrão D65: representa a luz do dia média (incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta) com uma temperatura de cor de 6500K;
- Iluminante Fluorescente F2: simula a luz fluorescente branca fria com uma temperatura de cor de 4230K;
- Iluminante Fluorescente F7: sendo uma fluorescente de banda larga, simula a luz do dia do Iluminante Padrão D65 com uma temperatura de cor de 6500K;

- Iluminante Fluorescente F11: fluorescente de banda estreita com uma temperatura de cor de 4000K;
- Iluminante Fluorescente F12: fluorescente de banda estreita com uma temperatura de cor de 3000K.

Na escolha do iluminante a utilizar na avaliação da cor de uma amostra de vinho, devemos selecionar aquele que mais se assemelha com a luz presente na sua exposição para compra, de forma a que a cor avaliada seja coerente com a cor observada pelo consumidor. Assim sendo, nesta análise opta-se pelo Iluminante Padrão D65 pois é o que melhor representa a luz natural do dia, sendo este utilizado como padrão para todas as futuras avaliações visuais e instrumentais de forma a manter a consistência de cor, precisão e eficiência ao longo de todas as análises.

2.3.2.2 Observadores Padrão

Em 1927 no Reino Unido, John Guild e David Wright realizaram uma experiência de correspondência de cores para determinar como uma pessoa comum responde a cada cor (Fairman *et al.*, 1997). Os participantes foram convidados a olhar através de uma abertura e a combinar cada cor do espectro com várias intensidades de luzes vermelhas, verdes e azuis. A abertura permitia apenas um campo de visão de 2° (equivalente a um círculo de 1.7 cm a uma distância de 50 cm), visto que se acreditava que os nossos cones sensíveis às cores se localizavam num arco de 2° na fóvea. No entanto, os valores numéricos atribuídos a cada cor pelo Observador Padrão a 2° nem sempre eram consistentes com a avaliação visual de cada cor obtida pelo olho humano.

Em 1960, percebeu-se que o olho humano tinha um campo de visão bastante mais amplo do que se pensava pelo que se conduziu a mesma experiência mas desta vez utilizando uma abertura que permitisse um campo de visão de 10° (equivalente a um círculo de 8.8 cm a uma distância de 50 cm). Visto que os resultados apresentaram algumas diferenças, a função foi reajustada e publicada em 1964 como Observador Padrão Suplementar a 10°.

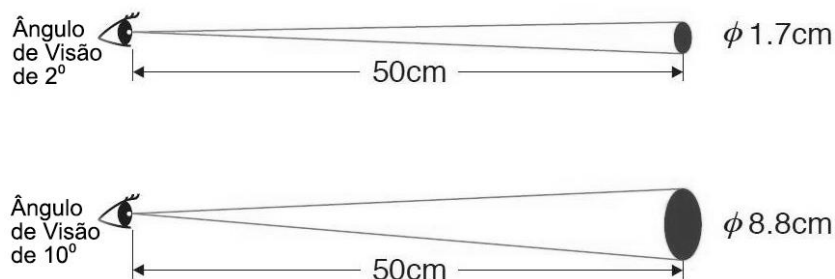


Figura 2.8 - Representação Observador Padrão a 2° e Observador Padrão Suplementar a 10° (Fonte: Konica Minolta)

Neste método, utilizamos o Observador Padrão Suplementar a 10° pois é considerado mais representativo em relação à percepção de cor pelo olho humano e é o recomendado pela OIV.

3 Estado da Arte

3.1 A Cor de um Vinho

A cor de um vinho é um atributo sensorial que transmite ao consumidor uma grande quantidade de informação visual sobre o corpo, a idade e a evolução do mesmo durante o armazenamento, sendo que qualquer alteração na cor pode significar possíveis defeitos (Hernández *et al.*, 2011; Birse, 2007; Araújo *et al.*, 2005). Também a tonalidade e a intensidade da cor de um vinho são elementos visuais bastante importantes (Coutinho, 2016).

Tendo em conta que a visão é o primeiro sentido a despertar perante a observação de uma garrafa de vinho, a cor do mesmo é um parâmetro de extrema importância relativamente à aceitação do produto pela parte do consumidor (Cabrita, 2004; Pérez-Magariño & González-Sanjosé, 2002).

O aspeto visual de um vinho depende da sua composição química e da forma como as partículas que o constituem absorvem e refletem a luz (Teixeira *et al.*, 2013). A cor é luz e, como tal, está estritamente relacionada com esta. Dependendo do tipo de luz, a cor percebida pode variar. Parte da luz que incide num vinho é absorvida sendo a restante refletida, chegando aos olhos do observador e criando a percepção da sua cor.

No caso dos vinhos brancos, os compostos fenólicos que mais influenciam a sua coloração são os ácidos hidroxicinâmicos e os flavan-3-ol, ambos inicialmente incolores (Teixeira *et al.*, 2013). Os ácidos hidroxicinâmicos são facilmente oxidados nas respetivas formas quinonas que, por sua vez, se envolvem em reações que conduzem ao aparecimento de compostos com uma coloração que varia entre o amarelo e o acastanhado (Cabrita *et al.*, 2003). O flavan-3-ol mais abundante é a catequina. Quando armazenado em condições propícias à oxidação, o vinho branco apresenta ácido glioxílico, resíduo do ácido tartárico oxidado, que contém um grupo aldeído. A reação entre as catequinas e os compostos não fenólicos, como o aldeído, conduz à formação de derivados de cor amarelada, alterando a coloração do vinho branco (Bührle *et al.*, 2017).

Do ponto de vista químico, a cor dos vinhos rosados e tintos encontra-se fortemente relacionada com a sua composição fenólica, principalmente com os pigmentos antocianicos extraídos da uva e com outros pigmentos formados a partir das antocianinas durante o processo fermentativo e o envelhecimento destes vinhos (Singleton, 1987).

3.1.1 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são sintetizados pela videira como defesa para situações adversas sendo a resposta metabólica da planta para situações de stress biótico como um ataque de fungos ou

de stress abiótico como falta de água, excesso de radiação ultravioleta ou grande variação de temperatura (Ribéreau-Gayon, 1972).

Tal como representado na Figura 3.1, estes compostos, divididos em flavonóides e não flavonóides, são altamente reativos devido à sua estrutura química. Tal como o seu nome indica, estas moléculas contêm um anel aromático hidroxilado na sua estrutura, o grupo fenol. Sintetizados nas células da uva, os compostos fenólicos encontram-se distribuídos de forma desigual pelas diferentes partes do fruto: polpa, película, grainha e vasos fibrovasculares.

Dentro do grupo dos compostos de natureza flavonóide, enquadram-se os flavonóis, os flavanóis e as antocianinas. Já no grupo dos compostos de natureza não flavonóide, temos os ácidos fenólicos que representam os ácidos benzóicos e os ácidos hidroxicinâmicos e temos ainda os derivados fenólicos como os estilbenos.

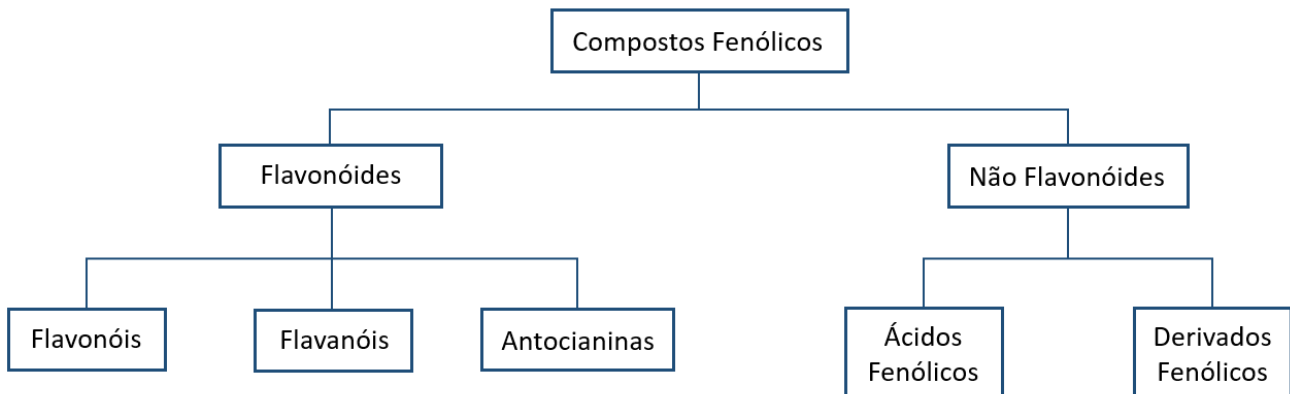


Figura 3.1 - Compostos Fenólicos presentes nas Uvas e nos Vinhos

Os compostos de natureza flavonóide são os principais responsáveis pelas sensações gustativas e pela cor de um vinho, assumindo também um papel importante no envelhecimento do mesmo.

O perfil fenólico de um vinho pode ser influenciado por diversos fatores como a variedade de uvas, a região de cultivo das uvas, o tamanho e peso da uva, as condições climatéricas, as técnicas de vinificação, o tipo de armazenamento e o tempo de envelhecimento.

É também de realçar o potencial dos compostos fenólicos como agentes antioxidantes e anti-inflamatórios que despertam a atenção da medicina, levando à recomendação de um consumo moderado de vinho como forma de prevenção contra várias doenças cardiovasculares.

3.1.1.1 Compostos de natureza flavonóide

Os compostos de natureza flavonóide caracterizam-se pela sua estrutura básica e comum C₆-C₃-C₆, constituída por dois anéis aromáticos ligados por um anel pirano (Teixeira *et al.*, 2013). Estes compostos dividem-se em diversas classes dependendo do grau de oxidação do anel pirano.

Os flavonóides, compostos que se encontram nas grainhas, na polpa e na película das uvas, são os principais responsáveis pela estrutura e cor dos vinhos, nomeadamente as antocianinas, os flavan-3-ol e as proantocianidinas. Podem encontrar-se no estado livre ou polimerizados com outros flavonóides, açúcares, não flavonóides ou, ainda, combinações dos anteriores.

Flavonóis

Caracterizados pela presença de insaturação do anel heterocíclico e de um grupo hidroxilo na posição 3, os flavonóis são bastante importantes na evolução da cor dos vinhos tintos através de fenómenos de copigmentação com as antocianinas. Apesar da sua cor amarela, não são considerados relevantes na cor de vinhos brancos (Teixeira *et al.*, 2013).

Embora presentes em baixas concentrações, são sintetizados na película das uvas na forma de glucósido sendo o quempferol, a quercetina e a miricetina os flavonóis mais importantes.

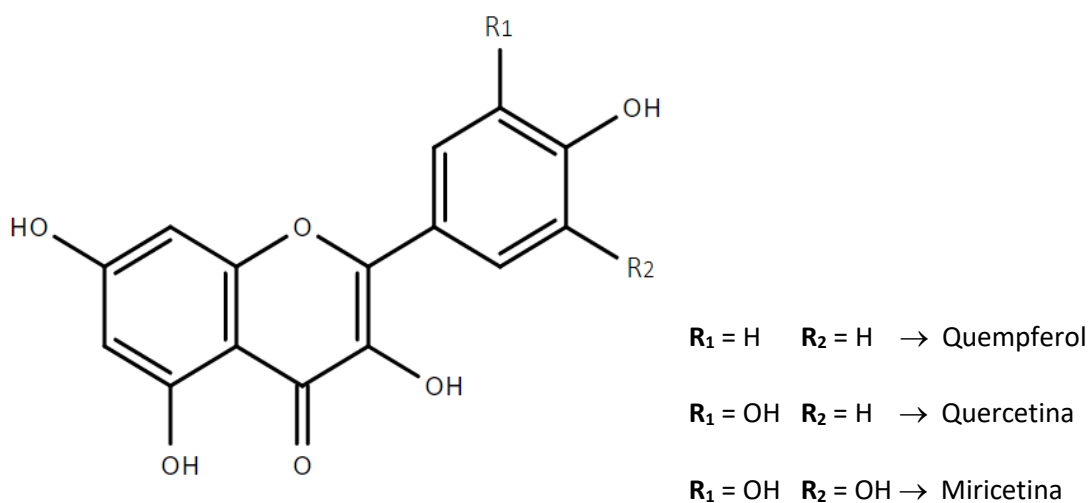


Figura 3.2 - Estrutura Química dos Principais Flavonóis

Flavanóis

Os flavanóis são a classe de compostos polifenólicos mais abundante nas uvas, dentro da qual é importante destacar os flavan-3-ol e as proantocianidinas.

Os flavan-3-ol são caracterizados pelo seu anel heterocíclico saturado, sendo os carbonos 2 e 3 os centros assimétricos da molécula. Os principais flavan-3-ol encontrados nas uvas e nos vinhos são

a (+)-catequina e a (-)-epicatequina, que são epímeros no carbono 3. Para além destes, também é possível encontrar pequenas quantidades de galato de epicatequina nas uvas. As catequinas encontram-se principalmente nas grânhas, na película e na polpa das uvas, sendo responsáveis pelo acastanhamento e pelo gosto amargo de alguns vinhos (Teixeira *et al.*, 2013).

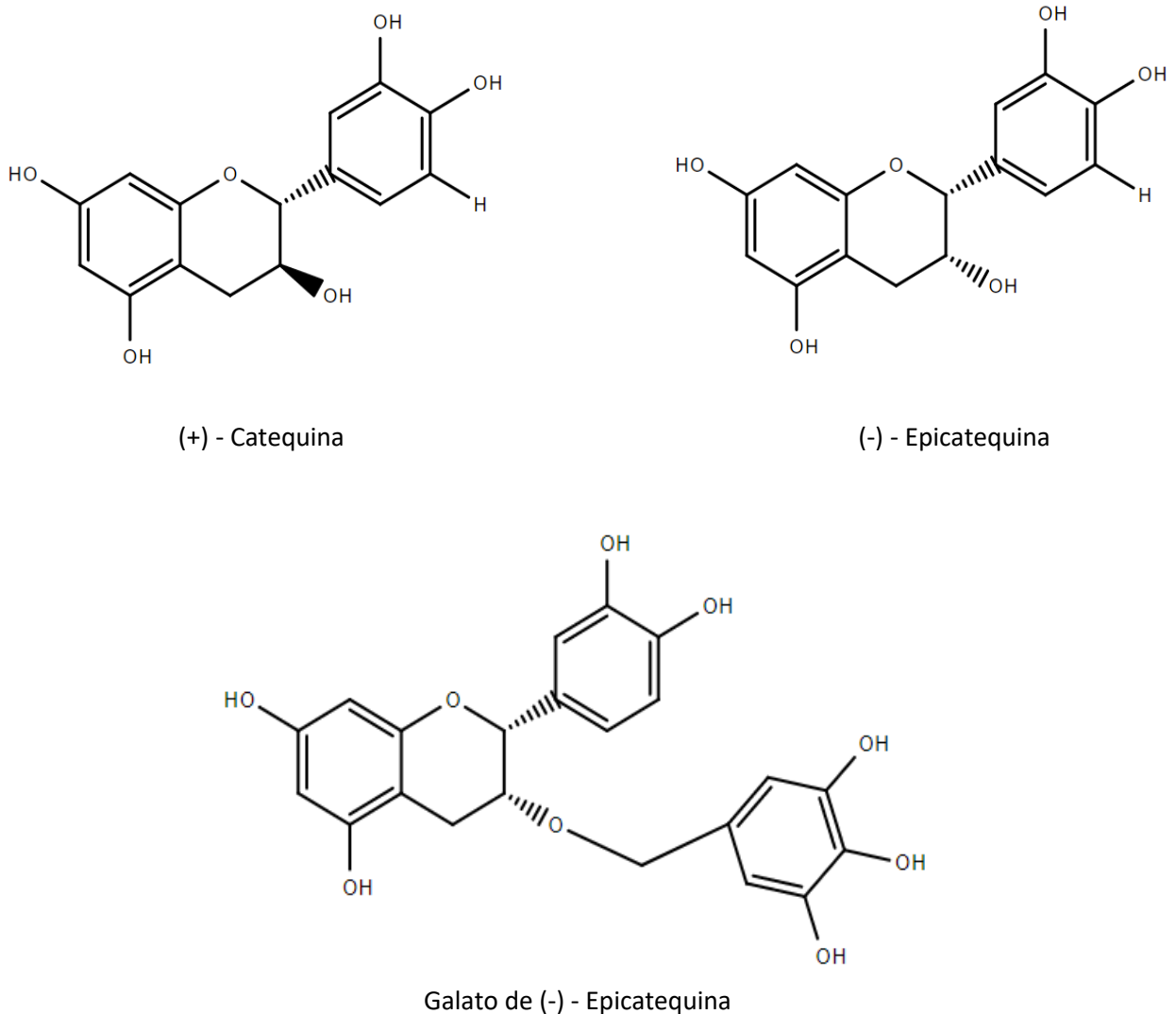


Figura 3.3 - Estrutura Química dos Principais Flavan-3-óis

As proantocianidinas são compostos que, quando aquecidos em meio fortemente ácido e alcoólico, libertam antocianidinas devido à rutura das ligações entre as unidades monoméricas que os constituem.

Quer ocorra libertação de cianidina ou de delphinidina estas moléculas recebem o nome de procianidinas ou de prodelfinidinas, respetivamente. As procianidinas são polímeros de catequina e de epicatequina, sendo as prodelfinidinas compostas por galocatequinas e por epigalocatequinas.

A unidade fundamental das proantocianidinas é o flavan-3-ol, podendo estas ser dímeras, trímeras, oligoméricas ou polímeros consoante o número de vezes que esta unidade se repete.

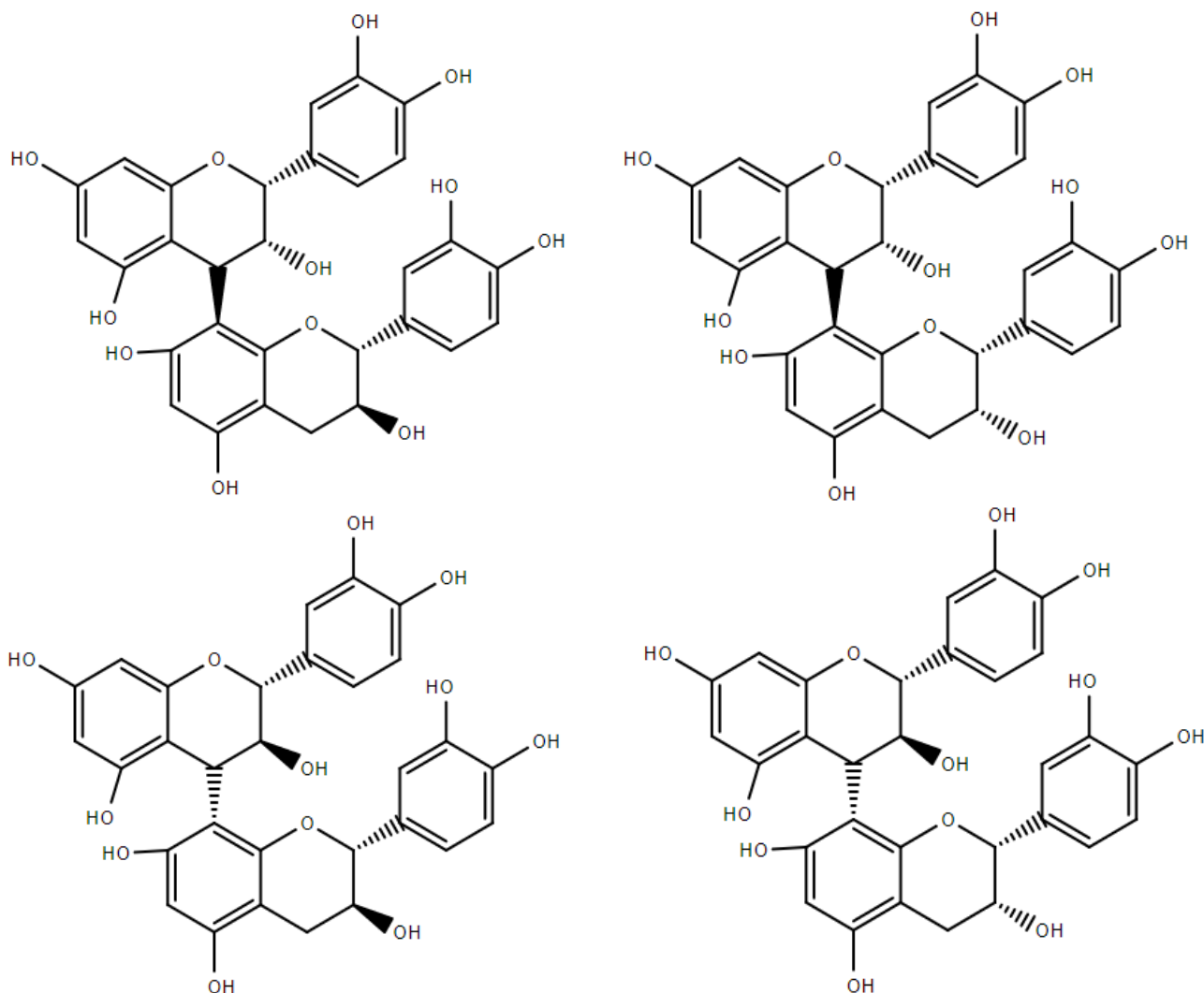


Figura 3.4 - Estrutura Química das Principais Proantocianidinas

As proantocianidinas encontradas nas uvas e nos vinhos são principalmente procianidinas, isto é, oligómeros e polímeros de (+)-catequina e (-)-epicatequina unidas por ligações C₄-C₈ e, em quantidades inferiores, C₄-C₆.

Antocianinas

As antocianinas são os compostos fenólicos responsáveis pela pigmentação vermelha das uvas, encontrando-se maioritariamente na película e, em algumas castas tintureiras, na polpa (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Em termos estruturais, as antocianinas são glucósidos de polihidroxi ou polimetoxi dos sais de flavilium (2-fenil-benzopirilo), diferenciando-se pelo número de grupos hidroxilo e pelo grau de

metilação destes grupos no anel lateral, pela natureza e pelo número de açúcares ligados à molécula e pela natureza e número de cadeias alifáticas ou aromáticas esterificadas com os açúcares (Guerra, 1997).

Às formas agliconas das antocianinas dá-se o nome de antocianidinas, sendo estas instáveis em água e menos solúveis que as antocianinas (Timberlake & Bridle, 1976), razão pela qual se acredita que a glicosilação destes pigmentos origina estabilidade e solubilidade.

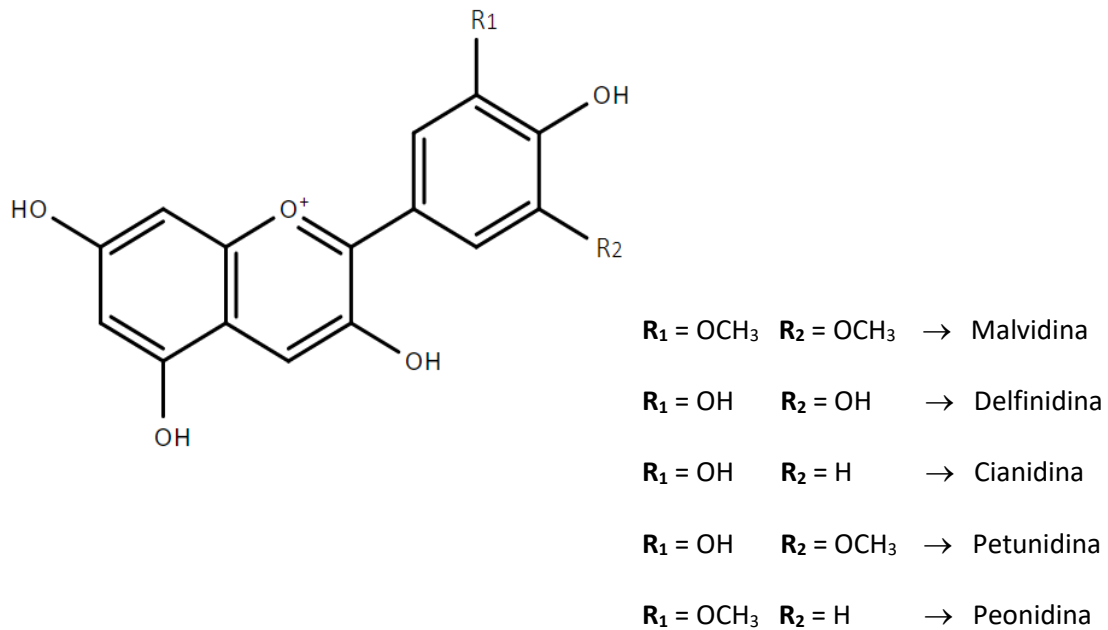


Figura 3.5 - Estrutura Química das Principais Antocianinas

As antocianinas mais abundantes nas uvas são a malvidina, a delfinidina, a cianidina, a petunidina e a peonidina, que, por sua vez, se ligam a uma molécula de glucose na posição 3. A esterificação destas moléculas é feita pelos ácidos acético, p-cumárico e cafeico (Birise, 2007).

3.1.1.2 Compostos de natureza não flavonóide

Dentro do grupo de compostos de natureza não flavonóide encontram-se os ácidos fenólicos: benzóicos e hidroxicinâmicos, e outros derivados fenólicos como os estilbenos.

Nas uvas, os ácidos hidroxicinâmicos são os ácidos fenólicos mais abundantes, encontram-se nos vacúolos das células da película e da polpa sob a forma de ésteres tartáricos.

Apesar de não influenciarem diretamente o gosto dos vinhos, estes compostos têm um papel importante nas oxidações que conduzem ao acastanhamento e no processo que conduz ao aparecimento de fenóis voláteis que provocam alterações aromáticas (Conde *et al.*, 2007).

Ácidos Benzóicos

Os derivados mais importantes do ácido benzóico são os ácidos vanílico, salicílico e siríngico, que se encontram ligados às paredes celulares, e o ácido gálico que se encontra sob a forma de éster dos flavanóis.

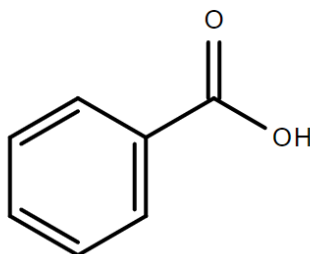


Figura 3.6 - Estrutura Química do Ácido Benzóico

Para além destes, existem outros que estão presentes em menor quantidade tais como os ácidos protocatéquico, gentísico e p-hidroxi-benzóico que se encontram nas uvas sob a forma de ésteres. Estes ácidos sofrem hidrólise lenta durante a elaboração e conservação do vinho, podendo encontrar-se nas formas livre ou combinada (Mamede *et al.*, 2004).

Ácidos Cinâmicos

Os ácidos fenólicos desta série são derivados do ácido cinâmico, sendo os mais importantes o ácido ferúlico, o ácido p-cumárico e o ácido cafeico.

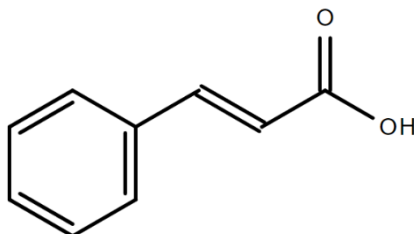


Figura 3.7 - Estrutura Química do Ácido Cinâmico

Embora os ácidos cinâmicos não influenciem o gosto dos vinhos, estão envolvidos no aparecimento de fenóis voláteis e no acastanhamento oxidativo dos vinhos. Como são ricos em grupos hidroxilo, são os primeiros a ser oxidados pelas enzimas fenoloxidásicas nas respetivas formas quinonas. Por sua vez, estas quinonas vão envolver-se em reações que conduzem ao aparecimento de compostos com uma coloração que varia entre o amarelo e o acastanhado.

Estilbenos

Os estilbenos, apesar de se encontrarem em quantidades bastante reduzidas nos vinhos, têm grande importância devido aos benefícios que trazem à saúde humana. Neste grupo é de destacar o resveratrol por ser o principal estilbeno produzido nas uvas em resposta ao ataque de patógenos e ao stress abiótico (Cabrita *et al.*, 2003), concentrando-se maioritariamente na película da uva.

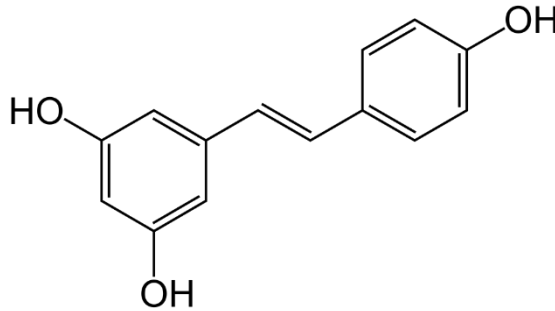


Figura 3.8 - Estrutura Química do Resveratrol

A atividade antioxidante dos compostos de natureza não flavonóide relaciona-se com a posição dos grupos hidroxila e também com a proximidade do grupo carboxílico com o grupo fenil, sendo que quanto mais próximos estes grupos estiverem, maior será a capacidade antioxidante do grupo hidroxila (Allen, 1994).

3.2 Evolução do Estudo da Cor nos Vinhos

A cor de um vinho é alvo de estudo há mais de 120 anos. A primeira referência de avaliação da cor de um vinho é feita por Dujardin e Dujardin em 1928, onde era utilizado um colorímetro de vinhos, elaborado por Salleron em 1885, para associar cada amostra de vinho analisada com uma cor de referência estabelecida pelo observador. As cores de referência utilizadas neste colorímetro de vinhos baseavam-se no sistema de cores estabelecido por Chevreul na década de 1850 (Dujardin & Dujardin, 1928).

Em 1937, Boutaric *et al.* conduz os primeiros estudos de cor com base no espectro de absorvância de um vinho, onde conclui que existe um pico de absorvância aos 520 nm e que alterações no pH do vinho influenciam o pico de absorvância referido (Boutaric *et al.*, 1937).

Em seguimento a estes estudos, em 1958, Sudraud propõe um novo método para a avaliação da cor de um vinho através do cálculo da tonalidade e da intensidade da cor, utilizando os valores de absorvância de um vinho a 420 nm e 520 nm (Sudraud, 1958). Segundo Sudraud, estes parâmetros permitiam a avaliação da evolução de um vinho e permitiam a comparação da cor entre vinhos

diferentes. Este método foi implementado pela OIV como referência no estudo da cor dos vinhos (OIV, 1990).

Em 1959, Winkler e Amerine iniciam estudos sobre a cor dos vinhos através da espectrofotometria e da colorimetria *tristimulus*, usando quatro métodos diferentes para medir a cor: as placas de cor de Munsell, um colorímetro de Duboscq, um espectrofotômetro Beckman DU e um colorímetro fotoelétrico Klett-Summerson. Chegaram à conclusão de que a utilização do sistema CIE iria resolver diversos problemas existentes na caracterização colorimétrica de um vinho. No entanto, naquela época, os equipamentos necessários eram bastante dispendiosos e as computações necessárias para estabelecer as coordenadas colorimétricas eram muito complexas e suscetíveis a erros (Amerine *et al.*, 1959; Amerine & Winkler, 1941).

Em 1969, a OIV recomenda um método baseado no trabalho de Stella de forma a determinar os valores *tristimulus* da CIE e as coordenadas colorimétricas através de medições espectrofotométricas de transmitância a 4 comprimentos de onda distintos, utilizando células com percurso ótico de 10 mm, o iluminante padrão C e o observador padrão a 4° (Stella, 1966). No entanto, este método teria sido inicialmente desenvolvido para a avaliação da cor do azeite pelo que apresentava erros associados aos parâmetros de cor medidos, especialmente em vinhos escuros.

Tendo por base o método de Sudraud, em 1984 surge o trabalho elaborado por Glories, sendo imediatamente implementado como método oficial da OIV para a caracterização da cor de um vinho. (OIV, 1990; Glories, 1984).

A utilização do sistema CIE na análise da cor em vinhos foi revista em 1993 por Heredia e Guzmán-Chozas, reafirmando que este seria o método mais correto para a caracterização colorimétrica (Heredia & Guzman-Chozas, 1993). Nos anos seguintes, diversos autores como Ayala propuseram novos métodos, adaptando a análise de forma a obter cada vez menos erros na medição da cor (Ayala *et al.*, 1999; Ayala *et al.*, 1997). Em 2006, a medição da cor de um vinho através do sistema CIELab foi então implementada pela OIV (OIV, 2006).

3.3 A Importância da Cor de um Vinho na sua Qualidade

A cor de um vinho é a primeira característica sensorial a ser avaliada pelo consumidor e, por isso, é um aspeto de extrema importância. Visto que a cor pode revelar possíveis defeitos ou a sua idade, corpo e textura, é considerada um indicador de qualidade num vinho.

A relação entre a cor e a qualidade de um vinho baseia-se essencialmente na consistência de cor. Sendo a visão um sentido tão fundamental ao ser humano, a cor observada é um aspeto marcante pelo que, para além de ser a primeira coisa que o consumidor se recordará sobre um determinado

vinho, é decisiva na escolha que o consumidor faz no momento da compra. No caso da cor não ser apelativa o suficiente ou apresentar alguma alteração relativamente à cor habitual de determinado vinho, a probabilidade de o consumidor recusar esse vinho e optar por outro é extremamente elevada. Assim, é possível concluir que uma cor apelativa e consistente serve de indicador de qualidade para o consumidor, aumentando a probabilidade de seleção de determinado vinho.

3.3.1 Alterações na Cor de um Vinho

A cor de um vinho pode sofrer alterações por inúmeras razões, sendo que estas normalmente ocorrem devido a variações na composição química de um vinho e das suas propriedades físico-químicas. Estas variações podem ser provocadas pelos tratamentos enológicos que este possa sofrer, pelas condições de armazenamento após o engarrafamento e pelo envelhecimento do vinho.

A variação da cor dos vinhos brancos depende essencialmente da oxidação a que o vinho está sujeito. Sendo as catequinas e os ácidos hidroxicinâmicos os compostos fenólicos que mais influenciam a sua cor, a sua oxidação leva ao aparecimento de pigmentos amarelados ou acastanhados, conduzindo à depreciação do produto. Estes fenómenos oxidativos são combatidos através da aplicação de ácido ascórbico nos vinhos brancos (Peng *et al.*, 1998). Tendo em conta que os vinhos brancos não apresentam antocianinas na sua composição, as condições físico-químicas do meio não afetam a sua coloração da mesma forma que acontece nos vinhos rosados e tintos.

A cor dos vinhos tintos e rosados depende fortemente da sua composição fenólica, nomeadamente em antocianinas. Sendo compostos altamente instáveis, são fortemente influenciadas pelas condições físico-químicas de um vinho, levando conseqüentemente a uma variação da sua cor. Para além disto, ao longo do tempo, estas moléculas podem combinar-se com outros compostos presentes no vinho, diminuindo a sua concentração.

Condições Físico-Químicas do Meio

Segundo Ribéreau-Gayon *et al.*, um dos parâmetros mais importantes a ter em conta é o pH de um vinho visto que as antocianinas exibem uma coloração avermelhada quando presentes em meio ácido, adquirindo uma coloração cada vez mais azul arroxeada quando o pH aumenta e uma cor amarela quando o pH se torna básico.

