



Aplicação de técnicas quimiométricas na análise da viscosidade em vinhos do Porto

RAFAELA SILVA ALMEIDA

julho de 2022

Aplicação de técnicas quimiométricas na análise da viscosidade em vinhos do Porto

**Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau Mestre em
Engenharia Química, ramo opcional de Qualidade**

Autor:

Rafaela Silva Almeida

Orientação:

Dr.^a Isabel Câmara Furtado – *Symington Family Estates*, Vinhos S.A.

Doutor Luís Manuel Silva – *Instituto Superior de Engenharia do Porto*, ISEP

Julho 2022

Agradecimentos

Gostaria primeiro que tudo de agradecer a oportunidade que me foi dada para realizar o meu estágio e a minha dissertação da tese no Laboratório de Investigação e Desenvolvimento da *Symington Family Estates*.

À Isabel Furtado agradeço toda disponibilidade, amizade, preocupação, paciência, ajuda, apoio incansável e por todos os conhecimentos transmitidos ao longo do meu percurso na empresa.

Ao Ricardo Silva agradeço por toda a ajuda prestada.

Ao Doutor Luís Silva pela orientação, pela disponibilidade e pelos ensinamentos passados.

À minha mãe por nunca duvidar do meu potencial, pelo carinho, motivação e apoio incondicional, sem ti nada disto era possível, és o meu exemplo e o meu maior orgulho. Ao meu pai pela preocupação extrema e pelo orgulho manifestado, para sempre a tua velhinha. À minha mana, Gabriela, por ser aquela que me faz abstrair de todo o stress da faculdade, pelos desabafos e por todas as aventuras, é tão bom ser tua irmã. À minha família pela incansável preocupação e por zelarem sempre pelo melhor para mim.

Ao meu namorado por me motivar, por me dar toda a força para conseguir atingir com sucesso os meus objetivos e por toda a paciência que tem para comigo nos momentos de maior stress, és incrível.

Aos meus colegas e amigos, por todos os momentos, conhecimentos, aprendizagens e felicidade partilhados. Acima de tudo estou grata a todos, por estarem sempre do meu lado, ultrapassarem comigo qualquer derrota e celebrarem comigo as minhas vitórias.

Resumo

Quando comparado com os vinhos comuns, o vinho do Porto diferencia-se pelas suas características únicas, nomeadamente a sua grande diversidade de estilos, um teor alcoólico elevado, variados teores de açúcar e uma enorme variedade de cores. Um dos fatores de aceitação deste tipo de vinhos por parte do consumidor é o *mouthfeel*, i.e., sensação na boca percecionada ao longo da degustação. Esta é uma sensação de toque que inclui também sensações de adstringência, espessura e oleosidade e é maioritariamente influenciada pela viscosidade. Assim sendo, o controlo deste parâmetro nos vinhos é de extrema importância, pelo que neste trabalho pretende-se calibrar o parâmetro viscosidade em vinhos do Porto no OenoFoss, recorrendo a um viscosímetro. Para tal, com a aplicação da regressão dos mínimos quadrados parciais, a partir de espectros de infravermelho nas regiões do médio e do próximo respetivamente, MIR e NIR, foram desenvolvidos modelos de regressão.

Após a testagem, foi possível aferir que os valores de viscosidade obtidos através dos modelos de previsão específicos, ou seja, dirigidos a cada estilo de vinho do Porto individualmente, apresentaram melhores coeficientes de determinação face aos valores de referência e também um menor erro quando comparados com os obtidos pelos modelos sem diferenciação de estilo. Relativamente aos vinhos do Porto Colheita, os modelos de calibração desenvolvidos não permitiram prever a viscosidade dos mesmos. Para nenhum dos casos se conseguiu desenvolver um modelo capaz de prever exatamente o valor absoluto da viscosidade tendo em conta o valor de referência e, posto isto, é importante reforçar que os modelos de destaque deverão ser explorados e estudados de forma a aumentar a sua robustez e precisão.

Palavras-Chave: Vinho do Porto, Viscosidade, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Quimiometria, Análise Multivariável, Regressão por mínimos quadrados parciais.

Abstract

When compared to common wines, Port wine is distinguishable by its unique characteristics, namely, a great diversity of styles, a high alcohol content, varied sugar levels and a huge variety of colors. One of the factors of acceptance of this type of wine by the consumer is the mouthfeel, or sensation in the mouth perceived during the tasting. Mouthfeel is a sensation of touch, which also includes sensations of astringency, thickness and oiliness and is mostly influenced by viscosity. Therefore, the control of this parameter in wines is extremely important and, as such, in this thesis, it is intended to calibrate the viscosity parameter in Port wines in the OenoFoss, using a viscometer. To this end, with the application of partial least squares regression, regression models were developed from spectra in the middle and near infrared respectively, MIR and NIR regions.

After testing, it was possible to verify that the specific prediction models, directed to each style of Port wine individually, showed better determination coefficients when compared to the reference values and also a lower error when compared to models without differentiation of style. Regarding Colheita Port wines, the calibration models developed did not allow to predict their viscosity. Therefore, it is important to emphasize that the prominent models should be further explored and studied in order to increase their robustness and precision.

Keywords: Port Wine, Viscosity, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Chemometrics, Multivariate Analysis, Partial Least Squares Regression.

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract.....	iv
Índice de figuras	vii
Índice de Tabelas	x
Lista de siglas	xiii
Lista de símbolos	xiv
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento do projeto.....	1
1.2 Apresentação da empresa	1
1.3 Organização do relatório	2
2. Fundamentos teóricos	3
2.1 O vinho do Porto.....	3
2.1.1 Origem	4
2.1.2 Região Demarcada do Douro	6
2.1.3 Processo de produção	8
2.1.4 Estilos de vinho do Porto.....	11
2.2 Viscosidade.....	16
2.2.1 A viscosidade e o volume de boca.....	18
2.2.2 Influência da temperatura na viscosidade dos vinhos	19
2.2.3 Influência do teor em extrato seco na viscosidade dos vinhos	21
2.2.4 Influência do teor alcoólico na viscosidade dos vinhos	22
2.2.5 Influência dos açúcares redutores residuais na viscosidade dos vinhos.....	24
2.2.6 Influência das gomas arábicas na viscosidade dos vinhos	25
2.2.7 Influência das proteínas na viscosidade dos vinhos	26
2.3 Métodos Espectrofotométricos.....	27
2.3.1 O Infravermelho	28
2.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
2.4 Quimiometria.....	32
2.4.1 Regressão linear multivariada (MLR).....	34
2.4.2 Regressão por componentes principais (PCR)	35
2.4.3 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).....	36
3. Materiais e métodos.....	39

3.1	Amostras	39
3.2	Instrumentação e software	39
3.2.1	microVISC™	39
3.2.2	OenoFoss™	41
3.2.3	FTIR Calibrator	41
3.2.4	Ensaio de determinação da precisão do microVISC	42
4.	Resultados e discussão.....	43
4.1	Ensaio de determinação da precisão do microVISC	43
4.2	Calibração e validação do parâmetro viscosidade	45
4.2.1	Modelos de calibração globais	45
4.2.2	Modelos de calibração para determinação do parâmetro viscosidade em vinhos do Porto Branco.....	50
4.2.3	Modelos de calibração para vinhos do Porto Ruby	54
4.2.4	Modelos de calibração para vinhos do Porto Tawny.....	59
5.	Conclusões.....	70
	Referências bibliográficas	73
Anexos		81
	Anexo A Ensaio relativos à precisão do microVISC	81
	Anexo B Valores de referência da viscosidade utilizados na criação dos modelos de calibração e na sua testagem.....	90
	Anexo C Parâmetros para o desenvolvimento dos modelos de previsão Globais e dos modelos de previsão para vinhos do Porto Colheita.....	95
	Anexo D Leituras da viscosidade efetuadas no espectrofotómetro para testar o parâmetro viscosidade.....	98
	Anexo E Cálculo dos erros para o teste do parâmetro viscosidade	105

Índice de figuras

Figura 1.1. Quinta do Bomfim.	2
Figura 2.1. Região Demarcada do Douro.	6
Figura 2.2. Caves de vinho do Porto.	10
Figura 2.3. Estilos de Vinho do Porto.	12
Figura 2.4. Espectro eletromagnético da radiação.	28
Figura 2.5. Subregiões da radiação infravermelha.	28
Figura 3.1. MicroVISC TM portátil e a respetiva câmara de controlo de temperatura.	39
Figura 3.2. Espectrofotómetro OenoFOSS.	41
Figura 4.1. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo G2.	48
Figura 4.2. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. o número de factores para o modelo G2.	48
Figura 4.3. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo G4.	48
Figura 4.4. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. o número de factores para o modelo G4.	49
Figura 4.5. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo G10.	49
Figura 4.6. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo G10.	49
Figura 4.7. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos G2, G4, G10 e a linha de referência $y = x$ (amarelo).	50
Figura 4.8. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo B3.	51
Figura 4.9. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo B3.	51
Figura 4.10. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo B4.	52
Figura 4.11. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo B4.	52
Figura 4.12. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos B3, B4, G4 e linha de referência $y = x$ (amarelo).	53

Figura 4.13 Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo R4.....	55
Figura 4.14. Representação dos valores de referência vs. os previstos para o modelo R5.	55
Figura 4.15. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo R4.....	56
Figura 4.16. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo R5.....	56
Figura 4.17. Representação gráfica dos valores de referência vs.os previstos para o modelo R7.....	56
Figura 4.18. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo R7.....	57
Figura 4.19. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo R10.....	57
Figura 4.20. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo R10.....	57
Figura 4.21. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos R4, R5, R7, R10,G4 e linha de referência $y = x$ (verde). ...	58
Figura 4.22. Representação gráfica dos valores de referência vs.os previstos para o modelo TA8.....	60
Figura 4.23. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo TA9.....	60
Figura 4.24. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo TA8.	60
Figura 4.25. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo TA9.	61
Figura 4.26. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos TA9, TA8, G4 e linha de referência $y = x$ (amarelo).	61
Figura 4.27. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo TB5.	63
Figura 4.28. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo TB6.	63

Figura 4.29. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo TB7.	63
Figura 4.30. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo TB5.	64
Figura 4.31. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo TB6.	64
Figura 4.32. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo TB7.	64
Figura 4.33. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos TB5, TB6, TB7, G4 e linha de referência $y = x$ (azul).	65
Figura 4.34. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos TA8, TA9 e G4 aplicados aos vinhos do Porto Colheita e a linha de referência $y = x$ (amarelo).	67
Figura 4.35. Representação gráfica do erro quadrático médio para os modelos de previsão de destaque.	68

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Representação dos coeficientes de variação das medições efetuadas em cada dia no viscosímetro microVISC para os diferentes estilos de vinho do Porto.	43
Tabela 4.2 - Representação do coeficiente de variação das medições efetuadas ao longo dos 5 dias de análises no viscosímetro microVISC para os diferentes estilos de vinho do Porto.....	44
Tabela 4.3 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade globais.	46
Tabela 4.4 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade em vinhos do Porto Branco.	50
Tabela 4.5 - Valores de referência de viscosidade das amostras teste e respectivos valores de viscosidade previstos pelos modelos de calibração B3, B4 e G4.	52
Tabela 4.6 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade em vinhos do Porto Ruby.	54
Tabela 4.7 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade em vinhos do Porto Tawny A.	59
Tabela 4.8 – Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade em vinhos do Porto Tawny B.	62
Tabela 4.9 - Valores de referência e valores experimentais obtidos para os modelos TA8, TA9 e G4.	66
Tabela A.1 – Representação das leituras da viscosidade de um vinho do Porto Branco efetuadas por um viscosímetro microVISC, para determinação da precisão das suas medições no mesmo dia (repetibilidade) e ao longo de vários dias (precisão intermediária).....	81
Tabela A.2 - Representação das leituras da viscosidade de um vinho do Porto Tawny efetuadas por um viscosímetro microVISC, para determinação da precisão das suas medições no mesmo dia (repetibilidade) e ao longo de vários dias (precisão intermediária).....	82
Tabela A.3 - Representação das leituras da viscosidade de um vinho do Porto Ruby efetuadas por um viscosímetro microVISC, para determinação da precisão das suas medições no mesmo dia (repetibilidade) e ao longo de vários dias (precisão intermediária).....	84

Tabela A.4 - Representação da percentagem do coeficiente de variação das leituras de viscosidade efetuadas pelo viscosímetro microVISC para um vinho do Porto branco..	85
Tabela A.5 - Representação da percentagem do coeficiente de variação das leituras de viscosidade efetuadas pelo viscosímetro microVISC para um vinho do Porto Tawny..	86
Tabela A.6 - Representação da percentagem do coeficiente de variação das leituras de viscosidade efetuadas pelo viscosímetro microVISC para um vinho do Porto Ruby.	88
Tabela B.1 - Leituras dos valores de referência da viscosidade dos vinhos do Porto usados na calibração, obtidos no microVISC.....	90
Tabela B.2 - Leituras dos valores de referência da viscosidade dos vinhos do Porto usados na testagem, obtidos no microVISC.....	96
Tabela C.1 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade globais.	95
Tabela C.2 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade em vinhos do Porto Colheita.	96
Tabela D.1 - Leituras da viscosidade efetuadas no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos de calibração “Globais”.	98
Tabela D.2 - Leituras da viscosidade efetuadas no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos de calibração “Tawny A”.....	100
Tabela D.3 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos de calibração "Tawny B".....	102
Tabela D.4 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos de calibração "Ruby".....	103
Tabela D.5 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos de calibração "Branços".	104
Tabela E.1 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss e cálculo dos respetivos erros para os modelos de previsão globais.	105
Tabela E.2 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss e cálculo dos respetivos erros para os modelos de previsão para vinhos do Porto Brancos.	107
Tabela E.3 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS e cálculo dos respetivos erros para os modelos de previsão para vinhos do Porto Ruby.....	107
Tabela E.4 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss e cálculo dos respetivos erros para os modelos de previsão para vinhos do Porto Tawny A.	108

Tabela E.5 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss e cálculo dos respetivos erros para os modelos de previsão para vinhos do Porto Tawny B.....	109
Tabela E.6 - Modelos de previsão e os respetivos erros quadráticos médios.....	111

Lista de siglas

CIRDD – Comissão Interprofissional da Região Demarcada do Douro

CVE – Erro de validação cruzada

DOC – Denominação de Origem Controlada

FGRS – *Full good range spectrum*

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (*Fourier transform infrared*)

IR – Infravermelho (*infrared*)

LBV - *Late Bottled Vintage*

MEMS – *Microelectromechanical systems*

MIR – Infravermelho médio (*Mid infrared*)

MLR – Regressão multilinear (*Multiple Linear Regression*)

NIR – Infravermelho próximo (*Near infrared*)

PCR – Regressão por componentes principais (*Principal component regression*)

PLS – Regressão por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares*)

RDD – Região Demarcada do Douro

VROC – *Viscometer/Rheometer on a Chip*

Lista de símbolos

μ - Viscosidade

τ - Tensão de corte

γ - Taxa de corte

B - Parâmetro de ajuste ou viscosidade de referência

Ea - Energia de ativação do escoamento

R - Constante dos gases

T - Temperatura absoluta

γ_{app} - Taxa de corte aparente

Q - Fluxo

w - Largura

h - Altura do canal

1. Introdução

1.1 Enquadramento do projeto

O presente projeto decorreu nas instalações da *Symington Family Estates*, vinhos S.A., no Laboratório de Investigação e Desenvolvimento (I&D). Este trabalho teve como principal objetivo a calibração do parâmetro viscosidade em vinhos do Porto através da elaboração de um modelo de regressão por quimiometria aplicável no espectrofotómetro OenoFoss™ com recurso a um viscosímetro.

