

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**ANDRÉIA FERNANDES**

**USO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM  
TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF) E QUIMIOMETRIA PARA  
CLASSIFICAÇÃO DE VINHO E SUCO DE UVA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**  
**2015**

ANDRÉIA FERNANDES

**USO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE  
FOURIER (IVTF) E QUIMIOMETRIA PARA CLASSIFICAÇÃO DE VINHO E SUCO  
DE UVA**

Pré-projeto referente ao Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

Professor Orientador: Dra. Tatiane Luiza Cadorin Oldoni.

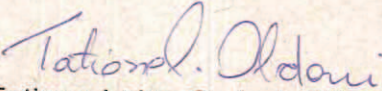
Coorientador: Dr. Vanderlei Aparecido de Lima

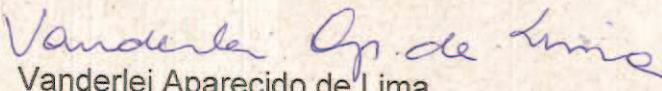
Pato Branco, 2015

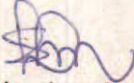
## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Uso de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e quimiometria para a classificação de vinho e suco de uva** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 13.1.2015-B de 2015.

Fizeram parte da banca os professores.

  
Tatiane Luiza Cadorin Oldoni

  
Vanderlei Aparecido de Lima

  
Larissa Macedo dos Santos Tonial

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por sempre estar presente me protegendo e dando força para lutar e superar as dificuldades encontradas.

Aos meus pais, Wilson e Rosenei que se fizeram presente em toda minha vida, me apoiando com todo carinho e atenção, foram vocês que me fizeram lutar e conquistar meus sonhos, sempre com humildade.

Ao meu irmão Marcos por todo carinho, companheirismo e compreensão.

Aos meus grandes amigos que não negaram esforços para comigo nessa caminhada.

Á Profa. Dra. Tatiane Luiza Cadorin Oldoni, por sua dedicação, orientação, durante a realização deste trabalho.

Ao professor Vanderlei Aparecido de Lima por toda sua atenção, gentileza e disponibilidade para realização desse projeto.

Á Mariéli, Thariane, Matheus e Georgina que sempre me auxiliaram de todas as formas possíveis.

A Central de Análises que sempre esteve de portas abertas para a realização das análises.

Á todos os meus amigos e familiares que carinhosamente contribuíram para a realização desta graduação.

Meu muito obrigada a todos!

## EPÍGRAFE

*"Se as coisas são inatingíveis... ora!  
Não é motivo para não querê-las...  
Que tristes os caminhos, se não fora  
A presença distante das estrelas!"  
Mário Quintana*

## RESUMO

FERNANDES, Andréia. 2015. Uso de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e quimiometria para classificação de vinho e suco de uva. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2015.

A produção de uva no Brasil atinge cerca de 60 mil hectares e cerca de 50% dessa produção é destinada a elaboração de derivados, como sucos e vinhos. Há inúmeras viticulturas brasileiras, diferenciando-se pelo cultivo, pelo clima, tecnologia aplicada, processamento, solo, entre outros, o qual tem como resultado de produtos derivados de uva com características distintas. A técnica de espectroscopia no infravermelho médio permite a determinação de propriedades químicas de compostos por meio de seus espectros de absorção na região do infravermelho, apresentando características de seletividade, sensibilidade, simples operação e baixo custo, além de ser um método não destrutivo e não poluente. Neste trabalho foi estudado o perfil químico de vinho e suco de uvas, empregando o uso da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e acessório de reflexão total atenuada (RTA). Os espectros de infravermelho médio das amostras de vinho e suco foram coletados em um espectrofotômetro Frontier (Perkin-Elmer), em duplicata para cada amostra, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 32 acumulações para cada espectro da região analisada (entre  $4.000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ ). Os dados obtidos a partir dos espectros de infravermelho foram submetidos à análise de componentes principais (ACP). Para o desenvolvimento do modelo de calibração foram eliminadas as regiões que apresentarem pouca informação analítica relevante. A análise de componentes principais confirmou a presença de dois grupos distintos, o grupo formado pelas amostras de vinho e o outro formado pelas amostras de suco de uva. As componentes principais (CP1 e CP2) somadas apresentaram alto poder classificatório, 69,6%, denotando que aproximadamente 70% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo multivariado proposto. A análise espectroscópica de infravermelho médio aliada à quimiometria pode ser considerada uma ferramenta eficaz na classificação de amostras de vinho e suco de uva.

**Palavras-chave:** derivados de uva, espectroscopia de infravermelho, quimiometria, análise de componentes principais.

## ABSTRACT

FERNANDES, Andréia. 2015. Use infrared spectroscopy (FTIR) with Fourier transform and chemometrics for classification wine and grape juice. Course Conclusion of Work (Graduation in Bachelor of Industrial Chemistry). Federal Technological University of Paraná. Pato Branco. 2015.

The grape production in Brazil reaches about 60 hectares and about 50% of this production is for the preparation of derivatives. There is a countless Brazilian viticulture, differing by the environment cultivation, the technology applied, processing, soil, etc., which results in products derived from grapes with different characteristics. The infrared spectroscopy technique enables the determination of chemical properties of compounds through their absorption spectra in the infrared region, having selectivity characteristics, sensitivity, simple operation and low cost, in addition to being non-destructive and non-polluting method. In this work, was studied the chemical profile of wine and grape juice, employing the use of infrared spectroscopy and Fourier transform attenuated total reflection accessory (FTIR-ATR). The infrared data were submitted to principal component analysis (PCA). The mid-infrared spectra of the wine and juice samples were collected in a spectrophotometer Frontier (Perkin-Elmer), being held duplicates for each sample, with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and 32 scans for each spectrum in the region used 4,000 and 400 cm<sup>-1</sup>. However, for developing the calibration model were eliminated regions that show little relevant analytical information. Analysis of the main compounds confirmed the presence of two distends groups, the group formed by the samples of wine and the other formed by the grape juice samples. The main components (PC1 and PC2) added showed high classificatory power, and these can explain 69.6% of the variability of the data. The mid-infrared spectroscopic analysis combined with chemometrics is effective in classification of wine and grape juice samples.

**Keywords:** grape derivatives, infrared spectroscopy, chemometrics, major compounds analysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Videira Niágara rosada.....	14
Figura 2 – Diferentes formas de vibrações moleculares de deformação.....	19
Figura 3 – Espectrofotômetro (IVTF).....	21
Figura 4 – Gráfico bidimensional da PC1 X PC2.....	26
Figura 5 – Espectrofotômetro (IVTF) médio .....	29
Figura 6 – Espectros de IVTF das amostras de vinho .....	30
Figura 7 – Espectros de IVTF das amostras de suco de uva .....	31
Figura 8 – Espectros no infravermelho médio de vinho e suco de uva .....	32
Figura 9 – Gráfico da variabilidade versus loading dos dados espectrais de IVTF de vinho e suco de uva .....	33
Figura 10 – Gráfico de escores da componente principal 1 versus a componente principal 2 dos dados de IVTF de amostras de suco e vinho .....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Região espectral no infravermelho .....	18
Tabela 2 –Região no infravermelho médio relacionandas as ligações químicas de diversos grupos funcionais .....	20
Tabela 3 – Frequência dos grupos funcionais orgânicos .....	22
Tabela 4 – Descrição das amostras de vinho e suco de uva quanto sua variedade, local de procedência e ano de fabricação .....	27

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>9</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	10
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO .....	10
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>11</b>
3.1 UVA.....	14
3.1.1 Histórico da uva.....	14
3.1.2 Viticultura.....	15
3.1.3 Vinho .....	15
3.1.4 Suco de uva .....	16
3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	17
3.2.1 IVTF.....	20
3.2.2 RTA .....	21
3.2.3 Interpretação dos Espectros.....	24
3.3 MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA .....	24
3.3.1 Quimiometria .....	24
3.3.2 Análise multivariada .....	24
3.3.3 Pré-processamento dos dados.....	25
3.3.2 ACP .....	26
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
4.1 VINHOS E SUCOS .....	27
4.2 PREPARO DA AMOSTRA - PURIFICAÇÃO DO EXTRATO .....	28
4.3 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO .....	28
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	29
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>35</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>35</b>

## **1 INTRODUÇÃO**

A produção de uvas no Brasil atualmente atinge cerca de 80 mil hectares e esta localizada preferencialmente nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste. Cerca de 50% da produção nacional de uva é destinada à elaboração de vinhos, sucos, destilados e outros derivados (MELLO 2013).

