



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO *NON-TARGETED* PARA
IDENTIFICAÇÃO DE VINHOS ADULTERADOS**

Camila Veríssimo de Camargo

**Toledo – PR
2024**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO *NON-TARGETED* PARA
IDENTIFICAÇÃO DE VINHOS ADULTERADOS**

Camila Veríssimo de Camargo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* de Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Dr. Cleber Antônio Lindino

**Toledo – PR
2024**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Veríssimo de Camargo, Camila
DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO NON-TARGETED PARA IDENTIFICAÇÃO
DE VINHOS ADULTERADOS / Camila Veríssimo de Camargo;
orientador Cleber Antônio Lindino . -- Toledo, 2024.
49 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) --
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de
Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em
Química, 2024.

1. adulteração. 2. quimiometria. 3. vinho. 4. voltametria
de pulso diferencial. I. , Cleber Antônio Lindino , orient.
II. Título.

Camila Veríssimo de Camargo

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO *NON-TARGETED* PARA
IDENTIFICAÇÃO DE VINHOS ADULTERADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química, linha de pesquisa Química Analítica e Ambiental (QAA) APROVADA pela seguinte banca examinadora

BANCA EXAMINADORA

Profº Dr. Cleber Antônio Lindino
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Profº Dr. Marcio Luiz Módolo
Instituto Federal do Paraná (IFPR)

Profº Dr. Rodrigo Sequinel
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

**Toledo – PR
2024**

*“Nobody warned you
that the women whose feet you cut from running
would give birth to daughters with wings”.*

(Ninguém te avisou
que as mulheres cujos pés foram impedidos de correr
dariam à luz filhas com asas).

- Ijeoma Umebinyuo

AGRADECIMENTOS

Ao universo e tudo que é sagrado, agradeço pela minha vida, por todas as maravilhosas oportunidades e por ser minha esperança.

Agradeço ao professor Dr. Cleber Antônio Lindino pela sua orientação, os conhecimentos compartilhados, a paciência (muita) e por acreditar que eu conseguiria concluir esta dissertação.

À Vinícola Bordignon, de Palotina/PR, por gentilmente fornecer inúmeras amostras de vinho, sem as quais não seria possível realizar este trabalho, além dos conhecimentos compartilhados.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI), ao Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental (GIPeFEA) e a Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste).

À todas as boas pessoas que durante essa jornada me deram apoio e encorajamento.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 15 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 23 |
| 4.1 AMOSTRAS | 23 |
| 4.2 VOLTAMETRIA | 23 |
| 4.3 ESPECTROFOTOMETRIA | 24 |
| 4.4 ANÁLISES DE pH E CONDUTIVIDADE | 24 |
| 4.5 ESTUDO DE ADULTERAÇÃO | 25 |
| 4.6 AVALIAÇÃO | 26 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 27 |
| 5.1 pH E CONDUTIVIDADE | 27 |
| 5.2 ESPECTROFOTOMETRIA | 30 |
| 5.3 VOLTAMETRIA | 35 |
| 5.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) | 40 |
| 6 CONCLUSÃO | 45 |
| REFERÊNCIAS | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Parâmetros físico-químicos de vinho de mesa, vinho fino e vinho nobre . | 19 |
| Tabela 2: Amostras utilizadas no estudo de adulteração..... | 25 |
| Tabela 3: Resultados de pH dos vinhos estudados | 27 |
| Tabela 4: Resultados de condutividade dos vinhos estudados..... | 28 |
| Tabela 5: Resultados de pH e condutividade para as amostras do estudo de adulteração..... | 29 |
| Tabela 6: Parâmetros de cor calculados para amostras comerciais de vinho..... | 33 |
| Tabela 7: Parâmetros de cor calculados para amostras do estudo de adulteração.. | 33 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Gráfico Box Plot para os resultados das análises de pH (A) e condutividade (B) do estudo de adulteração..... 30
- Figura 2:** Espectro de absorção do vinho tinto seco de uva bordô - origem: vinícola (—), branco seco de uva niágara - origem: vinícola (—) e tinto seco tipo colonial - origem: comércio informal (—); diluição 1:10 com KCl 0,1 mol L⁻¹..... 31
- Figura 3:** A – Espectro de absorção das amostras do estudo de adulteração: etanol (—), ácido acético (—), acetaldeído (—), ácido tânico (—), ácido tartárico (—), metabissulfito (—) e amostra padrão (—), diluição 1:10 com KCl 0,1 mol L⁻¹; B – Figura A com zoom na região de 475 nm a 600 nm..... 32
- Figura 4:** Espectro de absorção do vinho tinto seco de uva bordô (origem: vinícola), diluição 1:10 com KCl 0,1 mol L⁻¹: (—) safra 2020; (—) safra 2021..... 34
- Figura 5:** Voltamograma do vinho branco utilizando eletrodo de grafite eletroquímico em eletrólito de KCl 0,1 mol L⁻¹, na faixa de voltagem de 0,2 V a 0,8 V. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Temperatura de 25,0 °C: (—) branco; (—) vinho 36
- Figura 6:** Voltamograma de pulso diferencial para seis amostras de vinhos da vinícola (primeira replicata) na concentração de 10% v/v em KCl 0,1 mol L⁻¹. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Temperatura de 25 °C: isabel tinto seco (—), bordô tinto seco (—), bordô tinto suave (—), niágara branco seco (—), lorena branco seco (—), lorena branco suave (—)..... 37
- Figura 7:** Voltamograma de pulso diferencial para amostras de vinhos tintos secos da vinícola (primeira replicata) na concentração de 10% v/v em KCl 0,1 mol L⁻¹. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Temperatura de 25 °C: isabel tinto seco (—), bordô tinto seco (—), bordô tinto suave (—) 37
- Figura 8:** Voltamogramas de pulso diferencial para amostras de vinhos branco secos da vinícola (primeira replicata) na concentração de 10% v/v em KCl 0,1 mol L⁻¹. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Temperatura de 25 °C: niágara branco seco (—), lorena branco seco (—), lorena branco suave (—) 38
- Figura 9:** Voltamogramas de pulso diferencial para amostras do estudo de adulteração: etanol (—), ácido acético (—), acetaldeído (—), ácido tânico (—), ácido tartárico (—), metabissulfito (—) e amostra padrão (—), concentração de 10% v/v em KCl 0,1 mol L⁻¹, eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹, temperatura de 25 °C..... 38
- Figura 10:** *Score plots* da Análise de Componentes Principais (PCA), correlação com autoescalamento. (●) amostra de vinho de uva Bordô de vinícola (referência - BR); (●) amostras de vinhos brancos secos (destacados no círculo) de uva Niagara (N) e uva Lorena (L); (●) amostras de vinho tinto de diferentes procedências (I – uva Isabel; B – uva bordô; M – uva Malbec; T – vinho tinto genérico, com misturas de uvas); (●) amostras de vinhos tipo colonial de baixo custo de uva Bordô (C1 e C2). As setas indicam vinhos de procedência não declarada 41
- Figura 11:** *Score plots* da Análise de Componentes Principais para amostras de vinho tinto seco de uva Bordô de diferentes procedências. Bordô R = vinho referência de vinícola; Bordô 1 a 5 = vinho de diferentes procedências 41
- Figura 12:** Espectro na região do visível de três sucos de uva artificiais diferentes, preparados de acordo com recomendação do fabricante em água purificada pelo sistema Milli-Q 42
- Figura 13:** *Score plots* da Análise de Componentes Principais (PCA) para amostras de vinho tinto seco de diferentes uvas 43
- Figura 14:** Gráfico de Análise de Componentes Principais para amostras do estudo de adulteração. TT1-5 = amostras de vinho referência com adição de ácido tartárico; M1-5 = amostras de vinho referência com adição de metabissulfito de potássio; E1-5 =

amostras de vinho referência com adição de etanol; ÁA1-5 = amostras de vinho referência com adição de ácido acético; T1-5 = amostras de vinho referência com adição de ácido tânico; Acl1-5 = amostras de vinho referência com adição de acetaldeído; P1-3 = amostras de vinho referência 44

Desenvolvimento de método *non-targeted* para identificação de vinhos adulterados

Camila Veríssimo de Camargo

RESUMO

A adulteração em vinhos ocorre há milênios e prejudica produtores e consumidores. Vinhos de procedência duvidosa ou adulterados são muitas vezes difíceis de detectar a não ser por técnicas analíticas complexas e de alto custo. Métodos multivariados como a Análise de Componentes Principais (PCA) constroem o perfil das amostras e permite a diferenciação entre elas, podendo neste caso discriminar entre amostras íntegras e amostras adulteradas. Amostras de vinho provenientes de vinícola certificada, utilizadas como referência e amostras de vinhos de diferentes procedências, inclusive duvidosas, foram utilizadas na avaliação de PCA utilizando espectrofotometria na região do UV-visível e voltametria de pulso diferencial. Estas metodologias são de baixo custo e geram poucos resíduos químicos, sendo por isso escolhidas. Os resultados mostraram que a metodologia pode diferenciar entre vinhos produzidos por diferentes uvas e com e sem adulteração. Modificações ou adições de substâncias como ácido tânico, ácido tartárico, metabissulfito, ácido acético e acetaldeído foram claramente identificadas. A metodologia proposta mostrou ser viável na detecção de adulterações em vinhos e podem ser realizadas *in loco*, seja em fiscalização de órgãos competentes ou para atestar a autenticidade do vinho.

Palavras-chave: adulteração; quimiometria; vinho; voltametria de pulso diferencial; espectrofotometria.

Development of a non-targeted method for identifying adulterated wines

Camila Veríssimo de Camargo

ABSTRACT

Wine adulteration is an ancient practice that harms producers and consumers. Wines of dubious or adulterated origin are often difficult to detect except using complex and expensive analytical techniques. Multivariate methods such as Principal Component Analysis (PCA) build a profile of the samples and allow differentiation between them, in this case being able to discriminate between intact samples and adulterated samples. Wine samples from a winery, used as a reference, and wine samples from different sources, including questionable ones, were used in the PCA evaluation using spectrophotometry in the UV-visible region and differential pulse voltammetry. These methodologies are low cost and generate little waste, which is why they were chosen. The results showed that the methodology can differentiate between wines produced by different grapes and with and without adulteration. Modifications or additions of substances such as tannic acid, tartaric acid, metabisulfite, acetic acid and acetaldehyde were clearly identified. The proposed methodology proved to be viable in detecting adulterations in wines and can be carried out on site, either in inspection by competent bodies or to certify the authenticity of the wine.

Keywords: adulteration; chemometry; wine; diferencial pulse voltammetry; spectrophotometry.

1 INTRODUÇÃO

O vinho, bebida consumida há séculos, é celebrado por sua complexidade aromática e sabor único. No entanto, a integridade dessa bebida tem sido comprometida pela crescente incidência de adulterações fraudulentas que prejudicam tanto a indústria quanto os consumidores. A adulteração de vinhos, uma prática que envolve a mistura de vinhos genuínos com substâncias inferiores ou a modificação de suas características, representa uma ameaça significativa à autenticidade e à qualidade deste produto.

A detecção de adulterantes em vinhos depende de análises complexas e demoradas devido à diversidade de compostos químicos presentes e à capacidade dos fraudadores de desenvolver métodos cada vez mais sofisticados para enganar consumidores. Portanto, a química analítica desempenha papel importante na preservação da integridade do vinho, pois fornece as ferramentas necessárias para a detecção e identificação de adulterações.

Neste contexto, surge a abordagem das análises *non-targeted*, que se destacam como uma solução promissora para a identificação de vinhos adulterados. Ao contrário das abordagens *targeted*, que se concentram na detecção de compostos específicos, a análise *non-targeted* busca examinar o perfil químico da amostra, por meio de sinais analíticos de diferentes técnicas. Isso permite a identificação de adulterações mesmo quando os fraudadores utilizam substâncias não detectadas por métodos convencionais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver metodologia *non-targeted* para diferenciação entre amostras de vinhos adulterados e não adulterados.

2.2 Objetivos específicos

Estudar metodologias voltamétricas e espectrofotométricas como ferramentas para o desenvolvimento de método *non-targeted*;

Incorporar princípios da química verde a partir da escolha de técnicas que minimizem o uso de solventes e reagentes prejudiciais ao meio ambiente;

Avaliar, por meio de Análise de Componentes Principais (PCA), as inter-relações entre as variáveis obtidas por meio do método desenvolvido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme definido no Art. 3º da Lei nº 7.678, de 1988, “vinho é a bebida obtida a partir da fermentação alcoólica de mosto simples de uva sã, fresca e madura”. Também pode ser caracterizada por possuir teor alcoólico de 8,6 a 14% (v/v), podendo conter até 1 atm de pressão a 20°C. Os vinhos podem ser agrupados em vinhos de mesa, finos e nobres. Há também classificações quanto à cor (tinto, rosado ou rosé e branco) e quanto ao teor de açúcar (seco, meio doce ou meio seco e suave ou doce) [1].

Os vinhos de mesa dizem respeito aos que podem ser adoçados com o próprio mosto ou a sacarose em estado sólido e que apresentam teor alcoólico de 8,6% a 14,0%. Vinhos finos – os obtidos a partir das variedades das espécies de uva *Vitis vinífera*, teor alcoólico de 8,6% a 14,0% e vinhos nobres – aqueles elaborados no território nacional exclusivamente a partir de uvas da espécie *Vitis vinifera* e com teor alcoólico de 14,1% a 16,0%. Todos devem cumprir os padrões de identidade e qualidade preconizados em legislação vigente [1].

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística [2], o Brasil apresentou em 2023 aproximadamente 75.382 hectares de uva destinados a colheita. Essa área colhida proporcionou uma produção de 1.684.594 toneladas de uvas, 10,5% maior que a colheita da safra anterior.