1.2 Apresentação da empresa

A *Symington Family Estates* é uma empresa familiar de origem britânica, atualmente na 5ª geração, que vive e trabalha em Portugal desde o século XIX. É um dos maiores produtores mundiais de vinho do Porto, o principal proprietário de vinhas no Alto Douro e um dos principais produtores de vinho em Portugal (Symington Family States, 2022).

A *Symington* comercializa vinhos do Porto das marcas *Graham's*, *Dow's*, *Warre's* e *Cockburn's*. Para além de vinhos do Porto, a empresa também comercializa vinhos de mesa dos quais se destacam as marcas “Quinta do Vesúvio”, “Quinta de Ataíde”, “Altano”, “Prats & Symington” e “Quinta da Fonte Souto” (Symington Family States, 2022).

É a principal proprietária de vinhas no Douro, com um património nacional de 26 quintas, como por exemplo a Quinta do Bomfim (Figura 1.1), num total de cerca de 2 255 hectares. A família Symington tem sido líder no campo da inovação no que toca à viticultura e à enologia com uma equipa de I&D que aposta constantemente em novas soluções, tendo também desenvolvido o primeiro Lagar Robótico para a produção de vinhos do Porto de alta qualidade (Symington Family States, 2022).



Figura 1.1. Quinta do Bomfim [Retirada de (Symington Family Estates, 2022)].

Os vinhos do Porto e os de Denominação de Origem Controlada (DOC) do Douro adquiriram prémios internacionais muito relevantes, tal como o *Porto Vintage Dow's* 2007 que ganhou 100 pontos na influente *Wine Spectator*, o *Porto Vintage Dow's* 2011, que provém das vinhas do Bomfim e da Senhora da Ribeira que foi avaliado com 99 pontos pela mesma entidade em 2014, o que lhe valeu o título de 'Vinho do Ano' e o 1º lugar na tabela Top 100 Vinhos do Mundo (Symington Family States, 2022).

1.3 Organização do relatório

Este relatório está dividido em 5 capítulos. No primeiro, é feito um enquadramento da empresa na qual o estágio foi alocado, a apresentação do tema e os objetivos do mesmo. No segundo capítulo consta a fundamentação teórica do tema de dissertação. Os materiais e métodos usados, bem como os resultados e a discussão destes, estão descritos nos capítulos 3 e 4, respetivamente. Por fim, no capítulo 5, são sintetizadas as conclusões principais do trabalho.

2. Fundamentos teóricos

Neste capítulo são descritos alguns conceitos e fundamentos teóricos de maneira a facilitar a análise e a compreensão dos resultados adquiridos ao longo da presente tese. Numa primeira fase é apresentada uma pequena definição de vinho do Porto e dos seus diversos estilos, aliada a um pequeno resumo da sua origem bem como dos processos de produção, e uma sucinta descrição da Região Demarcada do Douro. De seguida, o conceito base passa a ser a viscosidade, a sua relação com o vinho, a maneira como esta varia e a influência que a temperatura, o teor em extrato seco, o teor alcoólico, a quantidade de açúcares redutores residuais e a adição de proteínas têm na mesma. Numa fase final, é feita uma breve referência aos métodos espectrofotométricos, ao infravermelho e à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier*. Ao nível da quimiometria, é apresentada a sua definição bem como a descrição da regressão por componentes principais, a regressão linear multivariada e, de uma forma mais aprofundada, a regressão por mínimos quadrados parciais.

2.1 O vinho do Porto

O vinho do Porto é um vinho licoroso produzido na Região Demarcada do Douro (RDD). Este tipo de vinho é produzido sob condições peculiares e derivado de fatores naturais e humanos. O seu processo de fabrico muito particular inclui a paragem da fermentação do mosto pela adição de aguardente vínica (benefício ou aguardentação), com a lotação de vinhos e com o envelhecimento (Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, 2022a).

O vinho do Porto distingue-se dos demais vinhos pelas suas características peculiares, nomeadamente uma enorme diversidade de estilos, um aroma e sabor proeminentes, um teor alcoólico elevado situado entre os 19 e os 22% vol. e uma imensa diversidade de cores (Instituto da Vinha e do Vinho, 2021).

A cor dos distintos estilos de vinho do Porto pode diversificar-se entre o retinto e o alourado-claro, sendo possíveis todas as tonalidades intermédias (tinto, tinto-alourado, alourado e alourado-claro). Os vinhos do Porto Branco ostentam tonalidades diversas (branco-pálido, branco palha e branco-dourado), profundamente relacionadas com a tecnologia de produção. Quando os vinhos brancos são envelhecidos em casco, durante muitos anos, obtêm, por oxidação natural, uma tonalidade alourada-claro semelhante à dos vinhos tintos muito velhos (Instituto da Vinha e do Vinho, 2021).

Para além disso, o vinho do Porto tem uma expressão aromática característica que resulta da combinação de vários compostos, ou seja, existem quatro categorias aromáticas. O aroma varietal ou primário resulta das uvas ou castas, as leveduras adicionam os aromas secundários ao vinho, a maturação em madeira e o envelhecimento dão lugar a aromas terciários e a aguardente que se utiliza para a paragem da fermentação traduz-se nos aromas quaternários (Cruz, 2018).

2.1.1 Origem

O vinho do Porto é um vinho tipicamente português, que se insere na categoria dos vinhos fortificados.

Ao longo da segunda metade do século XV era exportada uma quantidade considerável de vinho português para Inglaterra (Cruz, 2018). Nesta época, o porto de embarque principal encontrava-se em Viana do Castelo, mas de maneira a fortalecer o seu negócio de vinhos do Douro, os mercadores desta zona tinham de se estabelecer no Porto (Cruz, 2018). No final da primeira década do século XVIII a maioria deles já o tinha feito (Cruz, 2018).

Sendo que as primeiras exportações destes vinhos ocorreram em 1678, no Porto, apesar de oriundos da RDD, foram denominados de “Vinho do Porto” (Pereira, 2017). Para proteger e preservar o vinho das longas viagens por mar, este era fortificado com a adição de uma exígua quantidade de aguardente vínica, uma vez que possui uma percentagem elevada de etanol (Barata, 2009; Mendonça, 2022).

Mais tarde, em 1703, deu-se a assinatura do Tratado de *Methuen* entre Inglaterra e Portugal que estabeleceu que as exportações de vinhos portugueses para Inglaterra passariam a custar um terço das exportações de vinhos franceses (Mendonça, 2022; Sequeira & de Carvalho, 2012). Este tratado veio incentivar o negócio do vinho do Porto (Mendonça, 2022; Sequeira & Carvalho, 2012).

A segunda década do século XVIII foi uma época de um elevado crescimento das exportações de vinho do Porto, contudo, este aumento da procura incitou a práticas fraudulentas (Portela, 2019). Em 1756, Marquês de Pombal fundou a Companhia das Vinhas do Alto Douro, restringiu a área produtora demarcando os terrenos do Douro que eram capazes de produzir um vinho semelhante ao que era exportado para a Inglaterra e regularizou a produção e o comércio do vinho (Martins, 1988).

A partir de 1860 foi invertida a tendência depressiva do comércio do vinho proveniente de maus anos agrícolas e doenças nas vinhas, havendo assim uma recuperação deste setor e uma consequente expansão (Martins, 1988).

Em 1907, João Franco acaba por assinar um decreto que permitiu regulamentar a produção, a venda, a exportação e a fiscalização do vinho do Porto fazendo assim prevalecer a política implementada pelo Marquês de Pombal (Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, 2022b).

O entreposto de Vila Nova de Gaia foi criado em 1926 com o propósito de funcionar como um prolongamento da região produtora (Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, 2022b).

O movimento cooperativo entra em vigor a partir dos anos 50 e é extinto após 1974 e, deste modo, a defesa da qualidade da marca passa a ser assegurada pela Casa do Douro e pelo Instituto do vinho do Porto (Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, 2022b).

A RDD passa a ser provida de um organismo interprofissional a Comissão Interprofissional da RDD (CIRDD) em 1995 (Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, 2022b).

2.1.2 Região Demarcada do Douro

A RDD (Figura 2.1) foi a primeira região vitivinícola a ser demarcada e fiscalizada no mundo. Está localizada no Nordeste de Portugal, numa região bastante montanhosa da Bacia do Rio Douro e normalmente é caracterizada topograficamente por vinhas inclinadas e organizadas em diferentes configurações (Moreira & Pinho, 2011).



Figura 2.1. Região Demarcada do Douro [Retirada de (Graham's, 2022)].

Esta região compreende aproximadamente 250 000 hectares, sendo que mais de 45 000 estão cultivados com vinhas. Pode ser dividida em três subregiões, o Baixo Corgo, o Cima Corgo e o Douro Superior (Rodrigues, 2012). Estas subregiões distinguem-se entre elas não só por fatores climáticos, mas também por fatores sócio-económicos (Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, 2022c). O vinho do Porto de melhor qualidade é produzido na região de Cima Corgo, de clima Atlântico/Mediterrâneo (Rodrigues, 2012).

Os principais fatores que contribuem para as características únicas e diferenciadas do vinho do Porto são as condições de solo e climáticas da RDD (Moreira & Pinho, 2011).

As cadeias montanhosas do Marão e Montemuro tornam o clima ideal para o cultivo da vinha uma vez que servem como uma proteção face aos ventos húmidos provenientes do Atlântico (Rodrigues, 2012). O xisto é a rocha predominante desta região e a formação rochosa superficial alberga condições de excelência para a viticultura. Para além de possibilitar uma boa retenção da água, de maneira a que as raízes ingressem profundamente no subsolo, concede-lhes resistência à erosão (Moreira & Pinho, 2011). O solo retém calor durante o dia e transmite-o à videira ao longo da noite. Quanto à sua

composição, este solo é caracterizado pelo reduzido teor orgânico, por um pH ácido e por apresentar baixos níveis de potássio e de fósforo (Moreira & Pinho, 2011).

A RDD apresenta então diversas características que contribuem para um aumento da qualidade e do prestígio dos vinhos. De seguida será apresentado um resumo dos processos produtivos do vinho do Porto.

2.1.3 Processo de produção

O processo tecnológico de produção de vinho do Porto tem por base uma série de etapas gerais, das quais se destacam a colheita, o desengaço, o esmagamento, a fermentação, a fortificação e o envelhecimento (Veloso, 2017).

É de notar que a vinificação de vinhos brancos difere da vinificação de tintos não apenas pela cor, mas também, pela composição do produto obtido. Para os vinhos brancos, antes do início da fermentação são eliminadas as matérias sólidas pelo método de escorrimento de maneira que o mosto e as matérias sólidas não estejam em contacto (Veloso, 2017). Como consequência o mosto obtido possuirá pouca coloração e terá na sua constituição um menor teor de taninos entre outros elementos que são dissolvidos ao longo da maceração (Veloso, 2017).

- **Colheita**

O processo de produção do vinho do Porto inicia-se com o vindimar das uvas em meados de Setembro. Cada casta é característica desta região do Douro e confere um sabor distinto ao vinho, contribuindo assim para o seu carácter particular. Depois de vindimadas as uvas, estas são então transportadas para as adegas e posteriormente avaliadas e inspeccionadas por um enólogo antes de serem desengaçadas (Portela, 2019).

- **Desengaçamento e esmagamento**

Ao chegarem à adega, as uvas tintas dão entrada no desengaçador (Amaral, 2019). Aqui, os bagos são separados do engaço de maneira a diminuir a extração de taninos e para evitar que o vinho adquira sabores indesejados no decorrer do processo fermentativo (Amaral, 2019). Os bagos de uva com um calibre menor são separados dos materiais lenhosos através de tambores rotativos perfurados (Amaral, 2019). De seguida, as uvas são sujeitas a um processo ligeiro de esmagamento e seguem posteriormente para cubas de fermentação (Amaral, 2019). Faz-se o esmagamento da uva de modo a provocar o rebentamento da película sem conseqüente esmagamento da grainha ou casual laminagem da película (Ribeiro, 2003).

No caso das uvas brancas, chegadas à adega devem ser processadas rapidamente de modo a evitar oxidações e que a fermentação comece antes do tempo (Amaral, 2019). Contrariamente às uvas tintas, a prensagem nos vinhos brancos ocorre antes da fermentação alcoólica (Amaral, 2019). Depois de desengaçadas as uvas são então

esmagadas e encaminhadas para um decantador onde se dá a separação de grande parte do mosto líquido das películas e sólidos excedentes (Amaral, 2019). Depois de decantado, o produto obtido segue para a prensa que aplica uma pressão gradual às uvas de modo a extrair o sumo em etapas de diferentes pressões (Amaral, 2019). A fração cuja qualidade é maior é adicionada ao mosto proveniente da decantação enquanto as restantes frações são fermentadas à parte (Amaral, 2019).

- **Fermentação**

Depois da passagem pelo desengaçador e esmagador, as uvas são direcionadas para as cubas de fermentação, fermentação esta que é executada em conjunto com as películas e com as grainhas, no caso dos vinhos tintos (Amaral, 2019). A fermentação alcoólica traduz-se na conversão do açúcar das uvas em álcool por ação de leveduras (Instituto dos vinhos do Douro e do Porto, 2022b). Usualmente, a fermentação decorre por um período que varia entre 2 e 3 dias a temperaturas compreendidas entre os 25 e os 30 °C (Moreira & Pinho, 2011).

De maneira a valorizar o produto final é necessário que haja uma extração máxima da cor e dos taninos, que é conseguida através do aumento da temperatura e consequente formação de álcool (Amaral, 2019; Instituto dos vinhos do Douro e do Porto, 2022b).