Quando sujeitas a temperaturas mais elevadas, as antocianinas sofrem uma alteração no equilíbrio entre as chalconas de cor amarelo pálido e as formas incolores. Estas reações tornam-se mais evidentes com o aumento do tempo de exposição a altas temperaturas e são irreversíveis (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Devido à natureza insaturada da estrutura das antocianinas, estas são suscetíveis ao escurecimento provocado pelo oxigênio. A presença de oxigênio dissolvido no meio é um dos principais fatores na degradação das antocianinas, quer por mecanismos de oxidação direta ou indireta. Nesta situação, os constituintes oxidados do meio vão reagir com as antocianinas, produzindo pigmentos incolores ou acastanhados.

A principal consequência da oxidação num vinho é a produção de acetaldeído a partir da oxidação do etanol e dos compostos fenólicos. Estes fenómenos oxidativos conduzem a uma diminuição da concentração de antocianinas no vinho (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Na presença de acetaldeído, podem ocorrer diversas reações de copolimerização entre taninos e antocianinas, originando um aumento na intensidade da cor e uma diminuição de antocianinas na sua forma livre. No entanto, quando as moléculas atingem grandes dimensões, precipitam provocando uma diminuição na intensidade corante do vinho. Para além disto, a oxidação pode induzir um aumento do nível de condensação dos taninos, levando a uma diminuição da adstringência do vinho.

Também a luz pode ser um fator de grande importância na alteração da cor das antocianinas, sendo a sua transformação mais intensa quando combinada com o efeito do oxigênio (Março *et al.*, 2008). Segundo Heldman e Lund, verifica-se um decréscimo acentuado da concentração de antocianinas em condições de exposição à luz durante o armazenamento (Heldman & Lund, 2018).

No caso dos vinhos brancos, o pH não influencia diretamente a cor. No entanto, o pH está relacionado com a capacidade antioxidante do vinho pelo que pode influenciar o processo de acastanhamento do mesmo.

Utilização de Enológicos

Tal como referido anteriormente, os tratamentos enológicos aos quais o vinho é submetido podem ter influência na sua cor. Exemplo disto mesmo é a utilização de dióxido de enxofre no vinho como antioxidante e antisséptico. Quando utilizado em excesso, o SO₂ pode provocar a lixiviação das antocianinas visto que a sua reação com os catiões flavilium origina um complexo incolor (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

O dióxido de enxofre pode ligar-se às antocianinas, impedindo que estas se condensem com os taninos na presença de acetaldeído. Ademais, o sulfuroso sofre uma combinação parcial com o oxigênio dissolvido no vinho, tornando-o incapaz de se combinar com outros constituintes. Assim, é de alta importância limitar o dióxido de enxofre que se insere nos vinhos à quantidade suficiente para que as reações ocorram de forma natural e para garantir a estabilidade microbiana (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1983).

O dióxido de enxofre em solução aquosa, origina o anião bissulfito (HSO_3^-) que rapidamente se liga ao carbono 4 da antocianina, resultando numa estrutura incolor. As constantes de equilíbrio desta reação são elevadas, o que indica que mesmo com pequenas quantidades de SO_2 é possível descolorar grandes quantidades de antocianinas. Este efeito de descoloração aumenta com o aumento do pH sendo que com a acidificação do meio a solução volta a adquirir a cor vermelha (Timberlake & Bridle, 1976).

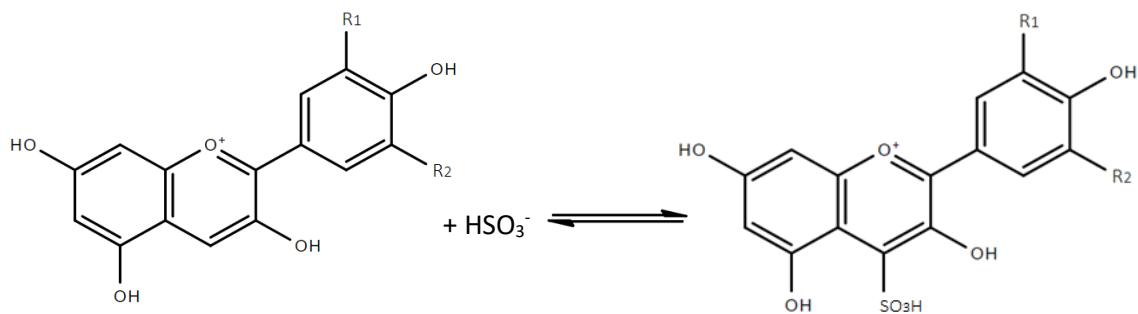


Figura 3.9 - Lixiviação das Antocianinas com SO_2

Nos vinhos brancos, para além do dióxido de enxofre, pode ser aplicado também ácido ascórbico de forma a combater os fenómenos oxidativos. Nenhum dos dois enológicos afetam diretamente a coloração do vinho, no entanto o ácido ascórbico ajuda a prevenir o acastanhamento e, conseqüentemente, a depreciação do produto (Peng *et al.*, 1998).

Fenómenos de Copigmentação

Nos vinhos brancos, a condensação das catequinas com compostos não fenólicos, como o ácido glioxílico, leva à formação de derivados do ião xantylum, de coloração amarelada (Bührle *et al.*, 2017). Também os ácidos hidroxicinâmicos, depois de oxidados nas respetivas formas quinonas, vão envolver-se com outros compostos, conduzindo a uma coloração que varia entre o amarelo e o acastanhado.

Nos vinhos tintos e rosados, as antocianinas apresentam-se sob diferentes formas, o que pode levar a alterações da sua cor. A presença de outros compostos fenólicos permite a estabilização das antocianinas sob a forma de ião flavilium e, conseqüentemente, a estabilização da cor. Este processo, designado de copigmentação, consiste em reações entre antocianinas e outros copigmentos incolores (Fernandes *et al.*, 2017).

Os compostos que reagem como copigmentos podem ser de natureza flavonóide ou não flavonóide sendo que aminoácidos, polissacáridos, ácidos orgânicos e purinas podem também estar envolvidos nestas reações (Jackson, 2008).

Este processo pode ocorrer pela associação entre antocianinas, originando estruturas de grande peso molecular. Neste caso, as antocianinas emparelham-se verticalmente através dos seus anéis aromáticos de forma a prevenir um ataque nucleofílico por parte da água presente no meio, evitando perda de cor (Fernandes *et al.*, 2017).

Outra reação de estabilização consiste na condensação entre antocianinas e taninos, o que justifica a cor vermelha nos vinhos tintos mesmo com uma diminuição de antocianinas ao longo do tempo (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). No entanto, esta reação não depende apenas das condições do meio como a temperatura e a quantidade de oxigénio, mas também do tipo de taninos envolvidos e da razão entre taninos e antocianinas do meio.

As reações podem ser diretas ocorrendo entre antocianinas (+) e taninos (-), resultando em moléculas incolores que se tornam avermelhadas quando o meio oxida, ou entre antocianinas (-) e taninos (+), resultando em moléculas vermelhas alaranjadas sendo que a sua cor não é influenciada pelas condições oxidativas do meio. Por outro lado, as reações podem também ser indiretas verificando-se a ação do etanal, formado a partir da oxidação do etanol, servindo como elo de ligação entre as moléculas de antocianinas e de taninos formando pigmentos de cor malva.

Maturação e Envelhecimento de um Vinho

Quer durante o processo de vinificação quer no armazenamento de um vinho, verificam-se constantes mudanças na cor e nas características sensoriais. No entanto, segundo Somers e Evans, é durante o primeiro ano onde se verificam as principais mudanças de cor num vinho (Gil-Muñoz *et al.*, 1997).

O processo de conservação dos vinhos pode ser dividido em duas fases distintas: a maturação e o envelhecimento. A fase de maturação compreende o tempo decorrido entre o fim do processo de vinificação e o engarrafamento do vinho, onde o vinho é armazenado com possibilidade de exposição ao oxigénio. A fase de envelhecimento caracteriza o armazenamento do vinho dentro da garrafa, sem presença de oxigénio (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1983).

Durante a fase de maturação de um vinho, a presença de oxigénio desencadeia transformações químicas dos pigmentos responsáveis pela cor, essenciais ao envelhecimento. A oxidação do etanol em presença de compostos fenólicos dá origem a pequenas quantidades de acetaldeído que, por sua vez, dá origem à copolimerização entre antocianinas e taninos (Cabrita *et al.*, 2003; Timberlake & Bridle, 1976).

Na fase de envelhecimento, verifica-se a precipitação de antocianinas causada por reações de redução, oxidação e polimerização com outras moléculas presentes no vinho, dando origem a compostos mais estáveis (Fernandes *et al.*, 2017).

No caso dos vinhos brancos, durante o envelhecimento podem desenvolver vários defeitos como a perda de aromas característicos e alterações indesejáveis da cor. O acastanhamento é o fenómeno mais frequente, resultante da oxidação de ácidos hidroxicinâmicos em quinonas que polarizam para formar macromoléculas com tonalidade amarela acastanhada (Singleton, 1987) e da oxidação das catequinas que, por sua vez, vão reagir com outros compostos, dando origem a derivados de cor amarelada (Bührle *et al.*, 2017).



Figura 3.10 - Evolução Colorimétrica de um Vinho Branco (Adaptado de Grand Vin)

Na sua grande maioria, os vinhos brancos são elaborados com o objetivo de serem consumidos a curto ou médio prazo, pelo que, nestes casos, o acastanhamento é um fenómeno depreciativo. No entanto, há certos vinhos que são produzidos com o objetivo de serem tornarem vinhos de guarda, ou seja, vinhos para consumo a médio ou longo prazo, apresentando tipicamente cores mais amareladas.

Já no caso dos vinhos tintos, durante as fases de maturação e envelhecimento, a cor varia de vermelho rubi para um vermelho alaranjado devido a reações de oxidação-redução, condensação e polimerização que envolvem as antocianinas. As reações entre antocianinas e flavanóis podem levar a grandes modificações nas características dos vinhos, especialmente na cor.

Numa primeira fase, estas transformações químicas conduzem a um aumento da intensidade corante dos vinhos e a uma alteração na tonalidade, de vermelho vivo para vermelho violeta, devido aos adutos antocianina-etil-flavanol.

Durante o envelhecimento, ocorrem reações de oxidação e de polimerização, responsáveis pela cor vermelha alaranjada. Para além disto, os vinhos perdem adstringência devido à diminuição da

quantidade de proantocianidinas presentes, sendo que mesmo as que permanecem no meio, por estarem polimerizadas, perdem a capacidade de reagir com as glicoproteínas da saliva (Timberlake & Bridle, 1976).

Resumidamente, a intensa cor vermelha dos vinhos tintos jovens deve-se principalmente às antocianinas livres e aos fenômenos de copigmentação entre antocianinas e fenóis. Já a tonalidade alaranjada dos vinhos tintos envelhecidos é consequência das estruturas mais estáveis e dos pigmentos oligoméricos e poliméricos que resultam das reações de condensação das antocianinas.



Figura 3.11 - Evolução Colorimétrica de um Vinho Tinto (Adaptado de Grand Vin)

3.3.2 Estudo da Qualidade de um Vinho utilizando o Sistema CIELab

Ao longo da evolução do estudo da cor de um vinho, concluiu-se que a utilização dos sistemas CIE nesta análise levaria a melhores resultados com um erro associado bastante reduzido. Assim sendo, diversos autores começam a utilizar o sistema CIELab para estudar a relação da cor de um vinho dependendo de variados fatores.

Em 2006, Recamales *et al.* recorre ao sistema CIELab para estudar o efeito que o tempo e as condições de armazenamento têm na composição fenólica e na cor de vinhos brancos. Estudou a evolução da cor de um vinho branco jovem ao longo de 12 meses de armazenamento, fazendo variar a temperatura, posição da garrafa e exposição à luz (Recamales *et al.*, 2006). Analisou 98 garrafas de vinho, todas elas produzidas a partir da mesma variedade de uvas e através do método tradicional com fermentação a temperaturas controladas. Depois de sofrer uma estabilização pelo frio, o vinho foi então engarrafado em garrafas de vidro verde com 750 mL de volume. Metade das amostras foram armazenadas num armazém semiaberto, sujeitas a grandes variações de temperatura, e a outra metade numa adega onde a temperatura varia entre 15 e 20°C, sendo considerada constante. Dentro de cada divisão de amostras, metade foram armazenadas na posição vertical e outra metade na posição horizontal. Metade das garrafas armazenadas verticalmente, quer no armazém quer na adega,

foram expostas a luz variável, sendo que a outra metade foi armazenada às escuras. O mesmo se verifica para as garrafas armazenadas horizontalmente. Para a realização das análises, foram retiradas 2 garrafas de cada grupo aquando o engarrafamento, repetindo o processo de amostragem a cada 2 meses de armazenamento.

As amostras recolhidas foram sujeitas a várias análises aos compostos fenólicos e à cor. Depois de concluído o estudo, é possível avaliar o impacto da duração e das condições de armazenamento na cor do vinho estudado.

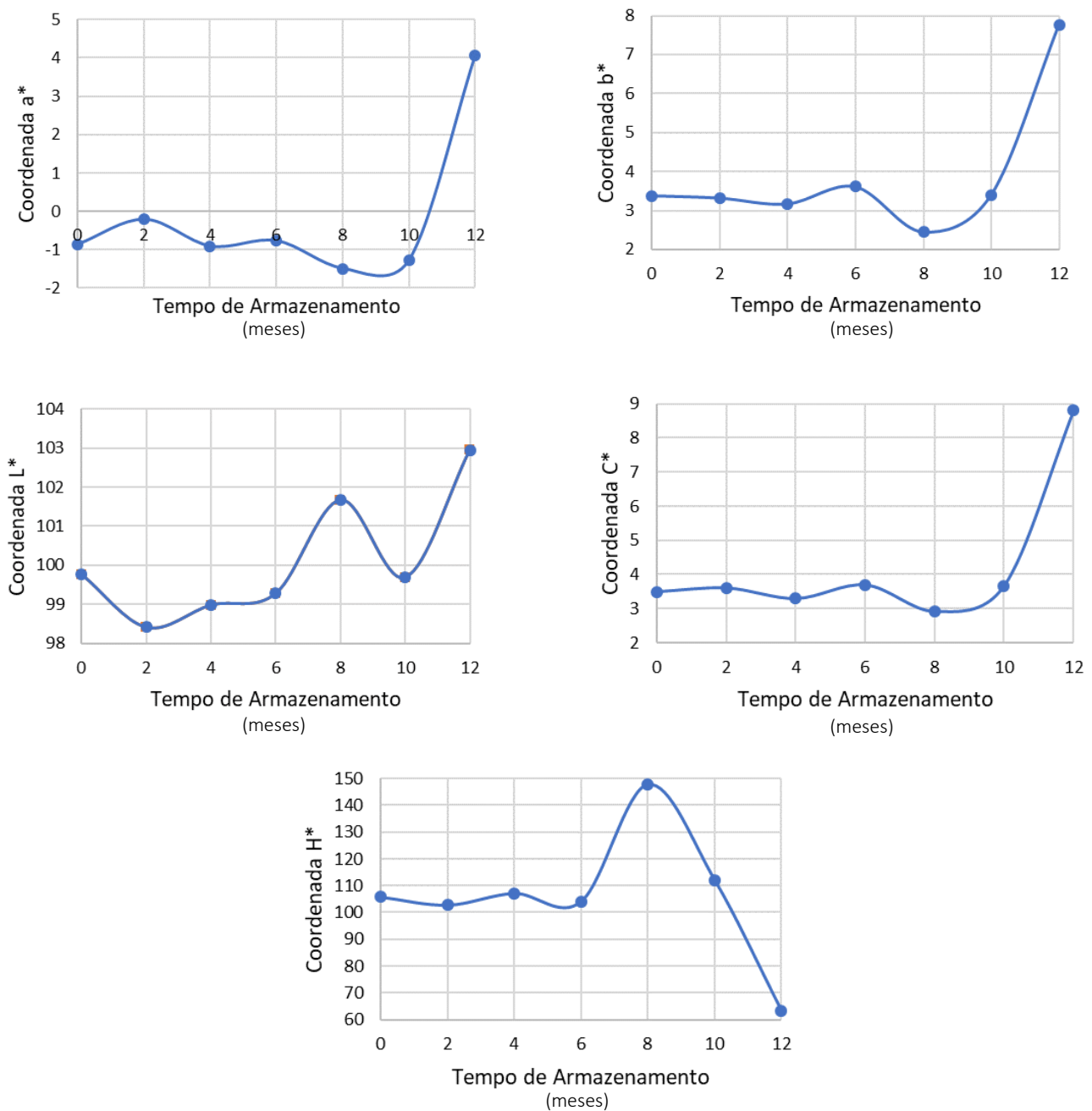


Figura 3.12 - Resultados Obtidos para Coordenadas Colorimétricas L*, a*, b*, C* e H* (Recamales et al., 2006)

Os resultados obtidos relativamente aos parâmetros colorimétricos estudados mostram que a grande maioria das amostras se encontram entre os 90 e 120° de tonalidade, que corresponde a um amarelo médio com uma pequena tendência para o verde. Para além disto, as coordenadas colorimétricas localizam-se muito perto do ponto de origem apresentando um nível baixo de saturação, o que se significa que a amostra transmite uma grande proporção de luz branca. Estes dados, apesar dos níveis elevados de luminosidade, determinam que as amostras se enquadram na categoria de cor do amarelo pálido. Ao longo do tempo de armazenamento, verificou-se um aumento da saturação e uma diminuição do ângulo de tonalidade, alterações características do envelhecimento de um vinho. Relativamente às coordenadas de cor a^* e b^* , os valores de a^* flutuam ligeiramente nos primeiros meses, apresentando um súbito aumento nos últimos 2 meses de armazenamento. Já os valores de b^* mantêm-se praticamente constantes até ao décimo mês de armazenamento, onde também apresentam uma subida repentina. Assim, o aumento de a^* e b^* traduz-se numa mudança de cor de amarelo pálido para um castanho amarelado. Relativamente aos compostos fenólicos, os resultados obtidos indicam que a posição da garrafa não tem impacto na evolução de nenhum dos compostos analisados. Por outro lado, as amostras sujeitas a variações de luz e temperatura apresentam degradação de alguns compostos fenólicos, levando à sua diminuição ao longo do armazenamento, especialmente nos últimos 2 meses.

Em 2011, Hernández *et al.* estudou a evolução colorimétrica de vinhos rosé durante 16 meses de armazenamento em garrafa. A cor dos vinhos é analisada visualmente e através dos parâmetros CIELab em pontos diferentes do tempo de armazenamento estudado (Hernández *et al.*, 2011).



Figura 3.13 - Exemplo de Análise Visual de Cor em Copos de Prova (Adaptado de Wine Folly)

Na análise visual foram tidos em conta diversos aspetos que influenciam a cor percebida pelo observador com a utilização da mesma quantidade de vinho em cada copo de prova, as condições de iluminação e o ângulo de observação da amostra. Com a inclinação do copo de amostra, a superfície do vinho adquire uma forma oval e dependendo da profundidade de amostra em pontos diferentes

do copo, a cor percebida pode variar. No caso dos vinhos tintos, é preferível avaliar a cor num ponto da periferia do copo, no entanto, para os vinhos brancos e rosé, um ponto da região central oferece maior consistência de cor.

Com a medição dos parâmetros CIELab e utilizando diversas equações matemáticas, estudou-se a evolução dos parâmetros colorimétricos ao longo do tempo. Desta análise concluiu-se que, com o aumento do tempo de armazenamento, as coordenadas colorimétricas a^* e b^* apresentam um comportamento semelhante em todas as amostras, sendo que a^* diminui ao longo do tempo e b^* aumenta gradualmente até aos 473 dias de armazenamento. Quanto à coordenada L^* , é possível verificar que o comportamento difere de amostra para amostra a partir dos 300 dias de armazenamento sendo, no entanto, a tendência semelhante entre todas as amostras nos primeiros 300 dias onde se verifica uma ligeira diminuição inicial seguida de um crescimento gradual, culminando noutra diminuição. Quanto aos valores de tonalidade e saturação, estes apresentam comportamentos lineares, aumentando e diminuindo ao longo do tempo, respetivamente.

A avaliação destes vinhos permitiu estudar a sua evolução colorimétrica, caracterizada por 4 cores distintas: framboesa, morango, groselha e salmão. Ao longo do tempo de armazenamento, os vinhos estudados foram evoluindo e mudando de cor, tal como representado na imagem.

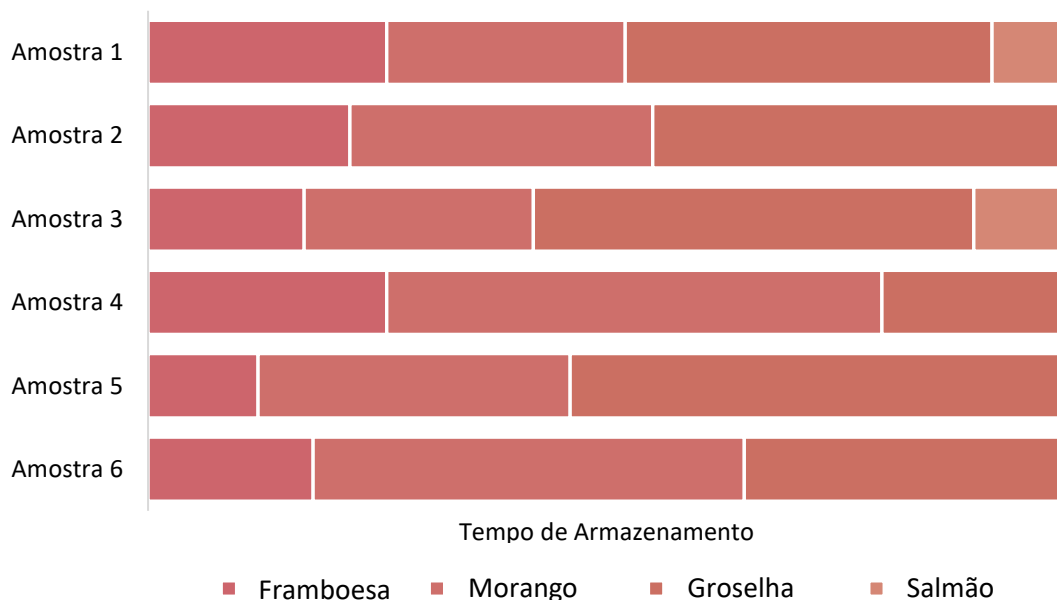


Figura 3.14 - Evolução Colorimétrica dos Vinhos Rosés Estudados (Hernández et al., 2011)

3.4 Estudos Colorimétricos realizados por outros autores

Tendo em conta que o método de análise que utiliza o sistema CIELab é complexo e requer equipamento mais sofisticado, foram publicados trabalhos por diversos autores numa tentativa de facilitar a aplicação e utilização deste método.

Em 1997, Ayala *et al.* apresenta um método simplificado para a medição da cor de qualquer vinho, reformulando métodos semelhantes que tinha apresentado no passado (Ayala *et al.*, 1997). Neste método Ayala *et al.* tenta medir a cor de vinhos brancos, rosé e tintos utilizando o mesmo conjunto de expressões matemáticas para o cálculo dos valores *tristimulus*. Para tal, recorreu a espectros de transmitância de 1614 vinhos diferentes, construindo 3 vetores característicos e um vetor médio. As medições foram realizadas utilizando um espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 6, utilizando células de percurso ótico de 2 mm para vinhos tintos e rosé e células de percurso ótico de 10 mm para vinhos brancos. Foram feitas medições de 10 em 10 nm entre os 380 e 770 nm, utilizando água destilada como solução padrão. Foram também utilizados o iluminante padrão D65 e o observador padrão a 10°, de acordo com as recomendações da OIV.

Assim, substituindo os valores *tristimulus* correspondentes ao vetor médio e aos 3 vetores característicos nas equações dos estudos anteriores, obtemos as expressões para os valores *tristimulus*:

$$X = 74,447 + 503,975 M_1 + 65,511 M_2 + 33,566 M_3 \quad (3.1)$$

$$Y = 74,116 + 627,055 M_1 + 125,614 M_2 + 13,576 M_3 \quad (3.2)$$

$$Z = 68,770 + 822,586 M_1 - 96,297 M_2 - 46,831 M_3 \quad (3.3)$$

De forma a obter os melhores resultados, as transmitâncias de trios de comprimentos de onda foram medidas perto dos 450 nm, 550 nm e 650 nm. As menores diferenças de cor verificaram-se para o trio 440 nm, 530 nm e 600 nm. A relação entre os valores de transmitância nestes comprimentos de onda e os coeficientes M_i das equações anteriores são dadas pelas equações seguintes:

$$T_{440} = 0,638 + 7,640 M_1 - 1,362 M_2 - 0,417 M_3 \quad (3.4)$$

$$T_{530} = 0,678 + 7,425 M_1 + 1,799 M_2 - 0,266 M_3 \quad (3.5)$$

$$T_{600} = 0,850 + 4,274 M_1 + 0,938 M_2 + 0,735 M_3 \quad (3.6)$$

Resolvendo as equações anteriores em função de M_i e substituindo nas equações 3.1, 3.2 e 3.3, as expressões para o cálculo dos valores *tristimulus* serão:

$$X = 15,779 T_{440} + 16,707 T_{530} + 60,681 T_{600} + 1,503 \quad (3.7)$$

$$Y = 6,922 T_{440} + 53,309 T_{530} + 41,728 T_{600} - 1,891 \quad (3.8)$$

$$Z = 92,143 T_{440} + 18,648 T_{530} - 4,647 T_{600} + 1,331 \quad (3.9)$$

Neste processo, foram calculadas as diferenças colorimétricas CIELab entre as coordenadas obtidas pelo cálculo dos valores *tristimulus* e as coordenadas obtidas pela aplicação do método CIE ao espectro experimental. Este valor foi então utilizado para a verificação do método apresentado por Ayala *et al.*, mostrando que as diferenças colorimétricas são inferiores a 3 unidades CIELab em 96.7% das 1614 amostras analisadas.

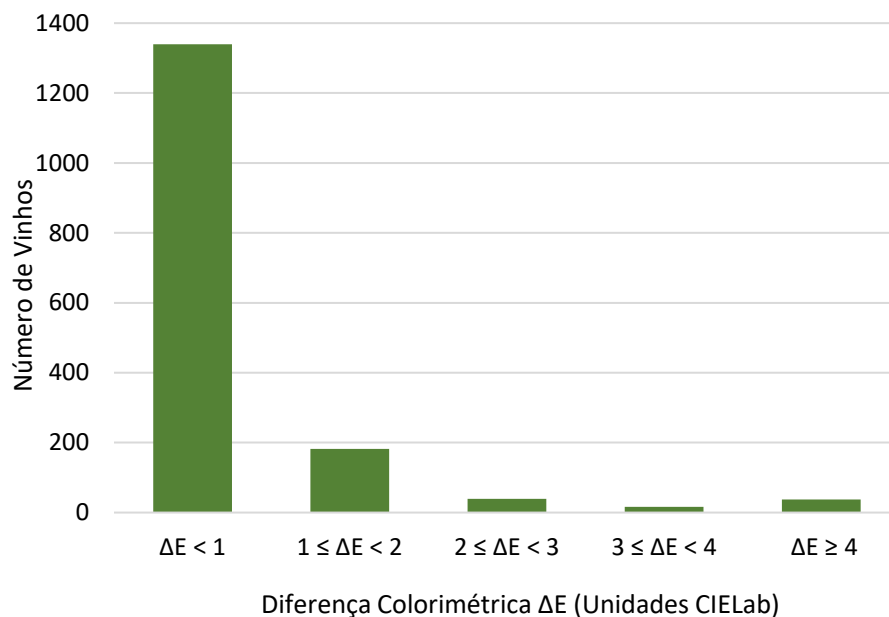


Figura 3.15 - Histograma de Frequência da Diferença Colorimétrica (Unidades CIELab) (Ayala *et al.*, 1997)

Tendo em conta esta verificação de resultados, Ayala *et al.* conclui que a medição de transmitância a 440 nm, 530 nm e 600 nm é suficiente para calcular os valores *tristimulus*.

Em 2002, Pérez-Magariño e González-Sanjosé estabelecem modelos matemáticos que permitem a avaliação dos parâmetros CIELab a partir das medições de absorvância características do método de Glories, simplificando a análise (Pérez-Magariño & González-Sanjosé, 2002). Estabelecem estes modelos matemáticos através de análises de regressões múltiplas, partindo de 267 amostras de vinhos comerciais.

Começaram então por analisar todas as amostras pelo método de Glories, medindo a absorvância a 420 nm, 520 nm e 620 nm e calculando a intensidade e tonalidade da cor, juntamente com as percentagens de amarelo, vermelho e azul. De seguida, analisaram todas as amostras pelo sistema CIELab, medindo valores de transmitância a cada 10 nm entre os 380 e os 770 nm, utilizando

o iluminante padrão D65 e o observador padrão a 10°, de acordo com as recomendações da OIV. Obtiveram-se então as coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* , C^* e H^* . As medições foram feitas utilizando um espectrofotômetro Beckman DU-650, utilizando células de percurso ótico de 10 mm e 1 mm para vinhos rosés e tintos, respetivamente. Foi calculada também a diferença colorimétrica entre duas cores em unidades CIELab.

Na análise de regressão linear múltipla, foi escolhido um procedimento progressivo que começa sem variáveis no modelo e adiciona os parâmetros com maior poder de discriminação, um por um, até que a adição de variáveis deixe de melhorar o modelo. Inicialmente, os modelos de regressão linear múltipla foram estudados para o cálculo dos parâmetros CIELab utilizando as medições de absorvância aos 420 nm, 520 nm e 620 nm como variáveis independentes. Dividiram em grupos diferentes os modelos obtidos para vinhos rosés e para vinhos tintos.

Tabela 3.1 - Modelos de Regressão Linear Multivariada e R^2 com Valores de Absorvância (Pérez-Magariño e González-Sanjosé, 2002)

	Modelo de Regressão Linear Multivariada	R^2
Vinho Tinto	$a^* = 3,282 - 12,142 A_{420} + 74,509 A_{520} - 81,731 A_{620}$	97,8
	$b^* = -0,716 + 91,261 A_{420} - 41,675 A_{520} - 54,352 A_{620}$	76,8
	$L^* = 98,172 - 17,497 A_{420} - 35,817 A_{520} - 10,416 A_{620}$	99,1
	$C^* = 3,035 + 14,582 A_{420} + 59,488 A_{520} - 91,112 A_{620}$	98,5
	$H^* = 9,569 + 299,840 A_{420} - 186,894 A_{520} - 93,708 A_{620}$	61,3
Vinho Rosé	$a^* = 4,809 + 52,759 A_{520} - 73,393 A_{620}$	95,3
	$b^* = 1,288 + 70,222 A_{420} - 21,682 A_{520} - 83,774 A_{620}$	92,5
	$L^* = 96,404 - 11,693 A_{420} - 23,441 A_{520} - 35,251 A_{620}$	97,6
	$C^* = 4,502 + 41,994 A_{420} + 31,998 A_{520} - 118,117 A_{620}$	97,6
	$H^* = 37,518 + 81,474 A_{420} - 79,906 A_{520}$	63,4

Pelos modelos apresentados, concluiu-se que é possível calcular as coordenadas a^* , L^* e C^* de forma correta, explicando mais de 95% da variação total das amostras em ambos os grupos.

No caso do parâmetro b^* , para os vinhos rosés foi obtido um modelo adequado com um coeficiente de correlação bastante elevado mas, para os vinhos tintos, o modelo obtido explica apenas 77% da variação. Uma explicação possível para esta diferença é que os vinhos tintos analisados neste estudo têm uma ampla variedade de tons, enquanto que os vinhos rosés possuem tons mais semelhantes.

É de notar que a primeira variável selecionada nos modelos para calcular os parâmetros a^* , L^* e C^* foi a absorvância a 520 nm, que sozinha explica mais de 90% da variação total. Estes modelos

foram verificados com um grupo de 40 vinhos que não foram utilizados para a sua construção, validando assim os resultados. Para verificar se a previsão dos parâmetros CIELab podia ser melhorada, recorreram a modelos de regressão múltipla utilizando os parâmetros de Glories como variáveis independentes.

Tabela 3.2 - Modelos de Regressão Linear Multivariada e R² com Parâmetros de Glories (Pérez-Magariño e González-Sanjosé, 2002)

Modelo de Regressão Linear Multivariada		R ²
Vinho Tinto	$a^* = -161,676 + 20,725 IC + 44,378 Ton + 2,498 \%Vermelho + 0,618 \%Azul$	97,3
	$b^* = 102,653 + 3,203 IC - 22,558 Ton - 1,410 \%Vermelho - 1,167 \%Azul$	59,5
	$L^* = 91,844 - 24,538 IC + 6,959 Ton$	99,4
	$C^* = -225,206 + 20,992 IC + 70,632 Ton + 3,271 \%Vermelho + 1,041 \%Azul$	96,7
	$H^* = -182,677 + 3,462 IC + 131,507 Ton + 1,826 \%Vermelho$	95,1
Vinho Rosé	$a^* = -59,719 + 16,553 IC + 8,704 Ton + 1,270 \%Vermelho$	98,3
	$b^* = 193,868 + 12,335 IC - 44,464 Ton - 2,786 \%Vermelho - 2,164 \%Azul$	76,8
	$L^* = 91,234 - 17,607 IC + 6,578 Ton - 0,427 \%Azul$	99,0
	$C^* = 21,493 + 21,211 IC - 5,218 Ton - 1,053 \%Azul$	96,0
	$H^* = -14,903 + 49,463 To$	95,5

Os modelos apresentados levam à conclusão de que todos os parâmetros CIELab podem ser corretamente previstos, à exceção da coordenada b*. A validação destes métodos apresenta resultados bastante satisfatórios na previsão dos parâmetros a*, L* e C*, especialmente em vinhos rosés. Obtidos os resultados, verificaram que os melhores modelos para a previsão dos parâmetros CIELab, quer em vinhos rosés quer em vinhos tintos, são semelhantes. Esta conclusão levou Pérez-Magariño e González-San José a acreditar que seria possível obter modelos gerais que seriam válidos para os dois tipos de vinhos. Assim, trabalhando com todos os dados analíticos, independentemente de serem sobre vinhos tintos ou rosés, obtiveram novos modelos de regressão linear multivariada.

Tabela 3.3 - Modelos Matemáticos Gerais para Previsão de Parâmetros CIELab (Pérez-Magariño e González-Sanjosé, 2002)

Modelos de Regressão Linear Multivariada	R ²
$a^* = 5,50 - 11,78 A_{420} + 57,29 A_{520} - 38,70 A_{620}$	95,4
$L^* = 95,41 - 29,17 A_{520} - 57,57 A_{620}$	97,7
$C^* = 5,27 + 25,76 A_{420} + 35,56 A_{520} - 52,52 A_{620}$	96,4
$b^* = -0,45 + 79,12 A_{420} - 28,65 A_{520} - 72,59 A_{620}$	97,4
$H^* = 174,74 - 2,64 \%Vermelho - 2,54 \%Azul$	95,8

É perceptível que foram encontrados modelos de regressão linear multivariada adequados para calcular os parâmetros a^* , b^* , L^* e C^* partindo dos valores de absorvância medidos, enquanto que para a coordenada H^* foi necessário recorrer aos parâmetros de Glories.