Historicamente, cerca de 50% do volume de uvas produzidas é destinado ao processamento, para a elaboração de vinhos, sucos e outros derivados, e 50% comercializado como uvas de mesa. Do total de produtos industrializados, 42% são vinhos de mesa e 49% são sucos de uva, ambos elaborados a partir de uvas de origem americana, especialmente cultivares de *Vitis labrusca*, *Vitis bourquina* e híbridos interespecíficos diversos. Cerca de 7% são vinhos finos, elaborados com castas de *Vitis vinifera*; o restante dos produtos industrializados, 2% são outros derivados da uva e do vinho [3].

A produção de vinho no Brasil, em 2022, atingiu a marca de 242.543.407 litros de vinho, sendo 195.031.611 litros de vinho de mesa e 47.511.796 litros de vinhos finos. O volume total representou um aumento de cerca de 12% em relação à produção da safra anterior [4]. Em termos de exportações e importações, dados de 2021 demonstram que o Brasil arrecadou US\$ 12,8 milhões em exportações de vinho. Os principais países compradores foram o Paraguai (\$ 7,4 milhões), os Estados Unidos (\$ 2,35 milhões), o Haiti (\$ 843 mil), a China (\$ 316 mil) e a Rússia (\$ 311 mil). Em um *ranking* considerando 188 países exportadores, o Brasil ocupou a posição de número 51. Por outro lado, em se tratando de importações, o Brasil ocupou o posto de 20º maior importador de vinhos. No

mesmo ano foram despendidos US\$ 488 milhões, sendo que os principais fornecedores foram Chile (\$ 185 milhões), Argentina (\$ 83,9 milhões), Portugal (\$ 83,6 milhões), França (\$ 44,3 milhões) e Itália (\$ 42,6 milhões) [5].

O consumo brasileiro de vinho fino é composto em 80% por produtos importados; atribui-se a isso o preconceito e desconhecimento sobre a produção nacional. Uma oportunidade do país ocupar mais significativamente esse nicho de mercado, é a adoção de campanhas que desestigmatizem o vinho brasileiro. Esse comportamento de consumo demonstra que há espaço para o crescimento no setor de vinhos de qualidade [6].

A cadeia produtiva do vinho movimenta os três setores: o primário por meio da produção das uvas, o secundário com a agroindústria e o terciário com a comercialização dos produtos e o turismo envolvido. Dessa forma, a vitivinicultura abrange grandes e pequenos negócios, contribuindo no desenvolvimento de diferentes comunidades [7]. Em se tratando do enoturismo, destaca-se o impacto positivo à hotéis, bares, restaurantes e outros estabelecimentos locais, auxiliando na geração de renda, empregos e no desenvolvimento da região [8].

No Brasil, a produção de vinhos é realizada principalmente a partir das espécies de uvas viníferas, americanas e híbridas. As últimas, além do vinho, também são empregadas na fabricação de sucos e derivados; destacam-se as uvas BRS Magna, BRS Vitória, Bordô, Isabel e Niágara. Já no conjunto das viníferas, as principais representantes são a *Cabernet Sauvignon*, *Chardonnay*, *Merlot*, *Moscato*, *Pinot Noir* e *Syrah* [9].

No mercado nacional, a produção é composta em 80% por vinhos de mesa [10]. Essa classe da bebida apresenta como concorrente a cerveja e alguns produtos que “se apresentam como vinho”, como coquetéis e sidras. Já a classificação de vinhos finos disputa espaço com os vinhos finos importados [11]. Um dos motivos do maior consumo de vinhos de mesa é por apresentar características singulares de aroma e sabor associados à preços razoáveis [12].

A competitividade no setor de vinicultura tem aumentado com o passar dos anos, conseqüentemente, a necessidade de melhora da qualidade de produtos e serviços também. Para atender essa necessidade é preciso entender como é afetada a percepção da qualidade dos consumidores de vinhos [13].

A qualidade percebida pelo consumidor depende do conjunto da expectativa deste consumidor da qualidade e da qualidade de fato experienciada [14]. Este conceito diz respeito, de forma geral, a atributos que são percebidos antes e depois da abertura da garrafa. Os atributos específicos do produto, relacionados às características que não podem

ser alteradas após o engarrafamento do produto, são conhecidos como intrínsecos, e tem-se como exemplo idade, safra, teor alcóolico, variedade, gosto, aroma e cor. Por outro lado, os fatores externos são conhecidos como extrínsecos e dizem respeito a reputação, região de produção, indicações geográficas, *marketing* e propaganda, canais de distribuição, rótulo, aparência da garrafa, marca, preço e premiações [15].

Segundo Miele et al. [16], por meio da tipicidade e de melhorias na qualidade é possível alcançar maior competitividade dos vinhos nacionais e evitar a desvalorização da indústria vinícola brasileira frente aos produtos importados. Assim, o Brasil contaria com potencial de promover aumento de produção, do consumo e da rentabilidade por meio do aprimoramento da qualidade do produto [17].

A qualidade do produto no que diz respeito ao sabor, aroma, consistência e aparência possui relação direta com os constituintes químicos ali presentes, além de suas interações e quantidades. Com o passar dos anos cada vez mais os consumidores têm exigido vinhos de alta qualidade. A preocupação também abrange pontos como a origem dos produtos, a responsabilidade com a segurança alimentar, a preservação ambiental e a certificação da produção [18]. Associada a estes fatores, a adulteração ou a fraude são temas importantes na segurança alimentar.

A adulteração ou a fraude em alimentos representa grande problema para toda a cadeia alimentícia. É um problema econômico e de saúde pública. A adulteração pode ser definida como o ato intencional de adulterar alimentos ou documentações associadas objetivando ganho econômico. Pode ter consequências graves para os consumidores, causando doença ou até mesmo morte. Além do prejuízo de imagem, e conseqüentemente financeiro, de empresas, produtores e países envolvidos nessas situações [19].

Segundo Kolichski [20], há quatro tipos de fraudes:

Fraude por alteração: é causada por agentes físicos, químicos, biológicos ou enzimáticos presentes no produto devido à negligência, ignorância ou desobediência às normas técnicas. Se caracteriza como fraude quando o estabelecimento comercial tem conhecimento dessas condições e mesmo assim comercializa os produtos;

Fraude por adulteração: ocorre quando o produto é alterado pela ação humana. Acarreta diferenças sensoriais pouco perceptíveis que só são detectadas com análises específicas do produto. Nesta categoria de fraudes ainda existem diferentes subtipos de adulteração, sendo elas: adição de elementos não permitidos ou de qualidade inferior, substituição ou subtração de constituintes do produto, simulação da quantidade de alimento especificada na embalagem, e recuperação fraudulenta do produto;

Fraude por falsificação: se dá pela comercialização de produto de nível inferior apresentado como de nível superior. Ocorre com relação à origem do produto, ao peso, à qualidade e à apresentação;

Fraude por sofisticação: semelhante à falsificação, essa fraude é mais sofisticada. Se dá por meio da mudança de embalagens e rótulos para enganar o consumidor. Muito comum em bebidas alcoólicas.

As fraudes são favorecidas por diversos fatores, como as diferenças de legislação alimentar entre países, obsolescência do controle, falta de rastreabilidade, facilidade de adulterar alimentos e dificuldades no monitoramento e detecção de fraudes [21]. Fraudes podem causar problemas à saúde humana, devido à presença de substâncias nocivas, como o metanol.

No processo de fermentação natural das uvas, a concentração de etanol pode atingir uma média de 10% nos vinhos, e o metanol, por sua vez, pode chegar a uma média 120 e 250 mg L⁻¹ em vinhos brancos e tintos, respectivamente [22]. No Brasil, a Instrução Normativa nº 14, de 8 de fevereiro de 2018, delimita a presença de álcool metílico à níveis de 400 mg L⁻¹ para vinhos tintos e 300 mg L⁻¹ para brancos e rosés [23]. Além das especificações para álcool metílico, a instrução traz os limites para diversas substâncias, como apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos de vinho de mesa, vinho fino e vinho nobre [23].

| Parâmetro | Vinho | Limite inferior | Limite superior |
|--|--|-----------------|-----------------|
| Graduação alcoólica, % v/v a 20°C | Vinho de mesa e vinho fino | 8,6 | 14,0 |
| | Vinho nobre | 14,1 | 16,0 |
| Acidez total, mEq/L (pH 8,2) | - | 40 | 130 |
| Acidez volátil, mEq/L | - | - | 20 |
| Ácido cítrico, g/L | - | - | 1,0 |
| | - | - | 1,2 |
| Sulfatos totais, expresso sulfato de potássio, g/L | Para vinhos que passaram por, no mínimo 2 anos de envelhecimento | - | 1,5 |
| Cloretos totais, expresso cloreto de sódio, g/L | - | - | 0,2 |
| Cinzas, g/L | Tinto | 1,5 | - |
| | Branco e rosado | 1,0 | - |
| Extrato seco reduzido, g/L | Tinto | 21,0 | - |
| | Branco e rosado | 16,0 | - |
| Álcool metílico, mg/L | Tinto | - | 400 |
| | Branco e rosado | - | 300 |
| Corante artificial | - | Ausência | |
| Edulcorante | - | Ausência | |

O metanol quando ingerido acidentalmente pode gerar prejuízos à saúde e causar danos letais. Este composto pode ser encontrado nos vinhos em concentrações específicas. Sua ocorrência pode ser explicada pela produção por pectinases endógenas naturalmente presentes na uva, pelo uso de pectinases exógenas, bem como dimetil dicarbonato (DMDC), ambos autorizados em muitos países no mundo todo e por adulteração fraudulenta como substituto mais barato do etanol. Tem-se registros de que essa adulteração em questão foi praticada em 1986 na Itália e causou a morte de inúmeros consumidores [24].

A adulteração de vinhos é histórica. Os tipos de adulterantes e adulterações têm evoluído com o passar dos anos. Dentre eles, produção de vinhos com uvas secas ou mesmo produtos químicos, etiquetagem falsa, diluição com água, adição de etanol ou açúcar, coloração artificial, uso de conservantes, dentre outros, têm sido relatados ao longo dos anos [25].

A análise de vinhos envolve variedade de técnicas analíticas, o que igualmente reflete o grande número de substâncias e parâmetros de análise nessa amostra. As técnicas utilizadas variam desde métodos físico-químicos clássicos, como colorimetria, gravimetria e titulação, até métodos instrumentais altamente complexos (e de alto custo) capazes de investigação detalhada de constituintes químicos individuais. Geralmente os primeiros são utilizados em análises de rotina para demonstração de conformidade com a legislação. Já a instrumentação mais avançada vem sendo utilizada para investigações e pesquisas [26].

Métodos instrumentais mais avançados em análises de vinhos e uvas dizem respeito a espectrometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP), espectrofotometria de infravermelho e ultravioleta/visível, espectroscopia de ressonância magnéticas (RMN) e espectrometria de massas (MS) [26]. O RMN, por exemplo, é amplamente praticado para fins de autenticação de amostras [27], enquanto o NIR foi utilizado no monitoramento remoto não destrutivo da qualidade da uva em vinhedos [28]. Dentre diferentes técnicas disponíveis, a espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV/Vis) e infravermelho (IR) têm sido bem aplicadas a análise de grandes volumes de amostra em rotina laboratorial [29]. Estes métodos são amplamente utilizados na determinação de cor e conteúdos fenólicos do vinho e se destacam pela rapidez e baixo custo [26].

A descoberta de fraudes em alimentos se apresenta como um desafio constante, dada a variedade de alimentos que podem ser adulterados, alterados ou rotulados incorretamente. Grande parte dos métodos analíticos existentes são classificados

como métodos *targeted*, ou seja, que têm como alvo um analito pré-selecionado. Objetivam verificar a existência de marcadores específicos e se suas concentrações se encontram acima dos limites estabelecidos, porém, os fraudadores de alimentos geralmente possuem conhecimento prévio sobre os marcadores, os ensaios e como evitar a detecção ou reduzir a presença dos adulterantes para níveis abaixo do limite de detecção [30].

Em contrapartida as análises conhecidas como *non-targeted* traçam um perfil detalhado (espectros, cromatogramas, *fingerprints* etc.) de amostras em análise e possibilitam a comparação desse perfil com outros provenientes de bancos de dados ou amostras referências. Esses perfis devem ser categorizados como pertencentes a classes específicas e assim realizada a análise discriminante [31].

Métodos *non-targeted* focam em sinais gerados por instrumentos analíticos medindo as características de amostras autênticas ou referência, comparando que amostras de origem duvidosas [32]. Neste caso, o uso da quimiometria ou análise multivariada é fundamental para a discriminação de amostras autênticas de amostras adulteradas. A definição mais aceita de

“quimiometria é a disciplina química que utiliza método matemáticos, estatísticos e outros métodos que empregam lógica formal para projetar ou selecionar procedimentos de medição e experimentos, e para fornecer o máximo de informações químicas relevantes através da análise de dados químicos” [33].

Técnicas quimiométricas auxiliam na extração dos dados. Os modelos quimiométricos extraem as informações mais relevantes e ignoram dados redundantes e simplificam o processo. A quimiometria usa modelagem matemática e estatística para reconhecer padrões e relações entre os dados altamente complexos, traduzindo-os em parâmetros utilizáveis [34].

Os métodos não direcionados geralmente empregados no campo de impressão digital de alimentos são a análise de componentes principais, PCA (do inglês *“Principal Component Analysis”*) e a análise hierárquica de grupos, HCA (do inglês *“Hierarchical Cluster Analysis”*). O PCA é uma poderosa ferramenta exploratória para reconhecimento de padrões, fornecendo resumo de todos os dados que integram a análise estatística e busca encontrar correlação entre as variáveis para explicar a variância de grande conjunto de variáveis, enquanto o HCA é um método de agrupamento que verifica o agrupamento de amostras e gera um arranjo hierárquico [35-37].