Nos dias de hoje, este processo ocorre a partir da remontagem ou pisas mecânicas, ou seja, é industrialmente mecanizado. Ao longo do processo fermentativo, há um controlo rigoroso do grau alcoólico e do grau de açúcar (Amaral, 2019).

- **Fortificação**

No momento em que o mosto alcança o grau de transformação desejado, faz-se a separação das películas e adiciona-se a aguardente vínica com aproximadamente 77% (v/v) de etanol (Amaral, 2019). O aumento da percentagem de etanol do vinho pela adição da aguardente vínica leva à morte das leveduras responsáveis pela fermentação (Portela, 2019). Como consequência, a fermentação termina antes de todo o açúcar ser convertido em álcool, preservando assim alguma doçura no vinho acabado, ou seja, como previamente descrito, o vinho do Porto apresenta maiores teores de açúcar quando comparado com os outros vinhos (Portela, 2019).

É neste momento do processo de produção que o Vinho do Porto adquire as propriedades que o caracterizam e distinguem dos restantes tipos de vinho, um teor

adequado de açúcar e um teor alcoólico elevado geralmente compreendido entre 19 e 22% (Amaral, 2019).

- **Envelhecimento**

Cada vinho deve ser classificado através da sua submissão ao painel de provadores do IVDP (Moreira & Pinho, 2011). Usualmente os melhores lotes de um único ano são utilizados para a produção de estilos de vinho do Porto *Vintage*, LBV ou colheita e os restantes são maioritariamente usados para a mistura (envolve vinhos do Porto de quintas que se localizam em diferentes subregiões e de colheitas distintas) (Moreira & Pinho, 2011).

Para o vinho do Porto, o processo de envelhecimento é um período importante e inclui o armazenamento, envelhecimento em barricas de madeira ou tanques de cuba, como representado na Figura 2.2, e/ou o envelhecimento em garrafa (Milheiro et al., 2020).



Figura 2.2. Caves de vinho do Porto [Retirada de (Graham's, 2022)].

Depois de classificados, todos os vinhos do Porto envelhecem em barricas de carvalho por períodos que variam consoante o estilo e a categoria (Moreira & Pinho, 2011). Posteriormente, caso se pretenda que o envelhecimento seja oxidativo (em contacto com o oxigénio) ou reductivo amadurece-se os vinhos em cascos de madeira ou em garrafa, respetivamente (Moreira & Pinho, 2011).

2.1.4 Estilos de vinho do Porto

Os vinhos do Porto podem ser agrupados em 4 estilos, *Tawny*, *Ruby*, Branco e *Rosé*, de acordo com as castas que os compõem (tintas ou brancas), a cor e ao tipo de envelhecimento a que são sujeitos.

O vinho do Porto é produzido a partir de castas específicas e autorizadas, sendo que as principais castas tintas recomendadas para a produção de Vinho do Porto *Tawny* e *Ruby* são Touriga Nacional, Mourisco Tinto, Bastardo, Tinta Roriz, Tinta Cão, Tinta Amarela, Tinta Barroca, Touriga Franca e Tinta Francisca, dado que estas castas originam vinhos com cor estável, aroma frutado e teor de açúcares elevados, características necessárias para a obtenção de vinhos do Porto de boa qualidade. As castas brancas utilizadas para a produção de vinho do Porto branco são Malvasia Fina, Moscatel Galego, Viosinho, Donzelinho Branco, Gouveio, Rabigato e Códèga (Milheiro *et al.*, 2020).

Normalmente os vinhos do Porto Branco são vinhos jovens e frutados e são o único vinho de Porto que é categorizado quanto à sua doçura (Barata, 2009). Pode ser classificado como extrasseco, seco, meio-seco, doce e muito doce ou lágrima.

A cor dos vinhos do Porto tintos e brancos é um dos principais parâmetros de qualidade dos diferentes estilos de vinhos do Porto (Milheiro *et al.*, 2020). Nos vinhos do Porto elaborados a partir de castas tintas, a cor inicial do vinho deve-se principalmente às antocianinas extraídas das películas das uvas durante o processo de vinificação (Milheiro *et al.*, 2020). A evolução da cor durante o envelhecimento é explicada pelo envolvimento das antocianinas em diferentes equilíbrios na solução e pela sua transformação simultânea através de várias reações químicas (Milheiro *et al.*, 2020). Os vinhos do Porto tintos (*Ruby* e *Tawny*) variam de roxo intenso a dourado claro (Moreira & Pinho, 2011). Os vinhos do Porto Branco apresentam-se em várias tonalidades (amarelo pálido, palha e branco dourado), todos intimamente relacionados com a técnica de vinificação utilizada (Moreira & Pinho, 2011). O vinho do Porto *Rosé* é um vinho que apresenta uma tonalidade mais rosada (Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, 2022a).

O processo de envelhecimento é uma característica essencial para a distinção dos vários estilos de vinho do Porto (Moreira & Pinho, 2011). A maturação do vinho do Porto ocorre em diversos recipientes tais como vidro, madeira, aço inoxidável e cimento (Prata-Sena *et al.*, 2018). Tradicionalmente, a maturação inicial de todos os tipos de vinho do Porto é realizada em cubas de madeira e barricas, uma vez que a madeira promove a oxidação do vinho através de trocas de ar contínuas (Prata-Sena *et al.*, 2018). O

envelhecimento em madeira promove transformações de cor e sabor mais acentuadas e características (Figura 2.3) (Prata-Sena *et al.*, 2018). Normalmente, o vinho destinado à produção de vinho do Porto *Ruby* é envelhecido em grandes balseiros de madeira, enquanto o destinado a *Tawny* é envelhecido em barricas de madeira pequenas. Os vinhos *Ruby* de maior qualidade, os vinhos *Vintage*, são sujeitos a um envelhecimento em garrafa. O vinho do Porto Branco envelhece normalmente em grandes balseiros de madeira (Barata, 2009; Moreira & Pinho, 2011; Queiroz, 2015). O vinho do Porto *Rosé* não envelhece em madeira, sendo que este tipo de envelhecimento tende a modificar o aroma jovem ‘frutado’ dos vinhos (Prata-Sena *et al.*, 2018).



Figura 2.3. Estilos de Vinho do Porto [Retirada de (Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, 2022a)].

- **Vinho do Porto *Tawny***

O vinho do Porto *Tawny* é um estilo de vinho conseguido por lotação de vinhos de grau de maturação variável cujo envelhecimento é efetuado em cascos ou tonéis (Instituto da Vinha e do Vinho, 2021). A cor destes vinhos apresenta evolução devido à oxidação e integra as subclasses de cor tinto-alourado, alourado ou alourado-claro. Dentro deste estilo de vinho existem diversas categorias das quais se destacam, *Tawny*, *Tawny Reserva*, *Tawny* com Indicação de Idade (10 anos, 20 anos, 30 anos e 40 anos) e Colheita (Instituto da Vinha e do Vinho, 2021).

O *Tawny Reserva* é envelhecido em madeira de carvalho e pode apresentar uma grande elegância de sabores, combinando “a fruta da juventude e a maturidade da idade”, expressa também pelas suas cores âmbar médio (Barata, 2009).

Tawny envelhecidos ou com denominação de idade envelhecem em cascos de carvalho durante um período de tempo superior a três anos (Barata, 2009). O *Tawny* com indicação de idade é um tipo de vinho loteado que se obtém por uma mistura de vinhos com idades distintas e em percentagens convenientes à obtenção de um vinho com a idade média indicada. Estes vinhos normalmente apresentam uma cor mais clara que se deve ao facto de terem envelhecido em pipas (Pereira, 2017).

- Porto *Tawny* 10 anos – é um vinho que revela mais evolução quando equiparado ao Porto *Tawny Reserva* apesar de apresentarem várias semelhanças.
- Porto *Tawny* 20 anos – são vinhos que apresentam sabores mais evoluídos e frutados, concentrados devido ao envelhecimento em pipas de carvalho. Possuem uma grande intensidade de fragrâncias e sabores a baunilha torrada e a frutos secos, equilibrados por notas delicadas de carvalho.
- Porto *Tawny* 30 anos – são eleitos para um envelhecimento mais extenso em pipas de madeira. A intensificação e a concentração da fruta inicial devem-se à exposição gradual ao ar e dão origem a características mais complexas, tais como o mel e especiarias sublinhados por aromas marcados a alperces secos, avelãs e baunilha.
- Porto *Tawny* 40 anos – engloba vinhos bastante concentrados, complexos e intensos (Barata, 2009; Instituto dos vinhos do Douro e do Porto, 2022a).

Os *Tawny* colheita são vinhos de uma só colheita envelhecidos em cascos por um período mínimo de 7 anos. Este tipo de envelhecimento origina vinhos com amplitudes de cor que variam desde o tinto aloirado até ao aloirado, dependendo da sua idade (Barata, 2009; Instituto dos vinhos do Douro e do Porto, 2022a).

- **Vinho do Porto *Ruby***

Os vinhos do Porto *Ruby* são vinhos em que se procura manter o aroma e vigor característicos dos vinhos jovens. Este tipo de vinho é conhecido pelo seu envelhecimento continuar em garrafa (Pereira, 2017). Usualmente são envelhecidos de modo a salientar as suas características frutadas, estrutura encorpada e a sua cor vermelha ativa. Numa primeira etapa são conservados em balseiros de madeira durante um período variável de 3 a 5 anos. Posteriormente são feitos *blends* para serem engarrafados (Cruz, 2018).

No estilo *Ruby* estão inseridas diversas qualidades, nomeadamente *Ruby*, *Ruby Reserva*, *Crusted*, *Late Bottled Vintage* (LBV), *Vintage Single Quinta* e *Vintage* (Instituto da Vinha e do Vinho, 2021).

Os vinhos do Porto *Ruby Reserva* são vinhos encorpados, ricos e de tons vermelho que na generalidade ficam de quatro a sete anos em maturação em casco de madeira, sendo depois engarrafados (Barata, 2009). A garrafa deve ser mantida sempre na vertical uma vez que os *Ruby Reserva* não envelhecem na garrafa (Barata, 2009).

Os vinhos *Crusted* são misturas de vários anos, engarrafados jovens, não filtrados, com atributos próximos dos *Vintage* e que continuam a envelhecer em garrafa. São normalmente engarrafados cerca de três anos antes da data que consta no rótulo (Barata, 2009).

O *Late Bottled Vintage* trata-se de um Porto de um só ano caracterizado pela sua alta qualidade, sendo engarrafado entre 4 e 6 anos após a colheita (Pereira, 2017). Na generalidade este vinho está pronto para consumo na altura da compra, mas alguns tendem a envelhecer em garrafa (Instituto dos vinhos do Douro e do Porto, 2022a). O Porto LBV é um vinho bastante encorpado e “rico na boca”, apresentando cores vermelho rubi intensas e uma particularidade de estilo e personalidade de um vinho de uma só colheita (Instituto dos vinhos do Douro e do Porto, 2022a).

Os ‘*Single Quinta*’ *Vintage* são vinhos de uma elevada qualidade, feitos a partir de uvas de uma só quinta e de uma única colheita, particularidade essa que lhes atribui um carácter único (Barata, 2009; Instituto dos vinhos do Douro e do Porto, 2022a).

Os vinhos *Vintage* resultam de uma só vindima cujo ano é de qualidade reconhecida uma vez que as uvas são tratadas com cuidados excepcionais e cuja zona geográfica é definida (Barata, 2009). São normalmente produzidos por métodos tradicionais cujo esmagamento da uva é feito por pisa a pé em lagares (Prata-Sena *et al.*, 2018). É o único Porto que amadurece em garrafa. Esse tipo de vinho é engarrafado entre dois e três anos depois da vindima e acaba por evoluir gradualmente entre 10 e 50 anos numa garrafa em atmosfera redutora (Barata, 2009). O Porto *Vintage* alcança diferentes tonalidades e sabores ao longo da sua vida em garrafa o que o torna bastante atrativo (Barata, 2009).

- **Vinho do Porto Branco**

O vinho do Porto Branco é apresentado em múltiplas categorias, nomeadamente extrasseco, seco, meio-seco, doce e muito doce ou lágrima. O extrasseco apresenta um teor de açúcar inferior a 40 g/L enquanto o muito doce atinge valores superiores a 130 g/L (Instituto da Vinha e do Vinho, 2021; Moreira & Pinho, 2011). Para que o vinho do Porto Branco seja extrasseco, seco ou meio-seco é necessário que seja sujeito a períodos de fermentação mais prolongados de maneira que o teor de açúcares residuais seja menor (Instituto dos vinhos do Douro e do Porto, 2022b).

São vinhos feitos exclusivamente a partir de uvas brancas e são envelhecidos em balseiros grandes de carvalho ou então em cubas de inox por períodos de tempo iguais ou inferiores a 18 meses (Barata, 2009). Normalmente são vinhos jovens e frutados (Barata, 2009) reconhecidos pelo seu aroma floral (Pereira, 2017).

- **Vinho do Porto Rosé**

O Vinho do Porto *Rosé* é uma novidade no mundo dos Vinhos de Porto e trata-se de um vinho fresco, suave e versátil (Wines of Portugal, 2021).

A produção de Vinho do Porto Rosé engloba técnicas de produção de vinho Porto tinto e do vinho branco (Wines of Portugal, 2021). É um vinho que possui um aroma "fresco" e "jovem", com persistência frutada, suavidade no palato e grande variação de sabores e cores (Wines of Portugal, 2021). É um tipo de vinho bastante aromático e que apresenta suavidade no paladar (Prata-Sena *et al.*, 2018).

Surge a partir de uma ligeira maceração das uvas e sem a promoção de fenómenos de oxidação ao longo da sua conservação (Pereira, 2017).

2.2 Viscosidade

A reologia é uma área da física que estuda as deformações de um material provocadas pela aplicação de uma tensão ou deformação (Brehm, 2014). O ramo da reologia que descreve os métodos de medição para a determinação das propriedades reológicas de um certo material é a reometria (Brehm, 2014). A propriedade reológica mais medida é a viscosidade, sendo esta por definição uma medida da resistência que um material oferece ao escoamento (Brehm, 2014).

A reologia é uma ciência com elevada importância em áreas científicas diversificadas sendo maioritariamente aplicada no estudo de vários materiais e produtos bem como em variados processos e indústrias (p. ex., produtos farmacêuticos, tintas e colas) (Brehm, 2014). Esta ciência acaba por ter uma grande utilidade visto que permite recolher informações bastante relevantes quanto à qualidade final dos produtos e quanto aos seus comportamentos quando são sujeitos a temperaturas diferentes ou a deformações (Brehm, 2014).