A viticultura no Brasil possui duas características que se destacam: a diversidade e complexidade deste tipo de atividade agrícola. Há inúmeras viticulturas brasileiras, diferenciando-se pelo cultivo, pelo clima, tecnologia aplicada, processamento, solo, entre outros, os quais têm como resultado produtos derivados de uva com características diferenciadas (PROTAS et al., 2014).

A uva e seus derivados (suco e vinho) apresentam uma composição química complexa, sendo ricos em metabólitos primários, carboidratos, proteínas e lipídeos, e metabólitos secundários, dentre os quais se destacam os compostos fenólicos. (MELO, 2010; SAUTTER, 2005). As funções químicas presentes nestes tipos de biomoléculas podem ser detectadas por meio da IVTF.

A IVTF é uma técnica rápida, que requer o mínimo de preparo de amostras, é sensível, seletiva e de baixo custo, sua instrumentação é facilmente encontrada nos laboratórios, além de ser um método não destrutivo, e não poluente, e que não gera resíduos tóxicos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Esta permite ainda a identificação de propriedades químicas de compostos, sendo muito utilizada em estudos de qualidade de produtos alimentícios (SINELLI, 2007). Porém, algumas vezes, a análise dos dados gerados requer o uso de métodos que auxiliam na interpretação dos dados. Dentre os métodos que podem auxiliar na interpretação dos espectros obtidos, destaca-se a Análise de Componentes Principais (ACP), técnica quimiométrica que permite visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridade entre as amostras ou amostras anômalas e reduzir a dimensionalidade dos dados de espécies químicas (SHIN et al., 2010).

Dentro deste contexto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver uma metodologia alternativa para classificação entre vinho e suco de uva utilizando como ferramenta, a IVTF aliada à ferramenta estatística de ACP.

## **2 OBJETIVOS**

## 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia alternativa para classificação de amostras de vinho e suco de uva utilizando como ferramenta a IVTF e a ferramenta estatística ACP.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar as amostras de vinho e suco de uva, sem prévio preparo, por meio de IVTF utilizando o acessório de RTA;
- Identificar os grupos funcionais presentes nos espectros provenientes de vinho e suco de uva;
- Utilizando a técnica quimiométrica de ACP, classificar as amostras de vinho e de suco de uva;

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 UVA

##### 3.1.1 Histórico da uva

As videiras (Figura 1) possuem caule espesso e resistente, verde quando jovem, tornando-se escuro posteriormente, apresentam troncos retorcidos, folhas esverdeadas, os frutos podem ser verdes, vermelhos e pretos. É uma planta própria de regiões de clima temperado onde a temperatura não varia muito ao longo do ano (EMPRAPA 2003).



**Figura 1. Videira Niágara rosada**

**Fonte: SANTOS et al (2010).**

As primeiras sementes de uva foram descobertas por volta de 7000 – 5000 anos a.C na Rússia. A uva, fruto da videira foi trazida para as Américas no ano de 1535, cultivada inicialmente no litoral de São Paulo e se espalhando nas demais regiões, as videiras se aclimataram e passaram a fornecer bons frutos. (MELLO, 2001).

No século XIX, ocorreu à decadência da plantação de uva, devido à importação de videiras infectadas com doenças fúngicas, inicialmente a videira a ser cultivada foi a *Vitis vinifera*, mas após a decadência na plantação da uva, a uva Isabel passou a ser cultivada e mais tarde, substituída pela Niágara e Seibel (MONARETTO, 2013).

### 3.1.2 Viticultura

A viticultura estuda a produção da uva. No Estado do Rio Grande do Sul, o elevado desenvolvimento na produção de uva foi consequência do apoio governamental, embora a produção de vinhos, suco de uva e derivados da uva e do vinho também ocorra em outras regiões. A maior produção de vinhos está no Rio Grande do Sul, onde são elaborados, em média anualmente, 330 milhões de litros de vinhos e mostos, representando 95% da produção nacional (PROTAS et al., 2014).

Segundo o IBGE (2012), a viticultura no Brasil ocupa uma área de 82.507 hectares. Em razão dessa diversidade ambiental, existem lugares com viticultura característica de região para região, com um período de repouso definido. A videira é uma planta que exige muita luz, essencial na fotossíntese e na composição química da uva. Nos anos de insolação, as videiras produzem uvas com teor adequado de açúcar e acidez (EMBRAPA, 2014).

### 3.1.3 Vinho de Uva

A Legislação Brasileira, por meio do Decreto nº 6.871, de 4 de Junho de 2009, define bebida alcoólica fermentada de fruta como o produto obtido pela fermentação alcoólica do mosto de frutas sãs, frescas e maduras. Podendo ser adicionada de açúcares, e/ou água. Deve apresentar graduação alcoólica de 4 a 14 % (v. v-1) a 20°C (BRASIL, 1973).

O vinho é uma bebida proveniente da fermentação alcoólica dos açúcares da uva madura pelas leveduras e, por bactérias lácticas (BRASIL, 1973). O vinho é rico em compostos fenólicos que apresentam atividades biológicas como ação anticarcinogênica, antiviral e antioxidante (MENESES, 2011).

Estudos desenvolvidos no mundo inteiro mostram que o vinho, consumido em quantidades moderadas, contribui para a saúde aumentando a qualidade e o tempo de vida (KARLING, 2013).

O álcool eleva discretamente as concentrações de HDL-colesterol, os componentes não alcoólicos do vinho são substâncias fenólicas como ácidos fenólicos, flavonoides (quercetina, catequinas, antocianinas) e o resveratrol, que agem como antioxidantes diminuindo as reações de peroxidação lipídica, desempenhando um papel benéfico na proteção cardiovascular (BATLOUNI, 2006; SAUTTER, 2005).

Apesar do vinho conter uma elevada quantidade de compostos fenólicos, este não possui a mesma quantidade que a uva *in natura*. O teor dos compostos fenólicos na uva pode variar dependendo do cultivo, maturidade, condições climáticas, solo e os tratamentos que a uva é submetida no processo de produção do vinho como o tempo de contato entre as partes sólidas da uva e o mosto, o método utilizado para a extração, tratamento térmico, prensagem, a adição de ácidos ou dióxido de enxofre (PINTO et al., 2011).

Segundo a legislação brasileira, o vinho deve obrigatoriamente ser rotulado com a denominação vinho, acompanhado do nome da fruta que lhe deu origem (BRASIL, 1973).

#### 3.1.4 Suco de uva

No Brasil, cerca de 10% da produção de uva é destinada a elaboração de suco, devido à facilidade de produção, juntamente com as características sensoriais e seu valor nutricional. Os principais componentes do suco de uva são: açúcares, minerais, ácidos, compostos fenólicos (responsável pela cor e estrutura) e vitaminas. A composição química também pode variar dependendo da qualidade da uva, cultivar, espécie, maturidade, condições climáticas e processo de produção (EMBRAPA, 2014; PINTO et al., 2011).

O suco de uva trata-se de uma bebida doce e ácida, que pode ser elaborado com qualquer variedade de uva desde que ela esteja na maturação adequada. É rico em açúcares, ácidos orgânicos e sais, e pobre em lipídios, proteínas e cloreto de sódio, sendo de fácil digestibilidade (EMBRAPA, 2007). Quanto à cor, o suco de uva



pode ser classificado como tinto, rosado e branco, o aroma e o sabor devem ser característicos da uva que deu origem ao suco (EMBRAPA, 2007).

O suco de uva pronto para beber segundo a legislação brasileira, dependendo do tipo de processo e da constituição é classificado como:

(1) suco de uva integral: é aquele que não contém adição de outros açúcares, apenas os que provem da uva.

(2) suco de uva desidratado: é o resultado da desidratação do suco de uva, apresentando apenas 3% de umidade, e encontra-se na fase sólida.

(3) suco de uva adoçado: é permitida a adição de açúcar, como sacarose ao suco de uva.

(4) suco de uva processado ou reconstituído: é aquele que é obtido através da diluição do suco concentrado ou desidratado.