As estratégias atuais de análises de adulterantes estão mudando de

metodologias voltadas a detecção de compostos específicos para metodologias capazes de identificar padrões e simultaneamente um amplo espectro de substâncias, juntamente com testes de reconhecimento de padrões para avaliar marcadores [38].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados foram de pureza grau para análise (P.A). A água utilizada no preparo de soluções foi purificada por coluna de deionização (Lucaderma) e sistema Milli-Q (MilliPore, resistência da água de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a $25,0^\circ\text{C}$).

4.1 Amostras

As amostras de vinho foram obtidas em comércio local (formal e informal) e as amostras referência foram coletadas em vinícola registrada no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), com Serviço de Inspeção Federal (SIF) regular, situada na Região Oeste do Paraná. As amostras da vinícola foram coletadas diretamente do tanque de armazenamento e acondicionou-se em tubos Falcon de polipropileno de 50 mL sendo que o transporte foi realizado sob baixa temperatura em isopor com gelo. As amostras do comércio local foram obtidas diretamente dos recipientes. Todas as amostras foram armazenadas sob refrigeração à temperatura de $10,0 \pm 2^\circ\text{C}$. Realizaram-se os experimentos logo após as coletas ou aberturas dos recipientes originais.

4.2 Voltametria

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato Metrohm Autolab Pgstat 101, controlado por Software Nova Versão 2.1.2 para aquisição e tratamento dos dados. Foi utilizada como célula eletroquímica um recipiente de vidro de compartimento único equipado com tampa de Teflon[®], contendo orifícios para o posicionamento de três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) e capilar para desaeração da solução com gás nitrogênio 5.0 FID (White Martins, 99,999%).

O sistema de três eletrodos constituiu-se de eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$), placa de aço inox de 8 cm^2 como contra eletrodo e eletrodos de carbono vítreo e de grafite eletroquímico (obtido de pilha AA, limpo com ácido clorídrico concentrado em banho de ultrassom) com área de $3,0 \text{ cm}^2$ e $4,0 \text{ cm}^2$ respectivamente, como eletrodos de trabalho. Os eletrodos de trabalho foram utilizados em momentos distintos, sendo o de grafite eletroquímico usado nos testes iniciais deste trabalho e o de carbono vítreo na segunda etapa (estudo de adulteração). Todas as leituras foram realizadas à temperatura ambiente.

Previamente a cada análise de amostra ou branco realizou-se a limpeza do eletrodo realizando três ciclos de voltametria cíclica entre $-0,5 \text{ V}$ a $+1,5 \text{ V}$, seguido por voltametria cíclica entre $0,0$ a $1,0 \text{ V}$ (para checar se persistiria algum pico de contaminante).

As amostras de vinho foram diluídas a 10% v/v em eletrólito de KCl 0,1 mol L⁻¹ com volume total de 10 mL. Antes da medida em cada amostra, a solução foi borbulhada com N₂ (White Martins, 99,999%) por cinco minutos. Cada amostra foi analisada em triplicata e entre cada replicata a solução foi borbulhada por 10 s com N₂ para homogeneização. Em cada amostra foi realizada inicialmente a leitura do branco da análise (eletrólito de KCl 0,1 mol L⁻¹). Os parâmetros da voltametria de pulso diferencial foram: passo de 0,005 V, amplitude de modulação de 0,1 V, tempo de modulação de 0,05 s e intervalo de tempo de 0,5 s, na faixa de potencial de 0,0 a 1,0 V.

A partir da análise eletroquímica selecionou-se cinco valores de potencial a partir dos principais picos voltamétricos detectados para, junto aos demais dados obtidos a partir das diferentes análises, compor os dados avaliados estatisticamente.

4.3 Espectrofotometria

As soluções das amostras de vinho na diluição de 10% v/v com KCl 0,1 mol L⁻¹ foram também caracterizadas por espectrofotometria na região do UV-visível em espectrofotômetro Shimadzu 1800 PC com o uso de cubetas de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm e varredura nos comprimentos de onda entre 750 a 400 nm.

A partir da varredura do espectro UV-visível foram selecionados três comprimentos de onda, em 420, em 520 e em 620 nm, e seus respectivos valores de absorvâncias. Com os dados de absorvância foram calculados os índices de intensidade de cor, densidade de cor e tonalidade, conforme metodologia proposta por Glories e Târdea [39; 40]. As equações 1 a 3 mostram os cálculos de intensidade da cor, tonalidade e densidade de cor, respectivamente.

$$IC = Abs.(420 \text{ nm}) + Abs.(520 \text{ nm}) + Abs.(620 \text{ nm}) \quad (1)$$

$$T = \frac{Abs.(420 \text{ nm})}{Abs.(520 \text{ nm})} \quad (2)$$

$$DC = Abs.(420 \text{ nm}) + Abs.(520 \text{ nm}) \quad (3)$$

4.4 Análises de pH e condutividade

As amostras de vinho, sem diluição, foram avaliadas quanto aos valores de pH

e condutividade, medidas realizadas em pHmetro de bancada BEL (modelo PHS3BW), calibrado com solução tampão pH $4,00 \pm 0,02$ e pH $7,00 \pm 0,02$ (DINÂMICA) e condutímetro MS TECNOPON, com eletrodo de platina (constante de cela de 0,1), calibrado com solução padrão de condutividade $1412 \mu\text{S cm}^{-1}$ (NEON).

4.5 Estudo de adulteração

A segunda etapa deste trabalho consistiu na elaboração de estudo de adulteração com base no trabalho desenvolvido por Parra et al [41]. Amostras de vinho propositalmente adulteradas foram preparadas e realizada as análises já supracitadas. A realização da adulteração consistiu na mistura de amostras de vinho (obtidas diretamente em vinícola reconhecida pelo MAPA) a 5 substâncias adulterantes. As adulterações foram realizadas pelas adições de etanol (modificação do grau alcoólico), ácido tartárico (modificação da acidez total), ácido tânico (modificação da adstringência), ácido acético (modificação da acidez volátil) e acetaldeído (modificação do sabor frutado) às alíquotas de vinho.

A Tabela 2 apresenta as amostras de vinho analisadas no estudo de adulteração. Uma amostra de 1 L de vinho foi coletada diretamente do tanque de armazenamento da vinícola e utilizada nesta etapa do estudo como vinho de referência. Foram preparadas 5 amostras independentes para cada adulterante proposto. A concentração do adulterante foi calculada tanto de maneira a atingir-se o limite superior de especificação para os parâmetros de grau alcoólico, acidez total e acidez volátil, como de modo a causar alteração perceptível nos aspectos sensoriais de adstringência e sabor frutado. À exceção do grau alcoólico, os demais parâmetros e aspectos sensoriais iniciais foram admitidos como apresentando o valor médio da faixa de especificação e um aspecto sensorial adequado, uma vez que não foram realizadas análises para quantificação real.

Tabela 2. Amostras utilizadas no estudo de adulteração

| Parâmetro | Adulterante | Quantidade adicionada |
|---------------------------------|----------------------------|------------------------|
| Grau alcoólico | Etanol | Até atingir 14% (v/v) |
| Acidez total | Ácido Tartárico | 1 g L ⁻¹ |
| Adstringência | Ácido Tânico | 1 g L ⁻¹ |
| SO ₂ | Metabissulfito de Potássio | 20 mg L ⁻¹ |
| Acidez volátil | Ácido Acético | 0,06 g L ⁻¹ |
| Sabor frutado | Acetaldeído | 30 mg L ⁻¹ |
| Amostra referência ¹ | - | - |

¹ Proveniente da vinícola

4.6 Avaliação

Com as amostras deliberadamente adulteradas realizou-se o mesmo procedimento de preparo, diluição e análise já anteriormente apresentados neste trabalho. Os testes foram realizados em três dias consecutivos e para cada dia realizou-se a análise de uma amostra sem adulteração como amostra controle. Os dados referentes às análises das amostras adulteradas e da amostra padrão foram avaliados por análise de componentes principais (PCA), a fim de verificar correlações entre as variáveis. Foi utilizada a matriz de correlação para a determinação da PCA. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Past 4.13.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 pH e condutividade

A Tabela 3 apresenta os resultados de pH das amostras de vinho.

Tabela 3. Resultados de pH dos vinhos estudados

| Amostra | pH |
|--|------|
| Vinho branco seco de uva niágara | 3,60 |
| Vinho branco seco de uva lorena | 3,72 |
| Vinho branco suave de uva niágara | 3,71 |
| Vinho tinto seco de uva bordô | 3,40 |
| Vinho tinto seco de uva Isabel | 3,50 |
| Vinho tinto suave de uva bordo e uva niágara | 3,54 |
| Vinho branco suave de uva niágara (amostra 2) | 3,72 |
| Vinho tinto suave de uva bordo e uva niágara (amostra 2) | 3,46 |
| Vinho tinto seco de uva bordô (amostra 2) | 3,47 |
| Vinho tinto seco de uva bordô tipo colonial | 3,01 |
| Vinho tinto suave de uva bordô tipo colonial | 3,14 |

No processo de vinicultura, o controle adequado da acidez e do pH é fundamental para a qualidade do produto acabado. Este parâmetro tem relação direta com a estabilidade microbiológica, características físico-químicas e com as propriedades sensoriais da bebida [42].

O pH é uma medida da concentração de hidrogênio iônico em uma solução e nos vinhos este valor é atribuído à presença dos ácidos orgânicos [43]. Durante o processo de vinificação, em decorrência da formação de álcool e à precipitação de tartarato ácido de potássio e do tartarato de cálcio, observa-se aumento do pH, devido à diminuição da concentração de ácido tartárico, assim como o fim da fermentação malolática (efeito mais comum em vinhos tintos) [44].

O pH não é uma variável com limites determinados pela legislação brasileira para vinhos, no entanto, é parâmetro importante pois apresenta influência sobre as antocianinas, sabor e na proporção entre SO₂ livre e combinado, bem como no crescimento e sobrevivência de microrganismos ao longo do processo de elaboração do vinho [45].

Em um trabalho da literatura foi demonstrado que em avaliação de pH para seis diferentes vinhos de mesa, observou-se valores de pH de 3,2 a 3,4 [46]. Os vinhos são naturalmente ácidos, assim, mínimas diferenças de 0,1 podem causar mudanças no

aspecto visual, no perfil aromático, sabor e estabilidade dos vinhos. Para o pH, o valor ideal varia de 3,0 até 3,6 dependendo do tipo de vinho, branco ou tinto, da cultivar da uva e da safra [47].

Observa-se que os valores de pH encontrados para as amostras aqui analisadas situaram-se em uma faixa de 3,0 a 3,6, valores que corroboram com os valores teóricos encontrados na literatura para esta bebida. Os vinhos tintos, em comparação com os brancos, apresentaram pH relativamente mais ácido e de forma geral, este resultado não é comum. Estudos demonstram que em termos de pH é o vinho tinto que apresenta valores mais altos devido à suas características. Porém, uma vez que as amostras de vinho branco analisadas neste trabalho foram produzidas na região, esta pode ser uma explicação pois vinhos brancos produzidos a partir de uvas cultivadas em regiões de clima quente apresentam teores relativamente maiores de açúcar, álcool e pH [48].

Por outro lado, é importante observar a diferença de pH encontrada para os vinhos coloniais. Enquanto o vinho seco de uva bordo proveniente da vinícola (referência) tem valor entre 3,40 e 3,47, o vinho seco de uva bordo tipo colonial tem pH de 3,01; e o vinho suave bordo da vinícola (contendo também uva Niágara) tem pH entre 3,46 e 3,54, o vinho suave colonial tem pH de 3,14. Os vinhos coloniais obtidos no mercado informal como amostras são de baixo custo e o pH mais ácido pode indicar algum problema no processo de produção.

Já a medida da condutividade elétrica nos alimentos se refere a facilidade com que a corrente elétrica possui ao fluir naquele meio, sendo afetada pela composição química da amostra. Apresenta relação inversa com a resistividade elétrica e é expressa em Siemens por metro (S/m) no SI [49]. Para vinhos, os valores de condutividade elétrica têm relação direta com os teores de açúcares, cinzas, ácidos orgânicos e proteínas presentes na bebida [50]. Na Tabela 4 são apresentados os resultados de condutividade para as amostras.

Tabela 4. Resultados de condutividade dos vinhos estudados

(continua)

| Amostra | Condutividade (mS cm⁻¹) |
|--|---|
| Vinho branco seco de uva niágara | 1,72 |
| Vinho branco seco de uva Lorena | 1,95 |
| Vinho branco suave de uva niágara | 1,39 |
| Vinho tinto seco de uva bordô | 1,9 |
| Vinho tinto seco de uva Isabel | 1,87 |
| Vinho tinto suave de uva bordo e uva niágara | 1,54 |

Tabela 4. Resultados de condutividade dos vinhos estudados

(conclusão)

| Amostra | Condutividade (mS cm ⁻¹) |
|--|--------------------------------------|
| Vinho branco suave de uva niágara (amostra 2) | 1,84 |
| Vinho tinto suave de uva bordo e uva niágara (amostra 2) | 2,1 |
| Vinho tinto seco de uva bordô (amostra 2) | 2,58 |
| Vinho tinto seco de uva bordô tipo colonial | 1,27 |
| Vinho tinto suave de uva bordô tipo colonial | 1,07 |

Como pode ser observado na Tabela 4, os valores médios de condutividade elétrica encontrados para as amostras variaram de 1,0 a 2,8 mS cm⁻¹. Destaca-se que os vinhos do tipo colonial apresentaram valores relativamente discrepantes em relação aos demais vinhos tintos. Mesmo isoladamente, estes resultados são úteis para indicar a diferença na composição química entre as amostras.