A viscosidade é uma propriedade característica fundamental de todos os fluídos usada normalmente para medir as propriedades de atrito de um fluido, que pode ser também denominada como uma força de arrasto (Viswanath et al., 2007). É uma medida da resistência ao fluxo ou corte (Nevers, 1991) e é uma função da temperatura e da pressão que se traduz na equação 1 (Viswanath *et al.*, 2007), em que μ (Pa.s) diz respeito à viscosidade dinâmica, τ (Pa) à tensão de corte e γ (s^{-1}) à taxa de corte ou deformação (Viswanath *et al.*, 2007).

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \text{ (equação 1)}$$

A viscosidade pode ser expressa de duas formas diferentes, viscosidade dinâmica (ou absoluta) ou viscosidade cinemática (Viswanath *et al.*, 2007). A primeira relaciona a tensão de corte com a taxa de corte enquanto a segunda tem por base a razão entre a viscosidade dinâmica e a massa volúmica do fluido (Viswanath *et al.*, 2007).

A tensão de corte é caracterizada como sendo a força tangencial por unidade de área necessária para fazer deslizar uma placa superior sobre outra inferior (Viswanath *et al.*, 2007). Para fluidos newtonianos a tensão de corte relaciona-se com a taxa de corte segundo uma proporcionalidade direta e exprime-se segundo a equação 2, em que μ é o coeficiente de viscosidade e $\frac{dv}{dy}$ é o gradiente de velocidade (Nevers, 1991)

$$\tau = \mu \frac{dV}{dy} \text{ (equação 2)}$$

Tendo em conta estes fatores, *i.e.*, a viscosidade ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, ao longo do processamento de alimentos, a medição da viscosidade torna possível o controlo de qualidade das matérias-primas, a avaliação do efeito das variações nas condições de processamento sobre os produtos durante o fabrico e permite estimar a qualidade do produto final (Neto, 2013).

No contexto enológico, a viscosidade pode ser percecionada como “o grau em que o vinho resiste ao fluxo quando movido de um lado para o outro na boca”. Quando há um aumento dos teores de açúcar, polissacarídeos, aminoácidos e do pH num vinho a viscosidade tende a aumentar (Danner *et al.*, 2019).

2.2.1 A viscosidade e o volume de boca

A viscosidade é uma propriedade bastante perceptível no que toca à sensação de uma bebida na boca (Schirmer, 2013). É uma importante característica de qualidade, que afeta a sensação na boca de produtos alimentícios líquidos e modifica outras perceções sensoriais de sabor, incluindo salinidade, doçura, amargor e adstringência (Shehadeh *et al.*, 2019). Muitas propriedades físicas e químicas, incluindo o pH, teor em etanol, o nível de açúcar e a viscosidade, contribuem para a perceção de amargor e adstringência nos vinhos (Fontoin *et al.*, 2008). A viscosidade está muito relacionada com o “corpo” do vinho, uma vez que afeta a expressão da espessura na boca (Schirmer, 2013; Shehadeh *et al.*, 2019). A sensação na boca é uma sensação de toque, que inclui também sensações de adstringência, espessura e oleosidade (Schirmer, 2013).

O “corpo” de um vinho é retratado como uma sensação tátil induzida maioritariamente pela presença de álcool, mas que também é claramente afetado pela presença de açúcares, glicerol, e de compostos fenólicos (Schirmer, 2013). O termo “vinho encorpado” é um termo positivo para os vinhos e relaciona-se com a alta viscosidade, por outro lado, “vinho aguado” ou “vinho magro” diz respeito a um aspeto negativo que se relaciona com a baixa viscosidade (Schirmer, 2013). Quando um vinho tem uma baixa viscosidade, vinho de corpo fino, tende a espalhar-se e a ser mais facilmente engolido, tal como a água (Schirmer, 2013). Contrariamente, ao possuir uma viscosidade mais elevada, apresenta uma maior resistência para fluir na boca, o que faz com que seja proporcionado ao provador uma melhor perceção e uma melhor qualidade do produto (Schirmer, 2013).

2.2.2 Influência da temperatura na viscosidade dos vinhos

A temperatura de determinada substância ou mistura de substâncias relaciona-se com a sua energia interna e é uma propriedade que tem uma enorme influência no comportamento reológico dessas substâncias (Neto, 2013). A viscosidade de um líquido é influenciada significativamente pelas mudanças de temperatura e, de um modo geral, este efeito é representado pela equação tipo de *Arrhenius* (equação 3) (Neto, 2013).

$$\mu = B \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \text{ (equação 3)}$$

B corresponde ao parâmetro de ajuste ou viscosidade de referência, E_a à energia de ativação do escoamento (J/mol), R à constante dos gases perfeitos, μ à viscosidade (Pa.s) e T à temperatura absoluta (K) (Neto, 2013).

Um dos principais objetivos do investigador Neto (2013), passou pelo estudo da viscosidade dos vinhos secos produzidos no sul do Brasil. Foi efetuada a medição da viscosidade num intervalo de temperatura entre 2 e 26 °C e foi possível concluir que a viscosidade tende a diminuir com o aumento da temperatura (Neto, 2013). Em média, comparando a viscosidade a 2 °C com a viscosidade aos 26 °C, verifica-se que a diminuição deste parâmetro, consoante o tipo de vinho, pode estar entre 1,30 e 1,70 mPa.s (Neto, 2013).

Posteriormente, ensaios realizados por Neto e outros (2015), relativamente à influência da temperatura na viscosidade dos vinhos, foram semelhantes aos obtidos por Yanniotis e outros, 2007, em que para todas as amostras a viscosidade decresceu de 2,90 mPa.s a 2 °C para 1,16 mPa.s a 26 °C.

Por fim, Havlíček e outros (2007), analisaram o efeito da temperatura na viscosidade de 6 amostras de vinho do sul da Morávia (República Checa). Para este efeito, as amostras foram sujeitas a diferentes temperaturas, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 °C e a viscosidade foi medida a partir de um viscosímetro rotacional (Havlíček *et al.*, 2007). Os dados de viscosidade a 20 °C variaram de 1,568 a 1,600 mPa.s para vinhos brancos e de 1,513 a 1,576 mPa.s para vinhos tintos. Como seria de esperar, na faixa de temperatura estudada, a viscosidade do vinho diminuiu com o aumento da temperatura entre 0,821 e 0,836 mPa.s para vinhos brancos e entre 0,784 e 0,822 mPa.s para vinhos tintos (Havlíček *et al.*, 2007).

De facto, consoante os estudos efetuados pode depreender-se que a temperatura é um parâmetro cuja influência na viscosidade dos vinhos é elevada. À medida que se aumenta a temperatura a viscosidade dos vinhos tende a diminuir.

2.2.3 Influência do teor em extrato seco na viscosidade dos vinhos

O extrato seco de um vinho diz respeito ao teor em resíduo seco que é obtido a partir da evaporação da fracção volátil do vinho em determinadas condições (água e etanol) e engloba a soma das substâncias que em condições físicas específicas não se volatilizam, nomeadamente ácidos fixos, sais orgânicos e minerais, poliálcoois, compostos fenólicos, compostos nitrogenados, açúcares e polissacarídeos (Neto, 2013). O teor em extrato seco relaciona-se com a estrutura e o corpo do vinho sob o ponto de vista organolético e quanto maior for o teor em extrato seco, maior será a sensação de textura proporcionada pelo vinho (Neto, 2013).

Num estudo feito por Neto e outros (2015), foram sujeitos a análise nove vinhos tintos comerciais brasileiros. As propriedades reológicas destes vinhos foram avaliadas a 16 e a 18 °C (Neto *et al.*, 2015). O teor em extrato seco das nove amostras variou de 24,2 a 28,4 g/L sendo que, para estes valores limite, a viscosidade a 16 °C obtida foi de 1,64 e 1,82 mPa.s, respetivamente, e para uma temperatura de 18 °C foi de 1,55 e 1,67 mPa.s, respetivamente (Neto *et al.*, 2015).

Os vinhos comerciais analisados por Yanniotis e outros (2007), apresentaram teores variáveis de extrato seco entre 15,3 e 290,8 g/L. Para o vinho de maior teor de extrato seco (290,8 g/L), a viscosidade medida foi de 3,16 mPa.s e para o de menor (15,3 g/L) a viscosidade atingiu também o menor valor, 1,71 mPa.s (Yanniotis *et al.*, 2007).

Tendo em conta os resultados obtidos em ambos os estudos, pode-se concluir que quanto maior o teor em extrato seco, mais elevada será a viscosidade dos vinhos analisados.

2.2.4 Influência do teor alcoólico na viscosidade dos vinhos

O etanol representa 99,5% do álcool contido no vinho, sendo que 0,5% se distribui entre metanol, isobutílico e isoamílico. O etanol tem um papel importante na estabilidade, no envelhecimento e contribui para o aperfeiçoamento sensorial do vinho. Uma concentração mais elevada de álcool promove uma sensação de ardor na boca, influenciando assim a sensação de corpo da bebida (Jackson, 2008).

Segundo Yanniotis e outros (2007), que estudaram uma série de vinhos comerciais tintos e brancos com diferentes teores alcoólicos, à medida que a concentração de etanol aumenta, a viscosidade dos vinhos aumenta. Constataram que, por cada 1% (v/v) de aumento da concentração de etanol, a viscosidade tende a aumentar 0,047 mPa.s (Yanniotis *et al.*, 2007).

Na mesma ótica, Danner e outros (2019), acabaram por reforçar o estudo da viscosidade em vinhos comerciais brancos e tintos a partir de um viscosímetro de bola. Nos vinhos tintos analisados a concentração de etanol varia entre 13,4 e 15,7% enquanto nos vinhos brancos atinge valores entre 12,2 e 14,5% (Danner *et al.*, 2019). Para as duas variedades de vinho os resultados mostraram uma correlação positiva para a viscosidade dinâmica em função da concentração de etanol (Danner *et al.*, 2019). Sendo assim, este estudo comprova que a viscosidade tende a aumentar face ao aumento do teor alcoólico, ou seja, um vinho com maior conteúdo de etanol possui uma maior viscosidade quando comparado com um vinho cuja quantidade de álcool é menor (Danner *et al.*, 2019).

Pickering e outros, 1998, caracterizaram a viscosidade de um vinho branco desalcoholizado à medida que se foram adicionando volumes de etanol ao mesmo. As amostras de vinho demonstraram ter uma relação quase linear entre o teor alcoólico e a viscosidade, sendo que o teor de etanol teve uma forte correlação positiva com a viscosidade (Pickering *et al.*, 1998). Correlacionando então a viscosidade com a concentração variável de etanol verificou-se que, por exemplo com uma concentração de etanol de 4% (v/v) a viscosidade do vinho assumiu um valor de cerca de 1,3 mPa.s e para 14% (v/v), 1,7 mPa.s (Pickering *et al.*, 1998) concluindo-se então que a viscosidade tende a aumentar com o aumento do teor em etanol.

Giosanu e Vîjan, 2011, estudaram os principais fatores que afetam a viscosidade do vinho. Para cinco vinhos tintos da área de *Valea Călugărească* (Roménia) de 2010 (*Cabernet Sauvignon, Fetească Neagră, Merlot, Burgund and Pinot Noir*), determinou o teor de etanol e os valores de viscosidade dinâmica a 20 °C, com um viscosímetro capilar.

A amostra de *Burgund*, com um maior teor alcoólico (12,6%), é caracterizada pela maior viscosidade dinâmica (1,6549 cPoise), enquanto a amostra *Fetească Neagră*, cujo teor alcoólico é menor (9,2%), é caracterizada por uma viscosidade dinâmica mais baixa (1.2509 cPoise) (Giosanu & Vîjan, 2011). Este estudo veio apoiar a premissa de que a viscosidade é influenciada positivamente pelo teor alcoólico.

Em suma, e tendo como base os resultados obtidos nos estudos acima referidos, foi possível aferir que quanto maior o teor alcoólico de um vinho, maior será a sua viscosidade.

2.2.5 Influência dos açúcares redutores residuais na viscosidade dos vinhos

Os açúcares redutores residuais estão inclusos no extrato seco e dizem respeito aos açúcares não fermentescíveis, que normalmente são a glicose e frutose que não foram fermentadas (Neto, 2013).

Neto, em 2013, estudou a influência dos açúcares redutores residuais na viscosidade dos vinhos. Para isto, foram usadas duas amostras de vinho, a primeira com um teor alcoólico de 15,9 % v/v e 2,6 g/L de açúcares redutores e segunda com um teor alcoólico de 11,7% v/v e 3,8 g/L de açúcares redutores (Neto, 2013). A uma temperatura de 16 °C, o primeiro vinho foi o que apresentou maior viscosidade, enquanto que a 18 °C foi o segundo (Neto, 2013). Posto isto, pode concluir-se que, para uma temperatura inferior, o teor alcoólico acaba por ter uma maior influência na viscosidade quando equiparado ao teor de açúcares. Em contrapartida, aos 18 °C os açúcares redutores passam a ter uma maior influência no parâmetro viscosidade do que o teor alcoólico (Neto, 2013).

Havlíček e outros (2007), analisaram o efeito dos açúcares redutores na viscosidade de 6 amostras de vinho do sul da Morávia. As amostras apresentavam um teor em açúcares redutores de 3,78, 10,48, 4,23, 3,43, 2,92 e 2,48 (g/L), respetivamente (Havlíček *et al.*, 2007). Para, por exemplo, uma temperatura de 20 °C, os valores de viscosidade obtidos foram de 1,582, 1,601, 1,569, 1,564, 1,577, 1,514 mPa.s verificando-se assim que os vinhos com menor concentração em açúcares redutores apresentaram uma viscosidade menor (Havlíček *et al.*, 2007).

Shehadeh e outros (2019), pretenderam avaliar a influência do teor em glucose em vinhos brancos comerciais. Para vinhos sem glucose a viscosidade obtida variou entre 3,5300 e 4,5592 mPa.s enquanto que, para teores em glucose superiores, por exemplo de 20,1308 g/L a viscosidade medida atingiu um valor de 5,3289 mPa.s (Shehadeh *et al.*, 2019).

Posto isto, segundo os ensaios executados pelos investigadores acima citados, pode concluir-se que um aumento do teor em açúcares se vai traduzir num aumento da viscosidade dos vinhos.

2.2.6 Influência das gomas arábicas na viscosidade dos vinhos

A goma arábica é usada como aditivo na indústria alimentar e farmacêutica como estabilizante (Silva, 2017). É extraída particularmente da *Acacia senegal* e da *Acacia seyal* (Silva, 2017). Trata-se de uma mistura neutra ou ligeiramente ácida cujo pH está entre 4,0 e 5,5 e que contém entre 10 e 15% de água e taninos na sua composição (Silva, 2017).