Apesar das elevadas percentagens de variação total explicada, nem todos os modelos apresentaram resultados aceitáveis na sua validação, sendo que os parâmetros b^* e H^* foram os que apresentaram maior percentagem de erro. Isto revela que, embora os modelos se ajustem aos dados, estes não são válidos para a previsão desses parâmetros, especialmente no caso do H^* .

Concluiu-se assim que os parâmetros CIELab podem ser corretamente previstos a partir de medições de absorvância a 420 nm, 520 nm e 620 nm, excetuando apenas o parâmetro b^* nos vinhos tintos. Todos os modelos obtidos são válidos e apresentam resultados estáveis para vinhos jovens, no entanto, serão necessários novos modelos para vinhos com mais idade.

Em 2003, Ayala *et al.* apresenta uma atualização ao seu estudo de 1997 visto que o modelo matemático anteriormente descrito apresentava problemas na análise de vinhos com pouca luminosidade (Ayala *et al.*, 1999). Aplicando o mesmo método de análise a 1841 amostras, medindo a transmitância de 1 em 1 nm de 380 a 780 nm, utilizando o iluminante padrão D65 e observador padrão a 10°. Desta vez, procede à medição de transmitância em 4 comprimentos de onda diferentes: 450 nm, 520 nm, 570 nm e 630 nm. Assim, substituindo os valores *tristimulus* correspondentes ao vetor médio e aos 4 vetores característicos nas equações dos estudos anteriores, obtiveram as seguintes expressões para os valores *tristimulus*:

$$X = 68,667 + 819,221 M_1 - 47,034 M_2 + 49,242 M_3 - 9,514 M_4 \quad (3.10)$$

$$Y = 66,956 + 1012,398 M_1 - 70,546 M_2 + 0,901 M_3 - 9,151 M_4 \quad (3.11)$$

$$Z = 64,792 + 1061,712 M_1 + 62,390 M_2 - 21,801 M_3 + 26,068 M_4 \quad (3.12)$$

A relação entre os valores de transmitância nos comprimentos de onda mencionados e os coeficientes M_i das equações anteriores são dadas pelas equações seguintes:

$$T_{450} = 0,608 + 9,840 M_1 + 0,626 M_2 - 0,153 M_3 - 0,248 M_4 \quad (3.13)$$

$$T_{520} = 0,590 + 11,576 M_1 - 0,706 M_2 - 0,926 M_3 + 0,187 M_4 \quad (3.14)$$

$$T_{570} = 0,676 + 10,815 M_1 - 1,032 M_2 + 0,367 M_3 - 0,473 M_4 \quad (3.15)$$

$$T_{630} = 0,882 + 4,413 M_1 - 0,436 M_2 + 1,182 M_3 + 0,165 M_4 \quad (3.16)$$

Resolvendo as equações anteriores em função de M_i e substituindo nas equações 3.10, 3.11 e 3.12, as expressões para o cálculo dos valores *tristimulus* serão:

$$X = 19,717 T_{450} + 1,884 T_{520} + 42,539 T_{570} + 32,474 T_{630} - 1,841 \quad (3.17)$$

$$Y = 7,950 T_{450} + 34,764 T_{520} + 42,736 T_{570} + 15,759 T_{630} - 1,180 \quad (3.18)$$

$$Z = 103,518 T_{450} + 4,190 T_{520} + 0,251 T_{570} - 1,831 T_{630} + 0,818 \quad (3.19)$$

Assim que os valores *tristimulus* foram calculados a partir destas expressões, foi possível obter as coordenadas colorimétricas.

Foram calculadas as diferenças colorimétricas CIELab entre as coordenadas obtidas pelo cálculo dos valores *tristimulus* e as coordenadas obtidas pela aplicação do método CIE ao espectro experimental. Estes valores serviram então para a verificação do método apresentado por Ayala *et al.*, mostrando que as diferenças colorimétricas são inferiores a 3 unidade CIELab em todas as amostras analisadas.

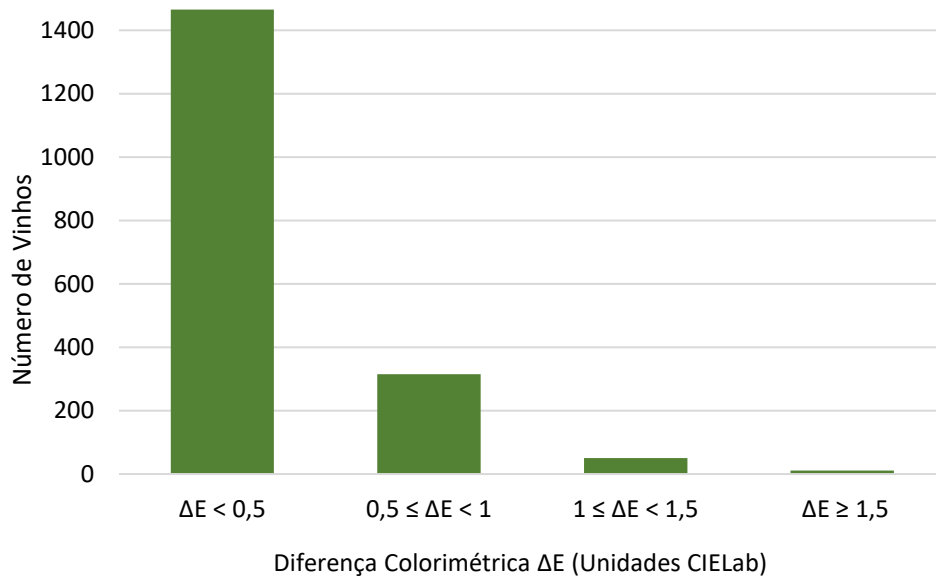


Figura 3.16 - Histograma de Frequência da Diferença Colorimétrica (Unidades CIELab) (Ayala *et al.*, 2003)

Tendo em conta esta verificação de resultados, Ayala *et al.* concluiu que a medição de transmitância a 450 nm, 520 nm, 570 nm e 630 nm é suficiente para calcular os valores *tristimulus* e prever os parâmetros CIELab para todos os vinhos, independentemente da sua luminosidade.

3.5 Validação da Metodologia

De acordo com a norma ISO 9000:2015, o conceito validação é definido como a confirmação através de evidência objetiva de que foram satisfeitos os requisitos para utilização ou aplicação específicas (ISO, 2015).

A validação tem por objetivo garantir a obtenção de resultados de qualidade para uma determinada metodologia mesmo que esta envolva manipulações suscetíveis de acumulação de erros, quer sistemáticos quer aleatórios. É a forma de demonstrar que determinado método analítico é adequado para o uso pretendido. Embora seja um processo complexo e exigente, a validação de um método é essencial pois um método não validado pode tornar-se num desperdício de tempo, dinheiro e recursos visto que os seus resultados não são fiáveis.

A implementação da validação compreende a avaliação dos erros sistemáticos e aleatórios do método, estudando a sua exatidão e precisão (OIV, 2020).

Os requisitos mínimos para a validação de métodos internos de ensaio dependem do tipo de método em causa e compreendem o estudo e conhecimento dos parâmetros seguintes:

Identificação do Analito

Tem como objetivo demonstrar que o método é capaz de identificar a presença do analito em análise, bem como a sua ausência. Não é aplicável neste método.

Especificidade e Seletividade

Avalia a capacidade que o método apresenta de responder exclusivamente ao analito em estudo na amostra. Não é aplicável neste método.

Gama de Trabalho

Corresponde ao intervalo de concentrações onde o analito pode ser determinado de forma precisa, exata e linear através do método analítico em validação. Não é aplicável neste método.

Linearidade

É a capacidade que o método tem para fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em estudo, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Não é aplicável neste método.

Sensibilidade

Medição da capacidade de um método distinguir pequenas diferenças de concentração de um determinado analito. Não é aplicável neste método.

Limiares Analíticos: Detecção e Quantificação

Expressam o menor valor de concentração de analito que o método é capaz de detetar e quantificar. O limite de deteção corresponde ao início da gama em que é possível indicar se o analito está presente ou não na amostra. O limite de quantificação é a menor concentração de analito que pode ser estatisticamente determinada com adequada precisão e exatidão através do método em validação. Não são aplicáveis neste método.

Exatidão

A exatidão avalia concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como verdadeiro. Segundo o guia de validação da OIV, a exatidão de uma metodologia pode ser avaliada de três formas distintas: por comparação a um método de referência da OIV, por comparação com testes interlaboratoriais ou por comparação com materiais de referência (OIV, 2020).

Tendo em conta que mais nenhum método avalia a cor de um vinho seguindo os parâmetros do sistema CIELab, foi descartada a comparação com um método de referência. Sendo a cor de um vinho tão subjetiva e vulnerável a alterações, foi decidido que um ensaio interlaboratorial só faria sentido se se recorresse à utilização de padrões líquidos de cor como materiais de referência certificados. No entanto, após alguma pesquisa sobre os padrões líquidos de cor existentes no mercado, verificou-se que nenhum deles inclui valores certificados de cor segundo o sistema CIELab, pelo que seria difícil realizar a verificação da exatidão da metodologia a implementar. Assim, por enquanto, a avaliação da exatidão não é aplicável neste método.

Precisão

A precisão avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra ou sobre amostras semelhantes, em condições específicas. Existem três formas para avaliar esta dispersão: a repetibilidade, a reprodutibilidade e a precisão intermédia.

A OIV disponibiliza um guia para a validação de metodologias, incluído na versão mais recente do “Compendium of International Methods of Analysis”, publicado em 2020 (OIV, 2020). Tendo em conta que esta é a organização internacional certificada na área enológica, a validação da metodologia segue as indicações deste protocolo.

De acordo com a OIV, os cálculos relativos à precisão do método relacionam-se diretamente com o número de materiais de teste escolhidos, com o número de medições efetuadas e com o número de repetições de cada medição. A Equação 3.20 é utilizada no cálculo do desvio padrão da variabilidade total e é adaptada consoante as condições definidas em cada tópico desta validação.

$$S_v = \sqrt{Var(\bar{x}_{ij}) + \left(1 - \frac{1}{k}\right)Var(r)} \quad (3.20)$$

Sendo que, $Var(\bar{x}_{ij})$ representa a variância da média das medições, $Var(r)$ a variância da repetibilidade de todas as repetições e k o número de repetições de cada medição.

Repetibilidade

A repetibilidade traduz a precisão dos resultados obtidos por determinado método onde os ensaios ocorrem sobre uma mesma amostra em condições semelhantes, como por exemplo no mesmo laboratório, efetuados pelo mesmo analista e utilizando o mesmo equipamento.

O limite de repetibilidade (r) é o valor abaixo do qual se deve situar a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio obtidos nas condições acima mencionadas para um nível de confiança de 95%. Caso a amplitude entre dois ensaios seja superior ao limite de repetibilidade, esses resultados devem ser rejeitados de acordo com uma análise crítica e, se assim for necessário, deve repetir-se o ensaio. Quando a amplitude entre os resultados de dois ensaios for inferior ao limite de repetibilidade, diz-se que as determinações foram efetuadas em condições de repetibilidade.

Segundo o guia de validação da OIV, o número de materiais de teste deve ser escolhido de forma a ter um mínimo total de 20 medições, sendo que as condições de repetibilidade não têm obrigatoriamente de ser mantidas entre materiais de teste.

Visto que no cálculo do desvio padrão da repetibilidade existe apenas uma repetição de cada medição ($k=1$), a parcela correspondente à variância da repetibilidade anula-se.

$$S_r = \sqrt{Var(\bar{x}_{ij}) + \left(1 - \frac{1}{1}\right)Var(r)} \Rightarrow S_r = \sqrt{Var(x_{ij})} \quad (3.21)$$

Tendo em conta que as medições não são feitas em duplicado, passa a ser considerada a variância das medições e não da sua média.

$$Var(x_{ij}) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - M_{x_i})^2}{N - n} \quad \text{onde} \quad M_{x_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}}{p_i} \quad (3.22)$$

Recorrendo à Equação 3.22, calcula-se então o quadrado da diferença entre o valor de cada medição e a média de todas as medições a dividir pela subtração entre o número total de medições (N) e o número de materiais de teste em estudo (n). Partindo do resultado obtido, calcula-se então o desvio padrão da repetibilidade através da Equação 3.21.

$$r = t \times \sqrt{2} \times S_r = 1,96 \times \sqrt{2} \times S_r \quad (3.23)$$

Assim, para um nível de confiança de 95% e utilizando a Equação 3.23, é calculado o limite de repetibilidade (r) onde S_r representa o desvio padrão de repetibilidade associado aos resultados considerados e t representa o valor crítico para o nível de confiança indicado.

Para além disto, é calculado também o coeficiente de variação de repetibilidade (CV_r) que, tal como demonstrado na Equação 3.24, se traduz no desvio padrão de repetibilidade a dividir pela média dos valores considerados.

$$CV_r = \frac{S_r}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.24)$$

Reprodutibilidade

A reprodutibilidade relaciona-se com a dispersão dos resultados obtidos através de um determinado método e, geralmente, avalia-se através de ensaios interlaboratoriais. No entanto, segundo o guia da OIV, é possível fazer uma verificação intralaboratorial da reprodutibilidade dos resultados obtidos pelo método em estudo, desde que a análise se realize sobre o mesmo vinho, pelo mesmo aparelho, pelo mesmo operador ou por operadores diferentes e em diferentes dias.

O limite de reprodutibilidade (R) é o valor abaixo do qual se deve situar a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio obtidos nas condições acima mencionadas para um nível de confiança de 95%. Caso a amplitude entre dois ensaios seja superior ao limite de reprodutibilidade, esses resultados devem ser rejeitados de acordo com uma análise crítica e, se assim for necessário, deve repetir-se o ensaio. Quando a amplitude entre os resultados de dois ensaios for inferior ao limite de reprodutibilidade, diz-se que as determinações foram efetuadas em condições de reprodutibilidade.

Visto que as medições são feitas em duplicado (k=2), o cálculo do desvio padrão da reprodutibilidade é dado pela Equação 3.25.

$$S_R = \sqrt{\text{Var}(\bar{x}_{ij}) + \frac{\text{Var}(r)}{2}} \quad (3.25)$$

Assim sendo, é necessário calcular a variância da média das réplicas de cada medição para todos os materiais de teste analisados, $Var(\bar{x}_{ij})$, tal como a variância da repetibilidade das repetições das medições efetuadas para cada material de teste analisado, $Var(r)$, utilizando as Equações 3.26 e 3.27, respetivamente.

$$Var(\bar{x}_{ij}) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (\bar{x}_{ij} - M_{x_i})^2}{N - n} \quad \text{onde} \quad M_{x_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}}{p_i} \quad (3.26)$$

$$Var(r) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (x_1 - x_2)^2}{2N} \quad (3.27)$$

Depois de calculado o desvio padrão da reprodutibilidade é então possível calcular o limite de reprodutibilidade através da Equação 3.28.

$$R = t \times \sqrt{2} \times S_R = 1,96 \times \sqrt{2} \times S_R \quad (3.28)$$

Assim, para um nível de confiança de 95%, é calculado o limite de reprodutibilidade (R) onde S_R representa o desvio padrão de reprodutibilidade associado aos resultados considerados e t representa o valor crítico para o nível de confiança indicado.

Precisão Intermédia

A precisão intermédia avalia a influência de variações que ocorrem no mesmo laboratório, em dias diferentes, com analistas diferentes ou com equipamentos diferentes. É considerada uma medida mais representativa dos resultados a observar durante a rotina de utilização do método, visto que está sujeito a maior variabilidade.

Robustez

A robustez de um método analítico é a capacidade que um método tem para apresentar resultados consistentes quando sujeito a pequenas alterações das condições experimentais, suscetíveis de ocorrer durante a utilização de rotina da metodologia. Um método robusto revela maior insensibilidade face a alterações deliberadas de fatores experimentais.

4 Materiais e Métodos

4.1 Amostragem

Embora esta metodologia seja válida na análise colorimétrica de todos e quaisquer tipos de vinho, este trabalho foca-se, maioritariamente, na análise de vinhos brancos e rosados. A Sogrape Vinhos S.A. é produtora de bastantes vinhos brancos e rosés sob diversas marcas e com diferentes características. No entanto, para este trabalho foram escolhidos oito vinhos distintos - três vinhos brancos e cinco vinhos rosés – que se encontram codificados na Tabela 4.1 por questões de confidencialidade.

Tabela 4.1 - Vinhos em Estudo

Vinhos Brancos	Vinhos Rosés
Vinho A	Vinho D
Vinho B	Vinho E
Vinho C	Vinho F
	Vinho G
	Vinho H

Todas as amostras analisadas ao longo deste trabalho eram provenientes de vinho já engarrafado ou pronto a engarrafar, ou seja, o vinho já se encontrava previamente filtrado e nas condições de qualidade previstas para um produto apto a seguir para o mercado.

4.2 Método de Glories

O método de Glories resulta da evolução e melhoramento da avaliação cromática de vinhos implementada por Sudraud, partindo do pressuposto que a componente azul não poderia continuar a ser negligenciada nestas análises.

Embora esta evolução tenha surgido com o intuito de melhorar a análise de vinhos tintos, rapidamente foi implementada na análise colorimétrica de todos os vinhos. Assim, para analisar a cor de um vinho através do método de Glories é necessário proceder à medição da absorvância a cada um dos seguintes comprimentos de onda: 420 nm, 520 nm e 620 nm.

4.2.1 Material e Equipamento

Para a análise da cor pelo método de Glories, foi utilizado um espectrofotómetro PerkinElmer UV/Vis Lambda 365. Este equipamento permitiu efetuar leituras de absorvância entre 380 e 780 nm em intervalos de 1 nm, utilizando Iluminante Padrão D65 e o Observador Padrão Suplementar a 10°.

Foram utilizados também pares de células de vidro com percurso ótico de 10 mm para vinhos rosés ou brancos.

De forma a auxiliar a recolha e interpretação dos dados, foi utilizado o software PerkinElmer UV WinLab.

É utilizada água destilada como líquido de referência de forma a programar o ponto zero da escala de absorvância do aparelho aos comprimentos de onda de 420 nm, 520 nm e 620 nm. Devem ser utilizadas células com o mesmo percurso ótico, quer para a definição da linha de base com água destilada quer na análise da amostra.

4.2.2 Procedimento Experimental

Depois de estabelecida a linha de base, procede-se à medição das absorvâncias de cada uma das amostras de vinho aos comprimentos de onda de 420 nm, 520 nm e 620 nm.

Tal como representado na Equação 4.1, a soma dos valores de absorvância obtidos para cada um destes comprimentos de onda traduz a intensidade da cor de um vinho. A tonalidade é dada pela Equação 4.2, correspondendo ao quociente entre os valores de absorvância obtidos a 420 nm e a 520 nm.

$$IC = A_{420} + A_{520} + A_{620} \quad (4.1)$$

$$Ton = \frac{A_{420}}{A_{520}} \quad (4.2)$$

Para além destes parâmetros, é também possível calcular a percentagem de amarelo, vermelho e azul da cor de cada vinho recorrendo às Equações 4.3, 4.4 e 4.5, respetivamente.

$$\%Amarelo = A_{420} \times \frac{100}{IC} \quad (4.3)$$

$$\%Vermelho = A_{520} \times \frac{100}{IC} \quad (4.4)$$

$$\%Azul = A_{620} \times \frac{100}{IC} \quad (4.5)$$

Depois de realizar os cálculos mencionados, é possível fazer uma classificação cromática do vinho embora limitada e desprovida de igual interpretação por todos os observadores.

4.3 Sistema CIELab

O sistema CIELab, ou CIE $L^*a^*b^*$, proposto pela *Commission Internationale d'Eclairage*, expressa as cores através de um sistema cartesiano de 3 eixos: L^* para luminosidade, a^* para a componente de cor verde/vermelho e b^* para a componente de cor azul/amarelo.

Aplicando esta tecnologia ao setor enológico, surge a oportunidade de avaliar e expressar a cor de forma exata e universal. A cor de um vinho definida na análise colorimétrica através do CIELab é a cor que todos os consumidores veem quando olham para uma garrafa desse mesmo vinho. Este sistema permite assim garantir a consistência colorimétrica de um vinho, um dos fatores mais importantes da análise de qualidade.

4.3.1 Material e Equipamento

Nesta análise, utilizou-se um espectrofotômetro PerkinElmer UV/Vis Lambda 365 para efetuar leituras de transmitância entre 380 e 780 nm de 1 em 1 nm. Foi utilizado o Iluminante Padrão D65 e o Observador Padrão Suplementar a 10° , tal como recomendado pela OIV. Foram utilizados também pares de células de vidro com percurso ótico de 10 mm para vinhos rosés ou brancos.

Recorrendo ao software PerkinElmer UV WinLab, foi possível efetuar a recolha e interpretação dos dados.

O líquido de referência utilizado na programação do ponto zero da escala de transmitância do aparelho foi a água destilada, sendo esta calibração efetuada com as mesmas células de vidro a utilizar para as medições.

4.3.2 Procedimento Experimental

Após a preparação e obtenção da amostra, é medida a transmitância entre 380 e 780 nm em intervalos de 1 nm. É recomendado pela OIV que esta medição se faça utilizando o Iluminante Padrão D65 e o Observador Padrão Suplementar a 10° .

De forma a calcular os parâmetros pretendidos, é necessário calcular os valores *tristimulus* X, Y e Z. Para tal, é utilizado o método definido pela CIE e recomendado pela OIV (2010), que procede à leitura da transmitância a 450 nm, 520 nm, 570 nm e 630 nm e às Equações 4.6, 4.7 e 4.8.

$$X = 19,717 T_{450} + 1,884 T_{520} + 42,539 T_{570} + 32,474 T_{630} - 1,841 \quad (4.6)$$

$$Y = 7,950 T_{450} + 34,764 T_{520} + 42,736 T_{570} + 15,759 T_{630} - 1,180 \quad (4.7)$$

$$Z = 103,518 T_{450} + 4,190 T_{520} + 0,251 T_{570} - 1,831 T_{630} - 0,818 \quad (4.8)$$

Quanto aos valores de X_n , Y_n e Z_n , sabemos que, com o Iluminante Padrão D65 e com Observador Padrão acima dos 4°, assumem os seguintes valores tabelados (OIV, 2006):

$$X_n = 94,825 \qquad Y_n = 100 \qquad Z_n = 107,381$$

Depois de conhecidas estas variáveis, é então possível calcular cada um dos parâmetros necessários à análise colorimétrica.

Caso,

$$\frac{Y}{Y_n} > 0,008856 \quad \rightarrow \quad L^* = 116 \times \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - 16 \quad (4.9)$$

$$\frac{Y}{Y_n} \leq 0,008856 \quad \rightarrow \quad L^* = 903,3 \times \left(\frac{Y}{Y_n}\right) \quad (4.10)$$

$$a^* = 500 \times \left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right] \quad (4.11)$$

$$b^* = 200 \times \left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right] \quad (4.12)$$

Sendo que, para

$$\frac{X}{X_n} > 0,008856 \quad \rightarrow \quad f\left(\frac{X}{X_n}\right) = \left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3}$$

$$\frac{X}{X_n} \leq 0,008856 \quad \rightarrow \quad f\left(\frac{X}{X_n}\right) = 7,787 \times \left(\frac{X}{X_n}\right) + \frac{16}{166}$$

$$\frac{Y}{Y_n} > 0,008856 \quad \rightarrow \quad f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) = \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3}$$

$$\frac{Y}{Y_n} \leq 0,008856 \quad \rightarrow \quad f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) = 7,787 \times \left(\frac{Y}{Y_n}\right) + \frac{16}{116}$$

$$\frac{Z}{Z_n} > 0,008856 \quad \rightarrow \quad f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) = \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3}$$

$$\frac{Z}{Z_n} \leq 0,008856 \quad \rightarrow \quad f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) = 7,787 \times \left(\frac{Z}{Z_n}\right) + \frac{16}{116}$$

Partindo das coordenadas colorimétricas L^* , a^* e b^* , é possível calcular as coordenadas esféricas C^* e H^* através das Equações 4.13 e 4.14.

$$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad (4.13)$$

$$H^* = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (4.14)$$

Este método permite também o cálculo de diferença de tom entre dois vinhos e o cálculo da diferença colorimétrica entre dois vinhos recorrendo às Equações 4.15 e 4.16, respetivamente.

$$\Delta H^* = \sqrt{\Delta E^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C^{*2}} \quad (4.15)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta C^{*2} + \Delta H^{*2}} \quad (4.16)$$

Este método permite assim uma caracterização mais completa da cor, baseada em parâmetros diversos e mais abrangentes, conseguindo assim expressar a cor numa linguagem universal a todos os observadores.

4.4 Validação da Metodologia em Implementação

4.4.1 Repetibilidade

Foram escolhidos quatro materiais de teste distintos: dois vinhos brancos e dois vinhos rosados. Foram efetuadas 10 medições em condições de repetibilidade em cada um dos vinhos selecionados. Dado que os resultados são distintos para cada tipo de vinho, os cálculos efetuaram-se em separado para brancos e rosés.

Visto que as medições não foram efetuadas em duplicado, foi calculada a variância das medições através da Equação 4.17. Calculou-se então o quadrado da diferença entre o valor de cada medição e a média de todas as medições a dividir pela subtração entre o número total de medições (N) e o número de materiais de teste em estudo (n).

$$Var(x_{ij}) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - M_{x_i})^2}{N - n} \quad \text{onde} \quad M_{x_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}}{p_i} \quad (4.17)$$

Partindo do resultado obtido e recorrendo à Equação 4.18, foi então calculado o desvio padrão da repetibilidade, S_r .

$$S_r = \sqrt{Var(x_{ij})} \quad (4.18)$$

Assim, para um nível de confiança de 95%, foi calculado o limite de repetibilidade (r) onde S_r representa o desvio padrão de repetibilidade associado aos resultados considerados e t representa o valor crítico para o nível de confiança indicado, tal como apresentado na Equação 4.19.

$$r = t \times \sqrt{2} \times S_r = 1,96 \times \sqrt{2} \times S_r \quad (4.19)$$

Para além disto, foi calculado também o coeficiente de variação de repetibilidade (CV_r) que se traduz no desvio padrão de repetibilidade a dividir pela média dos valores considerados.

$$CV_r = \frac{S_r}{\bar{x}} \times 100 \quad (4.20)$$

4.4.2 Reprodutibilidade

Foram escolhidos dois materiais de teste: um vinho branco e um vinho rosé. Aplicou-se o método de forma regular ao longo de trinta dias, efetuando um total de 10 medições ($p=10$) para cada um dos materiais de teste escolhidos, sendo que cada medição foi avaliada em duplicado. Durante o tempo de análise as amostras foram mantidas fechadas de forma a evitar a oxidação e a perda de gás. Tendo em conta que os resultados são distintos para cada tipo de vinho, os cálculos efetuaram-se em separado para brancos e rosés.

Visto que as medições foram feitas em duplicado ($k=2$), o cálculo do desvio padrão da reprodutibilidade é dado pela Equação 4.21.

$$S_R = \sqrt{Var(\bar{x}_{ij}) + \frac{Var(r)}{2}} \quad (4.21)$$

Assim, foi necessário calcular a variância da média das réplicas de cada medição para todos os materiais de teste analisados, $Var(\bar{x}_{ij})$, tal como a variância da repetibilidade das repetições das medições efetuadas para cada material de teste analisado, $Var(r)$, utilizando as Equações 4.22 e 4.23, respetivamente.

$$Var(\bar{x}_{ij}) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (\bar{x}_{ij} - M_{x_i})^2}{N - n} \quad \text{onde} \quad M_{x_i} = \frac{\sum_{j=1}^p x_{ij}}{p_i} \quad (4.22)$$

$$Var(r) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (x_1 - x_2)^2}{2N} \quad (4.23)$$

Depois de calculado o desvio padrão da reprodutibilidade, foi então possível calcular o limite de reprodutibilidade (R), para um nível de confiança de 95%, onde S_R representa o desvio padrão de reprodutibilidade associado aos resultados considerados e t representa o valor crítico para o nível de confiança indicado, tal como apresentado na Equação 4.24.

$$R = t \times \sqrt{2} \times S_R = 1,96 \times \sqrt{2} \times S_R \quad (4.24)$$

4.4.3 Precisão Intermédia

O guia de validação da OIV não prevê o cálculo da precisão intermédia, no entanto, como o equipamento utilizado no laboratório da Sogrape Vinhos S.A. é sempre o mesmo e a variação do dia

de análise já foi estudada na reprodutibilidade, procede-se à avaliação deste parâmetro tendo por base a variação do analista.

O principal objetivo deste estudo é verificar se o analista influencia diretamente o resultado de cor obtido sob uma mesma amostra, com o mesmo aparelho e no mesmo dia. Para isso, cada analista realizou quatro medições sobre dois materiais de teste distintos: um vinho branco e um vinho rosé. Recorrendo a tabelas ANOVA é possível então verificar se existe ou não influência na cor de um vinho, sendo que os valores de cada uma das coordenadas CIELab são estudados individualmente para cada um dos materiais de teste escolhidos.

4.4.4 Robustez

No caso da avaliação colorimétrica de vinhos, existem vários fatores que podem influenciar diretamente a cor. Pensando no caso específico do laboratório da Sogrape Vinhos S.A., concluiu-se que as alterações mais suscetíveis de ocorrer são as seguintes:

- Aumento da temperatura;
- Diminuição da temperatura;
- Descarbonatação total da bebida;
- Diferentes combinações das condições de armazenamento das amostras ao longo de cerca de 70 horas (equivalente ao período de fim de semana) nomeadamente a luminosidade e o contacto da amostra com o ar.

Assim sendo, foram escolhidos cinco materiais de teste distintos: dois vinhos brancos e três vinhos rosados. Neste caso específico, os materiais de teste foram escolhidos de forma a abranger bebidas gaseificadas e não gaseificadas e, no caso específico dos rosés, escolheram-se vinhos com diferentes níveis de cor de forma a verificar se a influência dos fatores seria diferente em vinhos com mais ou menos cor.

Recorrendo a tabelas ANOVA, é possível verificar se cada uma das alterações induzidas tem ou não influência nos parâmetros de cor obtidos na análise. Para além disto, foi também calculada a diferença colorimétrica entre a amostra testemunha de cada um dos materiais de teste e cada uma das amostras sujeitas a alterações das condições experimentais, de forma a avaliar o impacto destas na cor final do vinho.

4.5 Verificação de Componentes de Medição de Cor

Para efeitos de avaliação dos componentes envolvidos na análise colorimétrica dos vinhos analisados, verificou-se a calibração do espectrofotómetro PerkinElmer UV/Vis Lambda 365 utilizando um filtro de vidro de densidade neutra 666-F2 da Hellma Analytics com o número de série E0974. Segundo o certificado do filtro 666-F2 (Anexo D), é possível verificar a *performance* da calibração do aparelho medindo a absorvância a cinco comprimentos de onda distintos: 440 nm, 465 nm, 546.1 nm, 590 nm e 635 nm. Após comparação dos resultados com os expressos no certificado, é possível aferir a correta medição do aparelho.

Verificou-se também a *performance* das células de vidro utilizadas na análise de cor dos vinhos recorrendo à medição da transmitância a dois comprimentos de onda distintos: 356 nm e 650 nm. Caso as células estejam em bom estado para medição, aos 356 nm a transmitância deve ser superior a 0,85 e aos 650 nm a transmitância deve ser superior a 0,88 (Clare, 2005).

4.6 Teste aos Limites de Especificação Implementados na Sogrape Vinhos, S.A.

Para cada vinho, a empresa possui uma ficha de especificação que define os limites de todos os parâmetros relacionados com o seu controlo de qualidade. Nessa ficha, um dos parâmetros especificados relaciona-se com a cor do vinho, podendo ser expresso em limites de absorvância aos 420 nm, no caso dos vinhos brancos, e em limites de intensidade corante e tonalidade, no caso dos vinhos rosados e tintos.

Antes de estabelecer novas especificações colorimétricas através do sistema CIELab, foram testadas as especificações implementadas através de uma prova visual dos vinhos em estudo, com o objetivo de verificar se os limites numéricos estabelecidos fariam sentido quando comparados com a observação visual de cada vinho.

No caso dos vinhos brancos, foram simuladas diferentes cores dentro e fora da especificação implementada, recorrendo a uma diluição da cor com água destilada ou a um incremento da mesma utilizando vinhos brancos mais envelhecidos e, conseqüentemente, com um valor de absorvância aos 420 nm consideravelmente mais elevado. Esta metodologia foi desenvolvida de forma a que todas as componentes de cor de cada vinho fossem igualmente diminuídas ou incrementadas.

Na Tabela 4.2 apresentam-se os vinhos brancos estudados ao longo deste trabalho, os respetivos máximos de absorvância aos 420 nm estipulados nos limites de especificação implementados segundo o método de Glories e os valores de absorvância aos 420 nm simulados neste teste.

Tabela 4.2 - Especificações Implementadas e Simulações efetuadas para os Vinhos Brancos

	Especificação Implementada	Simulações Efetuadas
Vinho A	A420 < 0.050	A420 = 0.025, 0.030, 0.035, 0.040, 0.045, 0.050, 0.055, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090
Vinho B	A420 < 0.050	A420 = 0.030, 0.035, 0.040, 0.045, 0.050, 0.055, 0.060, 0.065, 0.070, 0.080, 0.090
Vinho C	A420 < 0.060	A420 = 0.035, 0.040, 0.045, 0.050, 0.055, 0.060, 0.065, 0.070, 0.075, 0.080, 0.090

No caso dos vinhos rosés em estudo, os limites de especificação traduzem-se por intervalos de intensidade corante e limites de tonalidade. A diluição da cor foi feita da mesma forma que nos brancos, no entanto, o seu incremento foi feito utilizando vinho tinto de cor, isto é, vinho tinto de intensidade corante bastante elevada. O objetivo nestes vinhos foi atingir valores definidos de intensidade corante, mantendo a tonalidade dentro dos limites estabelecidos. Embora nestas simulações a tonalidade não seja propositadamente manipulada, ocorre sempre uma pequena variação do seu valor com a manipulação do valor da intensidade corante do vinho.

Na Tabela 4.3 apresentam-se os vinhos rosados estudados ao longo deste trabalho, os respetivos limites de intensidade corante e tonalidade estipulados nas especificações implementadas segundo o método de Glories e os valores de intensidade corante simulados neste teste.