(5) suco de uva concentrado: obtido através da desidratação parcial, tendo que apresentar um teor de açúcar de 65 ° Brix (RIZZON et al., 1998).

O suco da uva é definido por Sautter (2003) como sendo:

[...] o suco de uva é o líquido límpido ou turvo extraído da uva (*Vitis sp.*), através de processos tecnológicos adequados, não fermentado, de cor, aroma e sabor característicos, submetido a tratamento que assegure a sua apresentação e conservação até o momento do consumo. Portanto, as características de qualidade do suco dependem da cultivar utilizada na elaboração e do processo tecnológico empregado (SAUTTER, 2003, p. 20).

### 3.2 ESCPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A IVTF é uma ferramenta versátil aplicada às determinações qualitativas e quantitativas de espécies moleculares de todos os tipos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Esta técnica estuda as interações da radiação eletromagnética com a matéria, a energia associada ao comprimento de onda é incidida sobre a matéria, a radiação interage com a matéria podendo levar a transições entre os níveis de energia dos átomos e moléculas (BRUICE, 2006; SKOOG et al., 2005).

A região espectral do infravermelho (IR do inglês *infrared*) corresponde à radiação com um número de onda entre  $12.800\text{ cm}^{-1}$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ , ou comprimento de onda de 780 a  $1,0 \times 10^6\text{ nm}$ , região do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e micro-ondas. O espectro de IVTF pode ser dividido em três

regiões, infravermelho próximo, médio e distante (Tabela 1) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). A IVTF é uma técnica que permite a determinação de propriedades químicas de compostos orgânicos.

**Tabela 1** – Regiões espectrais do infravermelho

<i>Região espectral</i>	<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Comprimento de onda (nm)</i>	<i>Frequência (Hz)</i>
Próximo	12.800 a 4.000	780 a 2.500	3,8 x 10 <sup>14</sup> a 1,2 x 10 <sup>14</sup>
Médio	4.000 a 200	2.500 a 50.000	1,2 x 10 <sup>14</sup> a 6,0 x 10 <sup>12</sup>
Distante	200 a 10	50.000 a 1.000.000	6,0 <sup>12</sup> x 10 a 3,0 x 10 <sup>11</sup>

Fonte: HOLLER; SKOOG; CROUCH (2009).

Para absorver radiação no infravermelho, uma molécula deve sofrer variação no momento dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Só assim o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variação na amplitude de um de seus movimentos. O momento de dipolo é determinado pela distância entre dois centros de carga e pela magnitude da diferença de carga. Se a frequência incidida for igual à frequência de vibração natural da molécula, ocorre a absorção, causando uma variação na amplitude molecular. Da mesma forma, a rotação da molécula assimétrica em torno de seus centros de massa resulta em oscilações periódicas do momento dipolo, podendo ter interação com o campo de radiação. No entanto, não ocorre variação no momento dipolo durante a vibração ou rotação das espécies homonucleares, tais como, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub>, tendo como consequência o impedimento da molécula absorver radiação no infravermelho, com exceção dessas moléculas, todas as outras podem absorver radiação infravermelho (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Os tipos de vibrações moleculares se dão pela posição dos átomos na molécula, que oscilam continuamente. As moléculas maiores possuem grandes números de centros de vibração. As vibrações podem ser de estiramento, que envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos, ou de deformação, que são caracterizadas por uma variação no ângulo entre duas ligações, que são as vibrações ritmadas de ligações que tem um átomo em comum, podendo ser de quatro tipos: simétrica ao plano, assimétrica ao plano, simétrica fora do plano, assimétrica fora do plano (Figura 2) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

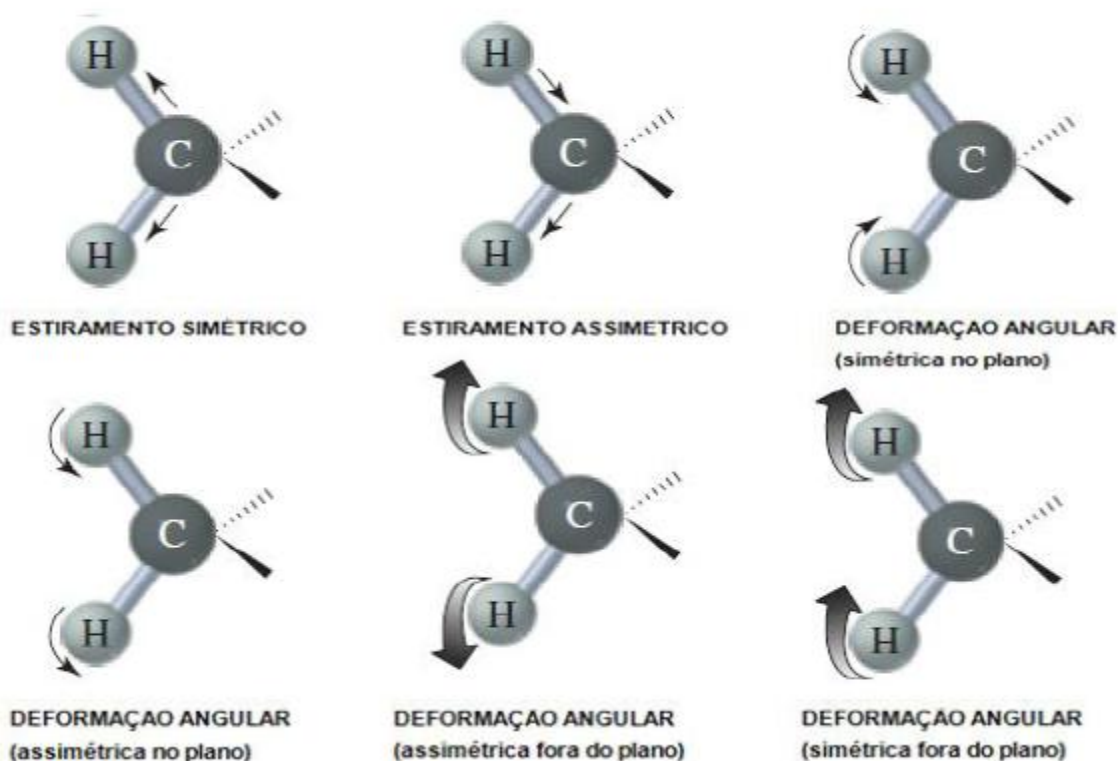


Figura 2. Diferentes formas de vibrações moleculares de deformação.

Fonte: BRUICE (2006).

A espectroscopia no infravermelho médio é uma ferramenta importante para determinação de estruturas de espécies orgânicas e inorgânicas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009), sendo dividida em duas regiões, de 4.000 a 1.400  $\text{cm}^{-1}$ , a região de absorção da maioria dos grupos funcionais, e a região de 1.400 a 600  $\text{cm}^{-1}$  é a banda de impressão digital, sendo muito útil na identificação de compostos, pois pequenas diferenças na estrutura e na constituição da molécula resultam em uma mudança significativa nos picos de absorção (SILVERSTEIN et al., 2007).

A identificação dos compostos é feita a partir dos efeitos que as moléculas desenvolvem a partir da interação da radiação eletromagnética com a matéria, podendo ocorrer por absorção, reflexão e espalhamento, juntamente com a região do espectro envolvido (SILVERSTEIN et al., 2007). Na Tabela 2 são apresentadas regiões espectrais no infravermelho médio relacionado a ligações químicas de algumas funções.

**Tabela 2** – Região espectral no infravermelho médio relacionado às ligações químicas de alguns grupos funcionais

<i>Nº de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Características dos grupos funcionais</i>	
Infravermelho médio		
~3300 – 2500	O – H	Ácido carboxílico
~3040 – 2850	C – H	Estiramento – ácidos graxos
~1458 – 1375	C – H	Grupos alifáticos
~1200 – 900	C – O e C – C	Região de impressão digital

Fonte: BRUICE (2006) com modificações.

Podem-se usar mecanismos de medidas para a caracterização de compostos no infravermelho como: transmitância, absorvância e reflectância (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A técnica de espectroscopia no infravermelho é cada vez mais utilizada, principalmente porque as medidas são rápidas, utilizam pequena quantidade de amostra, não exige preparo de amostra, permite detecção simultânea de diferentes parâmetros, não gera resíduo, e não é poluente (CHANG, COLEGROVE, 2007; SHIROMA, RODRIGUEZ-SAONA, 2009).