Os vinhos tintos devem apresentar uma estabilidade coloidal não só no momento do engarrafamento, mas também durante o envelhecimento e armazenamento até o seu consumo. Esta estabilidade coloidal, em vinhos tintos jovens, pode ser assegurada por várias técnicas como tratamento a frio, colagem ou adição de colóides protetores como carboximetilcelulose, ácido metatartárico, manoproteínas e por goma de arábicas (Nigen *et al.*, 2019).

A goma arábica é classificada como um excelente estabilizante que atua como um colóide protetor, o que possibilita que as casses férricas ligeiras (excesso de ferro) e as casses cúpricas (excesso de cobre) dos vinhos sejam evitadas (Silva, 2017). Desta maneira, não ocorre a precipitação de matérias corantes, que se encontram em estado coloidal nos vinhos, permitindo assim uma estabilização da cor e a precipitação de microcristais (Silva, 2017).

As gomas são capazes de alterar as propriedades reológicas do solvente em que são dissolvidas (Yaseen *et al.*, 2005). A mudança na viscosidade ocorre como resultado da natureza polimérica de alto peso molecular das gomas e das interações entre as cadeias poliméricas quando estas são dissolvidas ou dispersas (Yaseen *et al.*, 2005).

Yaseen e outros (2005), estudaram as propriedades reológicas de doze soluções de goma com concentrações de 0,05%, 0,1% e 0,5%. Para uma concentração de 0,05% a viscosidade obtida foi de 1,61 mPa.s, para 0,1% de 1,64 mPa.s e para 0,5% de 1,75 mPa.s (Yaseen *et al.*, 2005).

Sendo assim, foi possível verificar que a adição da goma arábica numa solução promove, ainda que não significativamente, o aumento da viscosidade da mesma.

2.2.7 Influência das proteínas na viscosidade dos vinhos

Jones e outros (2008), estudaram a influência das interações entre os componentes principais dos vinhos brancos, ou seja, das proteínas, dos polissacarídeos, dos compostos voláteis, do glicerol e do etanol no aroma, no sabor e na textura. Quanto ao efeito das proteínas na viscosidade dos vinhos brancos, verificou-se que, para grande parte das condições, não ocorrem alterações de viscosidade com a alteração da composição proteica ou então ocorre uma pequena diminuição da viscosidade (Jones *et al.*, 2008).

Sendo assim, pode constatar-se que a influência das proteínas num vinho não influencia significativamente a viscosidade do mesmo ou, quando muito, a adição das mesmas acaba por diminuir ligeiramente esta propriedade.

Em suma, tendo em consideração os estudos da literatura acima referenciados, pode-se concluir que a viscosidade do vinho tende a diminuir com o aumento da temperatura e a aumentar com o aumento do teor em extrato seco, o teor em açúcares redutores, o teor em etanol. A adição de estabilizantes, tais como a goma arábica, a uma solução contribui para o aumento da sua viscosidade. Geralmente, a viscosidade de um vinho não é muito afetada pelo aumento do teor proteico deste, no entanto, em algumas situações acaba por contribuir para a diminuição da mesma. Sendo assim, a viscosidade de um vinho acaba por ser uma propriedade que resulta do efeito combinado dos vários fatores citados.

2.3 Métodos Espectrofotométricos

A espectroscopia define-se como sendo o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria (Berberan, 2017). Nos métodos espectrofotométricos tem-se em consideração os processos que se associam à absorção e à emissão da radiação (Berberan, 2017).

A espectrofotometria é um método utilizado para medir o quanto uma substância química absorve de luz possibilitando a medição da intensidade da luz quando um feixe passa pela solução da amostra (Lucena, 2022). O princípio básico é que cada composto absorve ou transmite luz numa determinada gama de comprimento de onda (Lucena, 2022).

A espectrofotometria é um dos métodos mais úteis de análise quantitativa em vários campos, como química, física, bioquímica, engenharia de materiais e química e aplicações clínicas (Libretexts, 2022).

As várias aplicações da espectrofotometria nas análises tanto do vinho como da cerveja constam já na literatura. A indústria adotou o uso desta técnica para efetuar uma análise de rotina da composição química possibilitando a determinação dos teores de açúcar, etanol, compostos fenólicos e pH em amostras de vinho. Para além disso constitui um papel importante quer na classificação como na autenticação dos vinhos (Chapman et al., 2019; Ranaweera *et al.*, 2021).

Uma vez que o espectrofotómetro utilizado no decorrer deste trabalho opera na região do infravermelho médio (MIR) e infravermelho próximo (NIR), de seguida constará uma descrição mais aprofundada da espectrofotometria no infravermelho e respetivas aplicações.

2.3.1 O Infravermelho

A radiação no infravermelho (IV) pertence ao espectro de radiação eletromagnética. É uma radiação de baixa energia, compreendida entre a radiação visível e a radiação microondas (Figura 2.4) (Stuart, 2004).

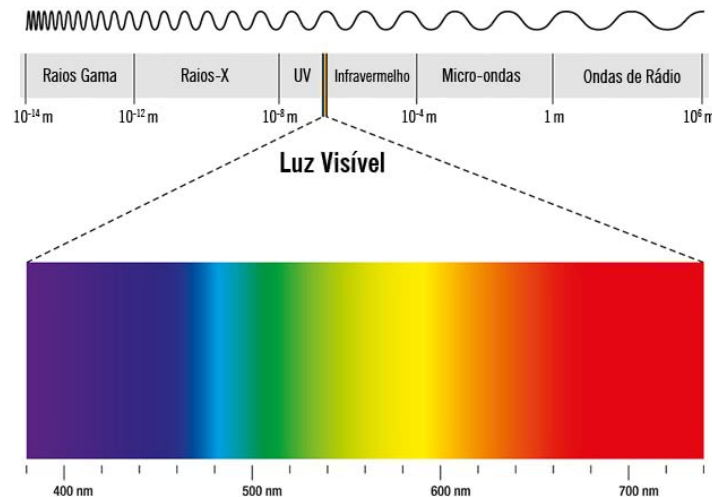


Figura 2.4. Espectro eletromagnético da radiação [Retirada de (Ondas Eletromagnéticas, 2022)].

Esta radiação encontra-se dividida em três regiões, nomeadamente infravermelho distante (FIR) ($<400 \text{ cm}^{-1}$ ou $>25000 \text{ nm}$), MIR ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ou $2500\text{-}25000 \text{ nm}$) e NIR ($13000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ou $700\text{-}2500 \text{ nm}$), da menos para a mais energética (Figura 2.5) (Stuart, 2004).

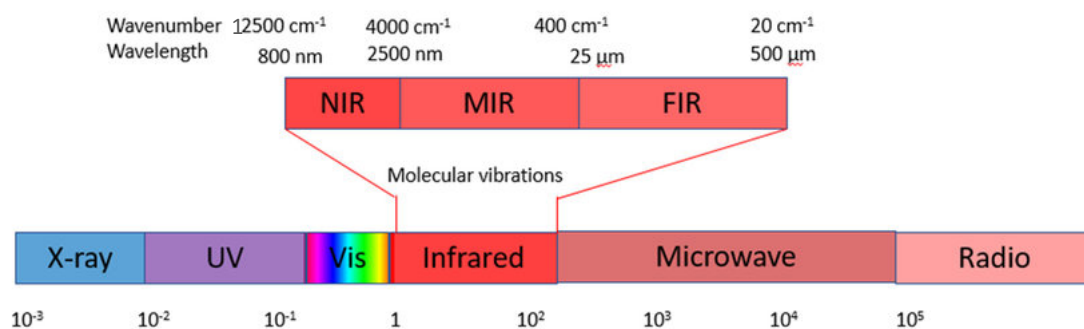


Figura 2.5. Subregiões da radiação infravermelha [Retirada de (Fox, 2020)].

A radiação infravermelha foi descoberta pelo astrónomo britânico William Herschel em 1800 que não foi capaz de a interpretar corretamente e a descoberta acabou por ser esquecida (Morozhenko, 2012). Mais de meio século mais tarde, J.C Maxwell

deduziu as equações que ajudaram a compreender as leis básicas do eletromagnetismo (Morozhenko, 2012). Estas leis mostraram que a radiação infravermelha possui propriedades bastante semelhantes às propriedades da luz visível e abriram portas para o avanço de várias tecnologias (Morozhenko, 2012). Os progressos nesta área implicaram, por exemplo, a criação de aparelhos cujo funcionamento tem por base a transmissão, a receção e a análise de sinais IV, tais como caixas de controlo remoto, comunicações de fibra ótica, redes locais sem fio, sistemas de segurança, sensores de incêndio, entre outros (Morozhenko, 2012).

A espectroscopia no IV permite detetar movimentos vibracionais dos átomos que compõem as moléculas, fornecendo informações sobre as propriedades físico-químicas das amostras e a recolha de impressões digitais das mesmas (Santos *et al.*, 2017). Estas impressões digitais, ou espectros de IV, obtêm-se através da incidência de radiação IV na amostra e a determinação da fração da radiação incidente que é absorvida a uma determinada energia (Santos *et al.*, 2017). A energia à qual ocorre absorção pela amostra corresponde à frequência de vibração de uma parte de uma molécula que compõe a amostra (Santos *et al.*, 2017). A vibração molecular diz respeito ao movimento periódico dos átomos numa molécula e pode ser descrita em diversos modos, dos quais se destacam o estiramento, que pode ser simétrico ou assimétrico, a torção, o balanço ou o abano (Manickavasagan & Jayasuriya, 2014).

Estas técnicas de espectroscopia permitem simplificar e reduzir os tempos de análise de um elevado número de marcadores de qualidade do vinho, que passam a ser determinados numa única análise (Gishen *et al.*, 2005). Com recurso a calibrações e a análise estatística multivariada, é possível recolher variadas informações relativamente à amostra em estudo (Cayuela *et al.*, 2017). Por exemplo, é possível a determinação da percentagem de etanol no vinho, do seu pH e até as características da sua cor (Gishen *et al.*, 2005).

2.3.2 Espetroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A transformada de Fourier (FT), matematicamente, é uma transformada integral que expressa uma função em termos de funções de base sinusoidal (Sevене, 2018). Resumidamente, na espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), é gerado um sinal pelo interferómetro, o interferograma (Brandão, 2019). A FT converte o interferograma no gráfico do espectro de espectroscopia de infravermelho que reconhecemos e usamos (Brandão, 2019). Desta forma consegue-se obter um espectro idêntico ao da espectroscopia convencional dispersiva com apenas um único espectro e com a dispensa de um monocromador.

A espectroscopia de FTIR é um método de análise comum, que pode identificar um sistema complexo com alta resolução (Ma *et al.*, 2020).

Os materiais desconhecidos são identificados a partir da pesquisa do seu espectro num banco de dados de espectros de referência (Mathias, 2015). Os materiais podem ser quantificados a partir da técnica de caracterização de materiais FTIR, desde que uma curva padrão de concentrações conhecidas do componente de interesse possa ser criada (Mathias, 2015). O interferómetro identifica as amostras e produz um sinal ótico com todas as frequências de infravermelho codificadas nele (Mathias, 2015). De seguida, o sinal é descodificado pela aplicação da FT que produz um mapeamento das informações espectrais (Mathias, 2015). O gráfico resultante é o espectro que é então pesquisado em bibliotecas de referência para identificação (Mathias, 2015).

Esta técnica é notoriamente a mais utilizada uma vez que arrecada inúmeras vantagens analíticas, tais como economia de tempo, alta resolução, sensibilidade, precisão e para além disso não destrói as amostras (Moreira & Santos, 2004).

Usualmente os métodos utilizados para a deteção de parâmetros de qualidade do vinho incluem principalmente cromatografia gasosa, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência (Ma *et al.*, 2020). Estes procedimentos analíticos requerem um longo tempo de deteção, um processamento complexo de pré-tratamento de amostra e não permitem a determinação simultânea de múltiplos parâmetros (Ma *et al.*, 2020).

A aplicação da espectroscopia FTIR à análise de vinhos é um método analítico indireto (Moreira & Santos, 2004), uma vez que devido à diversidade de componentes e

à sobreposição de picos espectrais se torna necessária a implementação de uma tecnologia quimiométrica no espectro infravermelho para a análise quantitativa ser mais objetiva (Ma *et al.*, 2020). Contudo a sua aplicação à análise de vinhos é uma metodologia muito promissora que fornece resultados excelentes de precisão e exatidão para quase todos os parâmetros (Moreira, 2002; Moreira & Santos, 2004).

Instrumentos de FT na gama MIR e NIR (1235 cm^{-1} a 5015 cm^{-1}) combinados com PLS têm sido usados como um método rápido e confiável para estimativa simultânea de múltiplos parâmetros do vinho (Cozzolino, 2015). Para além disso, a espectroscopia FT-MIR é particularmente útil no controlo da produção permitindo que uma amostra possa ser analisada rapidamente de maneira a, em poucos minutos, ser possível tomar uma decisão face aos tratamentos adequados ao vinho ou ao mosto (Patz *et al.*, 2004).

Neste seguimento será abordado o conceito de quimiometria.

2.4 Quimiometria

O termo quimiometria surgiu pela primeira vez no início da década de 1970 por Svante Wold (Vékey et al., 2011). A quimiometria nasceu da necessidade de se estudarem sistemas químicos complexos (Forina & Drava, 1997). Desta forma, diferentes autores definem a quimiometria genericamente como sendo a disciplina que aplica os métodos estatísticos, matemáticos e informáticos para extrair o máximo de informações úteis pela análise de dados químicos e para otimizar e selecionar os melhores métodos e procedimentos químicos analíticos (Forina & Drava, 1997; Leitão, 2005). Lida com matrizes de dados com várias variáveis e alvos de medição como um todo e não como variáveis únicas (Cozzolino, 2015). Este tipo de abordagem multivariada permite encontrar variáveis latentes ou informações de variáveis inter-relacionadas na matriz de dados original que podem então ser extraídas (Cozzolino, 2015). A área que mais beneficia com a quimiometria é a química analítica e, neste campo, trata essencialmente de estratégias de amostragem, de procedimento analítico e da interpretação dos resultados (Leitão, 2005).