Tabela 4.3 - Especificações Implementadas e Simulações efetuadas para os Vinhos Rosés

	Especificação Implementada	Simulações Efetuadas
Vinho D	0.125 < IC < 0.175 Ton < 1.100	IC = 0.105, 0.115, 0.125, 0.140, 0.150, 0.160, 0.175, 0.185, 0.195, 0.205, 0.215
Vinho E	0.200 < IC < 0.250 Ton < 1.150	IC = 0.160, 0.170, 0.180, 0.190, 0.200, 0.225, 0.250, 0.260, 0.270, 0.280, 0.290
Vinho F	0.375 < IC < 0.425 Ton < 1.050	IC = 0.335, 0.345, 0.355, 0.365, 0.375, 0.400, 0.425, 0.435, 0.445, 0.455, 0.465
Vinho G	0.475 < IC < 0.525 Ton < 1.050	IC = 0.410, 0.420, 0.435, 0.450, 0.465, 0.475, 0.500, 0.525, 0.535, 0.545, 0.560
Vinho H	0.500 < IC < 0.550 Ton < 1.200	IC = 0.440, 0.455, 0.470, 0.485, 0.500, 0.525, 0.550, 0.565, 0.580, 0.595, 0.610

Para a realização deste teste, foram recolhidas várias amostras de cada vinho estudado provenientes dos tanques de abastecimento das linhas de engarrafamento de forma a obter o produto no seu estado acabado. Assim, prepararam-se 11 simulações de cor diferentes para cada produto sendo que uma delas seria a testemunha, isto é, uma amostra não manipulada onde a cor fosse o mais próximo possível do valor central da especificação estabelecida.

Assim, foram recolhidas 11 garrafas de 0.75 L de cada vinho. Prepararam-se as 10 simulações de cor recorrendo a água destilada ou a tinto de cor/branco velho, dependendo do produto e da cor a atingir.

O volume final de cada uma das amostras preparadas foi dividido em 3 frascos de 250 mL de forma a obter medições de cor em triplicado. Para além da medição de cor, foi efetuada uma quantificação do dióxido de enxofre presente em cada amostra, pois este influencia diretamente a cor nos vinhos rosados.

Depois de simuladas as diferentes cores e feitas todas as análises necessárias, as amostras seguiram para uma prova visual com um painel de enólogos, sempre em número ímpar de avaliações. No início da prova visual, foi feito um pequeno enquadramento do objetivo da experiência e do que teria sido feito, indicando apenas que produtos estavam em avaliação e qual seria a amostra testemunha para cada um destes produtos. Assim, utilizando apenas a sua opinião visual sobre cada amostra, os enólogos organizaram-nas em dois grupos: as amostras de cor aceitável e as de cor não aceitável. É também importante referir que a prova foi executada individualmente, pelo que não houve trocas de opiniões entre os enólogos sobre a aceitação ou rejeição de cor e que a prova decorreu sob as condições luminosas ideais, com as amostras colocadas sob um fundo branco de forma a facilitar a visualização da cor.

Com base na opinião da maioria do painel, foram então estabelecidos limites reais de aceitação de cor para cada vinho em estudo, sendo que em alguns deles a especificação implementada manteve-se mas noutros seria alargada.

5 Apresentação e Discussão dos Resultados Obtidos

5.1 Escolha dos Vinhos em Estudo

A Sogrape Vinhos S.A. produz e comercializa inúmeros vinhos sob uma grande variedade de marcas. Desta longa lista de produtos, a escolha de vinhos para este estudo baseou-se em dois critérios distintos: as gamas de cor correspondentes e o seu volume de vendas. Sendo os vinhos brancos e os vinhos rosados o foco principal deste trabalho, é importante analisar os limites de especificação de cor anteriormente implementados na empresa de forma a verificar quais as gamas de cor existentes e decidir quais são as mais importantes de testar.

Através da Figura 5.1, é possível verificar que, no caso dos vinhos brancos, existem 2 gamas de cor distintas com diferentes valores máximos de absorvâncias aos 420 nm.

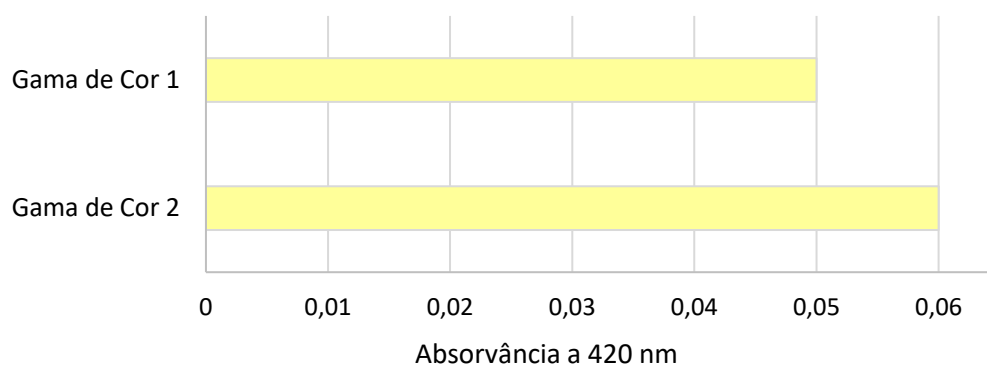


Figura 5.1 - Gamas de Cor existentes nos Vinhos Brancos da Sogrape Vinhos S.A.

Já no caso dos vinhos rosés, a distinção das gamas de cor faz-se de forma diferente dos vinhos brancos sendo estas representadas em limites de intensidade corante. Pela Figura 5.2, é possível verificar a existência de 5 gamas de cor distintas.

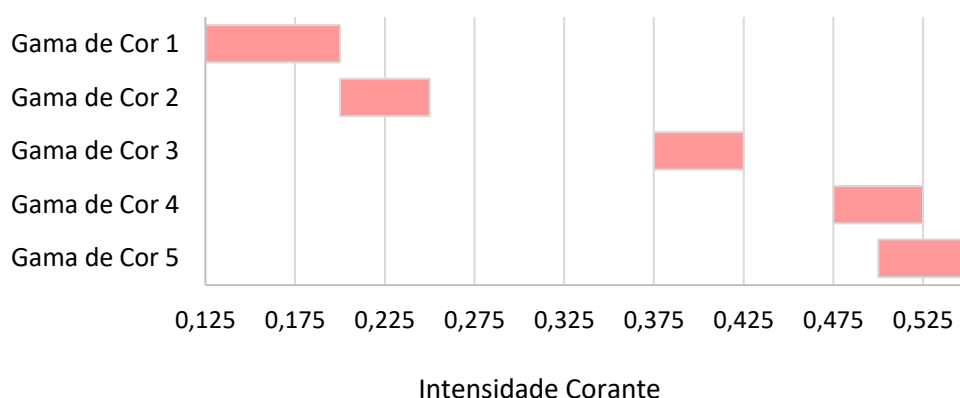


Figura 5.2 - Gamas de Cor existentes nos Vinhos Rosés da Sogrape Vinhos S.A.

Analisando os volumes anuais de vendas de todos os vinhos da Sogrape Vinhos S.A., é possível verificar o destaque de algumas marcas em termos percentuais. É de notar que anualmente a Sogrape Vinhos S.A. comercializa cerca de 40 milhões de litros onde se incluem vinhos brancos, rosés e tintos. Através da Figura 5.3, podemos verificar que o vinho mais vendido é o Vinho G com cerca de 16.6 milhões de litros, seguindo-se do Vinho A com cerca de 7 milhões de litros e do Vinho C com 2.2 milhões de litros.

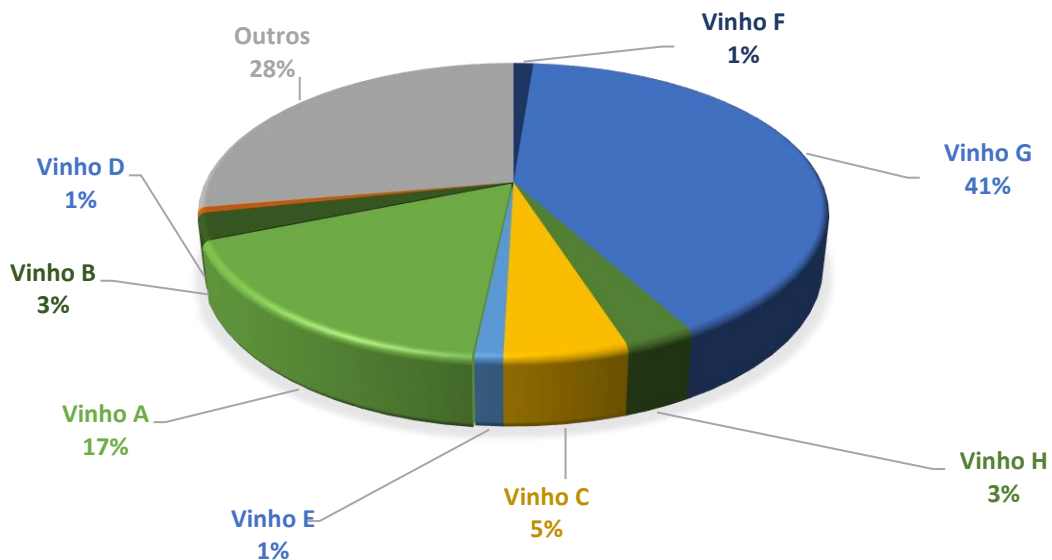


Figura 5.3 - Volumes de Vendas Anuais da Sogrape Vinhos S.A.

Inicialmente, um dos objetivos deste trabalho seria aplicar o sistema colorimétrico CIELab a todos os tipos de vinho produzidos e comercializados pela Sogrape Vinhos S.A., objetivo este que não foi possível cumprir. No caso dos vinhos tintos, este método requer a utilização de uma célula com percurso ótico de 1 mm e alguns ajustes no cálculo das coordenadas CIELab devido aos baixos valores de luminosidade (L^*) destes vinhos. Assim, e tendo em conta que na rotina do laboratório da Sogrape Vinhos S.A. a cor dos tintos é analisada por FTIR, optou-se por não focar o trabalho nestes vinhos.

Assim, o foco deste trabalho tornou-se os vinhos brancos e rosés pois são os vinhos onde a consistência de cor é mais importante e onde o controlo colorimétrico é mais exigente. Sendo que os vinhos brancos e rosés representados na Figura 5.3 totalizam cerca de 72% do volume anual de vendas da Sogrape Vinhos S.A. e que cada um deles se enquadra numa das gamas de cor anteriormente especificadas, são estes os oito vinhos escolhidos para implementar as novas especificações de cor segundo o sistema CIELab: Vinho A, Vinho B, Vinho C, Vinho D, Vinho E, Vinho F, Vinho G e Vinho H.

5.2 Validação da Metodologia

5.2.1 Precisão

A precisão da metodologia em validação foi estudada através dos parâmetros de repetibilidade, reprodutibilidade e precisão intermédia, garantindo uma melhor avaliação de todas as variações suscetíveis de acontecer durante a aplicação do método em rotina no laboratório.

Todos estes parâmetros foram calculados tendo por base o guia de validação de metodologias publicado pela OIV (OIV, 2020).

Repetibilidade

Tal como descrito no Capítulo 4, os cálculos foram efetuados individualmente para cada coordenada colorimétrica e para cada tipo de vinho. No Anexo A, apresentam-se todos os passos de cálculo seguidos para chegar a estes resultados. Para cada uma das coordenadas colorimétricas, L^* , a^* e b^* , calculou-se o desvio padrão de repetibilidade, S_r , o limite de repetibilidade, r , e o coeficiente de variação, %CV.

No caso da coordenada L^* , correspondente à luminosidade, calculou-se o desvio padrão das medições feitas sobre os materiais de teste de vinho branco e de vinho rosé, chegando então aos limites de repetibilidade e coeficientes de variação correspondentes. Como para cada tipo de vinho foram utilizados 2 materiais de teste distintos (n) e como se realizaram 10 medições de cor (p) em cada um deles, tem-se que $n=2$ e, assim, o número total de medições para cada tipo de vinho estudado é $N=2 \times 10=20$. Na Tabela 5.1 apresentam-se os valores da coordenada L^* obtidos para as 10 medições efetuadas em cada um dos materiais de teste estudados e os resultados obtidos para os parâmetros em estudo.

Tabela 5.1 - Cálculo do Limite de Repetibilidade para a Coordenada L^*

L^*				
Repetição	Branco 1	Branco 2	Rosé 1	Rosé 2
1	99.78	99.83	88.52	85.26
2	99.85	99.79	88.24	85.25
3	99.87	99.85	88.18	85.14
4	99.89	99.90	88.20	85.07
5	99.90	99.82	88.21	85.12
6	99.88	99.76	88.20	85.12
7	99.89	99.74	88.17	85.15
8	99.70	99.86	88.18	84.87
9	99.81	99.81	88.19	85.06
10	99.83	99.75	88.20	85.20
Média	99.84	99.81	88.23	85.12

Vinho Branco	
n	2
N	20
S_r	0.057
r	0.161
%CV	0.058%

Vinho Rosé	
n	2
N	20
S_r	0.108
r	0.303
%CV	0.125%

Assim, conclui-se que, para a coordenada L*, o valor máximo admissível para a diferença absoluta entre duas medições em condições de repetibilidade, calculada para o nível de confiança de 95%, é de 0.161 para os vinhos brancos e de 0.303 para vinhos rosés. Visto que as diferenças de L* entre os vinhos brancos utilizados neste estudo são inferiores às dos vinhos rosados, os valores do coeficiente de variação são os esperados.

Para o limite de repetibilidade da coordenada colorimétrica a*, correspondente à componente verde/vermelho, a lógica de cálculo utilizada foi exatamente a mesma que na coordenada L*. Dado que as medições de a* nos materiais de teste escolhidos para os vinhos brancos apresentam valores de grandeza notoriamente inferior e que são muito semelhantes entre repetições, é de esperar que o limite de repetibilidade obtido seja bastante mais baixo que o calculado para os vinhos rosés, o que se verifica na Tabela 5.2.

Para além disto, é também importante referir que existe uma diferença significativa entre os valores desta coordenada obtidos para o Branco 1 e para o Branco 2, o que traduz uma cor ligeiramente mais verde no primeiro vinho do que no segundo. Esta diferença reflete-se no valor do coeficiente de variação, que é mais elevado relativamente aos calculados para as outras coordenadas dos vinhos brancos.

Tabela 5.2 - Cálculo do Limite de Repetibilidade para a Coordenada a*

a*				
Repetição	Branco 1	Branco 2	Rosé 1	Rosé 2
1	-0.52	-0.35	12.38	16.19
2	-0.59	-0.33	12.79	16.27
3	-0.60	-0.34	12.85	16.17
4	-0.61	-0.32	12.80	16.18
5	-0.61	-0.33	12.80	16.20
6	-0.60	-0.34	12.82	16.21
7	-0.61	-0.32	12.85	16.20
8	-0.60	-0.34	12.85	16.18
9	-0.60	-0.33	12.83	16.25
10	-0.61	-0.33	12.84	16.28
Média	-0.60	-0.33	12.78	16.21

Vinho Branco	
n	2
N	20
S _r	0.020
r	0.057
%CV	4.387%

Vinho Rosé	
n	2
N	20
S _r	0.105
r	0.293
%CV	0.722%

No caso dos materiais de teste dos vinhos rosés, embora apresentem diferenças entre si, devido à ordem de grandeza destes valores, a diferença não é tão significativa, tal como é possível concluir através do valor do coeficiente de variação.

Através da Tabela 5.3 pode concluir-se que, no caso da coordenada colorimétrica b*, correspondente à componente de cor azul/amarelo, os valores são bastante semelhantes entre os materiais de teste escolhidos para cada tipo de vinho.

Tabela 5.3 - Cálculo do Limite de Repetibilidade para a Coordenada b^*

b^*				
Repetição	Branco 1	Branco 2	Rosé 1	Rosé 2
1	2.35	2.17	5.84	6.03
2	2.33	2.19	6.01	6.04
3	2.30	2.15	6.07	6.11
4	2.30	2.12	6.06	6.21
5	2.31	2.16	6.07	6.16
6	2.31	2.16	6.04	6.12
7	2.30	2.20	6.06	6.12
8	2.33	2.15	6.05	6.15
9	2.33	2.16	6.03	6.15
10	2.32	2.22	6.04	6.07
Média	2.32	2.17	6.03	6.12

Vinho Branco	
n	2
N	20
S_r	0.023
r	0.066
%CV	1.047%

Vinho Rosé	
n	2
N	20
S_r	0.063
r	0.175
%CV	1.030%

O valor dos coeficientes de variação é explicado pelo baixo desvio padrão obtido em ambos os tipos de vinho. Concluiu-se que o limite de repetibilidade calculado para um nível de confiança de 95% é de 0.066 para os vinhos brancos e de 0.175 para os vinhos rosés.

De forma geral, é possível verificar uma tendência nos limites de repetibilidade calculados onde os limites obtidos para os vinhos rosés são superiores aos obtidos para os vinhos brancos. Esta tendência pode ser justificada pela diferença entre os valores obtidos para cada material de teste dentro de cada tipo de vinho, diferença esta que se verifica através dos valores obtidos para o desvio padrão.

Reprodutibilidade

Como foi referido no Capítulo 4, o cálculo da reprodutibilidade segue as indicações do guia de validação da OIV, sendo baseado em valores de ensaios intralaboratoriais.

Assim sendo, efetuaram-se 10 medições de cor em duplicado ao longo de 30 dias sobre dois materiais de teste distintos: um vinho branco e um vinho rosé. Durante este período as amostras foram mantidas em recipientes fechados de forma a tentar prevenir a oxidação do vinho e a perda de gás e de sulfuroso. Tal como na repetibilidade, os resultados são analisados separadamente para cada uma das coordenadas CIELab e para cada tipo de vinho.

Como para cada tipo de vinho foi utilizado 1 material de teste (n) e como se realizaram 10 medições de cor (p) em cada um deles, temos $n=1$ e, assim, o número total de medições para cada tipo de vinho estudado é $N=1 \times 10=10$. Sendo as medições feitas em duplicado, temos que $k=2$. Após o cálculo da média dos duplicados para cada medição, foi possível calcular a variância da média dos duplicados de cada medição e a variância da repetibilidade dos duplicados das medições, sendo então

possível calcular o desvio padrão da reprodutibilidade (S_R) e, conseqüentemente, o limite de reprodutibilidade (R). No Anexo B, apresentam-se todos os cálculos efetuados na obtenção destes parâmetros.

No caso da coordenada colorimétrica L^* , através da Tabela 5.4, é possível verificar que, para um nível de confiança de 95%, o limite de reprodutibilidade é de 0.842 para o vinho branco e 1.044 para o vinho rosé. O desvio padrão da reprodutibilidade é semelhante para os dois vinhos estudados pelo que o mesmo se verifica com os limites de reprodutibilidade calculados.

Tabela 5.4 - Cálculo do Limite de Reprodutibilidade para a Coordenada L^*

L^*	Vinho Branco		Vinho Rosé	
Data Medição	x_1	x_2	x_1	x_2
11/jan	99.62	99.57	86.17	86.09
15/jan	99.72	100.56	86.78	85.92
19/jan	99.71	99.70	86.38	86.34
22/jan	99.74	99.74	87.30	86.39
26/jan	99.53	99.53	85.96	85.91
29/jan	99.21	99.17	86.13	86.11
02/fev	99.57	100.05	86.08	86.46
05/fev	99.56	99.56	86.54	86.50
09/fev	99.60	99.59	86.11	86.05
12/fev	99.97	99.95	86.85	86.82
Média	99.62	99.74	86.43	86.26

Vinho Branco	
n	1
N	10
S_R	0.301
R	0.842

Vinho Rosé	
n	1
N	10
S_R	0.373
R	1.044

Para a coordenada colorimétrica a^* , verifica-se uma diferença significativa nos parâmetros calculados para os dois vinhos em estudo, tal como apresentado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Cálculo do Limite de Reprodutibilidade para a Coordenada a^*

a^*	Vinho Branco		Vinho Rosé	
Data Medição	x_1	x_2	x_1	x_2
11/jan	-0.31	-0.30	14.48	14.56
15/jan	-0.25	-0.25	15.10	14.97
19/jan	-0.26	-0.25	14.42	14.46
22/jan	-0.25	-0.24	14.64	14.58
26/jan	-0.25	-0.25	14.71	14.74
29/jan	-0.24	-0.24	14.74	14.74
02/fev	-0.24	-0.24	14.76	14.86
05/fev	-0.24	-0.24	14.38	14.42
09/fev	-0.26	-0.25	14.79	14.84
12/fev	-0.28	-0.28	14.35	14.38
Média	-0.26	-0.25	14.64	14.66

Vinho Branco	
n	1
N	10
S_R	0.021
R	0.059

Vinho Rosé	
n	1
N	10
S_R	0.219
R	0.613

Sendo que a oscilação dos valores de cor obtidos no vinho branco é notoriamente inferior à oscilação dos valores de cor obtidos no vinho rosé, a diferença verificada entre os desvios padrão calculados para cada vinho é a esperada. Consequentemente, o limite de reprodutibilidade verificado para os vinhos rosés é bastante superior que o dos vinhos brancos.

Esta é uma tendência que também se verifica nos parâmetros calculados para a coordenada colorimétrica b^* , sendo então o limite de reprodutibilidade desta coordenada correspondente a 0.169 no vinho branco e a 0.526 no vinho rosé, tal como se verifica na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Cálculo do Limite de Reprodutibilidade para a Coordenada b^*

b^*	Vinho Branco		Vinho Rosé	
Data Medição	x_1	x_2	x_1	x_2
11/jan	2.10	2.09	6.91	6.91
15/jan	1.95	1.98	7.17	7.10
19/jan	2.01	2.02	7.23	7.22
22/jan	1.95	1.95	7.37	7.29
26/jan	2.01	2.02	7.54	7.55
29/jan	1.99	1.99	7.40	7.44
02/fev	1.96	1.97	7.48	7.51
05/fev	1.97	1.98	7.32	7.30
09/fev	1.89	1.90	7.43	7.41
12/fev	1.89	1.89	7.27	7.25
Média	1.97	1.98	7.31	7.30

Vinho Branco	
n	1
N	10
S_R	0.060
R	0.169

Vinho Rosé	
n	1
N	10
S_R	0.188
R	0.526

Caso a diferença entre dois valores obtidos num mesmo ensaio se encontre abaixo dos limites de reprodutibilidade calculados, é possível afirmar que estes foram obtidos sob condições de reprodutibilidade, para um nível de confiança de 95%.

Pelos resultados obtidos, é possível verificar uma tendência, também existente nos limites de repetibilidade calculados, onde os limites são mais amplos nos vinhos rosés do que nos vinhos brancos. Sendo que nesta análise se utiliza apenas um material de teste para cada tipo de vinho, esta diferença pode ser justificada pelo facto de os vinhos rosados terem uma cor mais intensa do que os vinhos brancos e que, por isso, apresentarem valores de cor de maior grandeza onde variações maiores são menos significativas.

Precisão Intermédia

O guia de validação de metodologias da OIV não prevê a avaliação da precisão intermédia como um parâmetro necessário. No entanto, tendo em conta que na reprodutibilidade intralaboratorial se fez variar o dia de análise, é importante também perceber se a variação do analista que executa a análise tem ou não influência nos resultados de cor obtidos durante a utilização deste

método. Assim sendo, foram executadas 4 medições de cor por analistas diferentes sobre dois materiais de teste distintos: um vinho branco e um vinho rosé. A influência da variação do analista foi estudado individualmente em cada coordenada.

O efeito da variação do analista foi estudado através de tabelas ANOVA, para um nível de confiança de 95%, pelo seguinte teste de hipóteses:

H₀: Influencia a medição de cor pelo método CIELab

H₁: Não influencia a medição de cor pelo método CIELab

Sendo o nível de confiança de 95%, o nível de significância será de 5%, pelo que o valor do p-Value leva à aceitação ou rejeição da hipótese nula. Um p-Value inferior a 0.05 é estatisticamente significativo, indicando que existe menos de 5% de probabilidade de a hipótese nula ser correta, levando à rejeição da hipótese nula e à aceitação da alternativa como verdadeira. Caso isto não aconteça e se verifique um p-Value superior a 0.05, este indica uma forte evidência de que a hipótese nula não deve ser rejeitada.

No caso do vinho branco, através da Tabela 5.7, podemos verificar que os p-Value obtidos para as coordenadas CIELab são todos inferior a 0.05 pelo que se conclui que se deve rejeitar a hipótese nula.

Tabela 5.7 - Resultados da Precisão Intermédia obtidos para o Vinho Branco

Vinho Branco									
	Analista A				Analista B				p-Value
L*	99.78	99.78	99.76	99.77	99.76	99.75	99.75	99.75	0.010
a*	-0.31	-0.32	-0.31	-0.31	-0.32	-0.32	-0.32	-0.33	0.030
b*	2.11	2.11	2.12	2.11	2.13	2.13	2.12	2.13	0.005

No caso do vinho rosé, os p-Value são também todos inferiores a 0.05, o que também leva a uma rejeição da hipótese nula, tal como se pode verificar na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Resultados da Precisão Intermédia obtidos para o Vinho Rosé

Vinho Rosé									
	Analista A				Analista B				p-Value
L*	85.32	85.33	85.36	85.32	85.27	85.29	85.31	85.27	0.012
a*	15.26	15.26	15.27	15.24	15.28	15.29	15.31	15.32	0.009
b*	5.36	5.38	5.37	5.36	5.35	5.36	5.34	5.35	0.032

Assim sendo, é possível afirmar que a variação do analista não influencia a medição de cor pelo método CIELab em nenhuma das coordenadas.

5.2.2 Robustez

De forma a avaliar a robustez do método, foram escolhidos 5 materiais de teste distintos: dois vinhos brancos e três vinhos rosados. Neste caso específico, os materiais de teste foram escolhidos de forma a abranger bebidas gaseificadas e não gaseificadas e, no caso específico dos rosés, escolheram-se vinhos com diferentes níveis de cor de forma a verificar se a influência dos fatores seria diferente em vinhos com mais ou menos cor.

Nestes cinco vinhos, fez-se uma análise inicial de cor e verificou-se também a temperatura, a quantidade de gás dióxido de carbono (CO₂) e a quantidade de dióxido de enxofre (SO₂) Livre. Os resultados destas análises são os apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Condições Iniciais dos Vinhos estudados na Robustez

Vinho Branco 1				Condições Normais	
L*	99.84	99.82	99.82	T (°C)	15.9
a*	-0.65	-0.65	-0.63	SO ₂ Livre (mg/L)	68
b*	2.86	2.85	2.82	CO ₂ (g/L)	2.7

Vinho Branco 2				Condições Normais	
L*	99.38	99.37	99.38	T (°C)	16.6
a*	-0.71	-0.71	-0.72	SO ₂ Livre (mg/L)	63
b*	4.77	4.75	4.75	CO ₂ (g/L)	0.7

Vinho Rosé 1				Condições Normais	
L*	92.67	92.56	92.65	T (°C)	16.8
a*	7.57	7.68	7.64	SO ₂ Livre (mg/L)	62
b*	6.25	6.22	6.24	CO ₂ (g/L)	2.7

Vinho Rosé 2				Condições Normais	
L*	85.38	85.43	85.51	T (°C)	16.2
a*	16.53	16.69	16.72	SO ₂ Livre (mg/L)	38
b*	7.13	7.15	7.18	CO ₂ (g/L)	2.7

Vinho Rosé 3				Condições Normais	
L*	94.28	94.36	94.3	T (°C)	17
a*	5.51	5.47	5.59	SO ₂ Livre (mg/L)	64
b*	4.72	4.68	4.63	CO ₂ (g/L)	0.8

Cada um destes vinhos em estudo foi então sujeito à variação propositada das seguintes condições experimentais: a decarbonatação do vinho, o aumento da temperatura, a diminuição da temperatura e a exposição à luz e ao oxigénio durante cerca de 70 horas.

Recorrendo a tabelas ANOVA, é possível verificar então se cada uma das alterações induzidas tem ou não influência nos parâmetros de cor obtidos na análise. Para além disto, foi também calculada a diferença colorimétrica entre a amostra testemunha de cada um dos materiais de teste e cada uma das amostras depois de sujeitas às alterações das condições experimentais de forma a avaliar o impacto que estas podem ter na cor final do vinho.

O efeito de cada uma das condições simuladas foi estudado individualmente através de tabelas ANOVA, para um nível de confiança de 95%, com as respetivas hipóteses:

H₀: Influencia a medição de cor pelo método CIELab

H₁: Não influencia a medição de cor pelo método CIELab

A rejeição ou não rejeição da hipótese nula é feita seguindo as mesmas condições utilizadas na precisão intermédia, isto é, se o p-Value foi superior a 0.05, a hipótese nula é rejeitada, caso contrário, não se rejeita a hipótese nula. Nas tabelas que se seguem estão apresentados os valores das coordenadas colorimétricas obtidos após as amostras serem sujeitas às alterações em teste, o p-Value proveniente da tabela ANOVA que avalia a influência destas alterações nos valores de cor obtidos, a diferença colorimétrica (ΔE) calculada entre a cor inicial de cada vinho, representada na Tabela 5.9 e a sua cor final após as alterações das condições experimentais a que foi sujeito e o valor de SO₂ Livre.

♦ Descarbonatação do Vinho

Procedeu-se à descarbonatação total dos vinhos em análise através da aplicação de ultrassons durante 8 minutos. De seguida, foi avaliada a cor de cada um dos vinhos, a sua temperatura e a quantidade de SO₂ Livre presente na amostra. Os valores obtidos são os apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Resultados obtidos após a Descarbonatação do Vinho

					p-Value	ΔE	SO ₂ Livre (mg/L)
Vinho Branco 1	L*	99.75	99.74	99.76	0.0010	0.12	68 → 69
	a*	-0.62	-0.62	-0.62	0.0249		
	b*	2.92	2.92	2.95	0.0052		
Vinho Branco 2	L*	99.43	99.42	99.43	0.0004	0.10	63 → 66
	a*	-0.79	-0.8	-0.79	0.0001		
	b*	4.72	4.73	4.72	0.0111		
Vinho Rosé 1	L*	92.15	92.17	92.1	0.0003	0.63	62 → 65
	a*	7.92	7.87	7.88	0.0019		
	b*	6.28	6.3	6.34	0.0238		
Vinho Rosé 2	L*	85.09	85.12	85.09	0.0010	0.77	38 → 39
	a*	17.3	17.33	17.3	0.0004		
	b*	6.98	6.95	6.98	0.0005		
Vinho Rosé 3	L*	94.02	94.05	94.02	0.0004	0.69	64 → 66
	a*	6.12	6.18	6.12	0.0001		
	b*	4.55	4.6	4.55	0.0236		

Tendo em conta os p-Value obtidos, é possível concluir que todos eles são inferiores a 0.05, pelo que a hipótese nula é rejeitada em todas as coordenadas colorimétricas de todos os vinhos em estudo, ou seja, verifica-se que a descarbonatação não tem uma influência significativa na avaliação da cor dos vinhos.

Quanto aos valores de SO₂ Livre avaliados, é possível verificar um ligeiro aumento em todos os vinhos. Este facto é justificado pela libertação de moléculas de SO₂ que se encontravam combinadas com o dióxido de carbono presente no vinho. Ao ocorrer a descarbonatação, este dióxido de carbono é libertado e, conseqüentemente, algumas das moléculas de dióxido de enxofre que antes estavam combinadas, ficam agora livres. Embora não tenha sido avaliado o SO₂ Total, que se traduz na soma do SO₂ Livre com o SO₂ Combinado, é de prever que este diminua ligeiramente com a descarbonatação do vinho visto que algumas das moléculas combinadas com o CO₂ podem ser libertadas, na forma gasosa, por arrastamento.

Relativamente às diferenças colorimétricas calculadas, é possível verificar que são bastante inferiores nos vinhos brancos que nos vinhos rosados. Estes valores podem ser justificados pela variação de SO₂ Livre verificada, tendo em conta que a quantidade de dióxido de enxofre presente afeta diretamente a cor dos vinhos rosados, devido à sua interação com as antocianinas. No entanto, como nenhuma destas diferenças colorimétricas é superior a 3 unidades CIELab, não são perceptíveis ao olho humano.

◆ Aumento da Temperatura do Vinho

As amostras foram colocadas na estufa durante um período de cerca de 5 minutos até atingirem a temperatura pretendida de cerca de 30°C.

No Laboratório da Sogrape Vinhos S.A., por norma, a temperatura ronda sempre os 20°C. No entanto, caso a amostra chegue ao laboratório após um transporte durante o qual esteja sujeito a temperaturas mais elevadas, há a possibilidade de, no momento de análise de cor, o vinho não estar à temperatura ambiente. Assim sendo, surge a necessidade de verificar a influência da temperatura elevada na avaliação da cor.

Na Tabela 5.11, podemos verificar que os p-Value referentes a todas as coordenadas colorimétricas de cada um dos vinhos estudados são inferiores a 0.05, pelo que se concluir que a temperatura não tem influência significativa na avaliação da cor.

Tabela 5.11 - Resultados obtidos após o Aumento da Temperatura do Vinho

					p-Value	ΔE	SO ₂ Livre (mg/L)
Vinho Branco 1	L*	99.95	99.95	99.95	0.0001	0.23	68 → 75
	a*	-0.67	-0.67	-0.66	0.0352		
	b*	2.65	2.65	2.65	0.0001		
Vinho Branco 2	L*	99.52	99.51	99.50	0.00004	0.25	63 → 71
	a*	-0.86	-0.85	-0.86	0.00001		
	b*	4.61	4.61	4.60	0.00004		
Vinho Rosé 1	L*	92.52	92.48	92.48	0.0215	0.30	62 → 64
	a*	7.73	7.72	7.75	0.0362		
	b*	6.07	6.04	6.04	0.0002		
Vinho Rosé 2	L*	85.01	85.09	85.13	0.0022	0.49	38 → 40
	a*	16.86	16.79	16.84	0.0427		
	b*	6.81	6.91	6.93	0.0025		
Vinho Rosé 3	L*	94.81	94.82	95.27	0.0131	0.76	64 → 66
	a*	5.37	5.40	5.44	0.0420		
	b*	4.28	4.31	4.33	0.0002		

Relativamente aos valores de SO₂ Livre, é possível verificar um aumento em todos os vinhos, sendo este superior nos vinhos brancos do que nos vinhos rosés. Este incremento é justificado pelo efeito que o aumento da temperatura tem na libertação de SO₂ Combinado.

As diferenças colorimétricas são ligeiramente inferiores nos vinhos brancos do que nos vinhos rosados, no entanto, não são perceptíveis ao olho humano.

◆ Diminuição da Temperatura do Vinho

As amostras a analisar foram colocadas no frigorífico durante cerca de 15 minutos até atingirem a temperatura pretendida de cerca de 10°C. O estudo desta alteração é relevante de estudar visto que, se as amostras analisadas forem provenientes de um tanque de enchimento de abastecimento às linhas de engarrafamento, a temperatura do vinho é bastante mais baixa que a temperatura ambiente. Neste caso, é importante ter o cuidado de verificar que a célula de vidro não fica embaciada devido à baixa temperatura da amostra.