### 3.2.1 IVTF

A IVTF se desenvolveu muito nos últimos tempos, tendo varias vantagens. A radiação contem todos os comprimentos de onda de interesse (SOLOMONS, 1934).

Variando as distâncias percorridas pelos feixes têm-se interferências construtivas e destrutivas sequencialmente, assim o detector recebe intensidades de vibrações diferentes. Uma transformação de Fourier converte o sinal de domínio do tempo para domínio de frequência. Essa técnica emprega um interferômetro de Michelson (Figura 3), que tem por finalidade dividir o feixe da radiação da fonte de infravermelho, fazendo com que ela reflita ao mesmo tempo a partir de um espelho fixo e outro em movimento. Os feixes refletidos voltam a se combinar e passam através da amostra para o detector e são reproduzidos na forma de um gráfico (SOLOMONS, 1934).

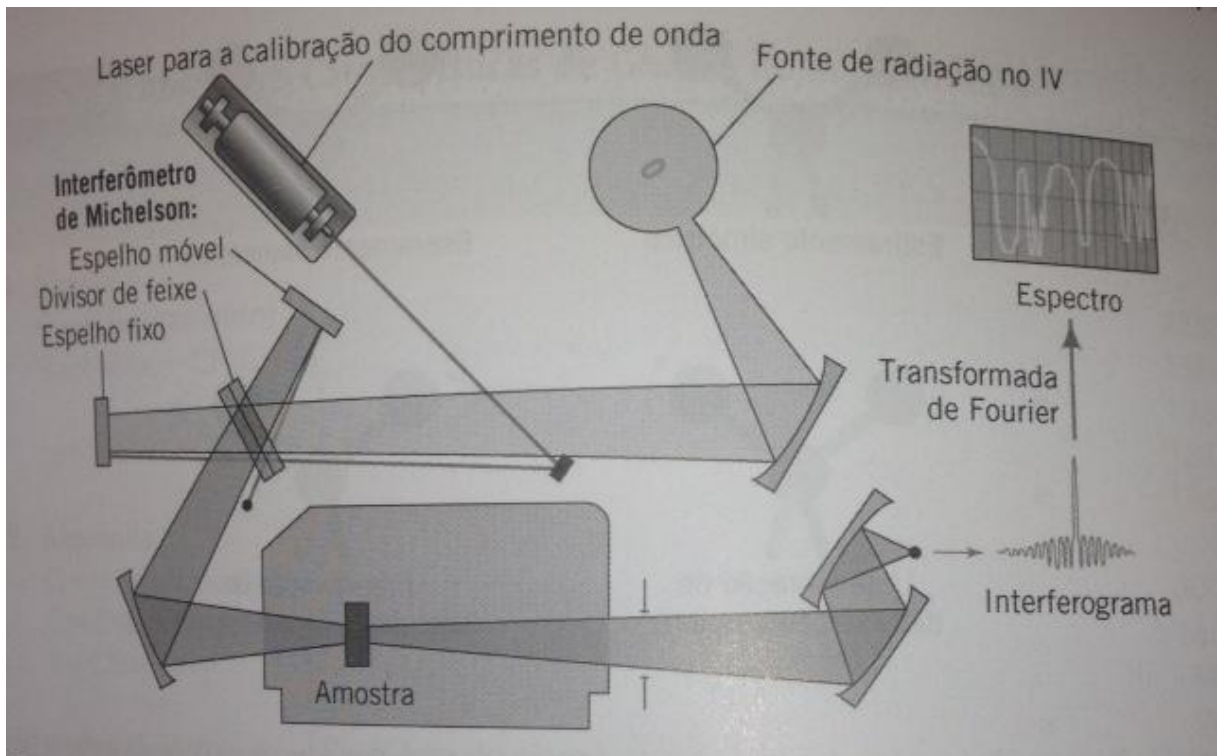


Figura 3. Espectrofotômetro de IVTF

Fonte: SOLOMONS (1934).

### 3.2.2 RTA

A espectroscopia de Reflexão Interna ou RTA pode ser aplicada tanto para amostras sólidas quanto líquidas, requerendo o mínimo preparo prévio da mesma, sendo obtidos espectros de forma rápida e fácil no infravermelho médio, podendo ser aplicado em análises qualitativas e quantitativas (MULLER et al., 2011).

A técnica baseia-se na reflexão que ocorre quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de RTA) para um meio menos denso (amostra). A radiação que penetra na amostra é chamada de onda evanescente, cuja intensidade decai exponencialmente com a distância à superfície do cristal. Se a amostra absorve essa onda evanescente ocorre atenuação do feixe dos comprimentos de onda das bandas de absorção (MIRABELLA, 1985).

A intensidade de absorção de uma banda no infravermelho é proporcional à concentração do componente que causou a banda.

### 3.2.3 Interpretação dos Espectros

Como o tratamento das vibrações de moléculas complexas é pouco prático, costuma-se interpretar os espectros a partir de comparações empíricas com outros espectros de moléculas mais simples. Muitas das absorções de grupos variam em uma larga faixa devido às interações complexas entre os grupos moleculares, as bandas de absorção podem corresponder predominantemente a um único modo vibracional. As bandas de absorção de C–H, C–O e C=O, permanecem razoavelmente fixas no espectro. As duas áreas que devem ser examinadas primeiramente nos espectros é a região de 4000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  e de 900 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . A região de mais alta frequência são as chamadas regiões dos grupos funcionais, como OH, NH e C=O (SILVERSTEIN, 2007).

A ausência de absorção na região de 1850 e 1540  $\text{cm}^{-1}$  exclui estruturas contendo carbonilas, e bandas muito largas são em conta das características estruturais, dificultando assim o reconhecimento. Bandas fortes na região de 1600 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  são características de aromáticos e a ausência de picos na região de 900 a 650  $\text{cm}^{-1}$  indica geralmente que não há anel aromático. Bandas fracas nas regiões de maiores frequências resultam na absorção de S–H e C=O. Absorção larga na região de maior comprimento de onda sugere a presença de ácido carboxílico, de aminas ou de amidas. A região de impressão digital é de 1300 a 900  $\text{cm}^{-1}$ , os espectros nela observado incluem muitas bandas, é complexo e geralmente os modos de vibração são acoplados sendo muito importante na para determinar estruturas (SILVERSTEIN, 2007).

Quaisquer conclusões tiradas do exame das bandas de absorção devem ser se possíveis confirmadas pelo exame de outras porções de espectros (SILVERSTEIN, 2007).

A lista das frequências de grupos de vários grupos funcionais comuns é mostrada na Tabela 3. A maioria das frequências de grupos encontra-se no intervalo de 3600 e 1250  $\text{cm}^{-1}$ , poucas são encontradas na região de impressão digital, esta inclui as vibrações de estiramento C-C em aproximadamente 1200  $\text{cm}^{-1}$  e as vibrações de estiramento C-Cl de 700 – 800  $\text{cm}^{-1}$  (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

**Tabela 3** – Tabela resumida da frequência de grupos para grupos funcionais orgânicos

<i>Ligação</i>	<i>Tipo de composto</i>	<i>Frequência <math>\text{cm}^{-1}</math></i>	<i>Intensidade</i>
----------------	-------------------------	---	--------------------

C-H	Alcanos	2850 – 2970	Forte
		1340 – 1470	Forte
C-H	Alquenos	3010 – 3095	Média
C-H	Alquinos	675 – 995	Forte
C-H	Anéis aromáticos	3000	Forte
		3010 – 3100	Média
		690 – 900	Forte
		3590 – 3650	Variável
O-H	Alcoóis e fenóis monoméricos	3200 – 3600	Variável, as vezes larga
		Alcoóis e fenóis com ligação de hidrogênio	Média
	Ácidos carboxílicos monoméricos	2500 – 2700	Larga
	Ácidos carboxílicos com ligação de hidrogênio	3300 – 3500	Média
	N-H	Aminas, amidas	1610 – 1680
C=C	Alquenos	1500 – 1600	Variável
C=C	Anéis aromáticos	2100 – 2260	Variável
C≡C	Alquinos	1180 – 1360	Forte
C-N	Aminas, amidas	2210 – 2280	Forte
C≡N	Nitrilas	1050 – 1300	Forte
C-O	Alcoóis, éteres, ácidos carboxílicos e estreres	1690 – 1760	Forte
C=O	Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos	1500 – 1570	Forte

	ésteres		
NO <sub>2</sub>	Nitro composto	1300 – 1370	Forte

Fonte: HOLLER; SKOOG; CROUCH (2009).