A quimiometria tornou possível a resolução de problemas de calibração para análises de dados espectrais de diferentes maneiras (Pinho, 2012). Alguns modelos de quantificação tais como o de regressão linear simples acabaram por se tornar insuficientes para sistemas mais complexos uma vez que há uma enorme variedade de dados que podem ser obtidos através de um espectro (Pinho, 2012). Para que este tipo de modelos apresente bons resultados torna-se necessário recorrer apenas a amostras simples, ou seja, substâncias puras ou misturas binárias e que a banda espectral escolhida não sofra outra influência, a não ser do próprio analito, garantindo uma relação linear entre a concentração e o sinal (Pinho, 2012). Posto isto, os usos de modelos de calibração multivariada para a obtenção de dados quantitativos contêm uma série de vantagens uma vez que podem ser usados em sistemas complexos e apresentam bons resultados (Pinho, 2012).

Sendo o vinho um sistema químico muito complexo e importante, muitas técnicas quimiométricas têm sido aplicadas de maneira a determinar ou estudar propriedades com ele relacionadas (Forina & Drava, 1997).

O controlo das propriedades dos vinhos geralmente é difícil por métodos tradicionais, uma vez que se torna necessária a determinação de várias variáveis específicas, que exigem equipamentos caros, operadores experientes, análises de longo

prazo e pré-tratamento de amostras, entre outros aspetos indesejados (Camiña *et al.*, 2014). A introdução de ferramentas quimiométricas veio simplificar a interpretação e a análise de dados, tornando possível a análise dos dados usando um grande número de variáveis, filtrando apenas as informações com mais interesse (Camiña *et al.*, 2014). O uso da quimiometria é indispensável tanto para calibração, como para validação e também para comparar os constituintes principais que se deseja determinar (Correia, 2011). O valor analítico dos parâmetros a determinar obtém-se aplicando um algoritmo aos modelos espectrais de previsão (Correia, 2011). Estes algoritmos conseguem selecionar um conjunto de comprimentos de onda de maneira a gerar uma equação linear que melhor se adequa aos valores de referência (Correia, 2011). Assim sendo, o equipamento em questão acaba por fazer uma seleção dos comprimentos de onda de referência de maneira a alcançar uma razão entre as absorvâncias (Correia, 2011).

Existem diversas técnicas de regressão linear, sendo que irão ser abordadas de uma forma mais geral a regressão linear multivariada (MLR) e a regressão por componentes principais (PCR). Uma vez que na parte prática desta dissertação se irá utilizar a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), esta será descrita mais aprofundadamente e comparada com as restantes metodologias.

2.4.1 Regressão linear multivariada (MLR)

Dentre as técnicas de regressão linear, a regressão linear multivariada (MLR) é um dos métodos quimiométricos mais importantes e frequentemente aplicado (Su *et al.*, 2012; Vékey *et al.*, 2011). Esta técnica baseia-se na suposição de que a absorção num comprimento de onda específico é proporcional à concentração de um componente e modela simultaneamente a relação entre múltiplas variáveis independentes e uma única variável dependente (FOSS Analytical, 2014; Su *et al.*, 2012). Devido à simplicidade, a MLR tem sido considerada uma ferramenta básica nas ciências sociais e naturais (Su *et al.*, 2012).

A regressão multilinear é aplicada quando se quer investigar a relação entre um conjunto de variáveis preditivas (X), cujos valores são fixados pelo investigador e uma resposta (Y) que são medidas em cada análise (Sergent *et al.*, 1995).

Neste método o objetivo é encontrar uma equação que relacione um vetor Y com uma matriz X (Sergent *et al.*, 1995; Vékey *et al.*, 2011).

A suposição implícita na MLR é a não correlação das variáveis (vetores de X). O MLR trabalha bem e é frequentemente aplicado a matrizes longas e estreitas caso a proporção de objetos exceda pelo menos cinco vezes o número de variáveis (Vékey *et al.*, 2011).

2.4.2 Regressão por componentes principais (PCR)

A análise de componentes principais é um método direto que arrecada custos computacionais elevados e que foi proposto pela primeira vez por *Hotelling* em 1933 (Sujaritha *et al.*, 2019).

A regressão por componentes principais (PCR) cria combinações lineares de atributos preditivos designados componentes principais ou variáveis latentes (Moreira *et al.*, 2018). O primeiro componente principal, ou seja, aquele que resulta da primeira combinação linear a partir das variáveis originais, é aquele que captura a maior variância de todas as combinações lineares possíveis (Moreira *et al.*, 2018). Os componentes principais a seguir são aqueles que retêm a maior variabilidade remanescente e não estão correlacionados com todos os componentes principais anteriores garantindo a ortogonalidade entre eles (Moreira *et al.*, 2018). A PCR define os componentes principais sem avaliar a correlação dos componentes principais gerados com o atributo de destino ou resposta. Os componentes principais são utilizados como atributos preditivos na formulação do problema de regressão linear multivariada (Moreira *et al.*, 2018).

As técnicas de mínimos quadrados parciais e de regressão por componentes principais relacionam-se intimamente uma vez que são projetadas para lidar com casos cujo número de variáveis independentes correlacionadas é elevado, o que é comum na quimiometria (Ng, 2013).

2.4.3 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

O PLS foi desenvolvido na década de 60 por Herman Wold (Tobias, 1995). A diferença entre o MLR e o PLS é que o PLS resolve um problema com muitas soluções ou equações propostas consoante o número de fatores ou variáveis latentes, enquanto o MLR encontra apenas uma só solução (FOSS Analytical, 2014). Ao contrário do MLR, o PLS é capaz de analisar dados com variáveis X que são fortemente colineares, numerosas e com bastante ruído o que faz com que seja uma técnica particularmente interessante (Wold *et al.*, 2001).

O método PLS tem outras vantagens em relação ao MLR, devendo ser mencionada a possibilidade de na espectroscopia utilizar mais canais do que amostras (FOSS Analytical, 2014). Medir a absorção de IR de uma amostra em mais canais permite que seja feita uma melhor descrição química da amostra, ou seja, essas diferenças mais subtis nos espectros de infravermelho podem ser exploradas, tornando possível calibrar novos componentes nos produtos (FOSS Analytical, 2014). Além disso, o uso de mais canais muitas vezes resulta em calibrações mais robustas, ou seja, calibrações menos sensíveis a erros aleatórios (FOSS Analytical, 2014).

Em comparação com o PCR, o PLS apresenta duas vantagens diferentes (Burns & Ciurczak, 2007). Geralmente o PLS fornece um modelo mais económico do que o PCR, que calcula fatores em ordem decrescente de R-variância descrita (Burns & Ciurczak, 2007). Como consequência, os primeiros fatores calculados, que têm menos erros embutidos, não são os mais úteis para calibração (Burns & Ciurczak, 2007). Por outro lado, os primeiros fatores PLS são geralmente mais correlacionados à concentração (Burns & Ciurczak, 2007). Como resultado, o PLS alcança precisão de calibração comparável com menos fatores latentes no modelo de calibração (Burns & Ciurczak, 2007). Isso resulta numa maior precisão de calibração porque os primeiros fatores são menos propensos a erros embutidos do que os fatores de variância mais baixos (Burns & Ciurczak, 2007).

Em segundo lugar, o algoritmo PLS geralmente é mais rápido de implementar e otimizar para uma determinada aplicação do que o algoritmo PCR (Burns & Ciurczak, 2007). O PLS calcula os fatores um de cada vez (Burns & Ciurczak, 2007). Assim, apenas as variáveis latentes necessárias para a calibração são determinadas (Burns & Ciurczak, 2007). A PCR, empregando a decomposição de valor singular, calcula todos os

componentes principais possíveis para R antes da regressão (Burns & Ciurczak, 2007). Para grandes conjuntos de dados que requerem relativamente poucos fatores para calibração, o PLS pode ser significativamente mais rápido que o PCR (Burns & Ciurczak, 2007).

O PLS é um método que universaliza e combina recursos de análise de componente principal e regressão múltipla (Abdi, 2003) e tem como ideia geral alcançar a congruência ótima entre cada fator espectral e o seu fator de concentração correspondente (Maxwell, 2005). Baseia-se na covariância e é referido muitas vezes como modelagem de equações estruturais ou SEM (Pirouz, 2006). É particularmente útil quando é necessário prever um conjunto de variáveis dependentes de um conjunto muito grande de variáveis independentes (ou seja, preditores) (Abdi, 2003).

De forma mais descritiva, PLS permite relacionar uma ou mais variáveis resposta (Y) com variáveis independentes (X) tendo por base o uso de fatores (Maxwell, 2005). Possibilita a identificação de fatores, ou seja, as combinações lineares das variáveis X, que modelam as variáveis dependentes Y (Maxwell, 2005). Este método baseia-se em variáveis latentes ou fatores, fatores estes que se definem como sendo uma combinação linear entre as variáveis originais das matrizes X ou Y (Maxwell, 2005). Ao usar fatores PLS, o erro de previsão diminuirá até que o número ideal de fatores seja alcançado (FOSS Analytical, 2014). Se usar mais fatores do que o número ideal, o erro de previsão aumentará novamente, até que o erro seja igual ao erro de previsão obtido por uma calibração MLR (FOSS Analytical, 2014).

Para desenvolver um modelo PLS são requeridas duas fases, uma de calibração e outra de previsão (Santos, 2007). Na primeira é feita uma estimativa dos parâmetros do modelo de regressão multivariada partindo de matrizes previamente conhecidas, X e Y (Santos, 2007). Ao longo da segunda fase no modelo estabelecido é usado um conjunto de dados novo X' de maneira a tornar possível a previsão de novos valores Y' (Santos, 2007).

Neste método espera-se encontrar o número de variáveis latentes que possibilitem efetuar uma previsão de Y, ou seja, de valores analíticos, da maneira mais eficiente possível, usando os valores contidos em X (Santos, 2007). Posto isto, o PLS usa variáveis latentes que englobem a maior variância dos dados e que também admitam, ao mesmo tempo, uma correlação máxima entre as variáveis originais e as previstas de modo a maximizar a covariância dos dados (Santos, 2007).

Em qualquer modelagem empírica é essencial determinar a complexidade correta do modelo. Com inúmeras e correlacionadas X-variáveis há um risco substancial de *over-fitting*, ou seja, obter um modelo bem ajustado mas com pouco ou nenhum poder preditivo (Wold *et al.*, 2001). Posto isto, é necessário efetuar um teste rigoroso da significância preditiva de cada componente do PLS e, em seguida, parar quando os componentes começarem a não ser significativos (Wold *et al.*, 2001).

A validação cruzada é uma técnica de validação que tem por base os dados de calibração e que permite avaliar a capacidade de previsão dos modelos PLS para um determinado conjunto de amostras (Næs *et al.*, 2002). Esta validação cruzada é efetuada a partir da testagem de variados sub-modelos, ou seja, da eliminação sucessiva de amostras do próprio conjunto de calibração (Næs *et al.*, 2002). Na validação cruzada, é feita uma divisão dos dados em vários grupos em que cerca de 25% das amostras serão, por sua vez, deixadas de fora do conjunto de calibração (Wold *et al.*, 2001). A concentração é prevista ou estimada com base no resto das amostras. Isso é feito para todas as amostras e um erro de validação cruzada é calculado como uma média de todos os erros obtidos (FOSS Analytical, 2014). São desenvolvidos múltiplos modelos paralelos e, depois de criados os modelos as diferenças entre os valores Y reais e os previstos são calculadas para os dados excluídos. A soma dos quadrados dessas diferenças é calculada e coletada de todos os modelos paralelos de maneira a formar a soma dos quadrados residual preditiva, RMSE, que estima a capacidade preditiva do modelo (Wold *et al.*, 2001). O erro é calculado segundo a equação 4:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum(Y_{pred}^i - Y_{exp}^i)^2}{N}} \quad (\text{equação 4})$$

A escolha de uma gama de comprimentos de onda adequados passa por ser uma medida fundamental para a criação de um modelo PLS, uma vez que grande parte da informação proveniente do espectro é redundante, pode conter ruído ou informação inútil para a previsão do valor analítico em causa (Otto, 2016).

Para escolher a região do espectro a usar deverá ser feita uma avaliação, para cada comprimento de onda do conjunto de dados a analisar, do coeficiente de determinação (R^2) entre X e Y (Santos, 2007). A região a escolher é aquela cujo valor do R^2 é o mais elevado (Santos, 2007).

3. Materiais e métodos

3.1 Amostras

Neste trabalho, utilizaram-se 317 amostras de vinho do Porto de diferentes estilos, particularmente Branco, *Tawny* (*Tawny*, *Tawny Reserva*, 10, 20, 30 e 40 anos, *Colheita e Jeropigas*) e *Ruby* (*LBV*, *Vintage* e *Vintage Single Quinta*). De forma a calibrar o parâmetro viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss, foram usadas 239 das 318 amostras para calibração/validação e 79 para testar os modelos desenvolvidos. Desta forma, garantiu-se a proporção de 75% das amostras para calibração/validação e 25% para teste. Para além disto, para o estudo da precisão do viscosímetro foram utilizados 1 vinho do Porto de cada um dos diferentes estilos Branco, *Tawny* e *Ruby*.

3.2 Instrumentação e software

Para este trabalho recorreram-se a dois instrumentos, designadamente o viscosímetro microVISC™ (RheoSense) e o espectrofotómetro OenoFoss™ (FOSS). Utilizou-se também o *software FTIR Calibrator* (FOSS) para processar e analisar dados.

3.2.1 microVISC™

De modo a determinar a viscosidade dos vinhos seleccionados, recorreu-se a um microVISC™, da RheoSense, incorporado numa câmara de controlo de temperatura (Figura 3.1). Trata-se de um viscosímetro portátil que tem como tecnologia base a VROC (Viscometer/Rheometer-on-a-Chip) que torna possível a realização de medições de viscosidade com elevada precisão e repetibilidade recorrendo a pequenas quantidades de amostra.



Figura 3.1. MicroVISC™ portátil e a respetiva câmara de controlo de temperatura [Retirado de (Rheosense, 2022)].

A tecnologia VROC combina tecnologias microfluídicas e MEMS (*microelectromechanical systems*) de maneira a permitir a medição da viscosidade dinâmica numa vasta faixa de operação (RheoSense, 2022).

Este viscosímetro mede a viscosidade a partir da queda de pressão de uma amostra líquida à medida que esta flui através do canal (RheoSense, 2022). Possui um "chip" ou célula de medição que possui um canal de vidro borossilicato de fenda retangular, cuja área transversal é uniforme (RheoSense, 2022). A injeção da amostra faz-se através de uma seringa, mantendo-se um caudal constante pelo canal, onde vários sensores de pressão que se encontram no interior do equipamento monitorizam a queda de pressão da entrada para a saída do canal (RheoSense, 2022).