Os resultados de pH e condutividade das amostras adulteradas em laboratório são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de pH e condutividade para as amostras do estudo de adulteração.

| Adulterante/Amostra | pH | | Condutividade (mS cm ⁻¹) | |
|---------------------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|
| | Valor médio ¹ | Desvio padrão | Valor médio ¹ | Desvio padrão |
| Etanol | 3,44 | 0,01 | 1,57 | 0,07 |
| Ácido Acético | 3,42 | 0,00 | 1,74 | 0,06 |
| Acetaldeído | 3,44 | 0,01 | 1,80 | 0,09 |
| Ácido Tânico | 3,45 | 0,01 | 1,79 | 0,03 |
| Ácido Tartárico | 3,61 | 0,01 | - | - |
| Metabissulfito | 3,41 | 0,01 | 1,74 | 0,03 |
| Amostra padrão – Sem alteração | 3,43 | 0,04 | 1,69 | 0,03 |

¹ quintuplicata

Os valores de pH obtidos para as amostras adulteradas se situaram em uma faixa de 3,4 a 3,6. Conforme literatura já citada, os valores ideais de pH para o vinho situam-se na faixa de 3,0 a 3,6 [48], por tanto, as adulterações propostas não trouxeram alteração significativa a ponto de indicar, apenas a partir desse resultado, que houve uma adulteração nas amostras. Esta observação é importante pois muitas vezes a medida de pH, por ser simples e rápida, é utilizada em campo como análise indicativa de fraude em vinhos. A Figura 1 apresenta os gráficos de Box Plot para as análises de pH e condutividade.

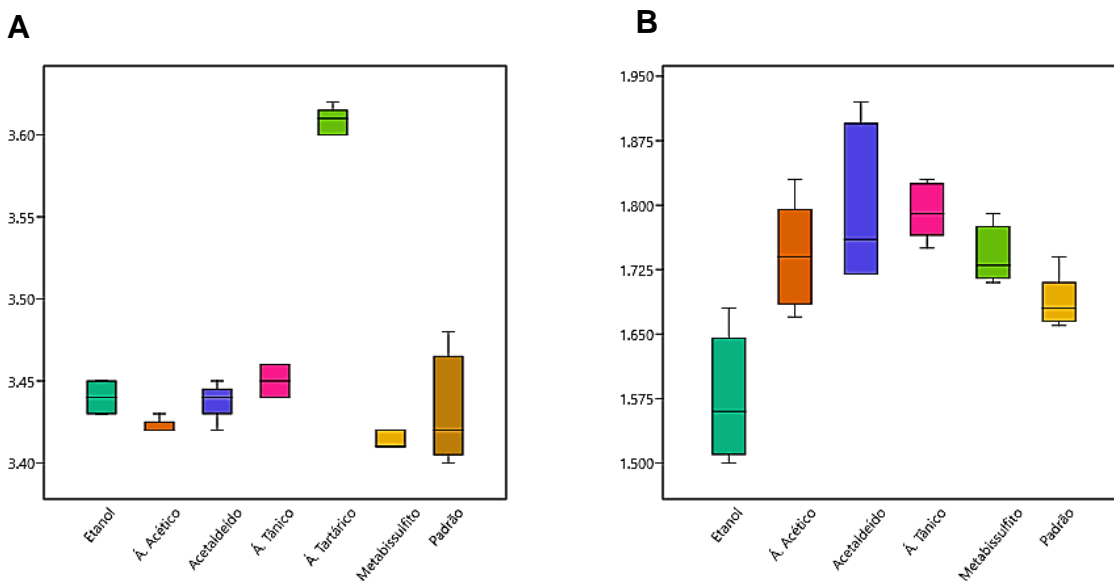


Figura 1. Gráfico Box Plot para os resultados das análises de pH (A) e condutividade (B) das amostras do estudo de adulteração.

Observa-se que as adulterações provocaram alterações de pH que não diferem estatisticamente da amostra padrão (referência), com exceção da adulteração por ácido tartárico que resultou em amostras ligeiramente menos ácidas; o pH médio para esta amostra foi de $3,61 \pm 0,01$. Em termos de condutividade, os resultados de amostras adulteradas se situaram entre 1,5 e 1,9 mS cm^{-1} , sendo que a amostra padrão (sem alterações) apresentou um valor de condutividade médio de $1,69 \pm 0,03 \text{ mS cm}^{-1}$, assim, é possível perceber que as adulterações acarretaram mudanças de $\pm 0,2 \text{ mS cm}^{-1}$, que podem ser um parâmetro de indicação de adulteração, desde que outros parâmetros possam ser avaliados, mostrando a importância de se utilizar a análise multivariada.

Os resultados demonstram que a adulteração por etanol ocasionou uma diminuição da condutividade em relação à amostra padrão, já as demais adulterações apresentaram aumento desse valor. Para este parâmetro analítico não são apresentados os resultados para a amostra de ácido tartárico pois não foi possível realizar a medida, uma vez que o condutímetro não apresentou sinal estável para a medida, o que pode ser explicado pela provável dissociação incompleta do reagente tartarato de sódio e potássio tetrahidratado em meio aquoso utilizado na adulteração dessa amostra.

5.2 Espectrofotometria

Na Figura 2 são apresentados os espectros de absorção na região do UV-Visível para vinhos coletados em vinícola bem como para amostra de vinho colonial obtida em

comércio informal, na diluição 1:10 em KCl 0,1 mol L⁻¹.

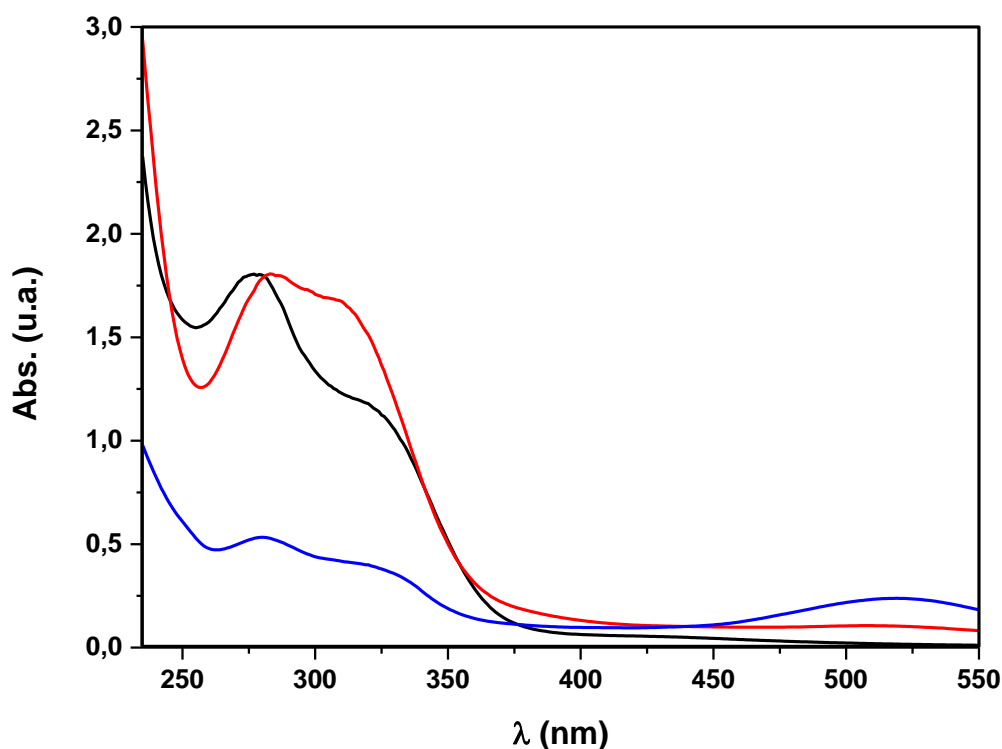


Figura 2. Espectro de absorção do vinho tinto seco de uva bordô - origem: vinícola (—), branco seco de uva niágara - origem: vinícola (—) e tinto seco tipo colonial - origem: comércio informal (—); diluição 1:10 com KCl 0,1 mol L⁻¹

A cor dos vinhos é uma característica sensorial que tem relação direta com a qualidade atribuída a ele pelos consumidores. Este atributo depende principalmente dos compostos fenólicos (antocianinas, taninos etc.) presentes na uva, além do método de vinificação e do tempo de maceração [51].

Usualmente, para avaliação de cor em vinhos são utilizados métodos químicos e avaliação sensorial realizadas por pessoas. Porém, essa última modalidade é suscetível à erros devido à variabilidade do julgamento humano [52]. Dessa forma, a avaliação utilizando métodos espectrofotométricos se mostra uma alternativa muito mais precisa e sensível. O espectro de absorção torna possível inferir sobre a qualidade do vinho uma vez que os parâmetros de clareza e cor obtidos na análise têm relação com a qualidade [53].

Em termos de espectro, a cor dos vinhos pode ser avaliada pela somatória de 3 componentes: vermelho (atribuído às antocianinas livres), amarelo (atribuído aos taninos) e azul (atribuído às antocianinas livres – na forma de quinina e combinações de taninos e antocianinas). Dessa forma, é possível perceber que a cor, apesar de ser um atributo sensorial, está intimamente relacionada às propriedades físico-químicas e à qualidade do

vinho [54].

Os espectros obtidos para os vinhos diluídos a 10% v/v deste trabalho mostraram que os vinhos brancos apresentam picos ou bandas de absorção somente na região do ultravioleta, com destaque para picos em 280 nm, associado aos fenólicos totais e em 320 nm, associados à substância hidroxicinamol. Os vinhos tintos apresentam picos de absorção nos mesmos comprimentos de onda que os vinhos brancos e picos de absorção na região do visível, próximos ao comprimento de onda de 420 nm, referente a pigmentos marrom amarelados e 520 nm, referente à presença de antocianinas. A intensidade de absorção depende muito dos componentes químicos das uvas dos quais os vinhos se originam, mas é possível discriminar também entre os tipos de vinhos pelos espectros obtidos [55].

O espectro de absorção das amostras do estudo de adulteração é apresentado na Figura 3. Uma vez que cada adulteração deu origem a 5 amostras, foi realizada a média aritmética dos valores de absorbância para cada comprimento de onda analisado, a fim de facilitar a visualização e comparação dos espectros sobrepostos. A amostra padrão também foi analisada em quintuplicata e realizada a média. Por tanto, a Figura 3 traz o espectro de 6 amostras adulteradas e da amostra padrão.

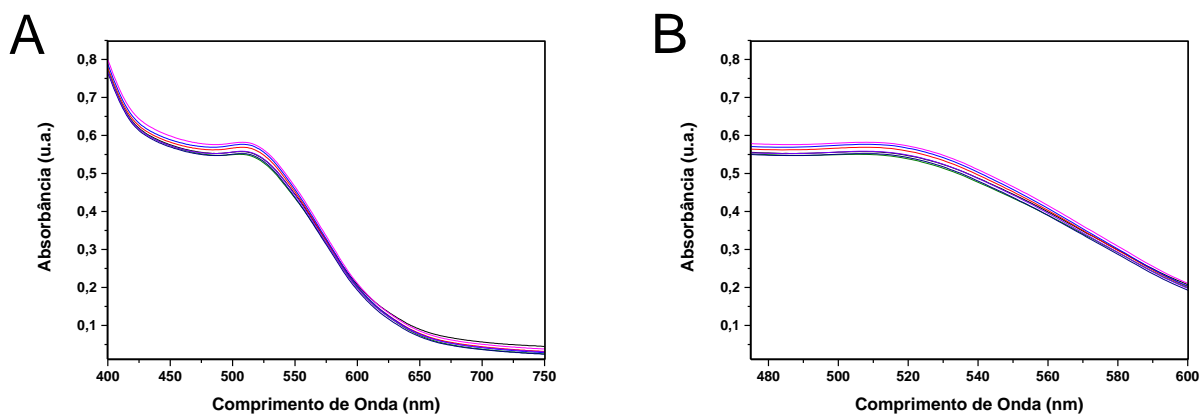


Figura 3. A – Espectro de absorção das amostras do estudo de adulteração: etanol (—), ácido acético (—), acetaldeído (—), ácido tânico (—), ácido tartárico (—), metabissulfito (—) e amostra padrão (—), diluição 1:10 com KCl 0,1 mol L⁻¹; B – Figura A com zoom na região de 475 nm a 600 nm

Os espectros obtidos mostraram que houve pequenas variações na absorbância das amostras adulteradas em relação à amostra padrão (sem adulteração), porém, as mudanças não são intensas a ponto de inferir sobre o impacto das adulterações. Por meio dos valores de absorbância para os comprimentos de onda de 420 nm, 520 nm e 620 nm, calculou-se os parâmetros de intensidade de cor (IC, Equação 1) e a tonalidade (T, Equação

2), de acordo com metodologia descrita por Glories [39] e citada por Castillo-Sánchez [56]; bem como, determinar a densidade de cor (D, Equação 3) a partir de método proposto por Târdea [54]. Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os resultados das análises de cores das amostras comerciais (incluindo medidas em tempos diferentes e das amostras do estudo de adulteração).