### 3.3 METODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA

#### 3.3.1. Quimiometria

Quimiometria Segundo Kowalski:

"... uma disciplina química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada e para fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos (KOWALSKI, 1986, p.185).

A quimiometria tem como objetivo interpretar experimentos e obter o máximo de informação química dos dados. Tendo em vista que as análises químicas convencionais são demoradas ou tem um alto custo, é muito util um método para estimar propriedades químicas de uma amostra que seja rápido e que tenha baixo custo. Deste modo podemos citar a análise por espectroscopia no infravermelho, e que esta pode estar associada à utilização de um modelo de calibração multivariada (RIBEIRO, 2012).

#### 3.3.2 Análise Multivariada

Os avanços tecnológicos junto com as ferramentas de análise multivariadas possibilitam manipular dados de absorvância espectral associado a mais de uma frequência simultaneamente. Os métodos de análise multivariada tem tornado possível modelar dados físicos e químicos a partir dos dados espectrais.

Dentre os métodos a ACP está sendo aplicada na área de alimentos com o intuito de identificar e diferenciar amostras, com os espectros obtidos do infravermelho (KARASEK et al., 2003).

#### 3.3.3 Pré-processamento dos dados

A etapa de pré processamento dos dados é muito importante para melhorar a eficiência dos modelos multivariados. Ele tem como objetivo eliminar informações



não relevantes, e condicionar o conjunto de dados a ser analisado, tornando em sequência a análise do conjunto de dados de maneira eficiente. Existem diversos métodos de pré processamentos de dados na espectroscopia, como a centralização dos dados na média, cálculo de derivada, alisamento, e normalização, são alguns dos métodos aplicados (SIESLER et al., 2002).

O objetivo de centralizar os dados na média é fazer com que os pontos mais distantes não influenciem mais do que os pontos mais próximos aos dados centrais, permitindo assim que as coordenadas sejam movidas para o centro dos dados. Após centralizar os dados o valor médio das absorbâncias será subtraído de cada comprimento de onda do conjunto de dados (RINAN et al., 2009).

O deslocamento na linha base pode ser corrigido através do cálculo da derivada, e assim melhorar a separação de sinais sobrepostos (RINAN et al., 2009). Em dados espectrais o cálculo da primeira e segunda derivada causam mudanças nas informações processadas, essas mudanças podem ter efeitos positivos e negativos, positivos ao evidenciar um sinal analítico de interesse e negativo ao acentuar ruídos instrumentais (SOUZA et al., 2012).

Vibrações, movimento das moléculas, o ar entre outras fontes podem influenciar no sinal analítico e na forma de ruídos. A técnica de alisamento tem por objetivo reduzir os ruídos instrumentais por meio de algoritmos matemáticos (SOUZA et al., 2012).

A normalização tem como objetivo reduzir a influência de vibrações indesejadas, presentes no conjunto de dados, garantindo que cada observação seja representada da melhor forma. É realizada dividindo-se a intensidade espectral pela raiz quadrada da soma dos quadrados de todas as intensidades do espectro, conforme a equação 1 (SOUZA et al., 2012).

$$X_n = \frac{X_{ij}}{\left(\sqrt{\sum_{j=i}^p X_{ij}^2}\right)}$$

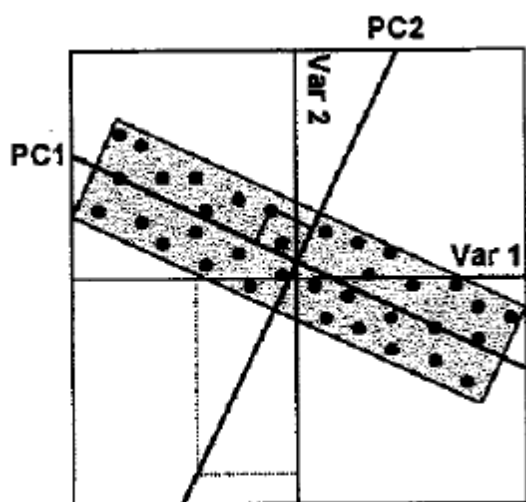
(1)

### 3.3.4 ACP

A ACP é uma técnica matemática de análise multivariada, mais utilizada na análise de informações. Esta técnica possibilita investigar um grande número de

dados disponíveis, e é aplicada na discriminação de dados com o objetivo de reduzir sua dimensionalidade e minimizar a covariância entre as variáveis sem perdas significativas de informações. Possibilita, também, identificar a semelhança entre as amostras, para a verificação de sua homogeneidade e assim definir um número de componentes principais (SOUZA et al., 2012).

A ACP consiste em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Os dados são obtidos em ordem crescente de variância, os componentes principais 1 detém mais informações estatísticas que os componentes principais 2 e assim por diante. O gráfico de componentes principais 1 *versus* a componentes principais 2 (Figura 4) fornece uma janela para observação dos pontos (NAGATA, 2001).



**Figura 4 – Gráfico bidimensional da PC1 X PC2**  
**Fonte: NAGATA (2001).**

A técnica pode ser aplicada a um conjunto de dados de muitas áreas e em diferentes técnicas analíticas, como por exemplo, no auxílio da técnica de espectroscopia de infravermelho médio na separação de amostras de vinho e suco de uva. A tarefa de um químico que trabalha com a análise multivariada é interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 VINHOS E SUCOS DE UVA**

Neste trabalho foram analisadas 22 amostras de vinhos e 16 amostras de sucos de uva artesanais, produzidas na região Sudoeste do Paraná entre os anos de 2011 e 2013, bem como vinhos industrialmente produzidos e procedentes da Argentina, e do Chile. Na Tabela 4 são descritas as características (variedade, cidade/ produtor, ano de fabricação) das amostras de vinho e suco.

**Tabela 4** – Descrição das amostras de vinho e suco de uva quanto sua variedade, local de procedência e ano de fabricação.

<i>DERIVADO</i>	<i>VARIEDADE</i>	<i>CIDADE/ Produtor</i>	<i>ANO</i>	<i>CÓDIGO</i>
Vinho	Bordô	Verê	2011	1A/ 1B
Suco	Francesa	Verê	2012	2A/ 2B
Suco	Borô	Salgado Filho/Cleonice	2012	3A/ 3B
Vinho	Bordô	Verê	2012	4A/ 4B
Suco	Francesa	Verê	2011	7A/ 7B
Vinho	Bordô	Salgado Filho/ Dalle Laste	2011	8A/ 8B
Vinho	Bordô	Mariópolis	2013	9A/ 9B/ 9C
Vinho	Bordô	Francisco Beltrão	2013	10A/ 10B
Vinho	Bordô	Francisco Beltrão/ Maccari	2013	11A/ 11B/ 11C
Suco	Bordô	Salgado Filho/ Dalle Laste	2013	12A/ 12B
Suco	Bordô	Verê/ Viry	2012	13A/ 13B
Suco	Francesa	Verê	2013	14A/ 14B
Suco	Bordô	Salgado Filho	2013	15A/ 15B
Vinho	Bordô	Salgado Filho/ Dalle Laste	2013	16A/ 16B
Suco				23A/ 23B
Vinho	Cabernet	Chile		24A

Vinho	Merlot	Chile	25A
Vinho	Cabernet	Argentina	26A
Vinho	Merlot	Argentina	27A
Vinho	Cabernet	Brasil	28A
Vinho	Merlot	Brasil	29A

Após a coleta, as garrafas de sucos e vinhos foram armazenadas no escuro e abertas imediatamente antes das análises. Após a abertura alguns procedimentos foram adotados para garantir a integridade das amostras: transferência do vinho e do suco de uva para garrafas *pet*, eliminação do ar das garrafas, recobrimento das garrafas com papel alumínio e armazenamento em geladeira.

#### 4.2 PREPARO DA AMOSTRA – PURIFICAÇÃO DO EXTRATO

As amostras de vinho foram filtradas à vácuo em papel filtro, trocando o papel e fazendo a limpeza do equipamento após cada amostra, para não haver contaminação da mesma. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em garrafa *pet*, tomando o cuidado para eliminar o ar das garrafas.