Tal como nas alterações induzidas já analisadas, é possível verificar que os p-Value apresentados na Tabela 5.12 são todos inferiores a 0.05, o que significa que a diminuição da temperatura não influencia significativamente a medição da cor do vinho.

Nestas amostras não se verifica qualquer variação significativa nos valores de SO₂ Livre avaliados. Relativamente aos valores da diferença colorimétrica entre as amostras em estudo e as amostras testemunha de cada vinho, nenhuma delas é suficiente para ser perceptível em termos visuais.

Tabela 5.12 - Resultados obtidos após a Diminuição da Temperatura do Vinho

					p-Value	ΔE	SO ₂ Livre (mg/L)
Vinho Branco 1	L*	99.75	99.79	99.78	0.0178	0.17	68 → 68
	a*	-0.52	-0.46	-0.48	0.0016		
	b*	2.78	2.78	2.79	0.0086		
Vinho Branco 2	L*	99.27	99.28	99.27	0.00003	0.13	63 → 61
	a*	-0.76	-0.79	-0.76	0.0058		
	b*	4.70	4.69	4.70	0.0013		
Vinho Rosé 1	L*	93.33	93.28	93.20	0.0002	0.82	62 → 60
	a*	6.99	7.08	7.19	0.0012		
	b*	6.09	6.08	6.05	0.0004		
Vinho Rosé 2	L*	85.31	85.20	85.13	0.0247	0.30	38 → 35
	a*	16.49	16.47	16.46	0.0438		
	b*	7.10	7.09	7.03	0.0381		
Vinho Rosé 3	L*	94.72	94.62	94.60	0.0017	0.39	64 → 63
	a*	5.66	5.68	5.69	0.0135		
	b*	4.57	4.53	4.52	0.0106		

◆ Exposição Variável com Oxigénio e Luminosidade durante 70 horas

De forma a testar o impacto que a exposição ao oxigénio e à luminosidade teriam na cor de um vinho, foram testadas diferentes combinações: amostra em contacto com oxigénio e exposta à luminosidade, amostra em contacto com o oxigénio mas sem exposição à luminosidade, amostra sem contacto com o oxigénio mas com exposição à luminosidade e amostra sem contacto com oxigénio e sem exposição à luminosidade.

Geralmente, o máximo de tempo que uma amostra pode ficar pendente na análise da cor no laboratório da Sogrape Vinho S.A. é o tempo correspondente aos dias de fim de semana. Assim sendo, de forma a simular este intervalo, armazenou-se todas as amostras nas respetivas condições experimentais induzidas à temperatura ambiente durante 70 horas. Após este período, foi feita a avaliação da cor de cada uma das amostras preparadas e do SO₂ Livre presente na amostra.

Nas amostras armazenadas em contacto com o oxigénio (sem rolha), os p-Value apresentados na Tabelas 5.13 e 5.14 são todos inferiores a 0.05, o que significa que as condições a que as amostras foram submetidas não influenciam significativamente a avaliação da cor pelo sistema CIELab.

Relativamente aos valores de SO₂ Livre, verificou-se uma grande diminuição nos dois ensaios, um pouco mais acentuada nos vinhos que estiveram expostos ao oxigénio e à luminosidade. Esta diferença em particular pode ser justificada pelo local de armazenamento de cada um dos grupos de amostras sendo que os expostos à luminosidade estiveram em cima de uma bancada, mais exposto a possíveis fontes de ventilação, e os sem exposição à luminosidade estiveram dentro de um armário não havendo tanta circulação do ar. Quanto à perda de SO₂ Livre no decorrer das 70 horas, é um efeito

esperado que pode ser explicado pela perda parcial de CO₂ gasoso que leva algumas moléculas de dióxido de enxofre por arrastamento e pela oxidação do próprio vinho.

Tabela 5.13 - Resultados obtidos após a Exposição ao Oxigénio e à Luminosidade durante 70 horas

					p-Value	ΔE	SO ₂ Livre (mg/L)
Vinho Branco 1	L*	99.66	99.65	99.69	0.0003	0.22	68 → 41
	a*	-0.59	-0.61	-0.62	0.0295		
	b*	2.94	2.97	3.07	0.0218		
Vinho Branco 2	L*	99.22	99.25	99.25	0.0002	0.21	63 → 29
	a*	-0.76	-0.75	-0.75	0.0011		
	b*	4.90	4.92	4.92	0.0001		
Vinho Rosé 1	L*	91.51	91.45	91.39	0.00002	2.07	62 → 38
	a*	9.28	9.32	9.35	1.54E-06		
	b*	6.28	6.31	6.29	0.0105		
Vinho Rosé 2	L*	82.25	82.17	82.16	2.72E-07	5.30	38 → 20
	a*	20.77	20.83	20.9	4.66E-07		
	b*	7.28	7.27	7.22	0.0118		
Vinho Rosé 3	L*	93.15	93.14	93.13	1.18E-06	2.49	64 → 40
	a*	7.73	7.71	7.72	4.20E-07		
	b*	4.55	4.53	4.51	0.0067		

Tabela 5.14 - Resultados obtidos após a Exposição ao Oxigénio sem Luminosidade durante 70 horas

					p-Value	ΔE	SO ₂ Livre (mg/L)
Vinho Branco 1	L*	99.72	99.66	99.69	0.0018	0.18	68 → 46
	a*	-0.60	-0.58	-0.61	0.0135		
	b*	2.71	2.74	2.75	0.0029		
Vinho Branco 2	L*	99.22	99.22	99.20	0.00003	0.31	63 → 33
	a*	-0.76	-0.85	-0.79	0.0314		
	b*	5.06	4.95	5.00	0.0016		
Vinho Rosé 1	L*	91.79	91.73	91.73	0.00002	1.55	62 → 43
	a*	8.73	8.92	9.01	0.0001		
	b*	6.31	6.29	6.35	0.0154		
Vinho Rosé 2	L*	83.54	83.38	83.30	0.00001	3.06	38 → 25
	a*	18.81	18.91	19.07	0.00002		
	b*	7.26	7.21	7.22	0.0220		
Vinho Rosé 3	L*	93.61	93.58	93.57	0.00001	1.71	64 → 40
	a*	6.99	7.07	7.14	0.00001		
	b*	4.51	4.56	4.57	0.0153		

As diferenças colorimétricas a nível dos vinhos brancos não são relevantes em nenhum dos ensaios. A luminosidade não parece ter qualquer influência nos valores colorimétricos sendo que o ΔE não apresenta diferenças entre o ensaio com exposição à luminosidade e o ensaio sem exposição à luminosidade.

No caso dos vinhos rosados, a diferença colorimétrica apresenta valores mais altos, sendo perceptível ao olho humano em alguns dos vinhos estudados. Nestes vinhos, verifica-se uma intensificação da cor inicial que pode ser explicada pela diminuição da quantidade de SO₂ Livre presente que, quando presente em quantidades superiores poderia ter alguma influência nas antocianinas, ou pela oxidação do vinho que provoca um escurecimento (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Nos vinhos brancos, o dióxido de enxofre não tem qualquer influência na cor. No entanto, poderia ter ocorrido um acastanhamento oxidativo, que levaria a um aumento na diferença colorimétrica (Peng *et al.*, 1998). Tal não se verificou pois 70 horas é um período de tempo muito curto para ter um efeito de oxidação tão extenso.

Nos ensaios onde não ocorreu contacto com o oxigénio, variou-se apenas a exposição à luminosidade. Os p-Value apresentados nas Tabelas 5.15 e 5.16 demonstram as condições de iluminação ou escuridão não têm qualquer influência na medição da cor dos vinhos.

Tabela 5.15 - Resultados obtidos após a Exposição à Luminosidade sem Contacto com o Oxigénio durante 70 horas

					p-Value	ΔE	SO ₂ Livre (mg/L)
Vinho Branco 1	L*	99.68	99.66	99.65	0.0001	0.20	68 → 64
	a*	-0.56	-0.61	-0.58	0.0199		
	b*	2.72	2.77	2.75	0.0069		
Vinho Branco 2	L*	99.29	99.30	99.32	0.0015	0.21	63 → 58
	a*	-0.74	-0.79	-0.75	0.0405		
	b*	4.55	4.57	4.59	0.0002		
Vinho Rosé 1	L*	92.52	92.47	92.45	0.0210	0.36	62 → 60
	a*	7.41	7.46	7.47	0.0078		
	b*	6.34	6.32	6.36	0.0021		
Vinho Rosé 2	L*	85.14	84.73	84.59	0.0215	0.73	38 → 37
	a*	16.48	16.43	16.41	0.0298		
	b*	7.50	7.47	7.49	0.00004		
Vinho Rosé 3	L*	94.64	94.59	94.55	0.0014	0.38	64 → 62
	a*	5.36	5.43	5.41	0.0395		
	b*	4.51	4.42	4.44	0.0043		

Quanto aos valores de SO₂ Livre analisados, não se verificam variações significativas ao longo das 70 horas. As diferenças colorimétricas verificadas são bastante reduzidas e nenhuma delas é perceptível ao olho humano.

Tabela 5.16 - Resultados obtidos sem Exposição à Luminosidade e ao Oxigênio durante 70 horas

					p-Value	ΔE	SO ₂ Livre (mg/L)
Vinho Branco 1	L*	99.67	99.66	99.69	0.0002	0.19	68 → 68
	a*	-0.57	-0.59	-0.62	0.0353		
	b*	2.98	2.92	2.96	0.0067		
Vinho Branco 2	L*	99.03	99.01	99.00	2.71E-06	0.38	63 → 62
	a*	-0.79	-0.76	-0.75	0.0129		
	b*	4.84	4.90	4.80	0.0392		
Vinho Rosé 1	L*	92.54	92.46	92.41	0.0367	0.47	62 → 62
	a*	7.22	7.33	7.35	0.0031		
	b*	6.31	6.30	6.29	0.0039		
Vinho Rosé 2	L*	85.27	85.13	85.07	0.0157	0.38	38 → 36
	a*	16.29	16.43	16.46	0.0325		
	b*	7.22	7.19	7.22	0.0325		
Vinho Rosé 3	L*	94.17	94.15	94.15	0.0033	0.47	64 → 63
	a*	5.90	5.95	5.95	0.0005		
	b*	4.55	4.52	4.49	0.0074		

Após a análise de todos os dados relativos às amostras sujeitas a alteração das condições experimentais apresentadas, é possível concluir que o método é robusto, ou seja, apresenta resultados consistentes mesmo quando sujeito às alterações induzidas.

5.3 Verificação dos Componentes de Medição

Tal como referido no Capítulo 4, foi verificada a *performance* dos componentes envolvidos na medição com especial atenção ao espectrofotómetro e às células de vidro utilizadas.

Na avaliação da calibração do espectrofotómetro PerkinElmer UV/Vis Lambda 365, foi utilizado um filtro de vidro de densidade neutra 666-F2 da Hellma Analytics com o número de série E0974. Este filtro faz-se acompanhar de um certificado de calibração (Anexo D) através do qual é possível verificar a correta medição do aparelho através da avaliação da absorvância a 5 comprimentos de onda distintos: 440 nm, 465 nm, 546.1 nm, 590 nm e 635 nm. Os valores de absorvância expressos no certificados e as respetivas incertezas encontram-se representados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 - Valores de Absorvância Certificados para o Filtro de Vidro 666-F2

Valores de Absorvância				
440 nm	465 nm	546.1 nm	590 nm	635 nm
0.2581 ± 0.0024	0.2340 ± 0.0024	0.2447 ± 0.0024	0.2787 ± 0.0024	0.2821 ± 0.0024

Seguindo as indicações do protocolo, o aparelho foi programado para medir absorvância aos comprimentos de onda referidos, utilizando o ar como linha de base. Sendo o espectrofotómetro utilizado de feixe duplo, é importante referir que o segundo suporte se encontra vazio durante esta

análise. As medições feitas sob o filtro de vidro 666-F2 foram efetuadas em triplicado e os resultados obtidos encontram-se representados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 - Valores obtidos na Verificação do Espectrofotômetro

	Valores de Absorvância				
	440 nm	465 nm	546.1 nm	590 nm	635 nm
Linha de Base	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000
Medição 1	0.2565	0.2323	0.2436	0.2778	0.2815
Medição 2	0.2565	0.2323	0.2436	0.2778	0.2815
Medição 3	0.2565	0.2323	0.2436	0.2778	0.2815

Assim sendo, comparando os valores obtidos com os valores apresentados no certificado, é possível concluir que a calibração do espectrofotômetro é válida e que este faz a correta medição da cor.

Foi também verificado o desempenho das células de vidro utilizadas na análise de cor dos vinhos recorrendo à medição da transmitância a dois comprimentos de onda distintos: 356 nm e 650 nm. Tal como referido no Capítulo 4, caso as células estejam em bom estado para medição, a transmitância aos 356 nm deve ser superior a 85 %T e a transmitância aos 650 nm deve ser superior a 88 %T (Clare, 2005).

Assim, utilizando o ar para calibrar a linha de base do aparelho, efetuou-se a medição da transmitância aos comprimentos de onda referidos para cada uma das células de vidro com água. Sendo o espectrofotômetro utilizado de feixe duplo, é importante referir que o segundo suporte se encontra vazio durante esta análise. Os valores obtidos nesta avaliação encontram-se expressos na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 - Valores obtidos na Verificação das Células de Vidro

	356 nm	650 nm
Linha de Base	99.964 %T	100.001 %T
Célula A	88.780 %T	91.117 %T
Célula A	88.784 %T	91.112 %T
Célula B	88.792 %T	91.119 %T
Célula B	88.787 %T	91.121 %T

É possível concluir que aos 356 nm as transmitâncias medidas nas duas células são superiores a 85 %T e que aos 650 nm as transmitâncias medidas nas duas células são superiores a 88 %T, cumprindo assim as condições necessárias para aferir o bom estado de medição das mesmas.

5.4 Teste aos Limites de Especificação de Cor Implementados

Para cada um dos vinhos estudados existe uma ficha de especificação que define os limites de todos os parâmetros relacionados com o seu controlo de qualidade. A cor é um dos parâmetros definidos nesta ficha através de limites numéricos estabelecidos para o máximo de absorvância aos 420 nm no caso dos vinhos brancos ou através de intervalos de intensidade corante e limites de tonalidade no caso dos vinhos rosados.

Tal como referido ao longo deste trabalho, os valores referentes ao método de Glories nem sempre expressam a cor de forma correta. Assim sendo, tornou-se necessário testar estes limites numéricos estabelecidos para cada um dos vinhos em estudo através de simulações de cor e de uma prova visual com um painel de enólogos da empresa. Através destas simulações, será possível verificar os limites existentes e, caso necessário, estabelecer novos limites que traduzam corretamente a cor aceite para cada um dos produtos.


Seguindo o procedimento descrito no Capítulo 4, foram definidas as cores a testar para cada um dos produtos, sendo estas simuladas ou por diluição da cor com água destilada ou por incremento da cor utilizando vinhos brancos envelhecidos ou vinho tinto de cor. Após a preparação das amostras, procedeu-se à avaliação da cor utilizando o espectrofotómetro PerkinElmer UV/Vis Lambda 365 sempre efetuando as medições em triplicado. Para cada uma das amostras preparadas obteve-se então a sua cor quer nos parâmetros do método de Glories quer em coordenadas CIELab. Nestas análises incluiu-se também a quantificação do SO₂ Livre visto que nos vinhos rosés a quantidade de dióxido de enxofre presente influencia diretamente a cor do vinho. Embora este efeito não se verifique nos vinhos brancos, por rigor de análise, avaliaram-se os mesmos parâmetros.

Através das avaliações de cor obtidas na prova visual com os enólogos, foi possível estabelecer novos limites numéricos de aceitação que traduzem corretamente a cor pretendida para cada um dos produtos em estudo. É importante referir que nesta análise visual cada produto foi avaliado individualmente e que o objetivo não era escolher valores de cor entre os quais não se notasse qualquer diferença mas sim estabelecer a gama de cores aceitáveis para cada produto. As cores aceites pelos enólogos devolvem assim dois limites de especificação baseados em sistemas colorimétricos diferentes, um segundo o método de Glories e outro segundo o sistema CIELab.

Nos vinhos brancos, os limites de especificação traduzem-se em limites numéricos para o valor de absorvância aos 420 nm. Para o Vinho A, o limite de especificação testado foi reformulado graças à simulação, passando a ser expresso por um intervalo de valores de absorvância aos 420 nm tal como se pode verificar na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho A

	L*	a*	b*
A ₄₂₀ 0.030	99.74	-0.36	1.97
A ₄₂₀ 0.035	99.73	-0.41	2.08
A ₄₂₀ 0.040	99.67	-0.49	2.55
A ₄₂₀ 0.045	99.52	-0.65	3.00
A ₄₂₀ 0.050	99.52	-0.69	3.30
A ₄₂₀ 0.055	99.52	-0.76	3.77




99.52	< L* <	99.74
-0.76	< a* <	-0.36
1.97	< b* <	3.77

Os novos limites de especificação segundo os parâmetros de Glories não são o objetivo a atingir neste trabalho e, por isso, foram transformados em limites de coordenadas CIELab. Estes valores colorimétricos provêm da análise de cor feita sobre as amostras da simulação, sendo que foram utilizados para definir os novos limites de especificação os valores correspondentes às cores aceites na prova visual com os enólogos.

No caso do Vinho B, onde o antigo limite de especificação foi mantido num máximo de absorvância aos 420 nm de 0.050, ocorreu apenas a transformação deste limite para coordenadas CIELab, tal como apresentado na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho B

	L*	a*	b*
A ₄₂₀ 0.030	99.80	-0.46	1.88
A ₄₂₀ 0.035	99.64	-0.53	2.19
A ₄₂₀ 0.040	99.57	-0.60	2.59
A ₄₂₀ 0.045	99.66	-0.68	2.83
A ₄₂₀ 0.050	99.38	-0.73	3.34




99.38	< L* <	99.80
-0.73	< a* <	-0.46
1.88	< b* <	3.34

No terceiro vinho branco avaliado, o Vinho C, verificou-se também um alargamento do antigo limite de especificação até aos 0.070 de absorvância aos 420 nm. Neste vinho, o limite de especificação reformulado através da simulação definiu também um mínimo de cor adequado a este produto que se situa nos 0.050 de absorvância aos 420 nm. Na Tabela 5.22 representa-se então este novo limite definido por valores relativos ao método de Glories e os respetivos limites definidos para as coordenadas CIELab.

Tabela 5.22 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho C

	L*	a*	b*
A ₄₂₀ 0.050	99.37	-0.67	3.62
A ₄₂₀ 0.055	99.26	-0.71	3.85
A ₄₂₀ 0.060	99.35	-0.78	4.34
A ₄₂₀ 0.065	99.22	-0.82	4.61
A ₄₂₀ 0.070	99.30	-0.88	4.93



99.22	< L* <	99.37
-0.88	< a* <	-0.67
3.62	< b* <	4.93

No caso dos vinhos rosados, os limites de especificação traduzem-se por intervalos de intensidade corante e limites de tonalidade. Sendo a tonalidade equivalente à predominância da cor amarela sobre a vermelha, torna-se num parâmetro bastante difícil de simular. Desta forma, nas simulações efetuadas neste vinhos procedeu-se à variação dos valores de intensidade corante, não alterando propositadamente o valor da tonalidade. Embora este valor varie ligeiramente com as alterações de intensidade corante, foi feito apenas um acompanhamento dos resultados de forma a garantir que o valor estaria sempre abaixo do limite estipulado.

É especialmente nestes vinhos que a cor se torna num parâmetro vital para a aceitação do produto e onde, normalmente, se tem mais dificuldades em atingir um valor colorimétrico dentro dos limites definidos. Assim sendo, nestas simulações foram testados valores de intensidade corante que abrangem a especificação implementada mas o foco principal foi testar valores fora destes limites que fossem visualmente aceites de forma a tentar alargar a especificação existente e facilitar o processo de acerto de cor.

O Vinho D é um vinho que se enquadra numa das gamas de cor com uma intensidade corante mais baixa, sendo o limite de especificação definido por valores entre 0.125 e 0.175.


Uma tendência que existe nos vinhos rosados, graças à influência dos vinhos franceses da zona de Provence, é baixar ao máximo a sua cor tentando obter vinhos cada vez mais claros com um tom muito leve de rosa. Essa tendência é intensificada nos vinhos que normalmente já têm uma intensidade corante mais baixa como é o caso do Vinho D.

É possível verificar este acontecimento através das cores aceites visualmente na prova com os enólogos sendo que o limite de especificação foi alargado no sentido dos valores de inferior intensidade corante, abrangendo agora valores entre os 0.105 e os 0.175.

A Tabela 5.23 apresenta os valores colorimétricos visualmente aceites quer por Glories, quer por CIELab e os respetivos limites das coordenadas CIELab que estes valores devolvem.

Tabela 5.23 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho D

	L*	a*	b*
IC 0.105	97.36	2.42	2.79
IC 0.115	97.31	2.26	2.92
IC 0.125	97.06	2.55	3.12
IC 0.140	96.73	2.93	3.68
IC 0.150	96.47	3.09	3.98
IC 0.160	96.23	3.25	4.16
IC 0.175	95.78	3.78	4.38




95.78	< L* <	97.36
2.26	< a* <	3.78
2.79	< b* <	4.38

O caso do Vinho E é uma situação particular onde a especificação colorimétrica foi reformulada pelos enólogos da empresa durante o início deste trabalho e anteriormente a estes testes de simulação de cores, seguindo a tendência de diminuição dos valores de intensidade corante aceites. A simulação foi programada com base nesta nova especificação que abrangia valores de intensidade corante entre 0.200 e 0.250.

Neste vinho, através da Tabela 5.24, é possível verificar um alargamento bilateral dos limites de especificação sendo que foram consideradas visualmente aceites as cores com valor de intensidade corante entre 0.170 e 0.280. Em termos de comparação com os antigos limites, pode concluir-se que quer os valores obtidos pela simulação quer os valores reformulados pelos enólogos são concordantes entre si. Tendo em conta que o limite de especificação antigo aceitava valores de intensidade corante entre os 0.275 e os 0.325, é possível afirmar que ocorreu uma total reformulação da cor deste produto, baixando o mínimo de cor aceitável em cerca de 100 pontos de intensidade corante. É também importante de referir que o valor máximo admissível para a tonalidade deste vinho também se alterou nesta reformulação de cor, passando dos 1.150 para os 1.300, isto é, aumentando ligeiramente a predominância dos amarelos sobre os vermelhos.

Tabela 5.24 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho E

	L*	a*	b*
IC 0.170	95.17	5.16	3.20
IC 0.180	94.98	5.38	3.43
IC 0.190	94.92	5.55	3.62
IC 0.200	94.59	5.76	3.77
IC 0.225	93.92	6.29	4.31
IC 0.250	94.17	6.83	4.77
IC 0.260	93.15	7.10	4.90
IC 0.270	92.93	7.28	5.05
IC 0.280	92.44	7.88	5.21




92.44	< L* <	95.17
5.16	< a* <	7.88
3.20	< b* <	5.21

No caso do Vinho F também se verificou um alargamento bilateral do limite de especificação implementado, que inicialmente abrangia apenas valores de intensidade corante entre 0.375 e 0.425, aceitando agora valores entre os 0.355 e 0.465 de intensidade corante. Estes valores foram então traduzidos em limites de cor para as coordenadas CIELab tal como apresentado na Tabela 5.25.

Tabela 5.25 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho F

	L*	a*	b*
IC 0.355	89.67	12.10	4.01
IC 0.365	89.42	12.43	3.85
IC 0.375	89.24	12.53	3.91
IC 0.400	88.67	13.38	4.34
IC 0.425	87.77	13.70	4.22
IC 0.435	87.56	14.29	4.74
IC 0.445	87.17	15.01	4.74
IC 0.455	86.95	14.51	4.85
IC 0.465	86.48	15.55	4.98




86.48	< L* <	89.67
12.10	< a* <	15.55
3.85	< b* <	4.98

No caso do Vinho G verificou-se um alargamento significativo do antigo limite de especificação que abrangia apenas intensidades corantes entre os 0.475 e os 0.525. Estes valores aceites pela prova visual são então transformados em limites para as coordenadas CIELab, tal como se apresenta na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho G

	L*	a*	b*
IC 0.420	88.58	12.45	6.00
IC 0.435	88.26	12.74	6.30
IC 0.450	87.96	12.97	6.54
IC 0.465	87.60	13.24	6.85
IC 0.475	87.27	13.44	6.93
IC 0.500	86.67	13.97	7.28
IC 0.525	86.05	14.60	7.70
IC 0.535	85.85	14.93	7.79
IC 0.545	85.48	15.11	7.91




85.48	< L* <	88.58
12.45	< a* <	15.11
6.00	< b* <	7.91

O Vinho H é o vinho com maior intensidade corante de todos os rosés estudados neste trabalho. Após o teste ao limite de especificação que abrangia valores de intensidade corante entre 0.500 e 0.550, verificou-se o prolongamento deste limite para valores inferiores e superiores de intensidade corante, tendo os enólogos considerado colorimetricamente aceites todas as simulações efetuadas, tal como se verifica através da Tabela 5.27.

Tabela 5.27 - Limites CIELab obtidos na Simulação de Cor para Vinho H

	L*	a*	b*
IC 0.440	87.63	13.72	5.21
IC 0.455	87.16	14.54	5.30
IC 0.470	86.84	14.71	5.43
IC 0.485	86.54	14.63	6.02
IC 0.500	86.01	15.42	5.80
IC 0.525	85.37	16.22	6.08
IC 0.550	84.63	16.90	6.33
IC 0.565	84.29	17.16	6.38
IC 0.580	83.63	17.89	6.38
IC 0.595	83.59	18.22	6.38
IC 0.610	82.99	18.48	6.58



82.99	< L* <	87.63
13.72	< a* <	18.48
5.21	< b* <	6.58

Sendo um vinho de cor mais intensa, torna-se um pouco mais difícil de verificar visualmente pequenas diferenças de cor. Embora as diferenças entre os mínimos e os máximos de intensidade corante testados sejam perceptíveis aos olhos humanos, o painel de enólogos concordou por maioria que nenhuma das cores seria substancialmente diferente das outras para levar à rejeição do produto.

Embora traduzam a cor que foi visualmente aceita, os limites numéricos de cor obtidos para as coordenadas CIELab não seriam suficientes para avaliar se uma determinada cor deveria ser aceita ou rejeitada num determinado produto. Para complementar esta especificação, é necessário calcular outro parâmetro que será o fator chave na aceitação/rejeição da cor de um vinho, a diferença colorimétrica (ΔE).

É possível calcular a diferença colorimétrica entre as amostras com cores visualmente aceites, o que nos devolve o ΔE máximo de aceitação para cada um dos produtos, apresentado na Tabela 5.28. Para tal, recorrendo à Equação 4.16, é calculada a distância euclidiana entre os dois pontos de cor do espaço CIELab.

Tabela 5.28 - ΔE Máximo de Aceitação para os Vinhos Estudados

	ΔE Máximo de Aceitação
Vinho A	1.86
Vinho B	1.54
Vinho C	1.32
Vinho D	2.62
Vinho E	4.35
Vinho F	4.80
Vinho G	4.51
Vinho H	6.79

Nos vinhos brancos, é possível verificar que a diferença colorimétrica máxima aceitável é inferior que nos rosés, isto acontece visto que os limites de especificação nos vinhos brancos são mais estreitos que nos rosados.

Já nos vinhos rosés, é possível verificar que quanto mais amplo o limite de especificação, maior é o ΔE máximo de aceitação. Pode também concluir-se que existe uma relação entre a diferença colorimétrica máxima aceitável e a gama de cor de cada vinho, sendo que quando mais intensa a cor maior aparenta ser o ΔE máximo de aceitação.

No Anexo C, encontram-se os valores de cor medidos nas simulações efetuadas em cada um dos produtos, juntamente com o resultado da prova visual e os novos limites definidos resultantes da mesma e o cálculo das diferenças colorimétricas entre as cores simuladas de cada produto.

5.5 Limites de Especificação de Cor segundo o Sistema CIELab

Tendo por base os limites obtidos para cada uma das coordenadas CIELab após a prova visual com o painel de enólogos, iniciou-se a construção dos novos limites de especificação a implementar.

Tal como referido anteriormente, uma especificação de cor baseada apenas em limites para as coordenadas L^* , a^* e b^* não é suficiente para decidir a aceitação ou rejeição de uma determinada cor. A diferença colorimétrica é o parâmetro que complementa a especificação, sendo o critério decisivo de aceitação/rejeição da cor de um vinho. De forma a obter um intervalo de valores considerados corretos para a diferença colorimétrica, seria necessário arranjar um ponto ideal de cor. Sendo que este ponto ideal seria diferente de produto para produto, poderia levar a erros de cálculo e de interpretação dos resultados. Assim, foi escolhido um ponto geral a utilizar no cálculo da diferença colorimétrica de qualquer vinho. Na calibração do espectrofotómetro é utilizada a água destilada para definir a linha de base de medição, sendo que devolve os seguintes valores para as coordenadas CIELab: $L^*=100.00$, $a^*=0.00$ e $b^*=0.00$. Estas coordenadas, que teoricamente devolvem a cor branca, passam a ser consideradas como a cor base da medição e, a cor base no cálculo da diferença colorimétrica.

Assim, para cada um dos valores de cor considerados visualmente aceites na prova com os enólogos, foi calculada a diferença colorimétrica entre a cor dessa amostra e o valor base referido. Foi então possível criar um intervalo que delimita os valores aceites como corretos de diferença colorimétrica para cada um dos vinhos em estudo.

É de realçar que o critério de aceitação/rejeição de uma cor é baseado nos limites estabelecidos para cada uma das coordenadas CIELab em conjunto com o limite da diferença colorimétrica.

A especificação de cor de um vinho deve dividir-se em duas partes: o valor recomendado e o valor admissível.

No caso do valor recomendado, este é definido como a gama de valores a atingir durante o processo de produção de um vinho. No entanto, como em qualquer outro processo de produção, existe sempre a hipótese de ocorrer imprevistos que afetem diretamente a cor do vinho. Nestes casos, de forma a evitar a rejeição automática do produto, existe o valor admissível que corresponde a uma gama de valores mais ampla que são considerados válidos embora não ideais. Um exemplo real onde a existência deste valor admissível é crucial para o bom funcionamento do processo é na análise colorimétrica das amostras provenientes da linha de engarrafamento após a substituição das placas de filtração. Sendo que estas placas são elementos adsorventes de antocianinas, no processo de filtração do vinho no abastecimento da linha de engarrafamento ocorre a retenção de parte da matéria corante dos vinhos rosés. Quando isto acontece, o produto apresenta uma cor ligeiramente abaixo do valor recomendado mas, devido à existência do valor admissível, o produto é aceite e não é desperdiçado.

Os valores recomendados para a especificação de cor de cada um dos vinhos em estudo foram então obtidos através dos limites das coordenadas CIELab estipulados após a prova visual com os enólogos e dos limites para a diferença colorimétrica calculados a partir desses valores. Tendo em conta que esses são os limites que definem corretamente as cores que foram visualmente aceites para cada produto estudado, é neles que deve basear-se a especificação de cor ideal a atingir.

Ao longo dos meses de execução deste trabalho, todas as amostras dos vinhos em estudo que deram entrada no laboratório da Sogrape Vinhos S.A. provenientes quer dos tanques de abastecimento às linhas de engarrafamento quer de produto após engarrafamento, foram analisadas sendo a sua cor medida pelo método de Glories e pelo sistema CIELab.

Nestes valores recolhidos, foram aplicados os novos limites de especificação baseados nos parâmetros de Glories obtidos após a prova visual com os enólogos. Após a seleção das amostras onde os parâmetros de cor se enquadravam nos limites estabelecidos, fez-se uma avaliação dos valores das coordenadas CIELab obtidos nessas amostras. Estes valores deram origem a novos limites para cada uma das coordenadas CIELab, sendo estes ligeiramente mais amplos que os inicialmente definidos.

Os valores admissíveis para a especificação de cor de cada um dos vinhos em estudo baseiam-se então nos limites obtidos através da análise de cor destas amostras. Sendo estes valores provenientes de amostras analisadas ao longo de todo o processo de produção, existe uma grande possibilidade de abrangerem as cores que possam ter sido influenciadas por qualquer acaso processual. Assim, estes são então limites onde as cores são também consideradas corretas para cada

um dos produtos, no entanto apresentam um pequeno desvio à situação ideal inicialmente pretendida. Neste caso, o limite dos valores da diferença colorimétrica mantém-se igual ao definido no valor recomendado, sendo este o critério chave de aceitação/rejeição da cor.

Na tabelas seguintes apresentam-se os novos limites de especificação estabelecidos pelo sistema CIELab para cada um dos vinhos estudados, dividido em valores recomendados e valores admissíveis.

No caso dos vinhos brancos estudados, cujos resultados se apresentam nas Tabelas 5.29, 5.30 e 5.31, verifica-se que os valores de diferença colorimétrica permitidos são bastante mais baixos do que os obtidos para os vinhos rosados. Esta divergência é justificada pelo simples facto de o vinho branco ter menos cor que o vinho rosé e, portanto, ser colorimetricamente mais semelhante à água, valor base escolhido para o cálculo desta diferença.

Tabela 5.29 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho A

Valor Recomendado			Valor Admissível		
99.5	< L* <	99.7	99.1	< L* <	101.2
-0.8	< a* <	-0.4	-0.8	< a* <	-0.4
2.0	< b* <	3.8	2.0	< b* <	3.8
2.0	< ΔE <	3.9	2.0	< ΔE <	3.9

Tabela 5.30 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho B

Valor Recomendado			Valor Admissível		
99.4	< L* <	99.8	99.4	< L* <	100.6
-0.7	< a* <	-0.5	-0.7	< a* <	-0.2
1.9	< b* <	3.3	1.9	< b* <	3.3
1.9	< ΔE <	3.5	1.9	< ΔE <	3.5

Tabela 5.31 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho C

Valor Recomendado			Valor Admissível		
99.2	< L* <	99.4	98.6	< L* <	100.2
-0.9	< a* <	-0.7	-0.9	< a* <	-0.4
3.6	< b* <	4.9	3.6	< b* <	5.0
3.7	< ΔE <	5.1	3.7	< ΔE <	5.1

Relativamente à diferença colorimétrica calculada nos vinhos brancos, é ainda possível verificar que quanto mais cor o vinho tiver, maiores são os valores presentes no intervalo definido para este parâmetro.

Os resultados obtidos para os vinhos rosados estudados ao longo deste trabalho – Vinho D, Vinho E, Vinho F, Vinho G e Vinho H - encontram-se nas Tabelas 5.32, 5.33, 5.34, 5.35 e 5.36, respetivamente.

No caso do Vinho D, os limites correspondentes ao valor admissível são iguais aos estabelecidos no valor recomendado. Durante a realização deste trabalho, a quantidade produzida deste vinho foi bastante reduzida pelo que a quantidade de dados obtidos para fundamentar este intervalo de valores admissíveis não foi suficiente. Embora os limites de especificação estabelecidos para este vinho sejam válidos, sugere-se que exista uma monitorização dos dados colorimétricos obtidos nas produções futuras, de forma a reestruturar os limites relativos ao valor admissível.