A queda de pressão está correlacionada com a tensão de corte na parede do tubo. A taxa de corte e a tensão de corte relacionam-se diretamente com a geometria da fenda retangular e o caudal, o que torna possível a medição de viscosidade (RheoSense, 2022).

A viscosidade obtém-se segundo a equação 5 que relaciona a tensão de corte (τ) com a taxa de corte aparente (γ_{app}).

$$viscosidade = \frac{\tau}{\gamma_{app}} \text{ (equação 5)}$$

A taxa de corte aparente, por sua vez, traduz-se segundo a equação 6.

$$\gamma_{app} = \frac{6Q}{wh^2} \text{ (equação 6)}$$

Nesta expressão o Q é o fluxo, w a largura e h a altura do canal. No vinho, sendo que este se trata de um fluido newtoniano, a taxa de corte aparente é igual à verdadeira taxa de corte sendo estas equações válidas para fluidos Newtonianos (RheoSense, 2022). Para fluidos não-newtonianos deve aplicar-se um fator de correção (RheoSense, 2022).

3.2.2 OenoFoss™

O espectrofotómetro OenoFoss opera na região do MIR e NIR e tem por base uma análise FTIR que permite a determinação de vários parâmetros do vinho do Porto tais como o grau alcoólico, o teor de etanol, o teor em glucose, frutose e ácido málico, o pH, a acidez total, a acidez volátil, a densidade.



Figura 3.2. Espectrofotómetro OenoFOSS [Retirada de (FOSS, 2022)].

Antes de serem medidas no espectrofotómetro, as amostras são centrifugadas a 14000 rpm durante 60 s de maneira a garantir que as partículas em suspensão no vinho não se depositam na cuvete do OenoFoss para não interferirem na análise. A amostra é colocada na cuvete do espectrofotómetro utilizando uma micropipeta e, após cada medição, limpa-se a cuvete de forma adequada de modo a eliminar quaisquer vestígios de amostras anteriores.

3.2.3 FTIR *Calibrator*

A análise dos componentes do vinho por infravermelho tem por base a medição da absorção da radiação infravermelha em comprimentos de onda numa gama específica (FOSS Analytical, 2014). O nível de absorção, demonstrado a partir de um espectro, revela a composição química da amostra (FOSS Analytical, 2014). Para retirar informação pertinente dos espectros é necessário aplicar modelos matemáticos avançados (FOSS Analytical, 2014). Sendo o vinho um produto cuja matriz contém uma elevada quantidade de água, a absorção da mesma leva a que haja uma grande sobreposição espectral de bandas, logo, essa zona é descartada da gama de comprimentos de onda de análise (Moreira, 2021). Essas zonas espectrais têm lugar entre os 1582-1692 e 2971-3627 cm^{-1}

(Correia, 2011). A região a partir dos 3627 cm^{-1} é eliminada uma vez que já não possui informação quase nenhuma (Correia, 2011).

As calibrações são equações matemáticas que poderão ser usadas para encontrar a correlação entre o espectro infravermelho e a referência química e assim quantificar o conteúdo químico das novas amostras (FOSS Analytical, 2014).

Os modelos de calibração quantitativa que podem ser desenvolvidos no FTIR *Calibrator* são o PLS e a regressão multilinear MLR (FOSS Analytical, 2014).

Nesta dissertação será aplicada a técnica de PLS uma vez que, tal como foi anteriormente referido, este método apresenta vantagens em relação ao MLR (FOSS Analytical, 2014). Para além de o PLS permitir a análise de dados fortemente colineares e numerosos, possibilita a utilização de mais canais, *i.e.*, comprimentos de onda do espectro de infravermelho, resultando numa calibração, mais robusta, menos sensível a erros aleatórios e torna possível a calibração de novos componentes nos produtos (FOSS Analytical, 2014)

3.2.4 Ensaios de determinação da precisão do microVISC

Para estudar a precisão do viscosímetro microVISC (repetibilidade e precisão intermediária), realizaram-se alguns ensaios repetidos em 5 dias diferentes. A escolha das amostras para realização destes testes teve como base dois pressupostos, nomeadamente serem amostras exemplificativas de cada um dos 3 estilos de vinho do Porto em estudo (Branco, *Ruby* e *Tawny*) e, em simultâneo, representarem valores de viscosidades distintas (limite inferior, intermédio e limite superior).

Para a determinação da repetibilidade do microVISC, foram realizadas 10 repetições de leituras em triplicado para cada uma das três amostras para cada um dos 5 dias (I.H.T, 2005). Estas leituras foram feitas a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a uma taxa de corte fixa de 5000 s^{-1} . As medições do 1º ao 3º dia foram realizadas na mesma semana enquanto as do 4º e 5º dia foram realizadas na semana seguinte.

Para a determinação da precisão intermediária, efetuou-se o mesmo procedimento para perceber de que maneira variavam as repetições ao longo dos dias.

4. Resultados e discussão

Neste trabalho, como previamente referido, pretende-se calibrar o parâmetro viscosidade num espectrofotómetro OenoFoss, a partir da elaboração de um modelo estatístico quimiométrico com recurso ao *software* FTIR Calibrator. Os dados de referência que serão utilizados na formação deste modelo estatístico serão obtidos através da utilização do viscosímetro microVISC™.

4.1 Ensaios de determinação da precisão do microVISC

Para averiguar a repetibilidade e a precisão intermediária do viscosímetro, cujo erro estipulado pelo fornecedor é de $\pm 2,0\%$, realizaram-se testes que consistiram em 10 repetições de leituras em triplicado do mesmo vinho em 5 dias diferentes. Estes resultados constam no Anexo A.

Na Tabela 4.1 encontram-se os valores obtidos ao longo dos ensaios de repetibilidade, dos quais se destacam a média da leituras efetuadas, o desvio padrão e o coeficiente de variação ao longo de cada um dos cinco dias.

Tabela 4.1 - Representação dos coeficientes de variação das medições efetuadas em cada dia no viscosímetro microVISC para os diferentes estilos de vinho do Porto.

Amostra	Data	Média	D.P	CV (%)
Branco	1	1,804	0,018	0,978
	2	1,813	0,021	1,183
	3	1,800	0,022	1,196
	4	1,775	0,020	1,145
	5	1,802	0,019	1,036
Tawny	1	3,166	0,030	0,955
	2	3,169	0,025	0,783
	3	3,165	0,014	0,442
	4	3,200	0,025	0,787
	5	3,202	0,015	0,459
Ruby	1	2,544	0,018	0,711
	2	2,579	0,019	0,751
	3	2,567	0,025	0,973
	4	2,606	0,028	1,055

5	2,573	0,014	0,543
---	-------	-------	-------

O maior valor de coeficiente de variação entre as medições realizadas pelo viscosímetro em cada um dos 5 dias em estudo foi de 1,196% para os vinhos do Porto Branco, 0,955% para os *Tawny* e 1,055% para os *Ruby*. Tendo em conta que estes coeficientes de variação não ultrapassam os 2% especificados pelo fornecedor, é viável afirmar que as medições do equipamento são repetíveis.

Tabela 4.2 - Representação do coeficiente de variação das medições efetuadas ao longo dos 5 dias de análises no viscosímetro microVISC para os diferentes estilos de vinho do Porto

Amostra	Dia	Média	D.P	CV (%)
Branco	1	1,804	0,018	0,788
	2	1,813	0,021	
	3	1,800	0,022	
	4	1,775	0,020	
	5	1,802	0,019	
Tawny	1	3,166	0,030	0,592
	2	3,169	0,025	
	3	3,165	0,014	
	4	3,200	0,025	
	5	3,202	0,015	
Ruby	1	2,544	0,711	0,863
	2	2,579	0,751	
	3	2,567	0,973	
	4	2,606	1,055	
	5	2,573	0,543	

Tendo em conta a Tabela 4.2, é possível aferir que, para os 5 dias em que foram efetuados os ensaios, o coeficiente de variação das medições no viscosímetro microVISC é de 0,788% para o Branco, 0,592% para o *Tawny* e 0,863% para o *Ruby*. Como estes valores são inferiores aos 2% impostos pelo fornecedor como limite máximo de variação que deve ocorrer neste instrumento, pode-se concluir que o equipamento apresenta uma precisão intermediária adequada aos limites estipulados.

4.2 Calibração e validação do parâmetro viscosidade

Para calibrar o parâmetro viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss foi necessário criar uma série de modelos de calibração alterando parâmetros específicos no *software* FTIR *Calibrator*, tais como o número de variáveis latentes, o número de canais, nível de sensibilidade e o número de *outliers* removidos.

Criaram-se modelos de calibração globais (G), ou seja, para todas as amostras de vinhos do Porto em estudo, independentemente do estilo, bem como modelos de calibração específicos, isto é, separando as amostras por estilo de vinho do Porto (Branco (B), *Tawny* e *Ruby* (R)). Os vinhos do Porto *Tawny* foram subcategorizados em *Tawny* A (TA), *Tawny* B (TB) e Colheitas (C). Na subcategoria TA estão a ser consideradas todas as amostras de *Tawny* em estudo, em TB excluíram-se os *Tawny* Colheitas e em C consideraram-se apenas os *Tawny* Colheitas.

Para criar os modelos de calibração, numa primeira fase mediu-se a viscosidade dos 239 vinhos usados para a calibração no viscosímetro. Os valores de viscosidade medidos encontram-se no anexo B e serão considerados como os valores de referência de viscosidade, necessários para o desenvolvimento dos modelos. Para além disto, foi necessário proceder à análise dos mesmos vinhos no espectrofotómetro OenoFoss para aquisição dos seus espectros de infravermelho. Estes dados espectrais obtidos no espectrofotómetro foram importados para o *software* FTIR *Calibrator*. Aqui, fazendo variar os parâmetros de otimização específicos do *software*, foi possível efetuar o tratamento de dados bem como desenvolver alguns modelos de calibração.

4.2.1 Modelos de calibração globais

Foram criados 20 modelos de calibração globais (Anexo C) recorrendo às 239 amostras de calibração e validação. Na Tabela 4.3 está representado um resumo dos parâmetros seleccionados para os modelos G1, G2, G4, G5, G10, G15, G16, G18 e G20, a título de exemplo, e os respetivos valores de coeficiente de determinação, erro de validação cruzada, exatidão absoluta e exatidão relativa.

Tabela 4.3 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade globais.

Nível	Modelos	Auto optimize	Limites	Outliers excluídos	Canais	NF	R ²	CVE	Exatidão absoluta	Exatidão relativa (%)
1	G1	não	-	4	50	22	0,967	0,0868	0,032	1,32
	G2	não	-	0	573	7	0,947	0,0292	0,040	1,62
FGRS	G4	não	-	5	573	7	0,960	0,0244	0,034	1,40
	G10	sim	-	0	128	13	0,957	0,0675	0,036	1,48
4	G5	não	-	4	50	22	0,968	0,0854	0,032	1,30
	G15	sim	-	0	17	8	0,901	0,2410	0,030	1,17
	G16	sim	-	11	17	8	0,928	0,1591	0,027	1,06
	G18	sim	-	8	17	11	0,946	0,1401	0,036	0,946
	G20	não	-	0	50	8	0,909	0,1398	0,031	1,27

NF – Número de fatores; R² – coeficiente de determinação; CVE – erro de validação cruzada; FGRS – full good range spectrum.

A alteração do nível de sensibilidade, do número de canais, do número de fatores e a remoção de *outliers* vai ter efeitos no coeficiente de determinação (R²), no erro de validação cruzada (CVE) e, conseqüentemente, na exatidão do método.

O *software* disponibiliza 5 níveis crescentes de sensibilidade, 1, 2, 3, 4 e *Full Good Range Spectrum*. Tal como se pode verificar pela análise da Tabela 4.3, um nível de sensibilidade mais elevado (FGRS) requer a utilização de um maior número de canais (573), ou seja, comprimentos de onda específicos dentro das áreas do espectro escolhidas pelo *software* para o desenvolvimento do modelo, quando comparado com o nível 1 (50). É de notar que tanto o nível 1 como o nível 4 selecionam um número igual de canais. Este número de canais pode ser auto otimizado pelo *software* e poderão ser implementados limites quanto ao coeficiente de determinação mínimo e quanto à absorvância máxima.

O número de fatores, ou variáveis latentes, é sugerido pelo *software* e traduz-se como sendo um número ideal para que se obtenha uma correlação máxima entre as variáveis originais e as previstas. Para o nível 4 e para o nível 1, cujo número de canais é igual, o número de fatores ideal indicado pelo *software* foi de 22 e, para o FGRS 7.

Um *residual outlier*, segundo o sistema, é uma amostra em que os seus valores originais se encontram a uma distância superior a 2 vezes o desvio padrão dos valores previstos. Segundo a Tabela 4.3, pode comprovar-se que, independentemente do nível de sensibilidade, ao remover *outliers*, se dá um aumento do R^2 e uma diminuição do CVE do modelo criado. É de notar que, uma remoção incorreta ou excessiva de *outliers* (acima de 20%) pode levar a uma redução da variância amostral, o que poderá influenciar negativamente os resultados.

O CVE é o erro que avalia a futura *performance* do modelo, ou seja, até que ponto o modelo de previsão criado conseguirá prever a viscosidade em novas amostras. Este parâmetro mostra ser afetado positivamente com o aumento do nível de sensibilidade, ou seja, para um nível mais sensível (FGRS) o erro diminui significativamente para a população de amostras em estudo.

Tendo como base o referido no manual do *software FTIR Calibrator*, a escolha do nível de sensibilidade do modelo vai depender do número de amostras que são utilizadas para a sua criação. Para um conjunto de amostras pequeno, espera-se que o nível de sensibilidade mais adequado seja o nível 1, o de menor sensibilidade, enquanto que para um maior número de amostras deverá usar-se um nível de sensibilidade superior, 4 ou *Full Good Range Spectrum* (FGRS). Estes pressupostos advêm do facto de um nível de sensibilidade superior nem sempre estar associado a melhores resultados, uma vez que, no geral, à medida que os canais selecionados aumentam, mais informação espectral se usa e, conseqüentemente, maior será o ruído.

Os modelos G15 e G20, criados a partir de um nível de sensibilidade 4, diferenciam-se pela otimização de canais, no caso do primeiro. Ao otimizar o número de canais, denota-se um aumento do CVE associado e também a uma diminuição do R^2 . Já no que toca ao nível FGRS, usando como exemplo os níveis G2 e G10 criados sob as mesmas condições, sendo que o G10 foi auto otimizado, verifica-se que este modelo possui um menor CVE e um maior R^2 .