#### 4.3 ANÁLISE DE IVTF

Os espectros de IVTF foram obtidos em um espectrometro Frontier (Perkin-Elmer) Figura 5 em duplicata, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 32 acumulações e na região entre  $4.000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . O instrumento foi equipado com o acessório de RTA, e os sinais expressos em  $\log(1/R)$ .



**Figura 5 – Espectrofotômetro IVTF médio**

**Fonte: A autora (2015)**

#### **4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

A análise estatística foi desenvolvida através do aplicativo Pirouette 2.7 da Infometrix empregando a ACP. Previamente foi selecionado o conjunto de regiões com o maior número de informações de interesse (regiões espectrais) a técnica aplicada de pré processamento dos dados foi a normalização, a qual tem por objetivo reduzir vibrações indesejadas. As regiões selecionadas foram 1749 a 1940  $\text{cm}^{-1}$ , 2422 a 2814  $\text{cm}^{-1}$ , 3037 a 3517  $\text{cm}^{-1}$ . Para a elaboração das matrizes de dados espectrais e confecção dos espectros de infravermelho utilizou-se o software Origin Pro 8.0 (northampton, MA 01060, U.S.A.).

#### **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os espectros das amostras de vinho e suco resentaram seus padrões característicos de grupos funcionais presentes em vinhos e sucos, respectivamente (Figuras 6 e 7).

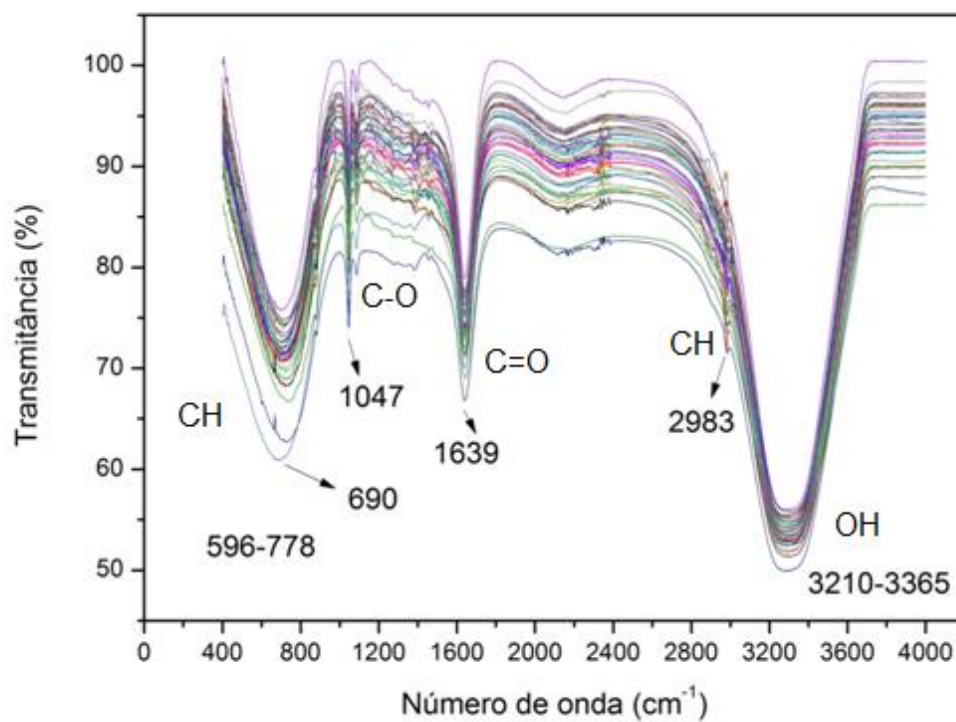
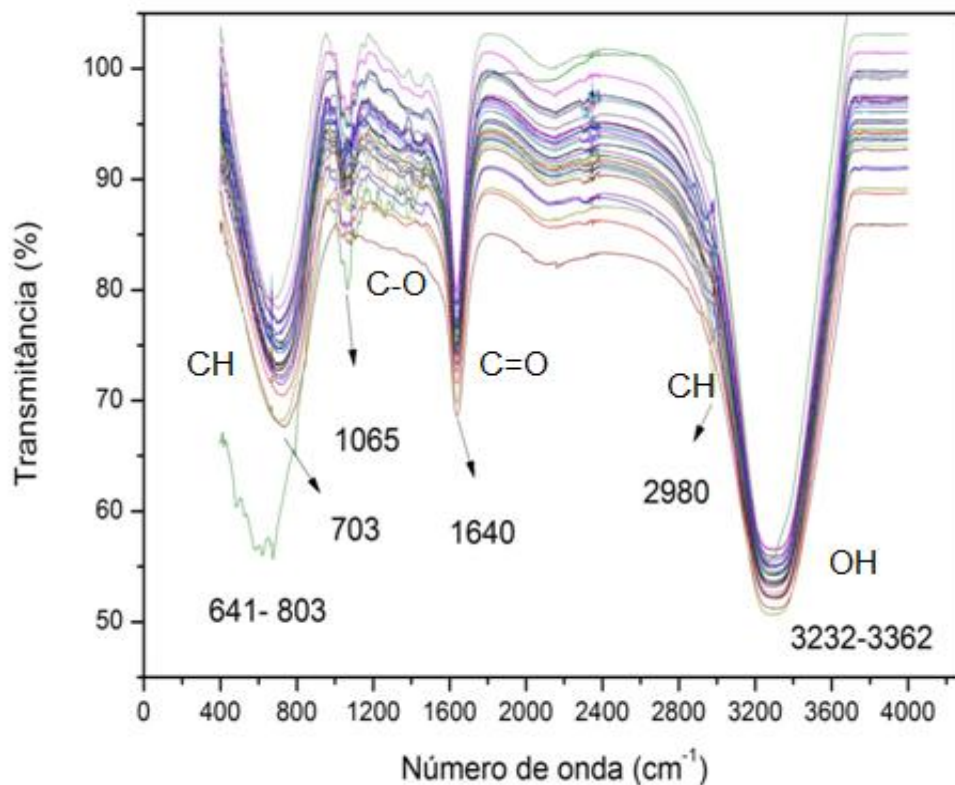


Figura 6 – Espectros de IVTF das amostras de vinho



**Figura 7 – Espectros de IVTF das amostras de suco de uva**

De modo geral os espectros apresentam similaridade entre si.

As bandas de absorção que caracterizam os alcoóis são aquelas oriundas do movimento de estiramento da ligação O-H em ligação hidrogênio intermolecular na região de 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  e estiramento da ligação C-O entre 1000 e 1280  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2007).

O aumento da concentração do álcool faz com que o pico na região de 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  seja substituído por uma banda larga e intensa nessa região (SILVERSTEIN, 2007).

No espectro de IVTF dos derivados da uva, observa-se o estiramento de OH na região entre 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  como uma banda larga e intensa. O estiramento C-O aparece em 1047  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho de vinho e 1065  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho do suco de uva.

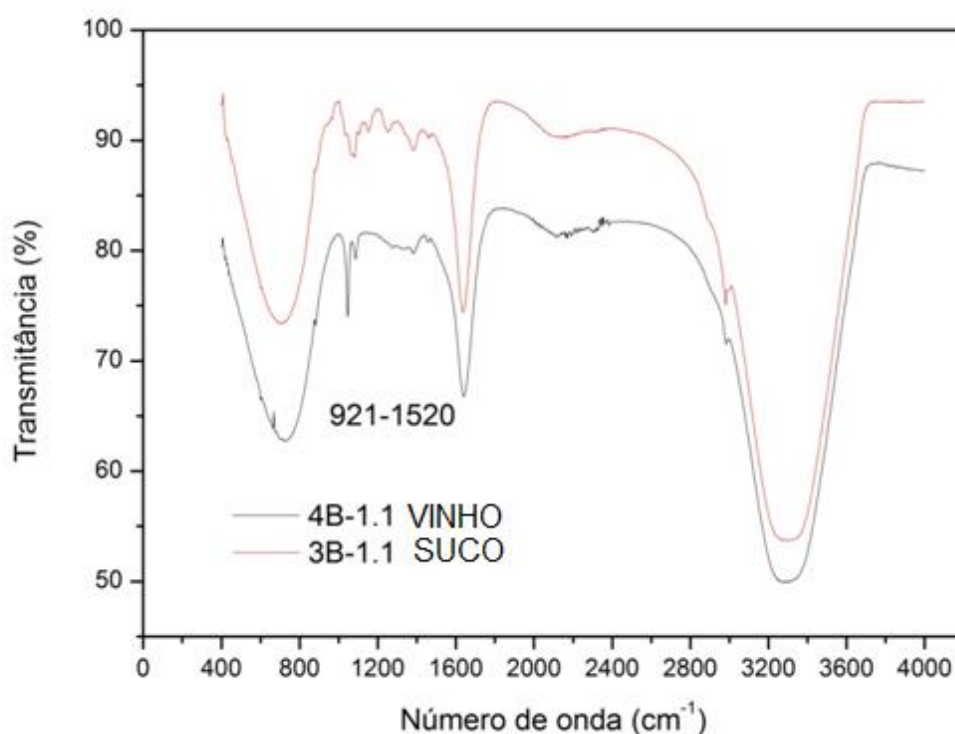
A absorção correspondente estiramento de C-H de alcanos ocorre na região de 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$  essa posição esta entre as que menos variam em um espectro. O estiramento assimétrico ocorre em cerca de 2930  $\text{cm}^{-1}$ . As vibrações de