Tabela 5.32 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho D

Valor Recomendado			Valor Admissível		
95.8	< L* <	97.4	95.8	< L* <	97.4
2.3	< a* <	3.8	2.3	< a* <	3.8
2.8	< b* <	4.4	2.8	< b* <	4.4
4.5	< ΔE <	7.2	4.5	< ΔE <	7.2

Tabela 5.33 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho E

Valor Recomendado			Valor Admissível		
92.4	< L* <	95.2	92.4	< L* <	95.2
5.2	< a* <	7.9	5.2	< a* <	8.5
3.2	< b* <	5.2	3.2	< b* <	5.8
7.8	< ΔE <	12.1	7.8	< ΔE <	12.1

Tabela 5.34 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho F

Valor Recomendado			Valor Admissível		
86.5	< L* <	89.7	86.5	< L* <	89.7
12.1	< a* <	15.6	11.4	< a* <	15.6
3.9	< b* <	5.0	3.9	< b* <	5.0
16.4	< ΔE <	21.2	16.4	< ΔE <	21.2

Tabela 5.35 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho G

Valor Recomendado			Valor Admissível		
85.5	< L* <	88.6	84.7	< L* <	88.6
12.5	< a* <	15.1	12.5	< a* <	16.8
6.0	< b* <	7.9	5.0	< b* <	7.9
17.9	< ΔE <	22.4	17.9	< ΔE <	22.4

Devido ao grande intervalo de aceitação de cor definido através da prova visual para o Vinho G, todas as amostras recolhidas ao longo deste trabalho, nas quais se baseiam os limites relativos ao

valor admissível de cor, se encontravam dentro da nova especificação de cor. Assim, os limites obtidos para o valor admissível são iguais aos estabelecidos para o valor recomendado. Neste caso, sugere-se a revisão das cores aceites de forma a proceder ao estreitamento dos limites de especificação relativos ao valor recomendado.

Tabela 5.36 - Novos Limites de Especificação Estabelecidos para Vinho H

Valor Recomendado			Valor Admissível		
83.0	< L* <	87.6	83.0	< L* <	87.6
13.7	< a* <	18.5	13.7	< a* <	18.5
5.2	< b* <	6.6	5.2	< b* <	6.6
19.2	< ΔE <	26.0	19.2	< ΔE <	26.0

A amplitude dos limites estabelecidos para a diferença colorimétrica corresponde ao ΔE máximo de aceitação calculado entre as amostras com cores visualmente aceites, tal como se pode verificar na Tabela 5.28 presente no subcapítulo anterior. Com base nestes valores, é possível verificar a existência de uma relação entre a cor que um vinho apresenta e os valores de diferença colorimétrica permitidos para esse mesmo vinho. Seguindo a lógica da representação espacial das cores no sistema CIELab, num vinho com mais cor verifica-se que as coordenadas colorimétricas a* e b* se encontram mais afastadas do ponto central do sistema do que num vinho com menos cor.

Através da Figura 5.4, é possível concluir que, para os vinhos brancos, quanto mais cor o vinho tiver, menor é a amplitude do limite relativo à diferença colorimétrica, o que significa que o limite de especificação dos vinhos com mais cor é mais apertado do que nos vinhos com menos cor.

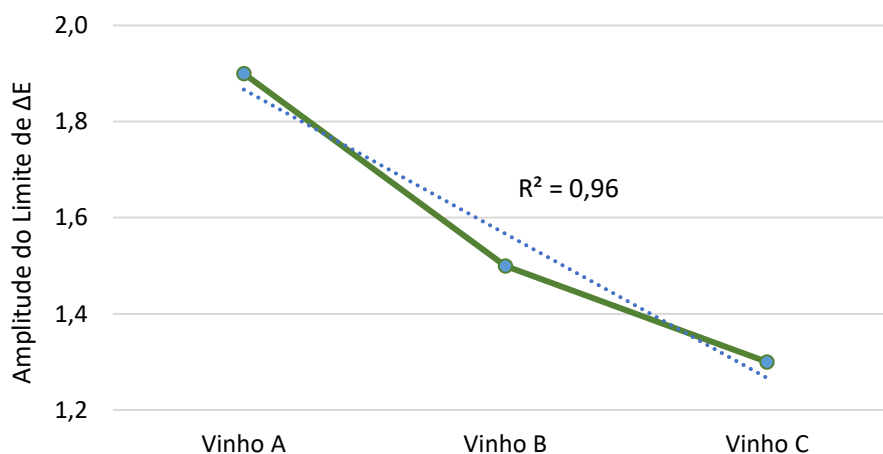


Figura 5.4 - Relação entre a Cor do Vinho e a Amplitude dos Limites de ΔE obtida para os Vinhos Brancos

Neste caso, esta relação pode ser justificada pelo facto de as alterações de cor serem mais perceptíveis visualmente em vinhos brancos de cor mais intensa, sendo assim a diferença de cor aceite entre amostras semelhantes consideravelmente mais baixa.

Tendo em conta que o coeficiente de correlação entre os ΔE máximos de aceitação para cada um dos vinhos brancos estudados apresenta um valor de 0.96, é possível afirmar que os limites de aceitação destes vinhos são consistentes, sendo o critério de aceitação/rejeição coerente na análise visual de todos eles. É ainda relevante referir que nenhum dos valores de diferença colorimétrica obtidos para os vinhos brancos traduz alterações perceptíveis ao olho humano.

Já nos vinhos rosés, a tendência verificada é a oposta, sendo que quanto mais cor um vinho tem, maior é a amplitude do limite relativo à diferença colorimétrica, o que se verifica na Figura 5.5.

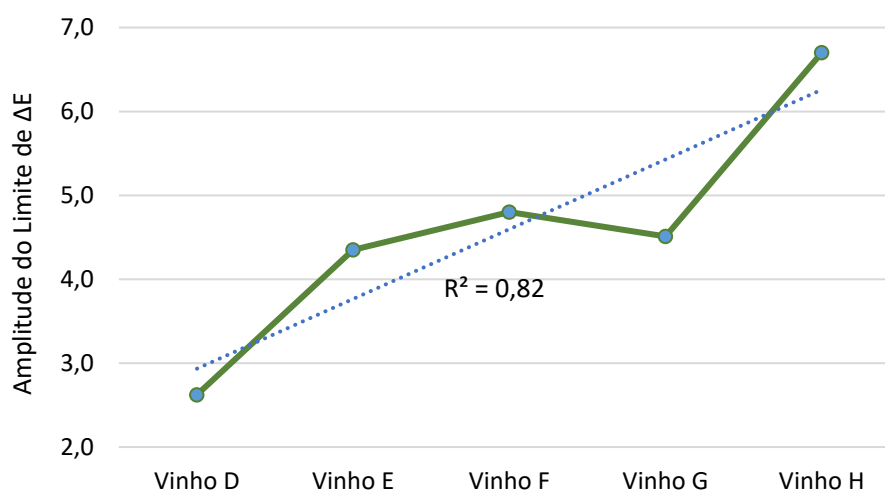


Figura 5.5 - Relação entre a Cor do Vinho e a Amplitude dos Limites de ΔE obtida para os Vinhos Rosados

Na análise visual efetuada aos vinhos rosés estudados, verificou-se que nos vinhos com menos cor seria mais fácil ter a percepção de pequenas alterações colorimétricas do que nos vinhos com uma cor muito intensa, onde pequenas alterações não eram perceptíveis.

Tendo em conta o valor obtido para o coeficiente de correlação entre os ΔE máximos de aceitação para cada um dos vinhos rosados estudados, é possível afirmar que o critério de aceitação/rejeição utilizado na prova visual não foi totalmente coerente ao longo da análise de todos os vinhos. Na reta apresentada, o ponto mais discrepante é o correspondente ao Vinho G. No caso deste vinho, foram rejeitadas duas cores no intervalo de cores testadas na prova visual, o máximo e o mínimo desse intervalo. Caso qualquer uma dessas cores tivesse sido aprovada, a amplitude do intervalo aumentaria e, conseqüentemente, o coeficiente de correlação ficaria mais perto de 1. O valor correspondente ao Vinho E também tem um impacto negativo no coeficiente de correlação. Se para este vinho ocorrer a rejeição do mínimo ou do máximo de cor aceites, o coeficiente melhora consideravelmente, no entanto, a rejeição do valor máximo aceite apresenta uma melhor influência no coeficiente de correlação.

No entanto, como todos os vinhos estudados pertencem a gamas de cor distintas, era de esperar que existissem algumas flutuações no critério de aceitação/rejeição. Nos vinhos com menos cor, tal como referido anteriormente, existe a tendência para aceitar cores ainda mais suaves, o que se verifica nos limites de especificação estabelecidos para o Vinho D. Sendo o valor máximo de aceitação de ΔE inferior a 3 unidades CIELab neste vinho, qualquer alteração colorimétrica existente não é perceptível ao olho humano.

Com a exceção do Vinho D, todos os ΔE máximos de aceitação apresentados na Figura 5.5 traduzem alterações colorimétricas perceptíveis ao olho humano. No entanto, tal como referido anteriormente, o objetivo dos limites de especificação não é definir um intervalo de cores que sejam totalmente iguais mas sim definir um intervalo de cores aceitáveis para cada produto estudado. Embora a diferença colorimétrica permitida no caso do Vinho H leve a cores que quando comparadas visualmente aparentam ser relativamente diferentes uma da outra, em termos de qualidade do produto não é uma diferença que leve à rejeição do mesmo.

Embora, teoricamente, o ΔE demonstre que as diferenças de cor são perceptíveis aos olhos do consumidor, existem vários fatores que atenuam estas diferenças de forma a que fiquem disfarçadas no produto acabado. O tipo de garrafa utilizado, a cor do vidro da garrafa utilizada, o volume da garrafa, são todos fatores que alteram a perceção que o consumidor tem da cor do vinho no momento de compra. Também a maneira como as garrafas são expostas na prateleira da superfície comercial interfere nesta perceção, sendo que o reflexo das garrafas umas atrás das outras torna a perceção da cor totalmente diferente.

Na avaliação da cor de amostras de vinhos brancos e rosés provenientes de produto acabado, com mais de 3 meses de engarrafamento, para proceder a uma revalidação dos parâmetros de qualidade, foi possível verificar que alguns dos vinhos analisados apresentavam já sinais de envelhecimento, não se enquadrando nos limites de especificação estabelecidos. É importante referir que todas as amostras foram também submetidas a uma análise sensorial feita pela equipa de enologia.

Foram analisados dois vinhos brancos distintos, Vinho A e Vinho B, com tempos de armazenamento entre os 5 e os 21 meses.

Nos Vinhos A analisados, concluiu-se que todos os parâmetros colorimétricos se encontravam dentro dos limites de especificação, independentemente do tempo de armazenamento que varia entre 5 e 10 meses. A cor destas amostras foi também aceite na análise sensorial.

No caso do Vinho B, foram analisadas 4 amostras diferentes, sendo que uma delas foi declarada como não conforme por questões organolépticas e portanto não foi considerada nesta análise. Nas três amostras restantes, os valores correspondentes às coordenadas a^* e b^* encontravam-se fora de especificação, sendo perceptível uma diminuição do parâmetro a^* e um aumento do b^* , que traduzem um aumento dos tons amarelos acastanhados na cor dos vinhos, especialmente nas amostras com 13 e 21 meses de armazenamento, que também apresentam uma diferença colorimétrica acima do limite. A amostra que resta, com 8 meses de armazenamento, embora com os valores de a^* e b^* fora de especificação, apresentou um valor de ΔE dentro do limite, sendo então a sua cor considerada aceite.

Devido ao baixo número de amostras estudadas, seria necessário fazer mais análises colorimétricas em Vinho B proveniente da garrafeira, para perceber qual a relação entre o limite de diferença colorimétrica definido e o critério de aceitação visual da cor durante a análise sensorial.

Os resultados obtidos para os vinhos brancos seguem a tendência prevista por Recamales *et al.* (2006) no seu estudo sobre o efeito do tempo de armazenamento na cor de vinhos brancos referido no Capítulo 3, onde se verifica um aumento exponencial nas coordenadas a^* e b^* ao fim de 8 meses de armazenamento.

No caso dos vinhos rosados, verificou-se ao aumento significativo dos valores relativos à coordenada b^* , que traduz um aumento dos tons amarelados no vinho, sendo que todos os vinhos analisados ultrapassam o limite de especificação designado para esta coordenada independentemente do tempo de armazenamento do vinho, que varia entre os 4 e os 15 meses. De forma geral, todos os vinhos rosés analisados mantêm valores de L^* e a^* dentro dos limites de especificação, exceto em casos pontuais onde se verifica um ligeiro decréscimo do valor relativo à coordenada a^* , que traduz um aumento dos tons vermelhos na cor do vinho, especialmente acima dos 12 meses de armazenamento. As coordenadas a^* e b^* seguem a tendência prevista por Hernández *et al.* (2011), descrita no estudo sobre a evolução colorimétrica dos vinhos rosés elaborado por este autor, tal como referido no Capítulo 3.

Na aplicação do critério final de aceitação/rejeição da cor, é necessário avaliar o valor da diferença colorimétrica obtido para cada uma das amostras analisadas. A cor avaliada encontrava-se dentro do limite estabelecido para o ΔE em todas as amostras de Vinho F e de Vinho H analisadas, independentemente do tempo de armazenamento. Nas amostras de Vinho G, verificam-se algumas situações onde a cor deveria ser rejeitada mas, na análise sensorial feita pelos enólogos, é considerada como aceite.

Na Figura 5.6 representam-se os valores de diferença colorimétrica obtidos para as amostras de Vinho G analisadas em função dos meses de armazenamento das mesmas. As linhas a tracejado indicam os limites inferior e superior do intervalo de ΔE estabelecido para este vinho.

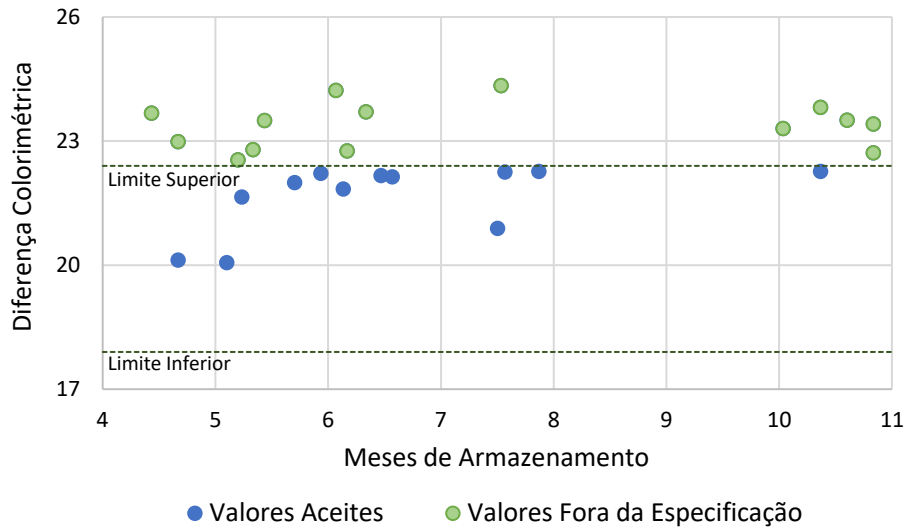


Figura 5.6 - Variação da Diferença Colorimétrica em função dos Meses de Armazenamento nas amostras de Vinho G

Os pontos marcados a verde representam amostras cuja cor se encontra fora dos limites de especificação. Na análise sensorial efetuadas sobre as mesmas amostras, todas as cores foram consideradas visualmente aceites. Embora os limites de especificação elaborados sejam direcionados para a avaliação da cor no momento de engarrafamento do vinho, é possível verificar que estes limites são demasiado estreitos para a correta avaliação de amostras com a evolução colorimétrica que surge ao longo da vida útil do produto. Neste caso, deve proceder-se à reavaliação visual da cor destes vinhos de forma a decidir se é pertinente criar um novo limite com uma diferença colorimétrica mais abrangente para utilização específica nestas amostras.

Assim, é possível verificar que, embora o critério de aceitação de cor não tenha sido totalmente coerente nos vinhos rosés analisados, os novos limites de especificação de cor formulados para os parâmetros do sistema CIELab apresentam resultados consistentes, traduzindo a cor de forma universal, quer em vinhos brancos quer em vinhos rosados.

6 Conclusões e Perspetivas Futuras

A Sogrape Vinhos S.A. possui uma ficha de especificação que define os limites de todos os parâmetros relacionados com o controlo de qualidade de cada vinho que produz. Nessa ficha, um dos parâmetros especificados relaciona-se com a cor do vinho, sendo os seus limites definidos através do método de Glories, uma metodologia baseada em valores de absorvância aos comprimentos de onda de 420 nm, 520 nm e 620 nm. No entanto, o método de avaliação colorimétrica mais recente recorre ao sistema CIELab, implementado pela OIV em 2006, para expressar a cor de um vinho de forma exata e universal. Assim, torna-se do interesse da Sogrape Vinhos S.A. aplicar o sistema CIELab nos limites de especificação de cor dos vinhos que produz, estando a par com as metodologias mais recentes na área enológica.

Através da validação desta metodologia utilizando vinhos brancos e rosados produzidos pela Sogrape Vinhos S.A., pode verificar-se que este é um método robusto, sendo capaz de devolver resultados de cor consistentes, mesmo quando sujeito a alterações das condições experimentais de medição. Com base nos valores obtidos para os parâmetros de Precisão Intermédia e de Reprodutibilidade, pode afirmar-se que as medições efetuadas em dias diferentes ou por analistas diferentes, não têm influência no valor de cor obtido. Foram também estabelecidos os limites de repetibilidade e reprodutibilidade para cada uma das coordenadas de cor obtidas quer em vinhos brancos quer em vinhos rosados, sendo que estes limites estabelecem a diferença máxima aceite entre dois ensaios sob uma mesma amostra analisada em condições de repetibilidade e de reprodutibilidade, para um nível de confiança de 95%.

De forma a verificar se os limites numéricos de especificação implementados na Sogrape Vinhos S.A. utilizando o método de Glories traduziam corretamente as cores consideradas visualmente aceites em cada vinho, realizou-se um teste aos limites implementados para cada um dos 8 vinhos em estudo, três vinhos brancos e cinco vinhos rosados. Este teste consistiu numa simulação de cores em diversas amostras de cada vinho estudado, sujeitas posteriormente a uma análise visual efetuada por um painel de enólogos da Sogrape Vinhos S.A.. Verificou-se um alargamento geral dos limites numéricos estabelecidos, criando assim limites mais concordantes com as cores percecionadas para cada produto estudado.

Com base nos limites numéricos ajustados através do teste visual efetuado, foram formulados novos limites de especificação de cor utilizando as coordenadas colorimétricas do sistema CIELab. Após a implementação deste sistema torna-se possível expressar a cor de forma exata e universal, tal como o observador a percebe.

Através da aplicação destes novos limites no estudo colorimétrico de amostras de produto acabado com mais de 3 meses de engarrafamento, onde se verifica a existência de evolução colorimétrica provocada pelo envelhecimento, verifica-se que os limites colorimétricos estabelecidos nem sempre vão ao encontro do resultado da análise sensorial, reprovando cores que foram visualmente consideradas como aceites. No entanto, é de notar que os limites de especificação desenvolvidos neste trabalho são direcionados para a cor avaliada no momento de engarrafamento do vinho, pelo que, neste caso em específico, poderá ser necessário um trabalho contínuo de forma a perceber se é pertinente formular limites de especificação mais amplos para a avaliação da cor durante a vida útil dos vinhos estudados.

No entanto, com a aplicação dos limites de especificação de cor baseados no sistema CIELab em amostras provenientes dos tanques de abastecimento das linhas de engarrafamento ou em amostras de produto no seu estado acabado após engarrafamento, é possível verificar um critério de aceitação/rejeição da cor mais abrangente e simples de aplicar, garantindo que a cor traduzida numericamente nestes limites está em concordância com a cor percebida visualmente na amostra.

Neste trabalho, foi aplicado o sistema CIELab na análise colorimétrica de apenas três vinhos brancos e cinco vinhos rosados da extensa lista de vinhos produzidos pela Sogrape Vinhos S.A.. Assim, como sugestão para trabalhos futuros, fica a aplicação desta metodologia em todos os outros vinhos brancos e rosés produzidos pela empresa numa forma de uniformização do processo de análise destes vinhos. Fica ainda a sugestão de proceder à validação e implementação desta metodologia para utilização na análise de vinhos tintos.

Seria também de todo o interesse a elaboração de um estudo da evolução cromática dos vinhos utilizando o sistema CIELab, de forma a possibilitar a previsão dos valores das coordenadas colorimétricas ao longo da vida útil dos produtos, facilitando o processo de avaliação da cor dos vinhos em garrafeira.

No entanto, a implementação da análise colorimétrica dos vinho através do sistema CIELab não significa o fim das análises de diversos parâmetros utilizando medições de absorvância. Embora não traduzam informação sobre a cor, parâmetros como a quantificação do Índice de Fenóis Totais, das Antocianinas e dos Taninos presentes num vinho continuarão a ser avaliados com base em valores de absorvância medidos a diferentes comprimentos de onda.

O objetivo da Sogrape Vinhos S.A. é e sempre será produzir vinhos com a maior consistência de cor possível de forma a assegurar a qualidade colorimétrica de todos os seus produtos. Por isso, surge a importância dos limites de especificação de cor e da utilização do sistema CIELab para garantir

que a avaliação de cor feita no controlo da qualidade do produto traduz exatamente a cor que o produto apresenta visualmente, a cor que o consumidor observará ao consumir o vinho.

Referências Bibliográficas

- Allen, M. (1994). "Advanced Oenology." Charles Sturt University.
- Amerine, Bailey & Ough. (1959). "Color values of California wines." *Food Technology*, Vol. 13, 170–175.
- Amerine & Winkler. (1941). "Color in California wines. IV. The production of pink wines." *Journal of Food Science*, Vol. 6, 1–14. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1941.tb16263.x>
- Araújo, I., Linhares, J., Pereira, Ó., Nascimento, S. & Oliveira, J. (2005). "Características cromáticas de vinhos verdes tintos." 7º Encontro de Química Dos Alimentos. <http://hdl.handle.net/1822/3551>
- Ayala, F., Echávarri, J. & Negueruela, A. (1997). "A new simplified method for measuring the color of wines. II. White wines and brandies." *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 48, 364–369.
- Ayala, F., Echávarri, J. & Negueruela, A. (1999). "A new simplified method for measuring the color of wines. I. Red and rosé wines". *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 48, 357–363.
- Ayala, F., Pérez-Caballero, V., Echávarri, J. & Negueruela, A. (2003). "Proposal for a new standard OIV method for determination of chromatic characteristics of wine." *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 54, 59–62.
- Bakker, J., Bridle, P. & Timberlake, C. (1986). "Tristimulus measurements (CIELAB 76) of port wine colour." *Vitis*, Vol. 25, 67–78. <https://doi.org/https://doi.org/10.5073/vitis.1986.25.67-78>
- Birse, M. (2007). "The colour of red wines." School of Agriculture, Food & Wine - Faculty of Sciences of the University of Adelaide.
- Boutaric, A., Ferre, L. & Roy, M. (1937). "Recherches spectrophotométriques sur la couleur des vins." *Ann. Fals et Fraudes*, Vol. 30, 196.
- Bührle, F., Gohl, A. & Weber, F. (2017). "Impact of Xanthylum Derivatives on the Color of White Wine." *Molecules*, Vol. 22. <https://doi.org/10.3390/molecules22081376>
- Cabrita, M. (2004). "Caracterização físico-química de uvas e vinhos de castas tradicionais do Alentejo." Universidade de Évora.
- Cabrita, M., Ricardo da Silva, J. & Laureano, O. (2003). "Os Compostos Polifenólicos Das Uvas E Dos Vinhos." I Seminário Internacional de Vitivinicultura, 61–102.

Clare, J. (2005). "Calibration of UV-vis spectrophotometers for chemical analysis." *Accreditation and Quality Assurance*, Vol. 10, 283–288. <https://doi.org/10.1007/s00769-005-0927-1>

Conde, C., Silva, P., Fontes, N. & Dias, A. (2007). "Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality." *Food*, Vol. 1, 1–22.

Coutinho, A. (2016). "Perfis sensoriais dos vinhos jovens tranquilos brancos e tintos com indicação geográfica protegida." Instituto Superior de Agronomia.

Dujardin, J. & Dujardin, R. (1928). "Notice sur les instrumnets de précision appliqués a l'oenologie" (6th ed.). Chez les Aventuers.

Fairman, H., Brill, M. & Hemmendinger, H. (1997). "How the CIE 1931 color-matching functions were derived from Wright-Guild data." *Color Research & Application*, Vol. 22, 11–23. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1520-6378\(199702\)22:1<11::aid-col4>3.3.co;2-f](https://doi.org/10.1002/(sici)1520-6378(199702)22:1<11::aid-col4>3.3.co;2-f)

Fernandes, A., Oliveira, J., Teixeira, N., Mateus, N. & de Freitas, V. (2017). "A review of the current knowledge of red wine colour." In *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*: Vol. 51, 1–21. <https://doi.org/10.20870/oenone.2017.51.1.1604>

Gil-Muñoz, R., Gómez-Plaza, E., Martínez, A. & López-Roca, J. (1997). "Evolution of the CIELAB and other spectrophotometric parameters during wine fermentation. Influence of some pre and postfermentative factors." *Food Research International*, Vol. 30, 699–705. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(98\)00029-5](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(98)00029-5)

Glories, Y. (1984). "La couleur des vins rouges. 2e partie : mesure, origine et interprétation." *OENO One*, Vol. 18, 253. <https://doi.org/10.20870/oenone.1984.18.4.1744>

Guerra, C. (1997). "Recherches sur les interações anthocyanes-flavanols : application à l'interprétation chimique de la couleur des vins rouges." In *OEnologie-Ampéologie*. University Victor Segalen Bordeaux.

Heldman, D. & Lund, D. (2018). "Handbook of Food Engineering." In *Handbook of Food Engineering* (2nd ed.). Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9780429449734>

Heredia, F. & Guzman-Chozas, M. (1993). "The color of wine: a historical perspective." *Journal of Food Quality*, Vol. 16, 429–437. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.1993.tb00269.x>

Hernández, B., Sáenz, C., Alberdi, C., Alfonso, S. & Diñeiro, J. M. (2011). "Colour evolution of rosé wines after bottling." *South African Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 32, 42–50. <https://doi.org/10.21548/32-1-1365>

ISO. (2015). "Quality management systems - Fundamentals and vocabulary." In English (Vol. ISO9000). <https://www.iso.org/standard/45481.html>

Jackson, R. (2008). "Wine Science: Principles and Applications" (2020 Elsevier Science, Ed.). Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/book/9780123736468/wine-science>

Mamede, M. & Pastore, G. (2004). "Compostos Fenólicos do Vinho: Estrutura e Ação Antioxidante." Boletim Do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, Vol. 22. <https://doi.org/10.5380/cep.v22i2.1192>

OIV. (1990). Recueil des methods internationales d'analyse des vins et desmouts. In Office International de La Vigne et du Vin.

OIV. (2006). Determination of chromatic characteristics according to CIELab. Compendium of International Analysis of Methods, Chromatic Characteristics, 1–16. [http://www.oiv.int/oiv/files/6 - Domaines scientifiques/6 - 4 Methodes d analyses/6-4-1/EN/OIV-MA-AS2-11.pdf](http://www.oiv.int/oiv/files/6-Domaines%20scientifiques/6-4-Methodes%20d%20analyses/6-4-1/EN/OIV-MA-AS2-11.pdf)

OIV. (2020). "Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis International Organisation of Vine and Wine." In International Organisation of Vine and Wine: Vol. 1. <http://www.oiv.int/public/medias/7372/oiv-compendium-volume-1-2020.pdf>

Peng, Z., Duncan, B., Pocock, K. & Sefton, M. (1998). "The effect of ascorbic acid on oxidative browning of white wines and model wines." Australian Journal of Grape and Wine Research, Vol. 4, 127–135. <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.1998.tb00141.x>

Pérez-Magariño, S. & González-Sanjosé, M. (2002). "Prediction of red and rosé wine CIELab parameters from simple absorbance measurements." Journal of the Science of Food and Agriculture, Vol. 82, 1319–1324. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1191>

Recamales, A., Sayago, A., González-Miret, M. & Hernanz, D. (2006). "The effect of time and storage conditions on the phenolic composition and colour of white wine." Food Research International, Vol. 39, 220–229. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.07.009>

Ribéreau-Gayon, J. (1972). "Sciences et techniques du vin : traité d'œnologie."

Ribéreau-Gayon, P. (1973). "Interprétation chimique de la couleur des vins rouges." In *Vitis*: Vol. 12, 119–142.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. & Dubourdieu, D. (2006). "Handbook of Enology, The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments: Second Edition." In *Handbook of Enology, The*

Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments: Second Edition: Vol. 2 . John Wiley & Sons, Ltd.
<https://doi.org/10.1002/0470010398>

Ribéreau-Gayon, P., Pontallier, P. & Glories, Y. (1983). "Some interpretations of colour changes in young red wines during their conservation." *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 34, 505–516. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740340512>

Roubert, J. (1977). "Determination rapide du 'nombre de couleurs' des vins rouges." *La France Viticole*, Vol. 9, 71–73.

Singleton, V. (1987). "Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems : observations and practical implications." *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 38, 69–77. <https://www.ajevonline.org/content/38/1/69>

Somers, T. & Evans, M. (1986). "Evolution of red wines I. Ambient influences on colour composition during early maturation." *Vitis*, Vol. 25, 31–39.

Stella, C. (1966). "Il grado di decolorazione di un liquido espresso con un nuovo indice spettrofotometrico." "*Olearia*" *Riv.Mat.Grasse*, 111–116.

Sudraud, P. (1958). "Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges." *Annales de Technologie Agricole*, Vol. 7, 203–208.

Teixeira, A., Eiras-Dias, J., Castellarin, S. & Gerós, H. (2013). "Berry phenolics of grapevine under challenging environments." In *International Journal of Molecular Sciences*: Vol. 14 ,18711–18739. <https://doi.org/10.3390/ijms140918711>

Timberlake, C. & Bridle, P. (1976). "The effect of processing and other factors on the colour characteristics of some red wines." *Vitis*, Vol. 15, 37–49.

Anexos

Anexo A - Validação da Metodologia – Repetibilidade

Na Tabela A.1 apresentam-se os valores obtidos para a coordenada L* nas análises de cor efetuadas aos materiais de teste escolhidos.

Tabela A.1 - Valores obtidos para a Coordenada L* no estudo da Repetibilidade

L*				
Repetição	Branco 1	Branco 2	Rosé 1	Rosé 2
1	99.78	99.83	88.52	85.26
2	99.85	99.79	88.24	85.25
3	99.87	99.85	88.18	85.14
4	99.89	99.90	88.20	85.07
5	99.90	99.82	88.21	85.12
6	99.88	99.76	88.20	85.12
7	99.89	99.74	88.17	85.15
8	99.70	99.86	88.18	84.87
9	99.81	99.81	88.19	85.06
10	99.83	99.75	88.20	85.20
Média	99.84	99.81	88.23	85.12

Com base nestes valores efetuou-se o cálculo do quadrado da diferença entre o valor de cada medição e a média de todas as medições para cada vinho estudado, cujos resultados se apresentam na Tabela A.2.

Tabela A.2 – Cálculo do Quadrado da Diferença entre o Valor de cada Medição e a Média de todas as Medições para a Coordenada L* no estudo da Repetibilidade

$(x_p - M_x)^2$			
Branco 1	Branco 2	Rosé 1	Rosé 2
0.00360	0.00036	0.08468	0.01850
0.00010	0.00044	0.00012	0.01588
0.00090	0.00152	0.00240	0.00026
0.00250	0.00792	0.00084	0.00292
0.00360	0.00008	0.00036	0.00002
0.00160	0.00260	0.00084	0.00002
0.00250	0.00504	0.00348	0.00068
0.01960	0.00240	0.00240	0.06452
0.00090	0.000001	0.00152	0.00410
0.00010	0.00372	0.00084	0.00578

Assim, foi possível calcular o desvio padrão de repetibilidade, S_r , que, por sua vez, possibilitou o cálculo dos limites de repetibilidade para um nível de confiança de 95%, r . Foi também calculado o coeficiente de variação, %CV. Os resultados apresentam-se na Tabela A.3.

Tabela A.3 - Cálculo dos Limites de Repetibilidade para a Coordenada L para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados*

Vinho Branco		Vinho Rosé	
n	2	n	2
N	20	N	20
S_r	0.057	S_r	0.108
r	0.161	r	0.303
%CV	0.058%	%CV	0.125%

NOTA: n – número de materiais de teste utilizados; N – número total de medições para cada tipo de vinho; S_r – desvio padrão de repetibilidade; r – limite de repetibilidade para um nível de confiança de 95%; %CV – coeficiente de variação

Na Tabela A.4 apresentam-se os valores obtidos para a coordenada a^* nas análises de cor efetuadas aos materiais de teste escolhidos.

Tabela A.4 - Valores obtidos para a Coordenada a^* no estudo da Repetibilidade

a^*				
Repetição	Branco 1	Branco 2	Rosé 1	Rosé 2
1	-0.52	-0.35	12.38	16.19
2	-0.59	-0.33	12.79	16.27
3	-0.60	-0.34	12.85	16.17
4	-0.61	-0.32	12.80	16.18
5	-0.61	-0.33	12.80	16.20
6	-0.60	-0.34	12.82	16.21
7	-0.61	-0.32	12.85	16.20
8	-0.60	-0.34	12.85	16.18
9	-0.60	-0.33	12.83	16.25
10	-0.61	-0.33	12.84	16.28
Média	-0.60	-0.33	12.78	16.21

Com base nestes valores efetuou-se o cálculo do quadrado da diferença entre o valor de cada medição e a média de todas as medições para cada vinho estudado, cujos resultados se apresentam na Tabela A.5.

Tabela A.5 – Cálculo do Quadrado da Diferença entre o Valor de cada Medição e a Média de todas as Medições para a Coordenada a^* no estudo da Repetibilidade

$(x_p - M_x)^2$			
Branco 1	Branco 2	Rosé 1	Rosé 2
0.00562	0.00029	0.16080	0.00053
0.00003	0.00001	0.00008	0.00325
0.00003	0.00005	0.00476	0.00185
0.00023	0.00017	0.00036	0.00109
0.00023	0.00001	0.00036	0.00017
0.00003	0.00005	0.00152	0.00001
0.00023	0.00017	0.00476	0.00017
0.00003	0.00005	0.00476	0.00109
0.00003	0.00001	0.00240	0.00137
0.00023	0.00001	0.00348	0.00449

Assim, foi possível calcular o desvio padrão de repetibilidade, S_r , que, por sua vez, possibilitou o cálculo dos limites de repetibilidade para um nível de confiança de 95%, r . Foi também calculado o coeficiente de variação, %CV. Os resultados apresentam-se na Tabela A.6.