Tabela 6: Parâmetros de cor calculados para amostras comerciais de vinho

| Vinho | Mês | DC | T | IC |
|---|-----------|------|------|------|
| vinho tinto seco de uva bordô (origem: vinícola) | Fevereiro | 0,85 | 0,75 | 0,93 |
| | Abril | 0,97 | 0,79 | 1,07 |
| vinho tinto seco de uva Isabel (origem: vinícola) | Fevereiro | 1,37 | 0,14 | 1,40 |
| | Abril | 1,23 | 0,07 | 1,24 |
| vinho tinto seco bordô tipo colonial (origem: comércio informal) | | 1,01 | 0,40 | 1,10 |
| vinho tinto suave bordô tipo colonial (origem: comércio informal) | | 1,16 | 0,47 | 1,26 |

Tabela 7. Parâmetros de cor calculados para amostras do estudo de adulteração

| Adulterante/Amostra | Índice de cor | | Tonalidade de cor | | Densidade de cor | |
|---------------------------------------|---------------|---------|-------------------|---------|------------------|---------|
| | Valor médio | DPR (%) | Valor médio | DPR (%) | Valor médio | DPR (%) |
| Etanol | 1,32 | 1,14 | 1,16 | 0,24 | 1,18 | 1,11 |
| Ácido Acético | 1,34 | 0,72 | 1,15 | 0,04 | 1,20 | 0,76 |
| Acetaldeído | 1,35 | 0,90 | 1,15 | 0,18 | 1,22 | 0,91 |
| Ácido Tânico | 1,38 | 0,88 | 1,16 | 0,14 | 1,23 | 0,94 |
| Ácido Tartárico | 1,31 | 0,47 | 1,18 | 0,13 | 1,17 | 0,27 |
| Metabissulfito | 1,30 | 0,36 | 1,16 | 0,37 | 1,17 | 0,48 |
| Amostra padrão – Sem alteração | 1,32 | 2,90 | 1,16 | 0,52 | 1,18 | 1,89 |

A partir da Tabela 6 é possível perceber aumento da densidade, intensidade e tonalidade da cor das amostras de vinhos da vinícola em intervalo de 2 meses. Este aumento é coerente com o comportamento descrito para alteração de cor decorrente do processo de oxidação [57]. Especificamente sobre a alteração da tonalidade, é esperado mudança à medida que o vinho envelhece, passando de tons de vermelho púrpura, para vermelho tijolo e por fim para tons marrons. Em estudo conduzido por Somers, foi demonstrado que vinhos jovens apresentavam tonalidade de 0,4 a 0,5, aumentando para 0,8 a 0,9 em vinhos tintos envelhecidos [58].

O parâmetro de tonalidade foi superior para o vinho produzido a partir da uva bordô em comparação com o produzido com a uva Isabel. Isso se deve ao fato de as uvas bordôs apresentarem alto teor de antocianinas ligadas ao ácido p-cumárico, o que promove

a formação de complexos de copigmentação no vinho, aumentando a intensidade da cor vermelha e alterando sua tonalidade para tons mais roxos [59]. Os vinhos do tipo colonial apresentaram resultados semelhantes aos vinhos da vinícola depois dos dois meses de coleta, indicando talvez envelhecimento precoce.

Para as amostras adulteradas, a que possuiu adição de etanol foi a única que não apresentou alteração de resultado em comparação com a amostra padrão, o que era esperado. As demais amostras apresentaram pequenas variações para os parâmetros de cor.

Também foi avaliado o efeito da safra sobre a aparência dos vinhos tintos secos de uva bordô. É possível verificar na Figura 4, que há diferença entre as absorvâncias provenientes dos vinhos produzidos a partir da safra de 2020 e dos produzidos a partir da safra de 2021. Essas diferenças são esperadas, uma vez que os compostos responsáveis por essas respostas têm relação direta com o cultivo, com características do solo, irrigação, incidência solar etc. [60].

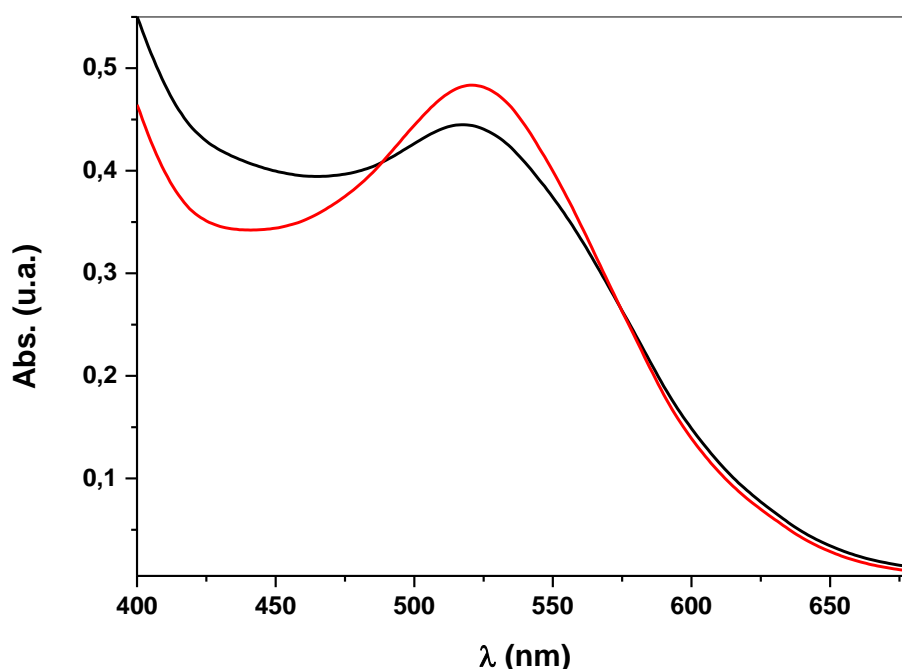


Figura 4. Espectro de absorção do vinho tinto seco de uva bordô (origem: vinícola), diluição 1:10 com KCl 0,1 mol L⁻¹: (—) safra 2020; (—) safra 2021

Os vinhos são uma mistura complexa de mais de 1500 moléculas orgânicas e minerais derivados da uva. As substâncias que os constituem podem ser agrupadas em 3 grandes grupos: 1 - grupo das principais substâncias (álcoois, ácidos, açúcares, glicerol, minerais, etc., possuem teor superior a 1 g L⁻¹ e definem a qualidade do vinho); 2 - grupo

das substâncias secundárias (aldeídos, ésteres, aminoácidos, antocianinas, fenóis, etc., com teores da ordem dos miligramas são responsáveis por determinar a autenticidade e tipicidade do vinho); e 3 - grupo das substâncias presentes em níveis traço (micotoxinas, resíduos de pesticidas, poluentes químicos, etc.) [61]. Os polifenóis em especial desempenham um papel central, são conhecidos como substâncias antioxidantes e no vinho afetam suas propriedades organolépticas, capacidade de envelhecimento e vida útil [62].

O termo "antioxidante" é usado para se referir a moléculas presentes em baixa concentração em relação a um substrato oxidável, que atuam de modo a suprimir, retardar ou impedir a oxidação dele. Os compostos antioxidantes podem atuar como agentes redutores e, em soluções, tendem a ser facilmente oxidados em eletrodos inertes. A partir dessa premissa, Mannino *et al.* evidenciaram uma relação importante entre comportamento eletroquímico e "poder antioxidante", no qual "baixo potencial de oxidação" significava "alto poder antioxidante" [63].

5.3 Voltametria

Para a análise voltamétrica inicialmente foram desenvolvidos testes para determinação do melhor eletrólito e eletrodo de trabalho. Foram testados como eletrodos de trabalho o grafite eletroquímico, eletrodo de CoO(OH)/SD-TiO₂ e eletrodo de Cu/CuO. Como eletrólitos foram empregadas soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹, KCl 0,1 mol L⁻¹ e KH₂PO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Após a execução dos testes foi possível determinar que os melhores resultados em termos de maior densidade de sinal (corrente) e menor ruído de linha de base para as amostras de vinho em comparação com o eletrólito de suporte foram obtidos com o grafite eletroquímico como eletrodo de trabalho e KCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. A Figura 5 apresenta o voltamograma obtido por voltametria cíclica da amostra de vinho tinto de uva Bordô e do respectivo eletrólito de suporte.

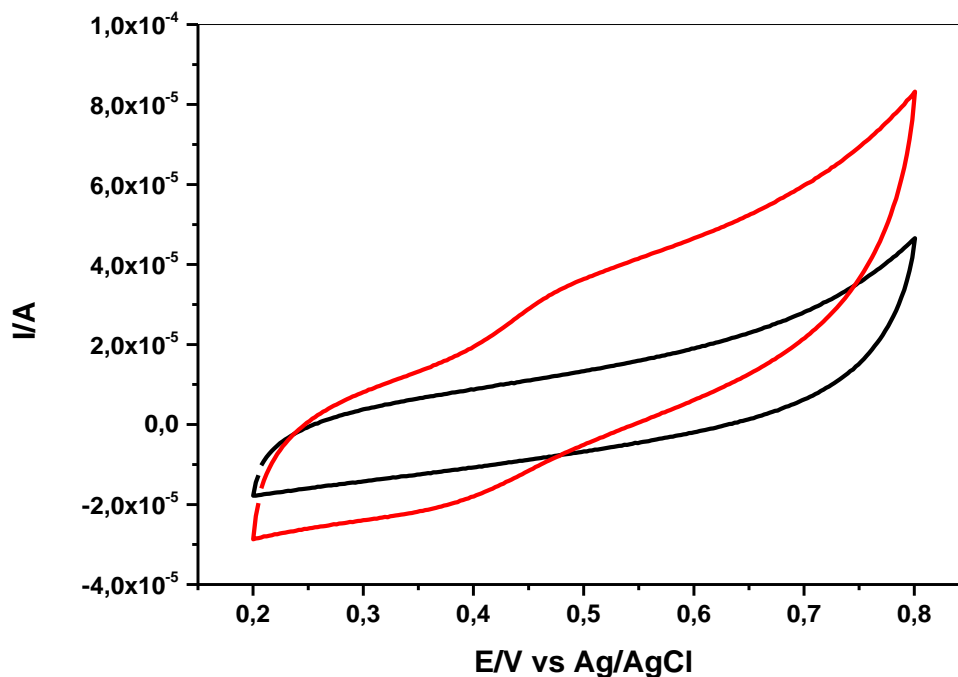


Figura 5. Voltamograma do vinho branco utilizando eletrodo de grafite eletroquímico em eletrólito de KCl 0,1 mol L⁻¹, na faixa de voltagem de 0,2 V a 0,8 V. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Temperatura de 25,0 °C: (—) eletrólito de suporte; (—) vinho tinto de uva Bordô.

Para a escolha do eletrodo de trabalho e eletrólito de suporte empregados na análise voltamétrica foram considerados a faixa de potencial que se pretendia trabalhar, o pH do meio e de forma geral as substâncias que se esperavam obter resposta. O emprego do eletrodo de grafite eletroquímico e da solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ se mostraram adequados ao fim objetivado, uma vez que não foi observado pico de oxidação atribuído ao eletrólito de suporte, o ruído da análise não interferiu nas determinações e os picos de interesse foram visualizados.

Os testes por voltametria de pulso diferencial foram realizados a partir do mesmo preparo de amostra da análise espectrofotométrica. Nas Figuras 6 a 9 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial de amostras comerciais de vinho e das amostras do estudo de adulteração.

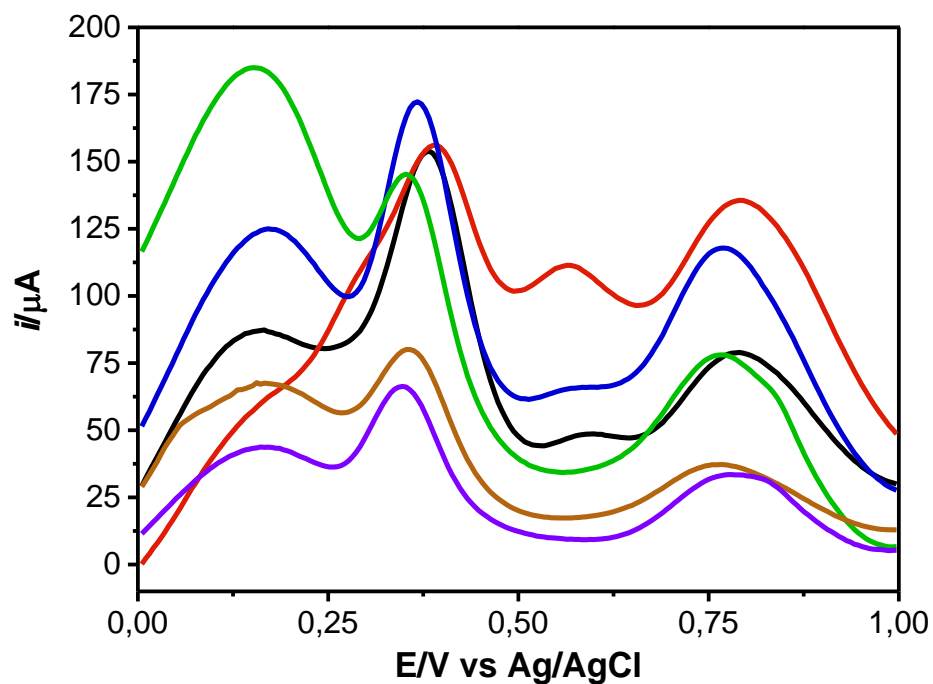


Figura 6. Voltamograma de pulso diferencial para seis amostras de vinhos da vinícola (primeira replicata) na concentração de 10% v/v em KCl 0,1 mol L⁻¹. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Temperatura de 25 °C: isabel tinto seco (—), bordô tinto seco (—), bordô tinto suave (—), niágara branco seco (—), lorena branco seco (—), lorena branco suave (—)