estiramento de C-H grupo C-H terciário, são fracas e nos hidrocarbonetos a absorção ocorre em  $2980\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2007).

No espectro de IVTF dos derivados da uva, o sinal na região de  $2980\text{ cm}^{-1}$  pode ser indicativo de ligação C-H  $\text{sp}^3$  com vibração de estiramento.

Em  $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  tem-se uma banda larga de média intensidade, característica de compostos aromáticos resultantes da deformação angular C-H  $\text{sp}^3$  fora do plano do anel aromático.

A vibração de estiramento da ligação dupla C=O  $\text{sp}^2$  do grupo carbonila mostra uma forte absorção muito característica na região de frequência entre  $1630\text{-}1810\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 8 – Espectros de IVTF de vinho e suco de uva**

Os espectros de IVTF de vinho e suco de uva (Figura 8) não apresentaram diferenças qualitativas significativas. No intervalo de  $1520\text{ a }921\text{ cm}^{-1}$  pode-se notar uma pequena diferença onde o espectro da amostra de vinho apresentou um sinal mais intenso e pico mais definido que o espectro da amostra de suco de uva, esse sinal é proveniente do estiramento da ligação C-O característico de alcoóis.

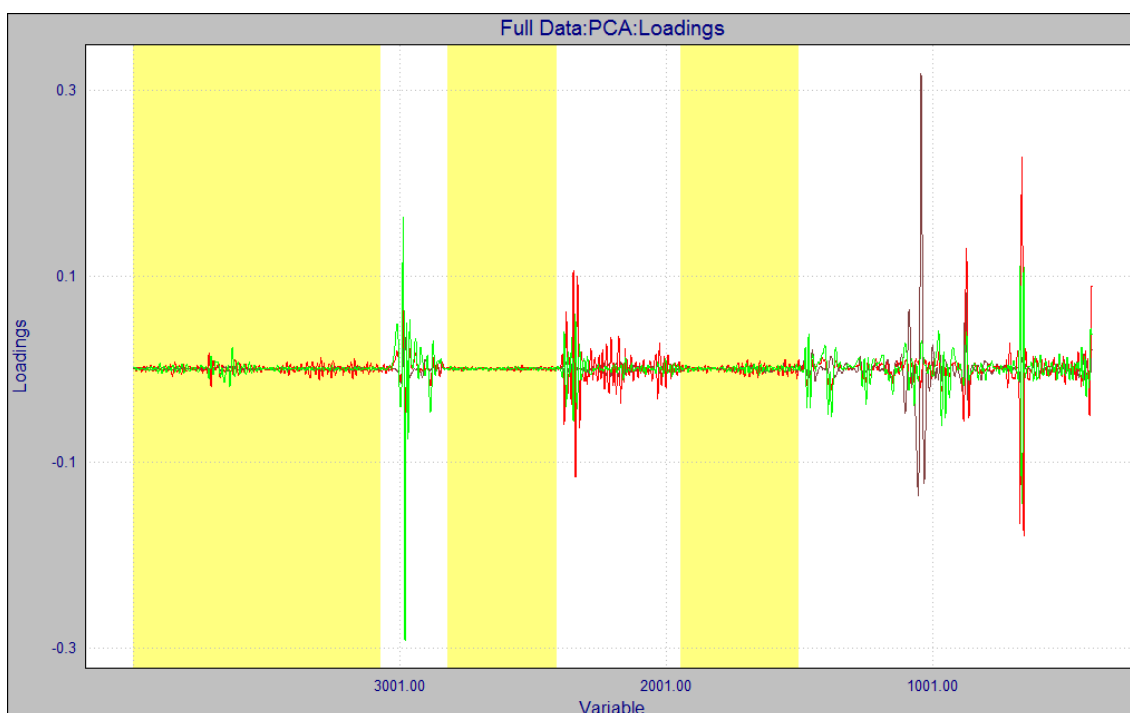


Isso aconteceu porque o suco de uva estava fermentando, ou seja, estava ocorrendo fermentação alcoólica, na qual as bactérias consomem os açúcares tendo produção de etanol e dióxido de carbono.

A intensidade de absorção de uma banda no IVTF é proporcional à concentração do componente que causou a banda. Por isso o sinal foi mais intenso na amostra de vinho do que na amostra de suco de uva.

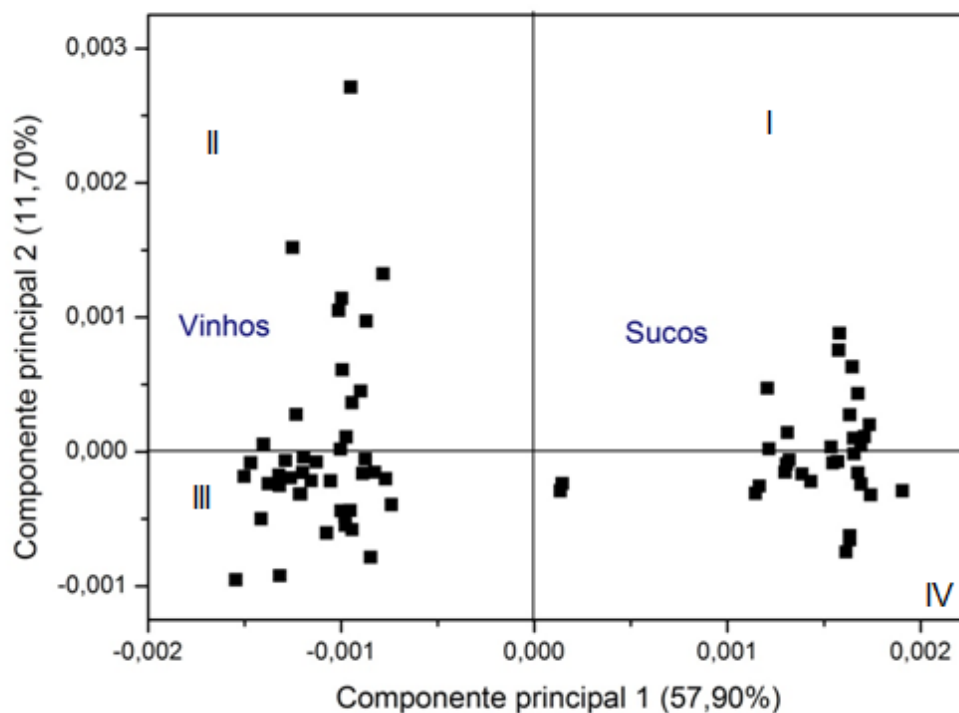
A ACP é uma técnica utilizada para demonstrar variação nos dados multivariados. Ela foi empregada de acordo com suas similaridades e variações espectrais das amostras, na região do infravermelho médio.

Foram eliminadas as regiões que apresentaram pouca informação analítica relevante utilizando a técnica quimiométrica de normalização. As regiões selecionadas para serem eliminadas foram 1749 a 1940  $\text{cm}^{-1}$ , 2422 a 2814  $\text{cm}^{-1}$ , 3037 a 3517  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 9). Para análises da ACP, os dados espectrais foram pré-processados aplicando os dados centrados na média e transformação pela 2ª derivada com tamanho de janela móvel de 15 pontos (Figura 10).