*Tabela A.6 - Cálculo dos Limites de Repetibilidade para a Coordenada a*para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados*

Vinho Branco		Vinho Rosé	
n	2	n	2
N	20	N	20
S_r	0.020	S_r	0.105
r	0.057	r	0.293
%CV	4.387%	%CV	0.722%

NOTA: n – número de materiais de teste utilizados; N – número total de medições para cada tipo de vinho; S_r – desvio padrão de repetibilidade; r – limite de repetibilidade para um nível de confiança de 95%; %CV – coeficiente de variação

Na Tabela A.7 apresentam-se os valores obtidos para a coordenada b^* nas análises de cor efetuadas aos materiais de teste escolhidos.

Tabela A.7 - Valores obtidos para a Coordenada b^* no estudo da Repetibilidade

b^*				
Repetição	Branco 1	Branco 2	Rosé 1	Rosé 2
1	2.35	2.17	5.84	6.03
2	2.33	2.19	6.01	6.04
3	2.30	2.15	6.07	6.11
4	2.30	2.12	6.06	6.21
5	2.31	2.16	6.07	6.16
6	2.31	2.16	6.04	6.12
7	2.30	2.20	6.06	6.12
8	2.33	2.15	6.05	6.15
9	2.33	2.16	6.03	6.15
10	2.32	2.22	6.04	6.07
Média	2.32	2.17	6.03	6.12

Com base nestes valores efetuou-se o cálculo do quadrado da diferença entre o valor de cada medição e a média de todas as medições para cada vinho estudado, cujos resultados se apresentam na Tabela A.8.

Tabela A.8 - Cálculo do Quadrado da Diferença entre o Valor de cada Medição e a Média de todas as Medições para a Coordenada b^* no estudo da Repetibilidade

$(x_p - M_x)^2$			
Branco 1	Branco 2	Rosé 1	Rosé 2
0.00102	0.000004	0.03497	0.00740
0.00014	0.00048	0.00029	0.00578
0.00032	0.00032	0.00185	0.00004
0.00032	0.00230	0.00109	0.00884
0.00006	0.00006	0.00185	0.00194
0.00006	0.00006	0.00017	0.00002
0.00032	0.00102	0.00109	0.00002
0.00014	0.00032	0.00053	0.00116
0.00014	0.00006	0.00001	0.00116
0.000004	0.00270	0.00017	0.00212

Assim, foi possível calcular o desvio padrão de repetibilidade, S_r , que, por sua vez, possibilitou o cálculo dos limites de repetibilidade para um nível de confiança de 95%, r . Foi também calculado o coeficiente de variação, %CV. Os resultados apresentam-se na Tabela A.9.

*Tabela A.9 - Cálculo dos Limites de Repetibilidade para a Coordenada b*para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados*

Vinho Branco		Vinho Rosé	
n	2	n	2
N	20	N	20
S_r	0.023	S_r	0.063
r	0.066	r	0.175
%CV	1.047%	%CV	1.030%

NOTA: n – número de materiais de teste utilizados; N – número total de medições para cada tipo de vinho; S_r – desvio padrão de repetibilidade; r – limite de repetibilidade para um nível de confiança de 95%; %CV – coeficiente de variação

Anexo B - Validação da Metodologia – Reprodutibilidade

Na Tabela B.1 apresentam-se os valores obtidos para a coordenada L* nas análises de cor efetuadas aos materiais de teste escolhidos, cujas medições ocorreram em duplicado.

Tabela B.1 - Valores obtidos para a Coordenada L* no estudo da Reprodutibilidade

L*	Vinho Branco		Vinho Rosé	
Data Medição	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
11/jan	99.62	99.57	86.17	86.09
15/jan	99.72	100.56	86.78	85.92
19/jan	99.71	99.70	86.38	86.34
22/jan	99.74	99.74	87.30	86.39
26/jan	99.53	99.53	85.96	85.91
29/jan	99.21	99.17	86.13	86.11
02/fev	99.57	100.05	86.08	86.46
05/fev	99.56	99.56	86.54	86.50
09/fev	99.60	99.59	86.11	86.05
12/fev	99.97	99.95	86.85	86.82
Média	99.62	99.74	86.43	86.26

Visto que as medições foram feitas em duplicado, efetuou-se a média das duas medições, tal como apresentado na Tabela B.2.

Tabela B.2 - Cálculo da Média das Medições em Duplicado efetuadas para a Coordenada L*

	Branco	Rosé
	\bar{X}	\bar{X}
	99.595	86.130
	100.140	86.350
	99.705	86.360
	99.740	86.845
	99.530	85.935
	99.190	86.120
	99.810	86.270
	99.560	86.520
	99.595	86.080
	99.960	86.835
M \bar{x}	99.683	86.345

De seguida, calculou-se a variância da média das réplicas, $Var(\bar{x}_{ij})$, e a variância da repetibilidade das repetições das medições efetuadas, $Var(r)$, tal como se apresenta nas Tabelas B.3 e B.4, respetivamente.

Tabela B.3 - Cálculo da Variância da Média das Réplicas para a Coordenada L*

	Branco	Rosé
	$(M_{\bar{x}} - \bar{x})^2$	$(M_{\bar{x}} - \bar{x})^2$
	0.00766	0.04601
	0.20931	0.00003
	0.00051	0.00024
	0.00331	0.25050
	0.02326	0.16769
	0.24256	0.05040
	0.01626	0.00555
	0.01501	0.03080
	0.00766	0.06996
	0.07701	0.24059
$\Sigma (M_{\bar{x}} - \bar{x})^2$	0.60251	0.86177
$Var(x_{ij})$	0.06695	0.09575

Tabela B.4 - Cálculo da Variância da Repetibilidade das Repetições das Medições efetuadas para a Coordenada L*

	Branco	Rosé
	$(x_1 - x_2)^2$	$(x_1 - x_2)^2$
	0.00250	0.00640
	0.70560	0.73960
	0.00010	0.00160
	0.00000	0.82810
	0.00000	0.00250
	0.00160	0.00040
	0.23040	0.14440
	0.00000	0.00160
	0.00010	0.00360
	0.00040	0.00090
$\Sigma (x_1 - x_2)^2$	0.94070	1.72910
$Var(r)$	0.04704	0.08645

Assim, foi possível calcular o desvio padrão de reprodutibilidade, S_R , que, por sua vez, possibilitou o cálculo dos limites de reprodutibilidade para um nível de confiança de 95%, R. Os resultados apresentam-se na Tabela B.5

Tabela B.5 - Cálculo dos Limites de Reprodutibilidade para a Coordenada L* para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados

Vinho Branco		Vinho Rosé	
n	1	n	1
N	10	N	10
S _R	0.301	S _R	0.373
R	0.842	R	1.044

NOTA: n – número de materiais de teste utilizados; N – número total de medições para cada tipo de vinho; S_R – desvio padrão de reprodutibilidade; R – limite de reprodutibilidade para um nível de confiança de 95%

Na Tabela B.6 apresentam-se os valores obtidos para a coordenada a^* nas análises de cor efetuadas aos materiais de teste escolhidos, cujas medições ocorreram em duplicado.

Tabela B.6 - Valores obtidos para a Coordenada a^ no estudo da Reprodutibilidade*

a^*	Vinho Branco		Vinho Rosé	
Data Medição	x_1	x_2	Data Medição	x_1
11/jan	-0.31	-0.30	14.48	14.56
15/jan	-0.25	-0.25	15.10	14.97
19/jan	-0.26	-0.25	14.42	14.46
22/jan	-0.25	-0.24	14.64	14.58
26/jan	-0.25	-0.25	14.71	14.74
29/jan	-0.24	-0.24	14.74	14.74
02/fev	-0.24	-0.24	14.76	14.86
05/fev	-0.24	-0.24	14.38	14.42
09/fev	-0.26	-0.25	14.79	14.84
12/fev	-0.28	-0.28	14.35	14.38
Média	-0.26	-0.25	14.64	14.66

Visto que as medições foram feitas em duplicado, efetuou-se a média das duas medições, tal como apresentado na Tabela B.7.

*Tabela B.7 - Cálculo da Média das Medições em Duplicado efetuadas para a Coordenada a^**

	Branco	Rosé
	\bar{x}	\bar{x}
	-0.305	14.520
	-0.250	15.035
	-0.255	14.440
	-0.245	14.610
	-0.250	14.725
	-0.240	14.740
	-0.240	14.810
	-0.240	14.400
	-0.255	14.815
	-0.280	14.365
$M_{\bar{x}}$	-0.256	14.646

De seguida, calculou-se a variância da média das réplicas, $Var(\bar{x}_{ij})$, e a variância da repetibilidade das repetições das medições efetuadas, $Var(r)$, tal como se apresenta nas Tabelas B.8 e B.9, respetivamente.

Tabela B.8 - Cálculo da Variância da Média das Réplicas para a Coordenada a*

	Branco	Rosé
	$(M_{\bar{x}} - \bar{x})^2$	$(M_{\bar{x}} - \bar{x})^2$
	0.00240	0.01588
	0.00004	0.15132
	0.000001	0.04244
	0.00012	0.00130
	0.00004	0.00624
	0.00026	0.00884
	0.00026	0.02690
	0.00026	0.06052
	0.000001	0.02856
	0.00058	0.07896
$\Sigma (M_{\bar{x}} - \bar{x})^2$	0.00394	0.42094
$Var(x_{ij})$	0.00044	0.04677

Tabela B.9 - Cálculo da Variância da Repetibilidade das Repetições das Medições efetuadas para a Coordenada a*

	Branco	Rosé
	$(x_1 - x_2)^2$	$(x_1 - x_2)^2$
	0.00010	0.00640
	0.00000	0.01690
	0.00010	0.00160
	0.00010	0.00360
	0.00000	0.00090
	0.00000	0.00000
	0.00000	0.01000
	0.00000	0.00160
	0.00010	0.00250
	0.00000	0.00090
$\Sigma (x_1 - x_2)^2$	0.00040	0.04440
$Var(r)$	0.00002	0.00222

Assim, foi possível calcular o desvio padrão de reprodutibilidade, S_R , que, por sua vez, possibilitou o cálculo dos limites de reprodutibilidade para um nível de confiança de 95%, R . Os resultados apresentam-se na Tabela B.10

Tabela B.10 - Cálculo dos Limites de Reprodutibilidade para a Coordenada a* para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados

Vinho Branco		Vinho Rosé	
n	1	n	1
N	10	N	10
S _R	0.021	S _R	0.219
R	0.059	R	0.613

NOTA: n – número de materiais de teste utilizados; N – número total de medições para cada tipo de vinho; S_R – desvio padrão de reprodutibilidade; R – limite de reprodutibilidade para um nível de confiança de 95%

Na Tabela B.11 apresentam-se os valores obtidos para a coordenada b^* nas análises de cor efetuadas aos materiais de teste escolhidos, cujas medições ocorreram em duplicado.

Tabela B.11 - Valores obtidos para a Coordenada b^* no estudo da Reprodutibilidade

b^*	Vinho Branco		Vinho Rosé	
Data Medição	x_1	x_2	Data Medição	x_1
11/jan	2.10	2.09	6.91	6.91
15/jan	1.95	1.98	7.17	7.10
19/jan	2.01	2.02	7.23	7.22
22/jan	1.95	1.95	7.37	7.29
26/jan	2.01	2.02	7.54	7.55
29/jan	1.99	1.99	7.40	7.44
02/fev	1.96	1.97	7.48	7.51
05/fev	1.97	1.98	7.32	7.30
09/fev	1.89	1.90	7.43	7.41
12/fev	1.89	1.89	7.27	7.25
Média	1.97	1.98	7.31	7.30

Visto que as medições foram feitas em duplicado, efetuou-se a média das duas medições, tal como apresentado na Tabela B.12.

Tabela B.12 - Cálculo da Média das Medições em Duplicado efetuadas para a Coordenada b^*

	Branco	Rosé
	\bar{x}	\bar{x}
	2.10	6.91
	1.97	7.14
	2.02	7.23
	1.95	7.33
	2.02	7.55
	1.99	7.42
	1.97	7.50
	1.98	7.31
	1.90	7.42
	1.89	7.26
$M_{\bar{x}}$	1.98	7.31

De seguida, calculou-se a variância da média das réplicas, $Var(\bar{x}_{ij})$, e a variância da repetibilidade das repetições das medições efetuadas, $Var(r)$, tal como se apresenta nas Tabelas B.13 e B.14, respetivamente.

Tabela B.13 - Cálculo da Variância da Média das Réplicas para a Coordenada b*

	Branco	Rosé
	$(M_{\bar{x}} - \bar{x})^2$	$(M_{\bar{x}} - \bar{x})^2$
	0.01428	0.15603
	0.00011	0.02890
	0.00156	0.00640
	0.00065	0.00062
	0.00156	0.05760
	0.00021	0.01322
	0.00011	0.03610
	0.00000	0.00002
	0.00648	0.01322
	0.00731	0.00203
$\Sigma (M_{\bar{x}} - \bar{x})^2$	0.03227	0.31415
$Var(x_{ij})$	0.00359	0.03491

Tabela B.14 - Cálculo da Variância da Repetibilidade das Repetições das Medições efetuadas para a Coordenada b*

	Branco	Rosé
	$(x_1 - x_2)^2$	$(x_1 - x_2)^2$
	0.00010	0.00000
	0.00090	0.00490
	0.00010	0.00010
	0.00000	0.00640
	0.00010	0.00010
	0.00000	0.00160
	0.00010	0.00090
	0.00010	0.00040
	0.00010	0.00040
	0.00000	0.00040
$\Sigma (x_1 - x_2)^2$	0.00150	0.01520
$Var(r)$	0.00008	0.00076

Assim, foi possível calcular o desvio padrão de reprodutibilidade, S_R , que, por sua vez, possibilitou o cálculo dos limites de reprodutibilidade para um nível de confiança de 95%, R. Os resultados apresentam-se na Tabela B.15

Tabela B.15 - Cálculo dos Limites de Reprodutibilidade para a Coordenada b^* para Vinhos Brancos e Vinhos Rosados

Vinho Branco		Vinho Rosé	
n	1	n	1
N	10	N	10
S_R	0.060	S_R	0.188
R	0.169	R	0.526

NOTA: n – número de materiais de teste utilizados; N – número total de medições para cada tipo de vinho; S_R – desvio padrão de reprodutibilidade; R – limite de reprodutibilidade para um nível de confiança de 95%

Anexo C - Resultados das Simulações de Cor

Na Tabela C.1 estão representados os resultados de cor obtidos para as simulações de cor efetuadas no Vinho A.

Tabela C.1 - Resultados Simulação de Cores para Vinho A



	Amostra	A ₄₂₀	L*	a*	b*	C _{ab} *	h* _{ab}
A ₄₂₀ 0.025	1	0.024	99.25	-0.14	1.93	1.94	94.13
	2	0.026	99.61	-0.29	1.81	1.84	99.20
	3	0.028	99.43	-0.29	1.52	1.55	100.81
A ₄₂₀ 0.030	1	0.027	99.78	-0.30	1.93	1.95	99.00
	2	0.029	99.66	-0.39	1.99	2.03	101.03
	3	0.028	99.77	-0.40	1.98	2.02	101.42
A ₄₂₀ 0.035	1	0.035	99.81	-0.41	2.05	2.09	101.45
	2	0.032	99.67	-0.41	2.07	2.11	101.15
	3	0.034	99.71	-0.41	2.11	2.15	100.92
A ₄₂₀ 0.040	1	0.038	99.64	-0.48	2.64	2.68	100.25
	2	0.036	99.69	-0.50	2.50	2.55	101.24
	3	0.037	99.67	-0.50	2.50	2.55	101.36
A ₄₂₀ 0.045	1	0.043	99.68	-0.64	3.02	3.09	101.96
	2	0.045	99.45	-0.65	2.98	3.05	102.33
	3	0.046	99.43	-0.67	2.99	3.06	102.56
A ₄₂₀ 0.050	1	0.045	99.70	-0.70	3.24	3.32	102.27
	2	0.049	99.46	-0.68	3.35	3.42	101.45
	3	0.049	99.41	-0.68	3.32	3.39	101.59
A ₄₂₀ 0.055	1	0.052	99.57	-0.76	3.70	3.77	101.64
	2	0.054	99.51	-0.76	3.80	3.88	101.32
	3	0.054	99.47	-0.77	3.81	3.89	101.38
A ₄₂₀ 0.060	1	0.058	99.52	-0.86	4.20	4.28	101.54
	2	0.060	99.51	-0.86	4.30	4.38	101.35
	3	0.060	99.47	-0.88	4.29	4.38	101.56
A ₄₂₀ 0.070	1	0.076	98.86	-0.99	5.00	5.10	101.15
	2	0.073	99.14	-1.01	5.05	5.15	101.32
	3	0.073	99.12	-0.98	5.06	5.16	101.00
A ₄₂₀ 0.080	1	0.082	99.01	-1.15	5.63	5.75	101.57
	2	0.078	99.35	-1.19	5.65	5.77	101.89
	3	0.077	99.43	-1.20	5.67	5.79	101.98
A ₄₂₀ 0.090	1	0.091	99.26	-1.45	6.49	6.65	102.57
	2	0.090	99.39	-1.44	6.57	6.73	102.37
	3	0.091	99.35	-1.46	6.58	6.74	102.52

Na Tabela C.2 é apresentado o resultado da prova visual efetuada pelo enólogos para cada uma das simulações apresentadas.

Tabela C.2 – Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho A

	PP	LC	LCA	AB	CF
A ₄₂₀ 0.025					
A ₄₂₀ 0.030					
A ₄₂₀ 0.035					
A ₄₂₀ 0.040					
A ₄₂₀ 0.045					
A ₄₂₀ 0.050					
A ₄₂₀ 0.055					
A ₄₂₀ 0.060					
A ₄₂₀ 0.070					
A ₄₂₀ 0.080					
A ₄₂₀ 0.090					

Legenda:

	Cor aceite em prova visual
	Cor rejeitada em prova visual

Foi então possível traduzir o resultado desta prova visual em valores aceites e rejeitados para as coordenadas L*, a* e b*, tal como apresentado na Tabela C.3.

Tabela C.3 - Coordenadas L*, a* e b* correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho A

	L*	a*	b*
A ₄₂₀ 0.025	99.28	-0.24	1.75
A ₄₂₀ 0.030	99.74	-0.36	1.97
A ₄₂₀ 0.035	99.73	-0.41	2.08
A ₄₂₀ 0.040	99.67	-0.49	2.55
A ₄₂₀ 0.045	99.52	-0.65	3.00
A ₄₂₀ 0.050	99.52	-0.69	3.30
A ₄₂₀ 0.055	99.52	-0.76	3.77
A ₄₂₀ 0.060	99.50	-0.87	4.26
A ₄₂₀ 0.070	99.04	-0.99	5.04
A ₄₂₀ 0.080	99.26	-1.18	5.65
A ₄₂₀ 0.090	99.33	-1.45	6.55

Foi também calculada a diferença colorimétrica entre cada uma das amostras das simulações efetuadas para o Vinho A, dando origem à Tabela C.4.

Tabela C.4 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho A

ΔE	A ₄₂₀ 0.030	A ₄₂₀ 0.035	A ₄₂₀ 0.040	A ₄₂₀ 0.045	A ₄₂₀ 0.050	A ₄₂₀ 0.055
A ₄₂₀ 0.030		0.120	0.598	1.092	1.392	1.860
A ₄₂₀ 0.035	0.120		0.482	0.975	1.274	1.743
A ₄₂₀ 0.040	0.598	0.482		0.500	0.794	1.262
A ₄₂₀ 0.045	1.092	0.975	0.500		0.308	0.781
A ₄₂₀ 0.050	1.392	1.274	0.794	0.308		0.473
A ₄₂₀ 0.055	1.860	1.743	1.262	0.781	0.473	

Na Tabela C.5 estão representados os resultados de cor obtidos para as simulações de cor efetuadas no Vinho B.

Tabela C.5 – Resultados Simulação de Cores para Vinho B



	Amostra	A ₄₂₀	L*	a*	b*	C _{ab} *	h* _{ab}
A ₄₂₀ 0.030	1	0.025	99.84	-0.44	1.76	1.81	104.10
	2	0.029	99.71	-0.46	1.95	2.01	103.31
	3	0.027	99.85	-0.47	1.93	1.98	103.74
A ₄₂₀ 0.035	1	0.033	99.59	-0.52	2.16	2.22	103.60
	2	0.034	99.62	-0.54	2.29	2.36	103.29
	3	0.032	99.70	-0.54	2.13	2.19	104.37
A ₄₂₀ 0.040	1	0.037	99.69	-0.60	2.53	2.61	103.32
	2	0.037	99.70	-0.62	2.54	2.62	103.67
	3	0.043	99.32	-0.57	2.71	2.77	101.84
A ₄₂₀ 0.045	1	0.041	99.64	-0.65	2.87	2.94	102.76
	2	0.041	99.70	-0.72	2.86	2.95	104.10
	3	0.041	99.63	-0.66	2.76	2.84	103.47
A ₄₂₀ 0.050	1	0.049	99.45	-0.72	3.35	3.42	102.07
	2	0.054	99.10	-0.72	3.40	3.47	101.91
	3	0.047	99.59	-0.75	3.26	3.34	103.04
A ₄₂₀ 0.055	1	0.050	99.58	-0.74	3.59	3.66	101.58
	2	0.051	99.61	-0.85	3.62	3.72	103.15
	3	0.052	99.49	-0.84	3.65	3.74	103.03
A ₄₂₀ 0.060	1	0.059	99.26	-0.75	4.04	4.11	100.57
	2	0.060	99.31	-0.91	4.07	4.17	102.61
	3	0.057	99.46	-0.92	3.96	4.07	103.01
A ₄₂₀ 0.065	1	0.060	99.45	-1.00	4.18	4.30	103.50
	2	0.064	99.29	-0.95	4.35	4.45	102.37
	3	0.063	99.35	-0.96	4.39	4.49	102.36
A ₄₂₀ 0.070	1	0.064	99.50	-1.05	4.54	4.66	102.99
	2	0.065	99.44	-1.06	4.63	4.75	102.92
	3	0.069	99.21	-1.03	4.72	4.83	102.33
A ₄₂₀ 0.080	1	0.073	99.40	-1.18	5.22	5.35	102.77
	2	0.076	99.30	-1.22	5.32	5.46	102.93
	3	0.079	99.09	-1.15	5.35	5.48	102.13
A ₄₂₀ 0.090	1	0.085	99.22	-1.34	5.98	6.13	102.62
	2	0.089	99.08	-1.37	6.20	6.35	102.43
	3	0.087	99.20	-1.37	6.12	6.27	102.59

Na Tabela C.6 é apresentado o resultado da prova visual efetuada pelo enólogos para cada uma das simulações apresentadas.

Tabela C.6 – Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho B

	PP	LC	DT	AB	CF
A ₄₂₀ 0.030					
A ₄₂₀ 0.035					
A ₄₂₀ 0.040					
A ₄₂₀ 0.045					
A ₄₂₀ 0.050					
A ₄₂₀ 0.055					
A ₄₂₀ 0.060					
A ₄₂₀ 0.065					
A ₄₂₀ 0.070					
A ₄₂₀ 0.080					
A ₄₂₀ 0.090					

Legenda:

	Cor aceite em prova visual
	Cor rejeitada em prova visual

Foi então possível traduzir o resultado desta prova visual em valores aceites e rejeitados para as coordenadas L*, a* e b*, tal como apresentado na Tabela C.7.

Tabela C.7 - Coordenadas L*, a* e b* correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho B

	L*	a*	b*
A ₄₂₀ 0.030	99.80	-0.46	1.88
A ₄₂₀ 0.035	99.64	-0.53	2.19
A ₄₂₀ 0.040	99.57	-0.60	2.59
A ₄₂₀ 0.045	99.66	-0.68	2.83
A ₄₂₀ 0.050	99.38	-0.73	3.34
A ₄₂₀ 0.055	99.56	-0.81	3.62
A ₄₂₀ 0.060	99.34	-0.86	4.02
A ₄₂₀ 0.065	99.36	-0.97	4.31
A ₄₂₀ 0.070	99.38	-1.05	4.63
A ₄₂₀ 0.080	99.26	-1.18	5.30
A ₄₂₀ 0.090	99.17	-1.36	6.10

Foi também calculada a diferença colorimétrica entre cada uma das amostras das simulações efetuadas para o Vinho B, dando origem à Tabela C.8.

Tabela C.8 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho B

ΔE	A ₄₂₀ 0.030	A ₄₂₀ 0.035	A ₄₂₀ 0.040	A ₄₂₀ 0.045	A ₄₂₀ 0.050
A ₄₂₀ 0.030		0.362	0.762	0.986	1.540
A ₄₂₀ 0.035	0.362		0.410	0.653	1.188
A ₄₂₀ 0.040	0.762	0.410		0.264	0.779
A ₄₂₀ 0.045	0.986	0.653	0.264		0.580
A ₄₂₀ 0.050	1.540	1.188	0.779	0.580	

Na Tabela C.9 estão representados os resultados de cor obtidos para as simulações de cor efetuadas no Vinho C.

Tabela C.9 – Resultados Simulação de Cores para Vinho C



	Amostra	A ₄₂₀	L*	a*	b*	C _{ab} *	h* _{ab}
A ₄₂₀ 0.035	1	0.035	99.48	-0.41	2.35	2.39	99.88
	2	0.033	99.68	-0.49	2.37	2.42	101.81
	3	0.034	99.68	-0.47	2.43	2.47	101.01
A ₄₂₀ 0.040	1	0.041	99.48	-0.52	2.85	2.90	100.34
	2	0.040	99.52	-0.57	2.81	2.87	101.44
	3	0.040	99.52	-0.54	2.80	2.85	100.91
A ₄₂₀ 0.045	1	0.046	99.45	-0.56	3.23	3.27	99.93
	2	0.045	99.56	-0.62	3.19	3.24	100.94
	3	0.045	99.51	-0.60	3.20	3.25	100.60
A ₄₂₀ 0.050	1	0.053	99.37	-0.65	3.72	3.78	99.90
	2	0.052	99.40	-0.68	3.60	3.67	100.71
	3	0.052	99.35	-0.69	3.55	3.62	100.91
A ₄₂₀ 0.055	1	0.058	99.20	-0.63	3.90	3.95	99.20
	2	0.055	99.28	-0.77	3.74	3.82	101.63
	3	0.056	99.29	-0.73	3.90	3.97	100.61
A ₄₂₀ 0.060	1	0.062	99.37	-0.76	4.36	4.43	99.90
	2	0.062	99.33	-0.80	4.31	4.39	100.53
	3	0.062	99.34	-0.79	4.36	4.43	100.26
A ₄₂₀ 0.065	1	0.066	99.22	-0.83	4.59	4.66	100.21
	2	0.067	99.22	-0.80	4.65	4.72	99.80
	3	0.066	99.21	-0.82	4.59	4.66	100.19
A ₄₂₀ 0.070	1	0.070	99.32	-0.89	4.96	5.04	100.16
	2	0.071	99.24	-0.84	4.95	5.03	99.67
	3	0.069	99.33	-0.92	4.87	4.96	100.67
A ₄₂₀ 0.075	1	0.075	99.23	-0.96	5.33	5.42	100.21
	2	0.078	99.08	-0.88	5.38	5.45	99.30
	3	0.076	99.23	-0.97	5.35	5.44	100.31
A ₄₂₀ 0.080	1	0.079	99.17	-0.99	5.59	5.68	100.01
	2	0.082	98.99	-0.93	5.66	5.73	99.31
	3	0.079	99.18	-0.99	5.59	5.67	100.04
A ₄₂₀ 0.090	1	0.088	98.91	-0.84	6.16	6.22	97.75
	2	0.090	98.91	-0.98	6.25	6.32	98.95
	3	0.089	98.95	-1.04	6.17	6.26	99.57

Na Tabela C.10 é apresentado o resultado da prova visual efetuada pelo enólogos para cada uma das simulações apresentadas.

Tabela C.10 – Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho C

	PP	CF	VM
A ₄₂₀ 0.035			
A ₄₂₀ 0.040			
A ₄₂₀ 0.045			
A ₄₂₀ 0.050			
A ₄₂₀ 0.055			
A ₄₂₀ 0.060			
A ₄₂₀ 0.065			
A ₄₂₀ 0.070			
A ₄₂₀ 0.075			
A ₄₂₀ 0.080			
A ₄₂₀ 0.090			

Legenda:

	Cor aceite em prova visual
	Cor rejeitada em prova visual

Foi então possível traduzir o resultado desta prova visual em valores aceites e rejeitados para as coordenadas L*, a* e b*, tal como apresentado na Tabela C.11.

Tabela C.11 - Coordenadas L*, a* e b* correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho C

	L*	a*	b*
A ₄₂₀ 0.035	99.613	-0.457	2.383
A ₄₂₀ 0.040	99.507	-0.543	2.820
A ₄₂₀ 0.045	99.507	-0.593	3.207
A ₄₂₀ 0.050	99.373	-0.673	3.623
A ₄₂₀ 0.055	99.257	-0.710	3.847
A ₄₂₀ 0.060	99.347	-0.783	4.343
A ₄₂₀ 0.065	99.217	-0.817	4.610
A ₄₂₀ 0.070	99.297	-0.883	4.927
A ₄₂₀ 0.075	99.180	-0.937	5.353
A ₄₂₀ 0.080	99.113	-0.970	5.613
A ₄₂₀ 0.090	98.923	-0.953	6.193

Foi também calculada a diferença colorimétrica entre cada uma das amostras das simulações efetuadas para o Vinho C, dando origem à Tabela C.12.

Tabela C.12 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho C

ΔE	A ₄₂₀ 0.050	A ₄₂₀ 0.055	A ₄₂₀ 0.060	A ₄₂₀ 0.065	A ₄₂₀ 0.070
A ₄₂₀ 0.050		0.255	0.729	1.009	1.322
A ₄₂₀ 0.055	0.255		0.510	0.772	1.095
A ₄₂₀ 0.060	0.729	0.510		0.299	0.594
A ₄₂₀ 0.065	1.009	0.772	0.299		0.333
A ₄₂₀ 0.070	1.322	1.095	0.594	0.333	

Na Tabela C.13 estão representados os resultados de cor obtidos para as simulações de cor efetuadas no Vinho D.

Tabela C.13 – Resultados Simulação de Cores para Vinho D



	Amostra	A ₄₂₀	A ₅₂₀	A ₆₂₀	IC	Ton	L*	a*	b*	C _{ab} *	h* _{ab}
IC 0.105	1	0.061	0.043	0.006	0.110	1.430	97.36	2.41	2.80	3.69	49.28
	2	0.061	0.043	0.006	0.110	1.426	97.36	2.43	2.78	3.69	48.90
	3	0.061	0.043	0.006	0.110	1.428	97.36	2.42	2.79	3.69	49.09
IC 0.115	1	0.063	0.043	0.007	0.113	1.478	97.33	2.25	2.91	3.68	52.23
	2	0.063	0.043	0.008	0.114	1.464	97.28	2.27	2.93	3.70	52.19
	3	0.063	0.043	0.008	0.114	1.471	97.31	2.26	2.92	3.69	52.21
IC 0.125	1	0.069	0.047	0.008	0.124	1.457	97.03	2.50	3.04	3.93	50.62
	2	0.069	0.047	0.007	0.122	1.469	97.09	2.55	3.16	4.06	51.09
	3	0.069	0.047	0.007	0.124	1.457	97.05	2.59	3.17	4.09	50.76
IC 0.140	1	0.079	0.052	0.007	0.138	1.508	96.76	2.88	3.70	4.69	52.07
	2	0.079	0.053	0.007	0.139	1.492	96.73	2.93	3.68	4.71	51.50
	3	0.079	0.053	0.007	0.139	1.478	96.71	2.98	3.66	4.72	50.85
IC 0.150	1	0.085	0.056	0.008	0.150	1.517	96.50	3.04	4.00	5.02	52.73
	2	0.086	0.057	0.008	0.151	1.508	96.47	3.08	3.98	5.04	52.28
	3	0.086	0.057	0.008	0.151	1.495	96.45	3.15	3.97	5.07	51.60
IC 0.160	1	0.090	0.060	0.010	0.160	1.505	96.23	3.17	4.12	5.20	52.45
	2	0.091	0.060	0.009	0.160	1.511	96.25	3.25	4.22	5.33	52.37
	3	0.091	0.061	0.009	0.160	1.491	96.22	3.33	4.15	5.32	51.26
IC 0.175	1	0.098	0.068	0.010	0.176	1.452	95.79	3.73	4.40	5.77	49.68
	2	0.098	0.068	0.010	0.176	1.441	95.79	3.79	4.38	5.79	49.18
	3	0.098	0.068	0.010	0.176	1.433	95.76	3.83	4.36	5.80	48.75
IC 0.185	1	0.104	0.075	0.015	0.193	1.386	95.20	3.94	4.26	5.80	47.22
	2	0.104	0.075	0.012	0.191	1.385	95.33	4.25	4.50	6.19	46.66
	3	0.104	0.076	0.012	0.191	1.379	95.31	4.28	4.50	6.21	46.45
IC 0.195	1	0.108	0.081	0.013	0.202	1.340	94.97	4.59	4.53	6.45	44.62
	2	0.107	0.081	0.012	0.200	1.333	95.01	4.66	4.50	6.47	43.99
	3	0.108	0.081	0.012	0.201	1.328	94.98	4.69	4.51	6.51	43.86
IC 0.205	1	0.112	0.085	0.014	0.211	1.309	94.68	4.92	4.58	6.72	42.97
	2	0.112	0.086	0.014	0.212	1.300	94.64	4.98	4.55	6.75	42.39
	3	0.112	0.087	0.014	0.212	1.289	94.63	5.08	4.56	6.82	41.88
IC 0.315	1	0.117	0.092	0.015	0.223	1.271	94.31	5.35	4.68	7.11	41.16
	2	0.117	0.092	0.015	0.225	1.264	94.26	5.38	4.63	7.10	40.69
	3	0.117	0.093	0.015	0.225	1.257	94.25	5.46	4.64	7.16	40.35

Na Tabela C.14 é apresentado o resultado da prova visual efetuada pelo enólogos para cada uma das simulações apresentadas.

Tabela C.14 – Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho D

	PP	AB	LC
IC 0.105			
IC 0.115			
IC 0.125			
IC 0.140			
IC 0.150			
IC 0.160			
IC 0.175			
IC 0.185			
IC 0.195			
IC 0.205			
IC 0.215			

Legenda:

	Cor aceite em prova visual
	Cor rejeitada em prova visual

Foi então possível traduzir o resultado desta prova visual em valores aceites e rejeitados para as coordenadas L^* , a^* e b^* , tal como apresentado na Tabela C.15.