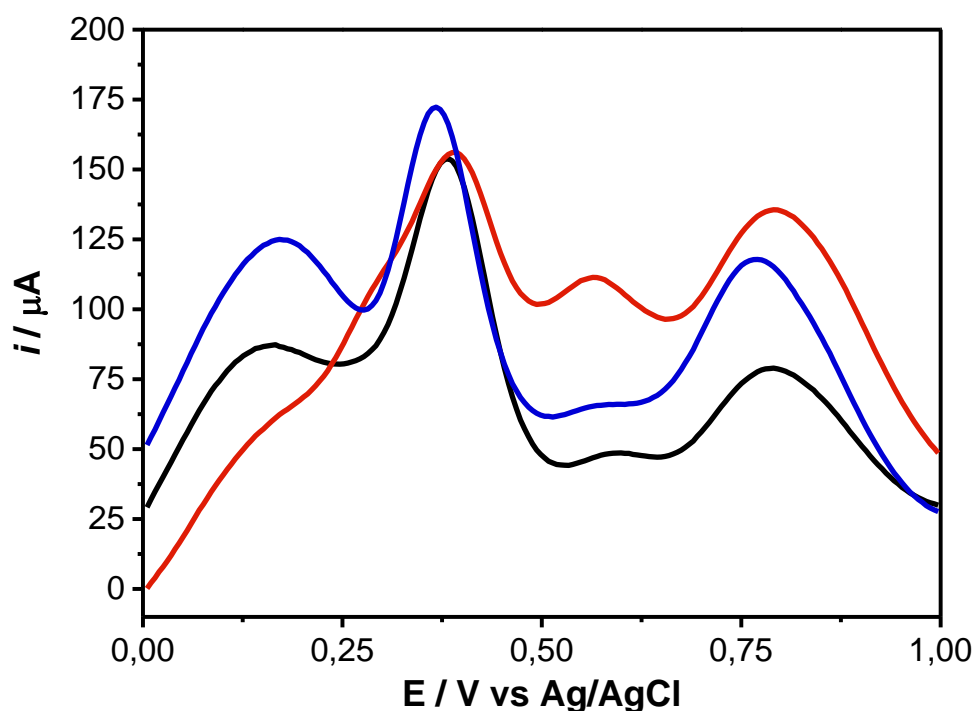


Figura 7. Voltamograma de pulso diferencial para amostras de vinhos tintos secos da vinícola (primeira replicata) na concentração de 10% v/v em KCl 0,1 mol L⁻¹. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Temperatura de 25 °C: isabel tinto seco (—), bordô tinto seco (—), bordô tinto suave (—)

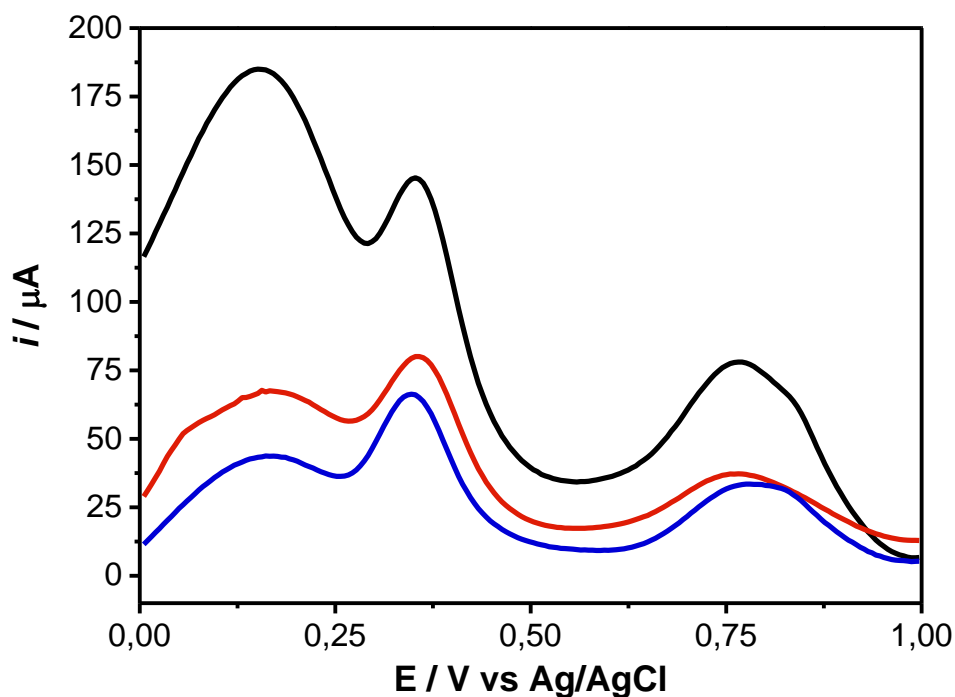


Figura 8. Voltamogramas de pulso diferencial para amostras de vinhos branco secos da vinícola (primeira replicata) na concentração de 10% v/v em KCl 0,1 mol L⁻¹. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Temperatura de 25 °C: niágara branco seco (—), lorena branco seco (—), lorena branco suave (—)

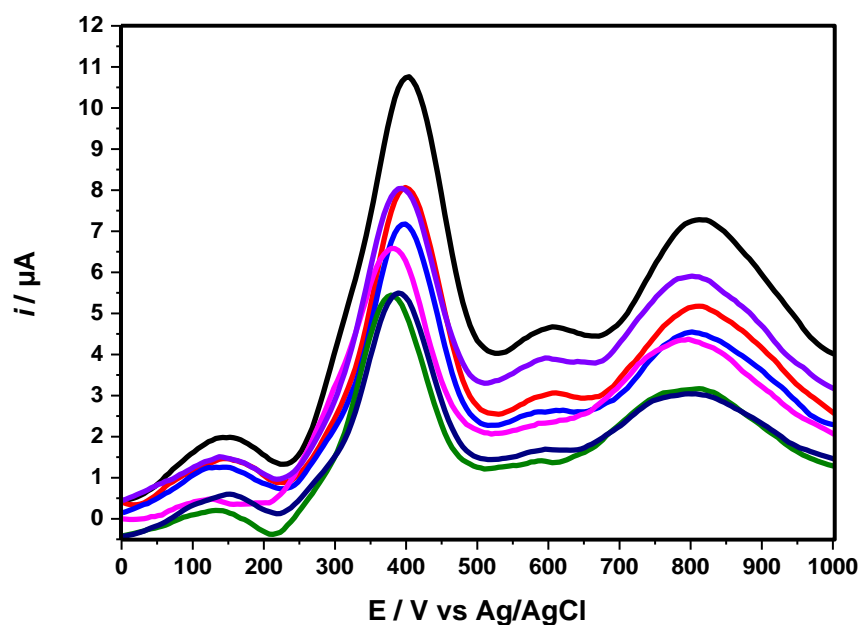


Figura 9. Voltamogramas de pulso diferencial para amostras do estudo de adulteração: etanol (—), ácido acético (—), acetaldeído (—), ácido tânico (—), ácido tartárico (—), metabissulfito (—) e amostra padrão (—), concentração de 10% v/v em KCl 0,1 mol L⁻¹, eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹, temperatura de 25 °C

Observa-se na voltametria de pulso diferencial (DPV) a diferença no perfil eletroquímico (potencial e corrente) dependendo do tipo de vinho estudado. Os vinhos são

alimentos complexos com grande quantidade de substâncias que dependem de diversos fatores como o tipo de uva, localização geográfica, processo de fermentação etc. [64].

No intervalo de potencial estudado, os picos observados representam sobreposições de diferentes espécies oxidáveis presentes nos vinhos, sendo que na região 0,15 a 0,17 V e em 0,56 a 0,6 V correspondem a duas partes independentes da molécula de catequina, respectivamente as configurações orto e meta de grupo OH. Picos observados nos potenciais entre 0,76 e 0,80 V podem ser atribuídos às espécies menos reativas à oxidação, que incluem as monohidroxiladas [64]. Os picos em torno de 0,1 V também são atribuídos a hidroquinonas, facilmente oxidáveis, em 0,2 V atribui-se ao catecol e picos em 0,6 V ao resorcinol [65].

Em uma mistura de polifenóis, os compostos com menor potencial oxidativo serão os primeiros a começar a atuar como antioxidantes, enquanto os de maior potencial permanecerão como reserva até que os demais sejam consumidos. Este comportamento do poder antioxidante dos polifenóis está intimamente relacionado com o processo de oxidação eletroquímico e pode ser visualizado a partir dos estudos eletroanalíticos por DPV [66].

Em relação às características eletroquímicas dos polifenóis, tem-se como exemplo moléculas com mais de um grupo hidroxila em configurações o- e p- apresentando processos anódicos em potenciais baixos, com máximos de pico entre 0,2–0,3 V (eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl), indicando que essas substâncias são altamente propensas a sofrer oxidação. Por outro lado, as espécies meta ou monohidroxiladas requerem maiores potenciais para serem oxidadas, com bandas anódicas em 0,65–0,85 V, que correspondem a espécies menos suscetíveis às reações de oxidação [67].

Para o voltamograma obtido a partir da análise das amostras do estudo de adulteração elaborado (Figura 9) foi observado perfil semelhante às amostras comerciais. São observadas regiões de maior sinal, por exemplo, em 0,14 V, 0,40 V, 0,60 V e 0,80 V. De qualquer maneira, os picos representam sobreposições de diferentes espécies oxidáveis presentes nas diferentes amostras dos vinhos.

O vinho apresenta matriz complexa e a análise multivariada permite avaliar, a partir de diferentes sinais analíticos de diferentes técnicas, o perfil de cada amostra e compará-las entre si [68-69].

5.4 Análise de componentes principais (PCA)

Na análise dos componentes principais (PCA), utilizaram-se os dados de índice de cor; tonalidade de cor, densidade de cor, absorção em 630 nm, condutividade iônica, correntes nos potenciais de 157; 354; 394; 565 e 787 mV (correspondentes à máximos no voltamograma de pulso diferencial). Utilizou-se matriz de correlação e autoescalamento.

A Figura 10 apresenta os resultados da análise de componentes principais para as amostras de vinho comerciais. A Figura 11 mostra os resultados de PCA para vinhos tintos de uva Bordô, de diferentes procedências, comparados com vinho Bordô referência (vinícola). Observa-se na Figura 10 que com a ferramenta PCA é possível diferenciar entre diferentes amostras de vinho, destacando-se as amostras de vinho de uva branca (círculo) e vinhos de procedência incerta, provavelmente de baixa qualidade, destacados pelas setas. BR indica amostra referência da vinícola e outros vinhos tintos seco se dispersam ao longo de uma região linear que incluem a referência.

No gráfico de *score plots* de PCA obtido, as amostras C1 e C2 são de vinho tinto seco de uva Bordô tipo colonial de procedência incerta. Se apresentam em grupo separado dos demais vinhos e uma das características mais marcantes observada nestas amostras foi o surgimento de um pico de absorção em 630 nm no espectro na região visível que não foi detectado nas amostras de outros vinhos tintos secos de uva Bordô. Este comprimento de onda pode ser associado ao corante artificial azul brilhante e foi encontrado nos espectros de suco de uva artificiais (Figura 12). Os picos de absorção entre 495-508 nm (dependendo do fabricante) indicam a presença de corante artificial vermelho 40, de acordo com o indicado pelo fabricante. Interessante destacar que na Figura 2 observa-se este pico em torno de 520 nm para a amostra de vinho tipo colonial. Isto pode indicar correções feitas para mascarar baixa qualidade do vinho.

Na Figura 11, os sinais da análise multivariada apresentam os vinhos tinto secos de uva bordô com dispersão entre eles indicando que a localização geográfica do cultivo de uva, incluindo solo e condições climáticas e o processo de produção afetam os sinais analíticos utilizados para a construção de *score plots* de PCA.

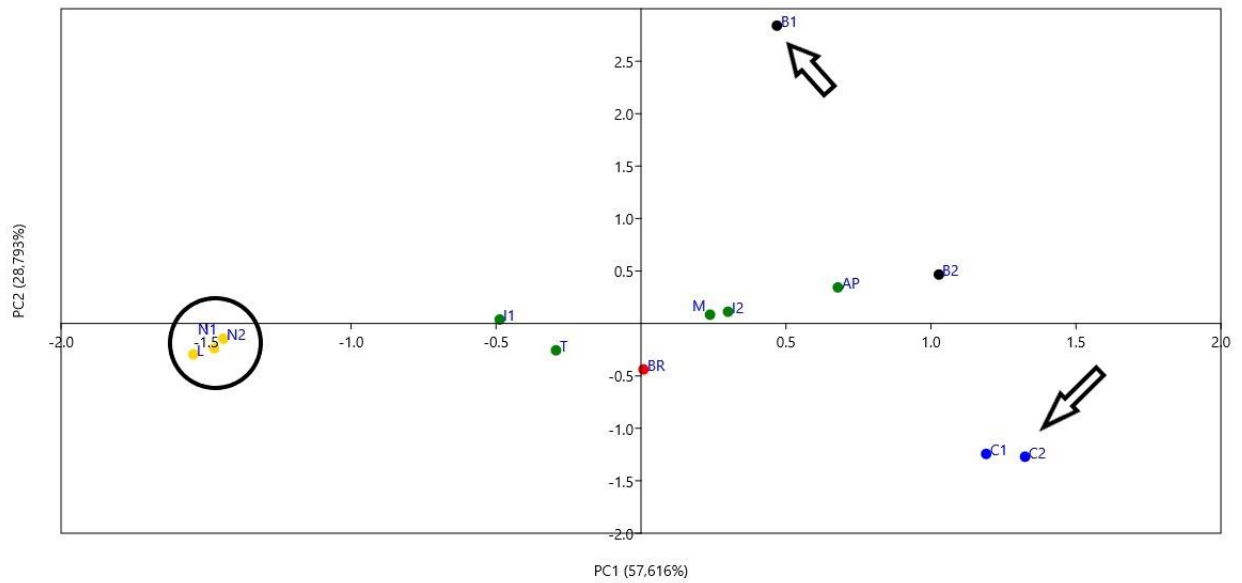


Figura 10. *Score plots* da Análise de Componentes Principais (PCA), correlação com autoescalamento. (●) amostra de vinho de uva Bordô de vinícola (referência - BR); (●) amostras de vinhos brancos secos (destacados no círculo) de uva Niagara (N) e uva Lorena (L); (●) amostras de vinho tinto de diferentes procedências (I – uva Isabel; B – uva bordô; M – uva Malbec; T – vinho tinto genérico, com misturas de uvas); (●) amostras de vinhos tipo colonial de baixo custo de uva Bordô (C1 e C2). As setas indicam vinhos de procedência não declarada.