**Figura 9 – Gráfico da variabilidade versus loadings dos dados espectrais de IVTF de vinho e suco de uva.**

Através do gráfico 9 é possível ver as regiões espectrais que apresentavam pouca informação analítica que foram eliminadas (em amarelo).



**Figura 10 – Gráfico de escores da componente principal 1 versus a componente principal 2 dos dados de IVTF de amostras de suco de uva e vinho**

A ACP foi utilizada para classificar as amostras de derivados de uva, vinho e suco de uva (Figura 10) segundo a componente principal 1 e 2. As duas componentes principais foram capazes de explicar 69,6% da variabilidade dos dados.

Na Figura 10 foi possível identificar 2 grupos distintos, um de vinho (quadrantes II e III) e outro de suco de uva (quadrantes I e IV). As diferenças vistas por meio da ACP não foram detectadas por análise visual dos espectrogramas das amostras de vinho e suco.

Outra ACP foi realizada para tentar encontrar um padrão entre as variedades de uva em relação aos seus anos de produção. Mas, não foi possível discriminar estas variáveis geográficas, intrínsecas de cada tipo de matriz (dados não apresentados).

## 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos dados espectrais de IVTF e a ACP pôde-se classificar amostras de vinho e suco de uva de acordo com a natureza química dos compostos orgânicos presentes em cada tipo de matriz. Outra análise de ACP com as mesmas condições utilizadas no vinho e suco foi realizada, mas não foi possível discriminar entre as variedades de uva e os anos de produção, o que comprova que nos anos analisados, as safras de uvas colhidas apresentaram pouca variabilidade em sua composição química, portanto apresentaram lotes muito homogêneos.

A IVTF associada à ferramenta estatística mostrou-se eficiente na diferenciação entre amostras de vinho e suco de uva, podendo ser aplicada como método de controle de qualidade em indústrias alimentícias.

## REFERÊNCIAS

BATLOUNI, M. **Álcool e sistema cardiovascular**. Arquivos Médicos ABC, s. 2, p. 14-16, 2006.

BRASIL (leis e decretos) – Decreto Federal nº 73.267 de 06 de dezembro de 1973. **Complementação dos padrões de identidade e qualidade – regulamentação geral de bebidas**. *Diário Oficial da União*, Brasília, 8 de outubro de 1974. Seção I – Parte I suplemento ao nº 194, PP 11-12.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4 ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2006.

CHIANG, L. H.; COLEGROVE, L. F. Industrial implementation of on-line multivariate quality control. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 88, p. 143-153, 2007.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Uva e Vinho. Dados da viticultura. Banco de dados de uva, vinho e derivados, 2003. Capturado em 06 de maio de 2014 Online. Disponível na internet : [WWW.cnpuv.embrapa.br](http://WWW.cnpuv.embrapa.br)

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Uva e Vinho. Suco de uva, 2007. Capturado em 03 de dezembro de 2014.

Online. Disponível na internet: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/11888/2/00081370.pdf>

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Uva e Vinho. A vitivinicultura brasileira: realidade e perspectivas, 2014. Capturado em 26 de julho de 2014.

Online. Disponível na internet : [WWW.cnpuv.embrapa.br](http://WWW.cnpuv.embrapa.br)

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

KARÁSEK, P. et al. Direct continuous supercritical fluid extraction as a novel method of wine analysis. Comparison with conventional indirect extraction and implications for wine variety identification. **Journal of Chromatography**. V. 1002, n. 1-2, p. 13-23, 2003.

KARLING, Mariéli. **Determinação da composição fenólica e atividade antioxidante de vinhos produzidos no sudoeste do Paraná**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2013.

KOWALSKI, Bruce. **“Partial leastsquares regression: A tutorial,”** **Analytica Chimica Acta**, n.185, p. 1-17, 1986.

MENESES, Flávia; MESSIAS, Gisele M.; BARROS, Natalia E. R. Análise sensorial de suco de uva orgânico – teste de aceitação. **Revista Eletrônica: Novo Enfoque**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 12, p. 01– 05. 2011.

MELLO, L. M. R de. **Cadastro Vitícola. In: CADASTRO Vitícola do Rio Grande do Sul-1995/2000**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho: Ibravin, 2001. 1 CD-ROM.

MELLO, L. M. R de. **Viticultura brasileira: Panorama de 2012**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2013.

MELO, Priscilla S. **Composição química e atividade biológica de resíduos agroindustriais**. 2010. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz”, Piracicaba, 2010.

MIRABELLA, F. M. Internal Reflection Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**. V. 21, p. 45-178, 1985.

MONARETO, Tatiana. **Avaliação do potencial antioxidante, extração e quantificação de compostos fenólicos em sucos de uva produzidos no sudoeste do Paraná**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2013.

MULLER, A. L. H. et al. **Attenuated Total Reflectance with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR/FTIR)** **J. Braz. Chem. Soc.** V.22, n. 10, p.1903-1912, 2011.

NAGATA, N. **Uso de métodos de calibração multivariada na análise de amostras de interesse industrial e especial de importância ambiental por fluorescência e raios – X**. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, 2001.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALT-ZAMORA, P. Métodos Matemáticos para a correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raio X. **Química Nova**, V. 24, n. 4, p.531-539, 2001.

PINTO, Ellen P.; MOREIRA, Angelita da S.; MACHADO, Mirian R. G.; RODRIGUES, Rosane da S. A uva como um alimento funcional. **Revista Brasileira de Viticultura e Enologia**, Bento Gonsalves, v. 3, p. 66 – 73, set. 2011.

PROTAS.,et al. **A vitivinicultura Brasileira: perspectivas e realidades**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2014. Capturado em 02 de abril de 2015

Online. Disponível na internet: [www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/vitivinicultura](http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/vitivinicultura)

RIBEIRO, F. Leomara. **Uso de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada para previsão de ácidos graxos em linhaça dourada marrom**. Tese (mestrado) Universidade Federal do Paraná, p. 39, 2012.

RINNAN, A.; et al. **Trends Anal. Chem.** 2009. Capturado em 08 de abril de 2015

Online. Disponível na internet: <http://www.vub.ac.be/fabi/publiek/index.html>.

RIZZON, Luiz A.; MANFROI, Vitor; MENEGUZZO, Júlio. Elaboração de suco de uva na propriedade vitícola. **Embrapa: Uva e Vinho**. Bento Gonsalves, documento 21,1998, 24p.

SANTOS, Antonio; TECHIO, Marcos; ROLIM, Glauco; HERNANDES, José; JÚNIOR, Mário; **Cultivo protegido da videira Niágara rosada, 2010**.

Disponível online em: [http://www.infobibos.com/Artigos/2010\\_1/videira/index.htm](http://www.infobibos.com/Artigos/2010_1/videira/index.htm)

SAUTTER, Cláudia K. **Avaliação da presença de resveratrol em suco de uva**. 2003. 135f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

SAUTTER, Cláudia K.; DENARDIN, Sandra O.; ALVES, Audrei O.; MALLMANN, Carlos A.; PENNA, Neidi G.; HECKTHEUER, Luisa H. Determinação de resveratrol em suco de uva no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimento**, Campinas, v. 25, n.3, p. 437-442, jul./set., 2005.

SIESLER, H. W. et al. **Near- Infrared Spectroscopy**. Principles, Instruments, Applications, Wiley – VCH, 2002

SINELLI, N.; COSIO, M. S.; GIGLIOTTI, C.; CASIRAGHI, E.; **Anal. Chim. Acta** 2007,598,128.

SHIN, E. C. et al. Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA). **Food Chemistry**. V. 119, p. 1262-1270, 2010.

SHIROMA, C.; RODRIGUEZ – SAONA, L. Application of NIR and MID spectroscopy in quality control of potato chips. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 22, p. 596 – 605, 2009.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SKOOG, D. A et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. Ed. Madrid: Thomson-Paraninfo, 2005.

SOLOMONS, T. W. Graham. **Química Orgânica**. 9 ed. Rio de Janeiro, 1934.

SOUZA, M. A; et al. **Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I**. Química nova, 2012. Capturado em 08 de abril de 2015  
Online Disponível na internet:  
[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422012000100039](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000100039)