Tabela C.15 - Coordenadas L^* , a^* e b^* correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho D

	L^*	a^*	b^*
IC 0.105	97.36	2.42	2.79
IC 0.115	97.31	2.26	2.92
IC 0.125	97.06	2.55	3.12
IC 0.140	96.73	2.93	3.68
IC 0.150	96.47	3.09	3.98
IC 0.160	96.23	3.25	4.16
IC 0.175	95.78	3.78	4.38
IC 0.185	95.28	4.16	4.42
IC 0.195	94.99	4.65	4.51
IC 0.205	94.65	4.99	4.56
IC 0.215	94.27	5.40	4.65

Foi também calculada a diferença colorimétrica entre cada uma das amostras das simulações efetuadas para o Vinho D, dando origem à Tabela C.16.

Tabela C.16 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho D

ΔE	IC 0.105	IC 0.115	IC 0.125	IC 0.140	IC 0.150	IC 0.160	IC 0.175
IC 0.105		0.213	0.468	1.202	1.631	1.961	2.624
IC 0.115	0.213		0.430	1.163	1.585	1.917	2.603
IC 0.125	0.468	0.430		0.749	1.173	1.501	2.177
IC 0.140	1.202	1.163	0.749		0.430	0.766	1.458
IC 0.150	1.631	1.585	1.173	0.430		0.340	1.058
IC 0.160	1.961	1.917	1.501	0.766	0.340		0.733
IC 0.175	2.624	2.603	2.177	1.458	1.058	0.733	

Na Tabela C.17 estão representados os resultados de cor obtidos para as simulações de cor efetuadas no Vinho E.

Tabela C.17 – Resultados Simulação de Cores para Vinho E



	Amostra	A ₄₂₀	A ₅₂₀	A ₆₂₀	IC	Ton	L*	a*	b*	C _{ab} *	h* _{ab}
IC 0.160	1	0.081	0.077	0.011	0.169	1.045	95.33	5.11	3.00	5.93	30.43
	2	0.080	0.076	0.011	0.166	1.057	95.42	4.97	3.01	5.81	31.22
	3	0.079	0.075	0.010	0.163	1.062	95.50	4.96	3.03	5.81	31.43
IC 0.170	1	0.084	0.079	0.011	0.174	1.066	95.21	5.14	3.18	6.05	31.74
	2	0.084	0.079	0.011	0.173	1.070	95.25	5.17	3.22	6.09	31.90
	3	0.087	0.081	0.013	0.180	1.070	95.05	5.16	3.21	6.08	31.90
IC 0.180	1	0.089	0.083	0.012	0.184	1.080	94.98	5.37	3.41	6.36	32.47
	2	0.089	0.082	0.011	0.182	1.085	95.02	5.37	3.44	6.38	32.66
	3	0.090	0.083	0.012	0.185	1.083	94.95	5.39	3.44	6.39	32.56
IC 0.190	1	0.094	0.086	0.012	0.192	1.088	94.78	5.54	3.58	6.60	32.88
	2	0.095	0.086	0.012	0.193	1.094	95.21	5.58	3.65	6.67	33.24
	3	0.094	0.086	0.012	0.192	1.094	94.77	5.54	3.62	6.61	33.15
IC 0.200	1	0.097	0.088	0.012	0.197	1.097	94.66	5.74	3.76	6.86	33.22
	2	0.098	0.090	0.013	0.201	1.097	94.55	5.77	3.79	6.90	33.29
	3	0.098	0.089	0.013	0.200	1.099	94.57	5.76	3.77	6.88	33.25
IC 0.225	1	0.109	0.098	0.014	0.220	1.110	94.07	6.27	4.21	7.55	33.86
	2	0.113	0.101	0.016	0.230	1.120	93.82	6.28	4.33	7.63	34.60
	3	0.113	0.101	0.015	0.229	1.121	93.86	6.32	4.38	7.69	34.75
IC 0.250	1	0.118	0.105	0.015	0.238	1.119	94.08	6.75	4.59	8.16	34.26
	2	0.122	0.109	0.016	0.247	1.121	93.39	6.83	4.68	8.28	34.43
	3	0.127	0.112	0.018	0.256	1.135	95.03	6.92	5.04	8.56	36.07
IC 0.260	1	0.126	0.112	0.016	0.255	1.122	93.19	7.08	4.85	8.59	34.40
	2	0.128	0.114	0.017	0.259	1.129	93.09	7.12	4.95	8.67	34.82
	3	0.127	0.113	0.016	0.256	1.125	93.17	7.11	4.89	8.63	34.50
IC 0.270	1	0.132	0.117	0.018	0.266	1.127	92.89	7.25	5.02	8.82	34.70
	2	0.131	0.116	0.016	0.263	1.130	93.00	7.29	5.05	8.87	34.69
	3	0.132	0.117	0.017	0.267	1.129	92.90	7.30	5.08	8.90	34.82
IC 0.280	1	0.139	0.126	0.019	0.284	1.109	92.40	7.86	5.22	9.44	33.61
	2	0.139	0.125	0.019	0.283	1.110	92.42	7.87	5.23	9.45	33.59
	3	0.138	0.124	0.017	0.279	1.106	92.51	7.91	5.19	9.46	33.27
IC 0.290	1	0.140	0.129	0.019	0.288	1.091	92.25	8.15	5.19	9.66	32.49
	2	0.143	0.130	0.020	0.293	1.096	92.14	8.16	5.27	9.71	32.85
	3	0.144	0.131	0.021	0.296	1.094	92.05	8.19	5.28	9.74	32.83

Na Tabela C.18 é apresentado o resultado da prova visual efetuada pelo enólogos para cada uma das simulações apresentadas.

Tabela C.18 – Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho E

	PS	PP	CF
IC 0.160			
IC 0.170			
IC 0.180			
IC 0.190			
IC 0.200			
IC 0.225			
IC 0.250			
IC 0.260			
IC 0.270			
IC 0.280			
IC 0.290			

Legenda:

	Cor aceite em prova visual
	Cor rejeitada em prova visual

Foi então possível traduzir o resultado desta prova visual em valores aceites e rejeitados para as coordenadas L^* , a^* e b^* , tal como apresentado na Tabela C.19.

Tabela C.19 - Coordenadas L^ , a^* e b^* correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho E*

	L^*	a^*	b^*
IC 0.160	95.42	5.01	3.01
IC 0.170	95.17	5.16	3.20
IC 0.180	94.98	5.38	3.43
IC 0.190	94.92	5.55	3.62
IC 0.200	94.59	5.76	3.77
IC 0.225	93.92	6.29	4.31
IC 0.250	94.17	6.83	4.77
IC 0.260	93.15	7.10	4.90
IC 0.270	92.93	7.28	5.05
IC 0.280	92.44	7.88	5.21
IC 0.290	92.15	8.17	5.25

Foi também calculada a diferença colorimétrica entre cada uma das amostras das simulações efetuadas para o Vinho E, dando origem à Tabela C.20.

Tabela C.20 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho E

ΔE	IC 0.170	IC 0.180	IC 0.190	IC 0.200	IC 0.225	IC 0.250	IC 0.260	IC 0.270	IC 0.280
IC 0.170		0.367	0.625	1.009	2.018	2.504	3.277	3.597	4.346
IC 0.180	0.367		0.265	0.644	1.655	2.141	2.914	3.235	3.987
IC 0.190	0.625	0.265		0.415	1.423	1.880	2.678	2.999	3.755
IC 0.200	1.009	0.644	0.415		1.013	1.528	2.271	2.592	3.347
IC 0.225	2.018	1.655	1.423	1.013		0.757	1.264	1.583	2.350
IC 0.250	2.504	2.141	1.880	1.528	0.757		1.060	1.344	2.064
IC 0.260	3.277	2.914	2.678	2.271	1.264	1.060		0.321	1.097
IC 0.270	3.597	3.235	2.999	2.592	1.583	1.344	0.321		0.790
IC 0.280	4.346	3.987	3.755	3.347	2.350	2.064	1.097	0.790	

Na Tabela C.21 estão representados os resultados de cor obtidos para as simulações de cor efetuadas no Vinho F.

Tabela C.21 – Resultados Simulação de Cores para Vinho F



	Amostra	A ₄₂₀	A ₅₂₀	A ₆₂₀	IC	Ton	L*	a*	b*	C _{ab} *	h* _{ab}
IC 0.335	1	0.143	0.170	0.026	0.339	0.844	90.20	11.32	3.78	11.94	18.44
	2	0.140	0.169	0.023	0.333	0.829	90.34	11.59	3.75	12.18	17.94
	3	0.140	0.170	0.023	0.333	0.825	90.32	11.61	3.70	12.18	17.66
IC 0.345	1	0.145	0.176	0.024	0.345	0.827	89.98	12.01	3.83	12.61	17.67
	2	0.148	0.172	0.029	0.349	0.856	89.97	11.26	3.93	11.92	19.24
	3	0.146	0.177	0.025	0.348	0.824	89.91	12.08	3.82	12.67	17.55
IC 0.355	1	0.152	0.182	0.027	0.360	0.836	89.61	12.20	4.03	12.85	18.27
	2	0.152	0.183	0.026	0.361	0.831	89.57	12.31	4.00	12.94	18.02
	3	0.150	0.177	0.026	0.352	0.847	89.84	11.79	3.99	12.44	18.71
IC 0.365	1	0.153	0.185	0.026	0.364	0.828	89.48	12.56	4.02	13.19	17.75
	2	0.152	0.185	0.029	0.366	0.819	89.33	12.33	3.71	12.88	16.74
	3	0.151	0.184	0.027	0.363	0.820	89.45	12.41	3.83	12.98	17.16
IC 0.375	1	0.154	0.188	0.029	0.371	0.817	89.20	12.62	3.82	13.18	16.84
	2	0.157	0.185	0.028	0.370	0.847	89.35	12.29	4.12	12.97	18.54
	3	0.154	0.189	0.029	0.372	0.813	89.16	12.69	3.80	14.58	16.50
IC 0.400	1	0.168	0.198	0.031	0.397	0.849	88.68	12.92	4.50	13.68	19.19
	2	0.168	0.203	0.030	0.401	0.827	88.48	13.54	4.27	14.19	17.52
	3	0.168	0.204	0.031	0.402	0.822	88.85	13.67	4.26	14.31	17.30
IC 0.425	1	0.176	0.215	0.037	0.427	0.817	87.69	13.98	4.14	14.71	16.85
	2	0.177	0.209	0.041	0.426	0.848	87.84	13.03	4.27	13.71	18.13
	3	0.176	0.215	0.035	0.425	0.818	87.77	14.08	4.26	15.79	17.41
IC 0.435	1	0.184	0.218	0.034	0.436	0.845	87.56	14.29	4.74	15.06	18.36
	2	0.184	0.218	0.034	0.436	0.845	87.56	14.29	4.74	15.06	18.36
	3	0.184	0.218	0.034	0.436	0.845	87.56	14.29	4.74	15.06	18.36
IC 0.445	1	0.188	0.227	0.033	0.448	0.825	87.17	15.07	4.72	15.85	17.32
	2	0.188	0.225	0.034	0.447	0.836	87.21	14.82	4.79	15.58	17.90
	3	0.188	0.228	0.033	0.450	0.824	87.12	15.13	4.72	16.40	17.70
IC 0.455	1	0.193	0.227	0.039	0.458	0.847	86.95	14.51	4.85	15.30	18.47
	2	0.193	0.227	0.039	0.458	0.847	86.95	14.51	4.85	15.30	18.47
	3	0.193	0.227	0.039	0.458	0.847	86.95	14.51	4.85	15.30	18.47
IC 0.465	1	0.200	0.240	0.037	0.477	0.831	86.41	15.62	4.98	16.53	17.74
	2	0.200	0.242	0.037	0.479	0.829	86.38	15.75	5.04	16.30	17.81
	3	0.197	0.235	0.037	0.469	0.837	86.65	15.28	4.93	16.06	17.88

Na Tabela C.22 é apresentado o resultado da prova visual efetuada pelo enólogos para cada uma das simulações apresentadas.

Tabela C.22 – Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho F

	PP	CF	PS
IC 0.335			
IC 0.345			
IC 0.355			
IC 0.365			
IC 0.375			
IC 0.400			
IC 0.425			
IC 0.435			
IC 0.445			
IC 0.455			
IC 0.465			

Legenda:

	Cor aceite em prova visual
	Cor rejeitada em prova visual

Foi então possível traduzir o resultado desta prova visual em valores aceites e rejeitados para as coordenadas L^* , a^* e b^* , tal como apresentado na Tabela C.23.

Tabela C.23 - Coordenadas L^* , a^* e b^* correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho F

	L^*	a^*	b^*
IC 0.335	90.29	11.51	3.74
IC 0.345	89.95	11.78	3.86
IC 0.355	89.67	12.10	4.01
IC 0.365	89.42	12.43	3.85
IC 0.375	89.24	12.53	3.91
IC 0.400	88.67	13.38	4.34
IC 0.425	87.77	13.70	4.22
IC 0.435	87.56	14.29	4.74
IC 0.445	87.17	15.01	4.74
IC 0.455	86.95	14.51	4.85
IC 0.465	86.48	15.55	4.98

Foi também calculada a diferença colorimétrica entre cada uma das amostras das simulações efetuadas para o Vinho F, dando origem à Tabela C.24.

Tabela C.24 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho F

ΔE	IC 0.355	IC 0.365	IC 0.375	IC 0.400	IC 0.425	IC 0.435	IC 0.445	IC 0.455	IC 0.465
IC 0.355		0.446	0.622	1.658	2.496	3.131	3.908	3.733	4.801
IC 0.365	0.446		0.217	1.301	2.113	2.774	3.534	3.377	4.431
IC 0.375	0.622	0.217		1.103	1.900	2.565	3.330	3.164	4.224
IC 0.400	1.658	1.301	1.103		0.966	1.491	2.253	2.121	3.151
IC 0.425	2.496	2.113	1.900	0.966		0.813	1.532	1.312	2.381
IC 0.435	3.131	2.774	2.565	1.491	0.813		0.818	0.658	1.677
IC 0.445	3.908	3.534	3.330	2.253	1.532	0.818		0.552	0.908
IC 0.455	3.733	3.377	3.164	2.121	1.312	0.658	0.552		1.149
IC 0.465	4.801	4.431	4.224	3.151	2.381	1.677	0.908	1.149	

Na Tabela C.25 estão representados os resultados de cor obtidos para as simulações de cor efetuadas no Vinho G.

Tabela C.25 – Resultados Simulação de Cores para Vinho G

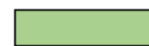
	Amostra	A ₄₂₀	A ₅₂₀	A ₆₂₀	IC	Ton	L*	a*	b*	C _{ab} *	h* _{ab}
IC 0.410	1	0.188	0.191	0.032	0.411	0.988	88.81	11.85	5.87	13.22	26.38
	2	0.186	0.191	0.031	0.408	0.972	88.81	12.02	5.70	13.30	25.37
	3	0.187	0.191	0.032	0.409	0.980	88.81	11.94	5.79	13.26	25.88
IC 0.420	1	0.190	0.194	0.030	0.414	0.982	88.72	12.26	5.98	13.64	25.99
	2	0.194	0.199	0.031	0.424	0.973	88.44	12.64	6.02	14.00	25.47
	3	0.192	0.196	0.030	0.419	0.978	88.58	12.45	6.00	13.82	25.73
IC 0.435	1	0.200	0.204	0.032	0.435	0.982	88.17	12.85	6.27	14.30	26.02
	2	0.199	0.201	0.031	0.430	0.992	88.34	12.62	6.32	14.11	26.61
	3	0.200	0.202	0.031	0.433	0.987	88.26	12.74	6.30	14.21	26.32
IC 0.450	1	0.206	0.206	0.032	0.444	0.998	88.01	12.92	6.54	14.48	26.86
	2	0.207	0.208	0.033	0.447	0.994	87.91	13.01	6.53	14.56	26.67
	3	0.206	0.207	0.032	0.446	0.996	87.96	12.97	6.54	14.52	26.77
IC 0.465	1	0.214	0.213	0.034	0.460	1.002	87.62	13.27	6.79	14.90	27.09
	2	0.216	0.214	0.034	0.464	1.011	87.57	13.21	6.91	14.91	27.61
	3	0.215	0.213	0.034	0.462	1.006	87.60	13.24	6.85	14.91	27.35
IC 0.475	1	0.221	0.220	0.037	0.478	1.006	87.19	13.43	6.93	15.12	27.30
	2	0.219	0.218	0.035	0.472	1.006	87.35	13.45	6.93	15.14	27.26
	3	0.220	0.219	0.036	0.475	1.006	87.27	13.44	6.93	15.13	27.28
IC 0.500	1	0.230	0.228	0.037	0.496	1.010	86.76	13.99	7.25	15.75	27.40
	2	0.234	0.230	0.039	0.503	1.014	86.58	13.95	7.30	15.74	27.64
	3	0.232	0.229	0.038	0.499	1.012	86.67	13.97	7.28	15.75	27.52
IC 0.525	1	0.244	0.240	0.040	0.523	1.018	86.10	14.57	7.64	16.45	27.66
	2	0.244	0.240	0.039	0.523	1.020	86.12	14.59	7.69	16.49	27.78
	3	0.249	0.243	0.041	0.532	1.025	85.92	14.64	7.77	16.58	27.96
IC 0.535	1	0.248	0.246	0.040	0.533	1.008	85.85	14.96	7.78	16.86	27.47
	2	0.248	0.245	0.040	0.534	1.011	85.85	14.90	7.79	16.82	27.59
	3	0.248	0.245	0.040	0.533	1.010	85.85	14.93	7.79	16.84	27.53
IC 0.545	1	0.250	0.248	0.041	0.539	1.007	85.69	15.13	7.82	17.03	27.32
	2	0.258	0.254	0.045	0.557	1.017	85.27	15.08	8.00	17.07	27.94
	3	0.254	0.251	0.043	0.548	1.012	85.48	15.11	7.91	17.05	27.63
IC 0.560	1	0.257	0.258	0.043	0.558	0.997	85.19	15.64	7.90	17.53	26.79
	2	0.257	0.258	0.043	0.558	0.997	85.19	15.64	7.90	17.53	26.79
	3	0.262	0.262	0.044	0.568	0.999	84.94	15.80	8.00	17.71	26.85

Na Tabela C.26 é apresentado o resultado da prova visual efetuada pelo enólogos para cada uma das simulações apresentadas.

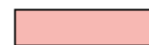
Tabela C.26 - Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho G

	PP	LC	LCA	AB	CF
IC 0.410					
IC 0.420					
IC 0.435					
IC 0.450					
IC 0.465					
IC 0.475					
IC 0.500					
IC 0.525					
IC 0.535					
IC 0.545					
IC 0.560					

Legenda:



Cor aceite em prova visual



Cor rejeitada em prova visual

Foi então possível traduzir o resultado desta prova visual em valores aceites e rejeitados para as coordenadas L^* , a^* e b^* , tal como apresentado na Tabela C.27.

Tabela C.27 - Coordenadas L^ , a^* e b^* correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho G*

	L^*	a^*	b^*
IC 0.410	88.81	11.94	5.79
IC 0.420	88.58	12.45	6.00
IC 0.435	88.26	12.74	6.30
IC 0.450	87.96	12.97	6.54
IC 0.465	87.60	13.24	6.85
IC 0.475	87.27	13.44	6.93
IC 0.500	86.67	13.97	7.28
IC 0.525	86.05	14.60	7.70
IC 0.535	85.85	14.93	7.79
IC 0.545	85.48	15.11	7.91
IC 0.560	85.11	15.69	7.93

Foi também calculada a diferença colorimétrica entre cada uma das amostras das simulações efetuadas para o Vinho G, dando origem à Tabela C.28.

Tabela C.28 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho G

ΔE	IC 0.420	IC 0.435	IC 0.450	IC 0.465	IC 0.475	IC 0.500	IC 0.525	IC 0.535	IC 0.545
IC 0.420		0.523	0.967	1.522	1.887	2.754	3.732	4.098	4.506
IC 0.435	0.523		0.444	0.999	1.368	2.236	3.214	3.581	3.991
IC 0.450	0.967	0.444		0.555	0.926	1.795	2.773	3.143	3.553
IC 0.465	1.522	0.999	0.555		0.390	1.253	2.229	2.603	3.012
IC 0.475	1.887	1.368	0.926	0.390		0.872	1.853	2.229	2.634
IC 0.500	2.754	2.236	1.795	1.253	0.872		0.983	1.362	1.763
IC 0.525	3.732	3.214	2.773	2.229	1.853	0.983		0.393	0.788
IC 0.535	4.098	3.581	3.143	2.603	2.229	1.362	0.393		0.428
IC 0.545	4.506	3.991	3.553	3.012	2.634	1.763	0.788	0.428	

Na Tabela C.29 estão representados os resultados de cor obtidos para as simulações de cor efetuadas no Vinho H.

Tabela C.29 – Resultados Simulação de Cores para Vinho H



	Amostra	A ₄₂₀	A ₅₂₀	A ₆₂₀	IC	Ton	L*	a*	b*	C _{ab} *	h* _{ab}
IC 0.440	1	0.194	0.213	0.032	0.439	0.914	87.61	13.74	5.19	14.68	20.69
	2	0.194	0.211	0.032	0.437	0.919	87.68	13.69	5.25	14.66	20.99
	3	0.194	0.213	0.032	0.439	0.914	87.61	13.74	5.19	14.68	20.69
IC 0.455	1	0.201	0.222	0.031	0.455	0.903	87.16	14.58	5.30	15.51	19.97
	2	0.201	0.222	0.032	0.455	0.907	87.16	14.46	5.31	15.41	20.16
	3	0.201	0.222	0.031	0.455	0.903	87.16	14.58	5.30	15.51	19.97
IC 0.470	1	0.207	0.228	0.034	0.468	0.907	86.82	14.74	5.41	15.70	20.16
	2	0.207	0.226	0.033	0.466	0.913	86.89	14.64	5.47	15.63	20.49
	3	0.207	0.228	0.034	0.468	0.907	86.82	14.74	5.41	15.70	20.16
IC 0.485	1	0.217	0.230	0.036	0.482	0.943	86.60	14.54	6.01	15.73	22.44
	2	0.218	0.231	0.036	0.484	0.941	86.54	14.64	6.04	15.83	22.43
	3	0.218	0.232	0.036	0.486	0.938	86.48	14.72	6.02	15.90	22.25
IC 0.500	1	0.222	0.243	0.037	0.502	0.914	85.98	15.46	5.80	16.51	20.55
	2	0.221	0.241	0.037	0.498	0.918	86.07	15.33	5.80	16.39	20.72
	3	0.222	0.243	0.037	0.502	0.914	85.98	15.46	5.80	16.51	20.55
IC 0.525	1	0.233	0.256	0.039	0.528	0.912	85.31	16.27	6.06	17.36	20.43
	2	0.232	0.253	0.038	0.522	0.917	85.48	16.13	6.11	17.25	20.74
	3	0.233	0.256	0.039	0.528	0.912	85.31	16.27	6.06	17.36	20.43
IC 0.550	1	0.245	0.269	0.042	0.556	0.913	84.59	16.95	6.32	18.09	20.44
	2	0.245	0.267	0.041	0.553	0.917	84.70	16.81	6.35	17.97	20.70
	3	0.245	0.269	0.042	0.556	0.913	84.59	16.95	6.32	18.09	20.44
IC 0.565	1	0.249	0.272	0.043	0.564	0.914	84.38	17.02	6.40	18.18	20.61
	2	0.249	0.274	0.043	0.566	0.910	84.31	17.17	6.39	18.32	20.42
	3	0.250	0.276	0.044	0.570	0.907	84.19	17.28	6.35	18.41	20.17
IC 0.580	1	0.257	0.286	0.047	0.589	0.898	83.66	17.83	6.37	18.93	19.65
	2	0.256	0.286	0.046	0.589	0.895	83.66	17.89	6.35	18.98	19.53
	3	0.258	0.288	0.047	0.592	0.896	83.58	17.96	6.42	19.07	19.66
IC 0.595	1	0.257	0.289	0.044	0.591	0.890	83.59	18.26	6.37	19.34	19.23
	2	0.258	0.288	0.045	0.591	0.894	83.60	18.15	6.41	19.25	19.45
	3	0.257	0.289	0.044	0.591	0.890	83.59	18.26	6.37	19.34	19.23
IC 0.610	1	0.266	0.296	0.049	0.611	0.900	83.13	18.31	6.62	19.48	19.88
	2	0.268	0.299	0.049	0.616	0.895	82.98	18.49	6.59	19.63	19.60
	3	0.268	0.302	0.050	0.620	0.890	82.85	18.63	6.53	19.74	19.32

Na Tabela C.30 é apresentado o resultado da prova visual efetuada pelo enólogos para cada uma das simulações apresentadas.

Tabela C.30 - Resultado da Prova Visual efetuada para o Vinho H

	PP	BCA	JE
IC 0.440			
IC 0.455			
IC 0.470			
IC 0.485			
IC 0.500			
IC 0.525			
IC 0.550			
IC 0.565			
IC 0.580			
IC 0.595			
IC 0.610			

Legenda:

	Cor aceite em prova visual
	Cor rejeitada em prova visual

Foi então possível traduzir o resultado desta prova visual em valores aceites e rejeitados para as coordenadas L^* , a^* e b^* , tal como apresentado na Tabela C.31.

Tabela C.31 - Coordenadas L^ , a^* e b^* correspondentes a cada uma das simulações efetuadas para o Vinho H*

	L^*	a^*	b^*
IC 0.440	87.63	13.72	5.21
IC 0.455	87.16	14.54	5.30
IC 0.470	86.84	14.71	5.43
IC 0.485	86.54	14.63	6.02
IC 0.500	86.01	15.42	5.80
IC 0.525	85.37	16.22	6.08
IC 0.550	84.63	16.90	6.33
IC 0.565	84.29	17.16	6.38
IC 0.580	83.63	17.89	6.38
IC 0.595	83.59	18.22	6.38
IC 0.610	82.99	18.48	6.58

Foi também calculada a diferença colorimétrica entre cada uma das amostras das simulações efetuadas para o Vinho H, dando origem à Tabela C.32.

Tabela C.32 - Diferenças Colorimétricas calculadas para o Vinho H

ΔE	IC 0.440	IC 0.455	IC 0.470	IC 0.485	IC 0.500	IC 0.525	IC 0.550	IC 0.565	IC 0.580	IC 0.595	IC 0.610
IC 0.440		0.949	1.280	1.639	2.419	3.484	4.517	4.931	5.896	6.160	6.787
IC 0.455	0.949		0.380	0.955	1.529	2.578	3.613	4.028	4.984	5.240	5.877
IC 0.470	1.280	0.380		0.670	1.156	2.213	3.248	3.662	4.622	4.882	5.514
IC 0.485	1.639	0.955	0.670		0.972	1.977	2.985	3.397	4.382	4.658	5.264
IC 0.500	2.419	1.529	1.156	0.972		1.068	2.099	2.512	3.481	3.749	4.372
IC 0.525	3.484	2.578	2.213	1.977	1.068		1.036	1.454	2.426	2.690	3.316
IC 0.550	4.517	3.613	3.248	2.985	2.099	1.036		0.422	1.403	1.677	2.286
IC 0.565	4.931	4.028	3.662	3.397	2.512	1.454	0.422		0.989	1.276	1.868
IC 0.580	5.896	4.984	4.622	4.382	3.481	2.426	1.403	0.989		0.332	0.894
IC 0.595	6.160	5.240	4.882	4.658	3.749	2.690	1.677	1.276	0.332		0.686
IC 0.610	6.787	5.877	5.514	5.264	4.372	3.316	2.286	1.868	0.894	0.686	

Anexo D - Certificado Filtro de Vidro 666-F2 - Hellma Analytics



Hellma GmbH & Co. KG
Klosterrunsstr. 5, 79379 Müllheim, Germany
Telefon / Phone: +49 7631 182 0

akkreditiert durch die / accredited by the
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH



als Kalibrierlaboratorium im / as calibration laboratory in the
Deutschen Kalibrierdienst **DKD**

Kalibrierschein
Calibration certificate

Kalibrierzeichen
Calibration mark

65746
D-K- 18752-01-00
2020-05

Gegenstand <i>Object</i>	Neutralglasfilter <i>Neutral Density Glass Filter</i>
Hersteller <i>Manufacturer</i>	Hellma GmbH & Co. KG
Typ <i>Type</i>	666-F2
Fabrikat/Serien-Nr. <i>Serial number</i>	E0974
Auftraggeber <i>Customer</i>	ILC-Instrumentos de Lab. Científicos, Lda. Rua Dr. Alvaro de Castro 77 1600-058 Lisboa PORTUGAL
Auftragsnummer <i>Order No.</i>	700355
Anzahl der Seiten des Kalibrierscheines <i>Number of pages of the certificate</i>	3
Datum der Kalibrierung <i>Date of calibration</i>	19. Mai 2020 <i>19 May 2020</i>

Dieser Kalibrierschein dokumentiert die Rückführung auf nationale Normale zur Darstellung der Einheiten in Übereinstimmung mit dem Internationalen Einheitensystem (SI).
Die DAkkS ist Unterzeichner der multilateralen Übereinkommen der European Cooperation for Accreditation (EA) und der International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) zur gegenseitigen Anerkennung der Kalibrierscheine.
Für die Einhaltung einer angemessenen Frist zur Wiederholung der Kalibrierung ist der Benutzer verantwortlich.
*This calibration certificate documents the traceability to national standards, which realize the units of measurement according to the International System of Units (SI).
The DAkkS is signatory to the multilateral agreements of the European co-operation for Accreditation (EA) and of the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) for the mutual recognition of calibration certificates.
The user is obliged to have the object recalibrated at appropriate intervals.*

Dieser Kalibrierschein darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Auszüge oder Änderungen bedürfen der Genehmigung sowohl der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH als auch des ausstellenden Kalibrierlaboratoriums. Kalibrierscheine ohne Unterschrift haben keine Gültigkeit.
This calibration certificate may not be reproduced other than in full except with the permission of both the Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH and the issuing laboratory. Calibration certificates without signature are not valid.

Datum <i>Date</i>	Stellvertretender Leiter des Kalibrierlaboratoriums <i>Deputy head of the calibration laboratory</i>	Bearbeiter <i>Person in charge</i>
26. Mai 2020 <i>26 May 2020</i>	 Holm Kändler	 Carola Senger

FO-CERT-036
Rev.: 3 - 02.12.2019



65746
D-K- 18752-01-00
2020-05

Kalibriergegenstand:
Neutralglasfilter NG11

Calibration Object:
Neutral density glass filter NG11

Kalibrierverfahren:
Messung der optischen Dichte.
Dieser Kalibrierstandard 666-F2 wurde gegen Luft als Referenz gemessen.

Calibration Method:
Measurement of optical density.
This calibration standard 666-F2 was measured using air as reference.

Messtechnische Bedingungen bei der Kalibrierung:
Die in diesem Kalibrierschein angegebenen Werte wurden mit dem verwendeten Spektralphotometer und den nachfolgenden Einstellungen ermittelt:

Conditions of Calibration:
The following settings were used on the spectrometer employed to obtain the data quoted on this calibration certificate:

UV/VIS
Modus der Ordinatenkala: Optische Dichte (Abs)
Spaltbreite: 1,00 nm
Spaltmodus: Fix
Integrationszeit: 3,0 s

UV/VIS
Ordinate mode: Optical density (Abs)
Slit: 1.00 nm
Slit Mode: Fix
Integration time: 3.0 s

Für die Kalibrierung dieses Kalibriergegenstandes wurde ein UV/VIS/NIR-Spektralphotometer Varian Cary-5000 mit der Seriennummer UV1101M202 eingesetzt.

This calibration object was calibrated on a UV/VIS/NIR spectrophotometer Varian Cary-5000 with serial number UV1101M202.

Dieses Gerät wird regelmäßig auf die Einhaltung seiner Spezifikationen überprüft.
Datum der letzten technischen Überprüfung: 13. November 2019.

This instrument is regularly checked for the compliance with its specifications.
Most recently technical check: 13 November 2019.

Für die regelmäßige Überprüfung der photometrischen Richtigkeit werden die Bezugsnormale des NIST SRM 930e Filter Nr. 2115, gültig bis März 2021 eingesetzt.

A set of NIST SRM 930e Filter No. 2115, valid until March 2021 standard reference materials is used to regularly check the photometric accuracy of the spectrophotometer.

Zur regelmäßigen Überprüfung der Wellenlängenrichtigkeit wurde das intrinsische Bezugsnormal Hellma UV5 S.Nr. 0861 / 87552-PTB-16, gültig bis Januar 2026 eingesetzt.

The intrinsic standard reference material Hellma UV5 serial no. 0861 / 87552-PTB-16, valid until January 2026 is used to regularly check the wavelength accuracy.

Zusätzlich werden die Emissionslinien von Deuterium, Quecksilber und Argon zur Überprüfung der Wellenlängenrichtigkeit verwendet.

In addition, the emission lines of deuterium, mercury and argon are used to check the wavelength accuracy.

Umgebungsbedingungen:

Die Messungen wurden bei einer Umgebungstemperatur von 22 °C ± 2 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30 % bis 65 % durchgeführt.

Environmental Conditions:

Measurements were performed at an ambient temperature of 22 °C ± 2 °C and a relative humidity of 30 % to 65 %.

65746
D-K-18752-01-00
2020-05

Messergebnisse:

Während der Messungen wurden die folgenden Werte ermittelt:

Measurement Results:

During the measurements, the following data were obtained:

Serien-Nr. Serial Number	E0974	Optische Dichte (Abs) Optical Density (Abs)				
		440 nm	465 nm	546.1 nm	590 nm	635 nm
gemessener Wert ± MU(*) Measured Value ± MU(*)	666-F2	0.2581 ± 0.0024	0.2340 ± 0.0024	0.2447 ± 0.0024	0.2787 ± 0.0024	0.2821 ± 0.0024

(*) MU: Messunsicherheit – Measurement Uncertainty

Angegeben ist die erweiterte Messunsicherheit, die sich aus der Standardmessunsicherheit durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ ergibt. Sie wurde gemäß DAkkS-DKD-3 ermittelt. Der Wert der Messgröße liegt mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % im zugeordneten Wertintervall.

The expanded uncertainty assigned to the measurement results is obtained by multiplying the standard uncertainty by the coverage factor $k = 2$. It has been determined in accordance with DAkkS-DKD-3. The value of the measurand lies within the assigned range of values with a probability of 95 %.

Hinweise

Nach Wareneingang bei Hellma wird der Einlieferungszustand aller Kalibrierstandards zur Bestimmung der optischen Dichte gemessen, bevor die Filter routinemäßig im Zuge der Rekalibrierung gereinigt werden. Die Daten der Eingangsmessung sind gegen Gebühr auf Anfrage erhältlich.

Notes

Upon delivery at Hellma, the "as received" condition of all optical density filters is measured before routinely cleaning the standards under the recertification procedure. "As received" data is available for a fee upon request.

Rekalibrierintervall

Das Rekalibrierintervall wird durch den Auftraggeber in Abhängigkeit der Filternutzung bestimmt.

Recalibration Interval

The recalibration interval of the filters is determined by the customer depending on the conditions of use.

Anexo E - Decodificação dos Nomes dos Vinhos

O conteúdo deste anexo foi removido por razões de confidencialidade.