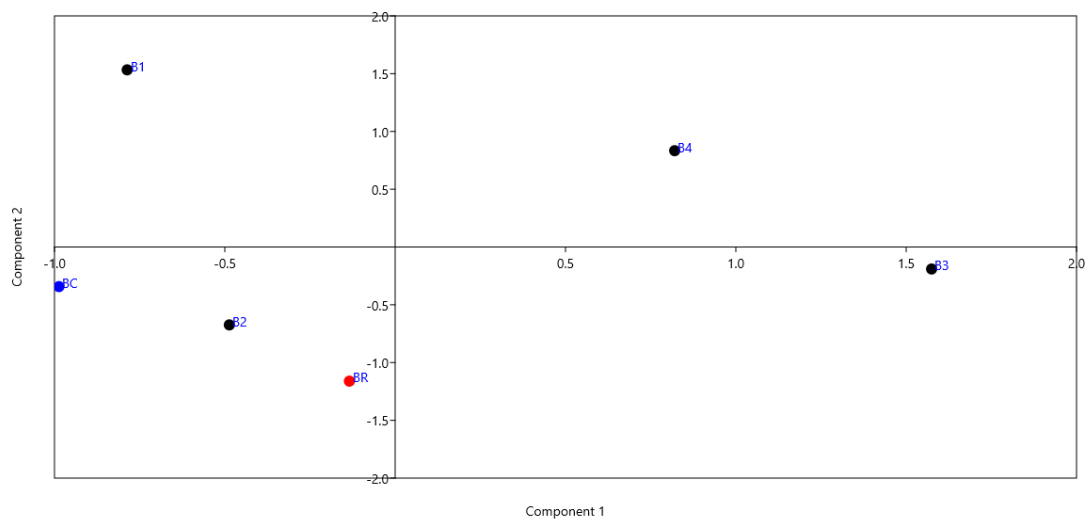


Figura 11. *Score plots* da Análise de Componentes Principais para amostras de vinho tinto seco de uva Bordô de diferentes procedências. Bordô R = vinho referência de vinícola; Bordô 1 a 5 = vinho de diferentes procedências.

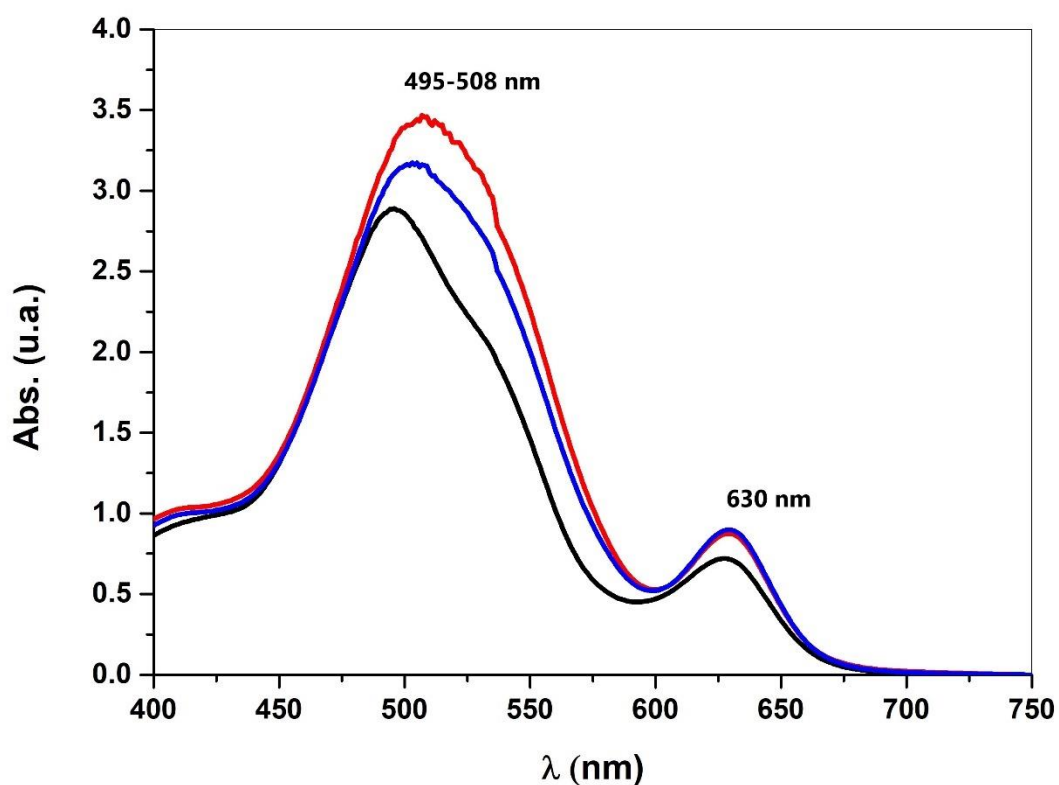


Figura 12. Espectro na região do visível de três sucos de uva artificiais diferentes, preparados de acordo com recomendação do fabricante em água purificada pelo sistema Milli-Q.

A Figura 13 apresenta o *score plots* de PCA para as amostras de vinho tinto seco de diferentes uvas (Bordô, Isabel, Malbec, Cabernet) e uma amostra de vinho tinto genérica (misturas de uvas) e amostra de procedência duvidosa (Bordo colonial). Verifica-se que foi possível discriminar entre as amostras de vinho de uva diferentes com os a partir do perfil criado pelos sinais analíticos obtidos da absorção dos espectros e corrente do DPV.

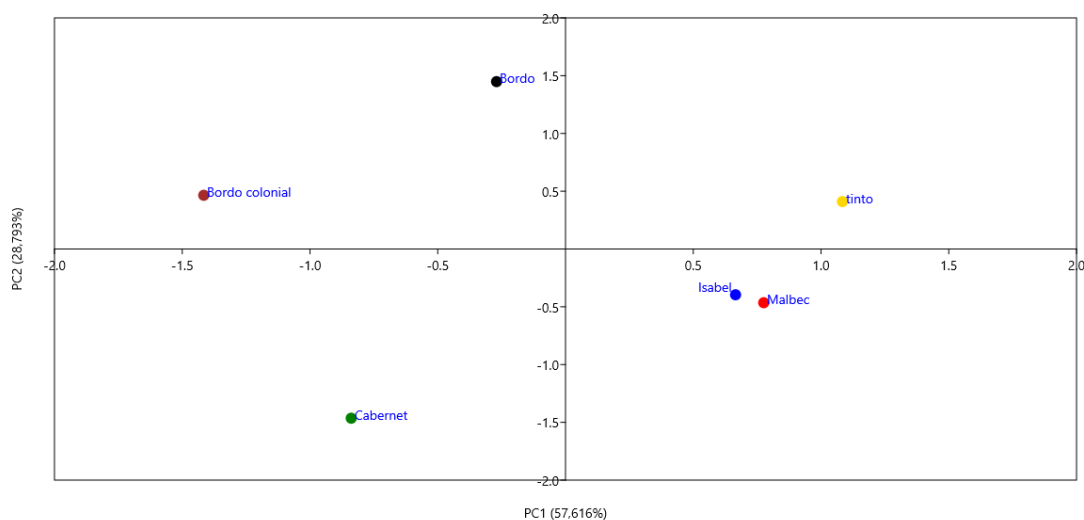


Figura 13. Score plots da Análise de Componentes Principais (PCA) para amostras de vinho tinto seco de diferentes uvas.

A Figura 14 apresenta os resultados no estudo de adulteração da amostra de vinho tinto seco de uva Bordô obtido de vinícola (referência), utilizando PCA, de acordo com os estudos de Parra et al. [41]. O PCA permitiu diferenciar claramente (destaques) entre amostras não adulteradas (P) e adulteradas (ou fortificadas) com ácido tânico (T), ácido tartárico (TT) e metabissulfito (M). As amostras adulteradas ou fortificadas com ácido acético (AA) e acetaldeído (AC) ficaram em um mesmo grupo, mas se diferenciaram das outras amostras. A alteração da amostra referência com pequenas porções de etanol (E) não permitiram diferenciar da amostra referência (P). As componentes 1 e 2 respondem por 84,508% das observações, podendo ser suficientes para a discriminação das amostras.

De acordo com a correlação de variáveis no PCA, as modificações na intensidade (índice) e densidade de cor são afetadas pelas modificações com ácido tânico, enquanto a tonalidade é afetada pelas modificações com ácido tartárico e metabissulfito. As correntes de pico nos potenciais se situam sobre o eixo positivo da componente 1. A condutividade é afetada principalmente pelas alterações na composição de ácido acético e acetaldeído, situando-se em 45° sobre o eixo positivo PC1 e PC2. Assim, pequenas alterações que fraudadores possam realizar para mascarar a qualidade baixa de vinhos de procedência duvidosa podem ser detectadas pela análise de PCA utilizando as informações de espectro na região do UV-visível, condutividade e corrente de pico no DPV.

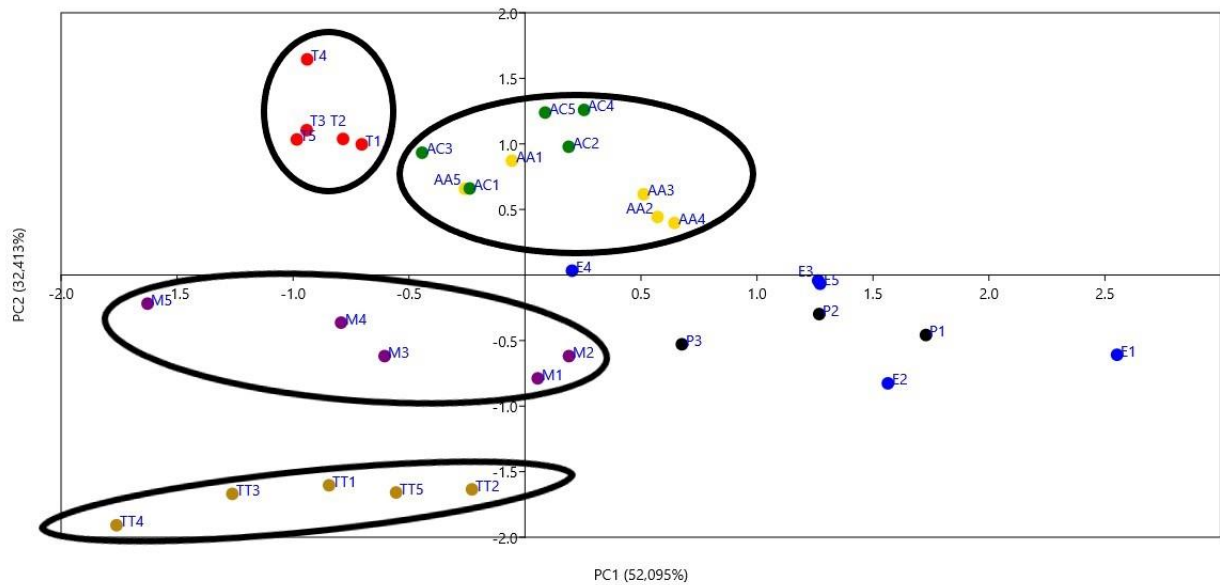


Figura 14. Gráfico de Análise de Componentes Principais para amostras do estudo de adulteração. **TT1-5** = amostras de vinho referência com adição de ácido tartárico; **M1-5** = amostras de vinho referência com adição de metabisulfito de potássio; **E1-5** = amostras de vinho referência com adição de etanol; **AA1-5** = amostras de vinho referência com adição de ácido acético; **T1-5** = amostras de vinho referência com adição de ácido tânico; **AC1-5** = amostras de vinho referência com adição de acetaldeído; **P1-3** = amostras de vinho referência.

6 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostraram a viabilidade da análise multivariada utilizando análise de componentes principais, juntamente com metodologia espectrofotométrica e eletroquímica para a diferenciação entre amostras de vinho. A metodologia permitiu a distinção de diferentes tipos de vinhos e possíveis adulterantes utilizados para mascarar a qualidade de vinhos de procedência duvidosa, construindo perfis de amostras de vinhos podendo auxiliar na criação de banco de dados para a qualidade de vinhos.

A partir deste trabalho é possível utilizar metodologia de baixo custo e que pode ser realizada *in loco*, auxiliando a fiscalização e permitindo distinguir vinhos de qualidade de vinhos adulterados ou que tenham a adição de agentes mascarantes como ácido tânico, para aumentar a adstringência, ácidos e acetaldeído para criar aromas, entre outros.

REFERÊNCIAS

- [1] BRASIL. **Lei nº 7.678, de 08 de novembro de 1988**. Dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1, p. 48, vol. 7, Brasília, DF, 09 nov. 1988.
- [2] IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>>. Acesso em: agosto de 2023.
- [3] EMBRAPA. **Inteligência e mercado de uva e vinho**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/cim-uva-e-vinho/a-viticultura-no-brasil>>. Acesso em: setembro de 2023.
- [4] EMBRAPA. **Dados da vitivinicultura**. Disponível em: <http://vitibrasil.cnpuv.embrapa.br/index.php?ano=2022&opcao=opt_02>. Acesso em: setembro de 2023.
- [5] THE OBSERVATORY OF ECONOMIC COMPLEXITY (OEC). **Wine Trade: exporters and importers**. Disponível em: <<https://oec.world/en/profile/hs92/2204/>>. Acesso em: agosto de 2023.
- [6] ROSA, B. Vendas de vinhos sobem 18,5% em 2018. **O Globo**, Caderno de Economia, p. 1–10, 17 jul. 2019.
- [7] BLUME, R.; PEDROZO, E. Á. **A Noção De Terroir E Sua Influência Na Dinamização Da Cadeia Produtiva Dos Vinhos Finos**. SOBER, Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Anais. Rio Branco, Acre: 2008.
- [8] MATTEI, L.; TRICHES, V. Análise da Competitividade da Cadeia Vitivinícola do Rio Grande do Sul através do Ambiente Institucional. **Análise Econômica**, Porto Alegre, v. 27, n. 52, p. 161–183, 2009.
- [9] ROSA, S. E. S.; SIMÕES, P. M. **Desafios da Vitivinicultura Brasileira**. 2011.
- [10] DEBASTIANI, G. Cultura Da Uva, Produção e Comercialização de Vinhos Vineyards, Production and Commercialization of Wine In Brazil: Origin, Situation And Challenges. **Revista Cesumar Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**, v. 20, n. 2, 2015.
- [11] MELLO, L. M. R. DE. **Tendência de Consumo e Perspectivas do Mercado de Vinhos no Brasil**. Simpósio Nacional de Fermentações. Anais. 2002.
- [12] CAMARGO, U. A.; RITSCHER, P. S. **New Table and Wine Grape Cultivars: World Scenario with Emphasis on Brazil**. p. 89–96, 2008.
- [13] NEILL, M. O.; CHARTERS, S.; NEILL, M. O. **Research and concepts Service quality at the cellar door: implications for Western Australia' s developing wine tourism industry**. **Managing Service Quality: An International Journal**, v. 10, n. 2, p. 112–122, 2006.
- [14] JOVER, A. J. V.; MONTES, F. J. L.; FUENTES, M. DEL M. Measuring perceptions of quality in food products: the case of red wine. **Food Quality and Preference**, v. 15, p. 453–

469, 2004.

- [15] SÁENZ-NAVAJAS, M. et al. Perception of wine quality according to extrinsic cues: The case of Burgundy wine consumers. **Food Quality and Preference**, v. 27, p. 44–53, 2013.
- [16] MIELE A.; RIZZON L. A.; ZANUS M.C. Discrimination of Brazilian red wines according to the viticultural region, varietal, and winery origin. **Cienc Tecnol Aliment**. 2010; 30 (1): 268-75.
- [17] MELLO, L. M. R. **Vitivinicultura brasileira: panorama 2017**. Comunicado técnico da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), n. 207, p. 9, out. 2018.
- [18] CAMARGO, U. A.; TONIETTO, J.; HOFFMANN, A. Progressos na viticultura brasileira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.33, p.144-149, out. 2011.
- [19] GRACE, D. (2019). Food fraud. **Encyclopedia of Food Security and Sustainability**, 1, 238–248.
- [20] KOLICHESKI, M. B. Fraudes em Alimentos. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 12, n. 1. Curitiba, 1994.
- [21] VAN RUTH, S. M.; HUISMAN, W.; LUNING, P. A. (2017). Food fraud vulnerability and its key factors. **Trends in Food Science & Technology**, 67, 70–75.
- [22] CETÓ, X.; SÁNCHEZ, C.; SERRANO, N.; DÍAZ-CRUZ, J. M.; NÚÑEZ, O. (2020). Authentication of paprika using HPLC-UV fingerprints. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie-Food Science and Technology**, 124, 109153.
- [23] BRASIL. **Instrução Normativa nº 14, de 8 de fevereiro de 2018**. Diário Oficial da União: seção 1, p. 4-5-6, Edição 47, Brasília, DF, 09 mar. 2018.
- [24] HODSON, G.; WILKES, E.; AZEVEDO, S.; BATTAGLENE, T. (2017). Methanol in wine. 40th world congress of vine and wine. **BIO Web of Conferences**, 9, Article 02028.
- [25] STANZIANI, A. (2009) Information, quality and legal rules: Wine adulteration in nineteenth century France, **Business History**, 51:2, 268-291.
- [26] VILLIERS, A.; ALBERTS, P.; TREDoux, A. G. J.; NIEUWOUDT, H. H. (2012). Analytical techniques for wine analysis: An African perspective; a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 730, p. 2-23.
- [27] KOSIR, I. J.; KOCJANCIC, M.; OGRINC, N.; KIDRIC, J. (2001). Use of SNIF-NMR and IRMS in combination with chemometric methods for the determination of chaptalisation and geographical origin of wines (the example of Slovenian wines). **Analytica Chimica Acta**, v. 429, n. 2, p. 195-206.
- [28] RUIZ-ALTISENT, M.; RUIZ-GARCIA, L.; MOREDA, G. P.; LU, R.; HERNANDEZ-SANCHEZ, N.; CORREA, E. C.; DIEZMA, B.; NICOLAI, B.; GARCÍA-RAMOS, J. (2010). Sensors for product characterization and quality of specialty crops – a review. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 74, n. 2, p. 176-194.

- [29] MCGOVERIN, C. M.; WEERANANTANAPHAN, D. G.; MANLEY, M. (2010). Review: The Application of near Infrared Spectroscopy to the Measurement of Bioactive Compounds in Food Commodities. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 18, n. 2, p. 87-111.
- [30] MCGRATH, T. F.; HAUGHEY, S. A.; PATTERSON, J.; FAUHL-HASSEK, C.; DONARSKI, J.; ALEWIJN, M., et al. (2018). What are the scientific challenges in moving from targeted to nontargeted methods for food testing and how can they be addressed? – spectroscopy case study. **Trends in Food Science & Technology**, 76, 38–55.
- [31] RODIONOVA, O. Y.; POMERANTSEV, A. L. (2020). Chemometric tools for food fraud detection: The role of target class in nontargeted analysis. **Food Chemistry**, 317, 126448.
- [32] CALLAO, M. P., RUISANCHEZ, I. An overview of multivariate qualitative methods for food fraud Detection. **Food Control**, v. 86, 283e293, 2018.
- [33] RODIONOVA, O. Y.; POMERANTSEV, A. L. Chemometric tools for food fraud detection: The role of target class in nontargeted analysis. **Food Chemistry**, v. 317, 126448, 2020.
- [34] MCGRATH, Terry F. *et al.* What are the scientific challenges in moving from targeted to non-targeted methods for food fraud testing and how can they be addressed? – Spectroscopy case study. **Trends in Food Science & Technology**, v. 76, p. 38-55, 2018.
- [35] NAZ, Shama *et al.* Method validation strategies involved in non-targeted metabolomics. *Journal of Chromatography A*, v. 1353, p. 99-105, 2014.
- [36] KEK, Siok Peng *et al.* Classification of honey from its bee origin via chemical profiles and mineral content. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 1, p. 19-30, 2017.
- [37] RAYPAH, Muna E. *et al.* Near-infrared spectroscopy with chemometrics for identification and quantification of adulteration in high-quality stingless bee honey. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 224, p. 104540, 2022.
- [38] CETÓ, X.; SÁNCHEZ, C.; SERRANO, N.; DÍAZ-CRUZ, J. M.; NÚÑEZ, O. (2020). Authentication of paprika using HPLC-UV fingerprints. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie-Food Science and Technology**, 124, 109153.
- [39] GLORIES, Y. (1984). La Couleur des Vins Rouges. 2a Partie. Me´sure, Origine et Interpretation. **Connaissance de la Vigne et du Vin**, 18, 252–271.
- [40] C. TARDEA: Wine Chemistry Analysis. **Iasi**, 2007.
- [41] PARRA, V.; ARRIETA, A. A.; FERNÁNDEZ-ESCUADERO, J.; RODRÍGUEZ-MÉNDEZ, M. L.; SAJA, J. A. Electronic tongue based on chemically modified electrodes and voltammetry for the detection of adulterations in wines. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Espanha, v. 118, p. 448-453, May/2006.
- [42] COMUZZO, P.; BATTISTUTTA, F. (2018). Acidification and pH control in red wines. In A. Morata (Ed.). *Red wine Technology* (pp. 17–34). London, UK: **Academic Press**, Elsevier.
- [43] MANFROI, L.; MIELE, A.; RIZZON, L. A.; BARRADAS, C. I. N. Composição físico-Química do vinho Cabernet Franc proveniente de videiras conduzidas no sistema lira

aberta. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 26, p. 290-296, 2006.

[44] GABAS, N.; RATSIMBA, B.; GERBAUD, V. Les sels tartriques dans les vins: solubilité et sursaturation. In: La microbiologie des vins mousseux: la stabilisation des vins mécanismes et évaluation. **Vigne Vin**, Toulouse, v. 18, p. 253-271, 1984.

[45] BENDER, A. et al. Avaliação Físico-Química e Compostos Bioativos de Vinho Tinto Colonial produzido em São Lourenço do Sul (RS). **Revista Eletrônica Científica UERGS**, v. 3, n. 2, p. 249-265, 2017.

[46] REIS, T. A. **Elaboração, caracterização e análise sensorial de vinhos (Vitis spp.) de região subtropical**. 2016. 107 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

[47] MORAES, V.; LOCATELLI, C. Vinho: uma revisão sobre a composição química e benefícios a saúde. **Evidência**, v. 10, n. 1-2, p. 57-68, 2010.

[48] VOLSCHEK, H., VAN VUUREN, H. J. J., & VILJOEN-BLOOM, M. (2006). Malic acid in wine: origin, function and metabolism during vinification. **South African Journal for Enology and Viticulture**, 27(2), 123 e 136.

[49] MISGANNA BANTI. Review on Electrical Conductivity in Food, the Case in Fruits and Vegetables. **World Journal of Food Science and Technology**. Vol. 4, No. 4, 2020, pp. 80-89.

[50] ACQUARONE, C.; BUERA, P.; ELIZALDE, B. (2007). Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys. **Food Chemistry**, v. 101, n. 2, p. 695–703.

[51] M. A. POIANA, D. MOIGRADEAN, I. GERGEN, M. HARMANESCU: The Establishing the Quality of Red Wines on the Basis of Chromatic Characteristics. **J Agroal Proc Technol**, XIII (1), 199 (2007).

[52] R. CRETU, S. DIMA: Chromatic Parameters Evaluation during Red Wines Pigmentation. The Annals of the 'Dunarea de Jos' University of Galati, Fascicle IV **Food Technology**, 2007.

[53] ALCALDE, B.; GRANADOS, M.; SAURINA, J. **Exploring the Antioxidant Features of Polyphenols by Spectroscopic and Electrochemical Methods**. **Antioxidants**, 8, 523, 2019.

[54] C. TARDEA: **Wine Chemistry Analysis**. Iasi, 2007.

[55] CHIORCEA-PAQUIM, A-M.; ENACHE, T. A.; GIL, E. S.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. **Natural phenolic antioxidants electrochemistry**: Towards a new food science methodology. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 19, 1680–1726, 2020.

[56] CASTILLO-SÁNCHEZ, J. J.; MEJUTO, J. C.; GARRIDO, J.; GARCÍA-FALCÓN, S.; **Food Chem**. 2006, 97, 130.

[57] SINGLETON V.L., ESAU P., Phenolic substances in grapes and wine, and their

significance. Eds. Chichester, C.O., Mrak, E.M. and Stewart, G.F., In *Advances in Food Research*. Supplement 1. 1st Ed. **Academic Press Inc.**, New York, USA, 1969; 31-38.

[58] SOMERS, T. C., AND VERETTE, E. (1988). **Phenolic composition of natural wine types**. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.

[59] BOULTON R (2001) The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review. **Am J Enol Vitic** 52:67–87.

[60] DAVID R. HIRZEL, KERRI STEENWERTH, SANJAI J. PARIKH, ANITA OBERHOLSTER. Impact of winery wastewater irrigation on soil, grape and wine composition. **Agricultural Water Management**, Volume 180, Part A, 2017, Pages 178-189, ISSN 0378-3774.

[61] TÂRDEA C. (coord.), **Chimia și analiza vinului**, Ed. Ion Ionescu de la Brad, Iași, 2007.

[62] EDUARDO LISSI, ANA MARIA CAMPOS, CRISTIAN CALDERÓN, SERGIO LOBATO, CAMILO LÓPEZ-ALARCÓN, Chapter 8 - Effects of Aging on the Antioxidant Capacity of Red Wines, Editor(s): Victor Preedy, *Processing and Impact on Antioxidants in Beverages*, **Academic Press**, 2014, Pages 69-76.

[63] S. MANNINO, O. BRENNNA, S. BURATTI, M.S. COSIO, **Electroanalysis** 10(1998) 908.

[64] CHIORCEA-PAQUIM, A-M.; ENACHE, T. A.; GIL, E. S.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Natural phenolic antioxidants electrochemistry: Towards a new food science methodology. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, 19, 1680–1726, 2020.

[65] NEWAIR, E.F.; KILMARTIN, P.A.; GARCIA, F. Square wave voltammetric analysis of polyphenol content and antioxidant capacity of red wines using glassy carbon and disposable carbon nanotubes modified screen-printed electrodes. *Eur. Food Res. Technol.* 2018, 244, 1225–1237.

[66] ALCALDE B, GRANADOS M, SAURINA J. **Exploring the Antioxidant Features of Polyphenols by Spectroscopic and Electrochemical Methods**. *Antioxidants*. 2019; 8(11):523.

[67] C. TARDEA: **Wine Chemistry Analysis**. Iasi, 2007

[68] M. COCCHI, C. DURANTE, G. FOCA, D. MANZINI, A. MARCHETTI, A. ULRICI, Application of a wavelet-based algorithm on HS-SPME/GC signals for the classification of balsamic vinegars, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 71 (2004) 129e140.

[69] C.J. BEVIN, A.J. FERGUSSON, W.B. PERRY, L.J. JANIK, D. COZZOLINO, Development of a rapid “fingerprinting” system for wine authenticity by mid-infrared spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 9713e9718.