Para o nível de sensibilidade 4, por exemplo, analisando com mais atenção os modelos G15 e G16 que foram criados sob as mesmas condições e se diferenciam pela remoção de *outliers*, ao remover um número maior destes, pode verificar-se que o R^2 aumenta e o CVE diminui. Isto acaba por acontecer também no nível FGRS, para os modelos G2 e G4 cuja única diferença passa pela remoção de *outliers* no segundo.

Tendo em conta a grande população amostral usada para a construção dos modelos globais, os níveis de sensibilidade 4 e FGRS foram os escolhidos para serem estudados mais a fundo sendo posteriormente testados usando 79 das 317 amostras totais.

Apesar disso, a título de exemplo, criou-se o modelo G1, que usa o nível mais baixo de sensibilidade. Tal como era esperado, a partir da testagem foi possível averiguar que este modelo não foi capaz de prever a viscosidade das amostras uma vez que os valores previstos de viscosidade foram muito distantes dos valores de referência.

As respostas do espectrofotómetro OenoFoss ao longo dos testes aos modelos G5, G15, G16, G18 e G20 não foi positiva uma vez que os valores de viscosidade absolutos obtidos se mostraram completamente fora do esperado (valores negativos e/ou bastante distantes dos valores de referência). Isto mostra que, independentemente de os valores de R^2 , CVE, exatidão absoluta ou exatidão relativa indicarem que se estava perante bons modelos de calibração, na fase de testes estes modelos não previam com exatidão os valores de viscosidade das amostras teste. As leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos G2, G4 e G10 (Anexo D) mostraram ser as mais promissoras em relação à proximidade dos valores de referência, pelo que daqui em frente se irá dar foco a estes modelos.

O modelo G2 surgiu a partir da seleção do nível FGRS. Não foi efetuada uma auto otimização dos canais nem se removeram quaisquer *outliers*. Disto resultou um modelo com um R^2 de 0,947 e um CVE de 0,0292. A exatidão tanto absoluta como relativa apresentaram valores satisfatórios (abaixo de 5%) 0,040 e 1,62%, respetivamente.

Na Figura 4.1 encontra-se a representação gráfica da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelo modelo G2.

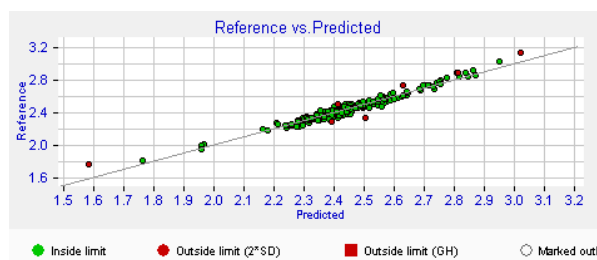


Figura 4.1. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo G2.

Na Figura 4.2 consta a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo G2.

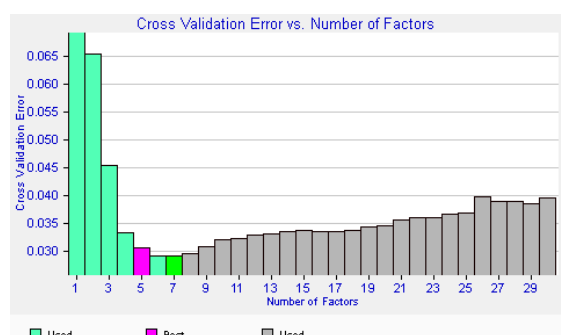


Figura 4.2. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. o número de factores para o modelo G2.

G4 foi conseguido sem auto otimização de canais e com a escolha do nível FGRS. O que o distingue do modelo G2 é a remoção de 5 *outliers*, o que resultou num R^2 de 0,960, num CVE 0,0244, numa exatidão absoluta de 0,034 e numa exatidão relativa de 1,40%. Tal como se pode comprovar, a remoção de *outliers* contribuiu para um aumento do R^2 e para uma diminuição do CVE. Em contrapartida resultou numa diminuição da exatidão absoluta e da relativa. A representação gráfica dos valores “Referência vs. Previstos” encontram-se na Figura 4.3.

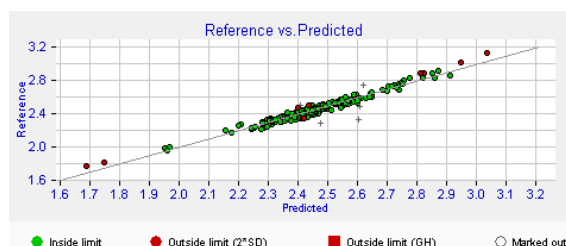


Figura 4.3. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo G4.

O gráfico “Erro de validação cruzada vs. Número de Factores” para o modelo G4 encontra-se representado na Figura 4.4.

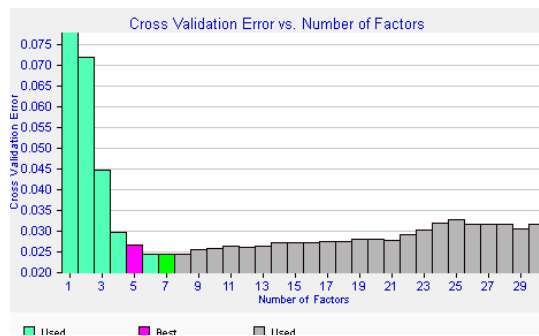


Figura 4.4. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. o número de factores para o modelo G4.

Para testar o efeito da otimização de canais neste nível de sensibilidade foi criado o modelo G10. Para este obteve-se uma correlação de 0,957, um erro de validação cruzada de 0,0675, uma exatidão relativa de 1,48% e uma exatidão absoluta de 0,036. Foi possível verificar que a otimização de canais fez aumentar a correlação, o CVE e provocou uma diminuição de ambas as exatidões.

Na Figura 4.5 está representada a relação entre os valores de viscosidade de referência e os valores previstos pelo modelo de previsão G10.

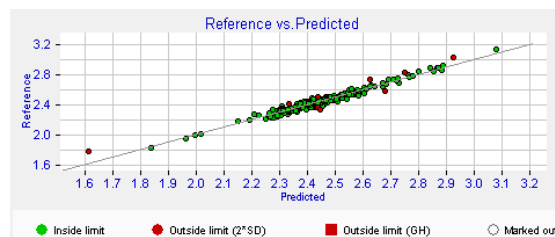


Figura 4.5. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo G10.

A representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de fatores para G10 encontra-se na Figura 4.6.

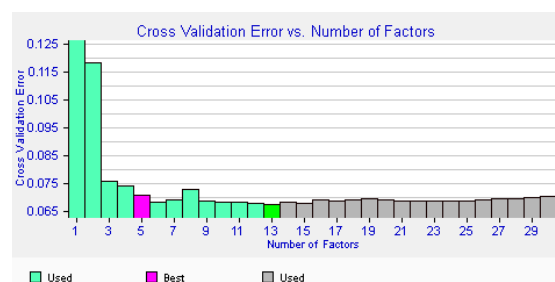


Figura 4.6. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo G10.

Para analisar a eficácia destes três modelos, analisaram-se as 79 amostras teste no OenoFoss já com os modelos de calibração incorporados. Os valores de viscosidade previstos por estes modelos constam na Tabela D.11. Tendo como propósito averiguar

qual destes 3 modelos proporcionava valores de viscosidade previstos com um maior coeficiente de correlação aliado a uma maior proximidade dos valores de referência, construiu-se a Figura 4.7 que compara os valores de viscosidade previstos com os valores de viscosidade de referência para os modelos escolhidos.

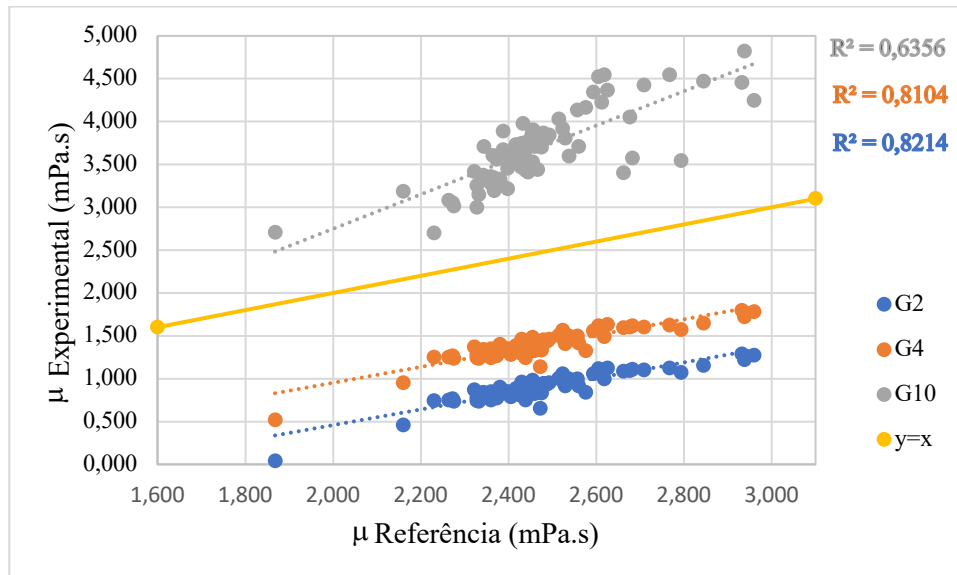


Figura 4.7. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos G2, G4, G10 e a linha de referência $y = x$ (amarelo).

Os modelos que geram valores de viscosidade previstos com uma maior correlação relativamente aos valores de referência são os modelos G4 e G2, com um R^2 de 0,8104 e 0,8214, respetivamente. Atendendo à Tabela D.11 que consta no Anexo D pode verificar-se que os valores obtidos experimentalmente a partir do modelo de previsão G2 sofrem um maior desvio em relação aos valores de referência. Sendo assim, apesar de não ser ideal, o modelo G4 mostrou ser um modelo promissor para a previsão dos valores da viscosidade para as amostras de vinho do Porto, independentemente do estilo e do tipo. Por conseguinte, este modelo vai ser posto à prova em conjunto com os modelos específicos para cada estilo de vinho do Porto, de maneira a se compreender se prevê ou não melhor a viscosidade para cada uma das amostras do que os últimos.

Em trabalhos futuros poderá experimentar-se, por exemplo, no nível FGRS, otimizar os canais e ir removendo os *outliers* sugeridos pelo *software*, ou então ir removendo *outliers* manualmente.

4.2.2 Modelos de calibração para determinação do parâmetro viscosidade em vinhos do Porto Branco

Recorrendo aos espectros no infravermelho de 12 das 16 amostras de vinhos do Porto Branco (B), foram criados 8 modelos de calibração diferentes no FTIR *Calibrator* para teste no OenoFoss. Um resumo dos parâmetros selecionados para cada um destes modelos e respetivos valores de R^2 , CVE, exatidão absoluta e exatidão relativa está representado na Tabela 4.4. À exceção dos modelos B3 e B4, os restantes modelos foram imediatamente descartados, uma vez que os valores de viscosidade previstos apresentaram desvios significativos face aos valores de referência. Na Tabela D.15 estão então sumarizados os valores de viscosidade obtidos para as 4 amostras teste no OenoFoss através dos modelos B3 e B4.

Tabela 4.4 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade em vinhos do Porto Branco.

Modelos	Nível	<i>Auto optimize</i>	Limites	<i>Outliers</i> excluídos	Canais	NF	R^2	CVE	Exatidão absoluta	Exatidão relativa (%)
B1	1	não	-	0	10	8	1	0,0502	0,005	0,23
B2	4	não	-	0	11	8	1	0,0499	0,006	0,28
B3	FGRS	sim	(0,3;1,4)	0	209	3	0,996	0,0062	0,016	0,75
B4	FGRS	sim	(0,4;1,4)	0	199	3	0,996	0,0066	0,016	0,75
B5	1	não	-	0	9	8	1	0,0501	0,008	0,39
B6	2	não	-	0	11	8	1	0,0499	0,006	0,28
B7	3	não	-	0	11	8	1	0,0499	0,006	0,28
B8	2	não	-	0	10	8	1	0,0502	0,005	0,23

NF – Número de fatores; R^2 – coeficiente de determinação; CVE – erro de validação cruzada; FGRS – *full good range spectrum*.

Desta forma, sabe-se que os modelos B3 e B4 se destacam em relação aos outros modelos uma vez que os valores previstos por estes se encontram mais próximos dos valores de referência.

Para a obtenção do modelo B3 selecionou-se o nível de sensibilidade *Full Good Range Spectrum* e otimizou-se o número de canais, impondo como limites de absorvância máxima e R^2 mínimo os valores propostos pelo *software*, 1,4 e 0,3, respetivamente. Não foram removidos quaisquer *outliers*. Ao aplicar estas especificações, obteve-se um R^2 próximo de 1, um CVE relativamente baixo de 0,0062, uma exatidão absoluta de 0,016 e uma exatidão relativa de 0,75% o que é satisfatório visto que o valor ideal deve ser inferior a 5%.

Na Figura 4.8 está exposta a regressão linear entre os valores da viscosidade de referência e a viscosidade prevista pelo modelo de calibração B3.

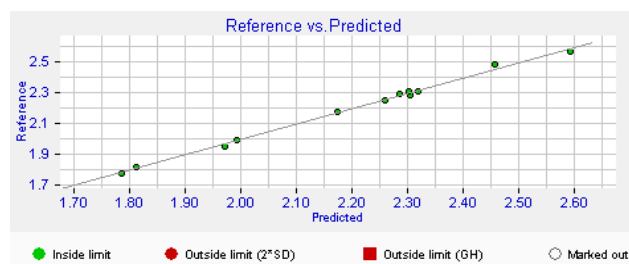


Figura 4.8. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo B3.

Na Figura 4.9 está representada graficamente a relação entre o erro de validação cruzada e o número de variáveis latentes para o modelo B3.

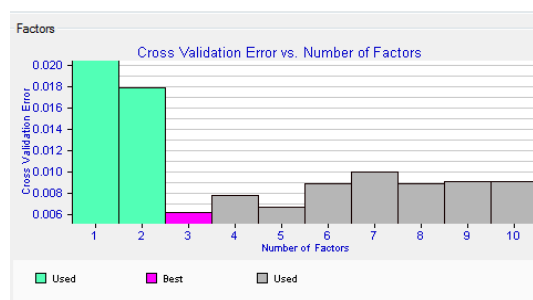


Figura 4.9. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo B3.

Relativamente ao modelo B4, este foi concebido de forma muito semelhante ao B3, mas em que foi realizada uma nova otimização dos canais e o ajuste do limite mínimo do R^2 para 0,4, como sugerido pelo *software*. Obteve-se também um coeficiente de determinação próximo de 1, um CVE baixo de 0,0066, uma exatidão absoluta de 0,016 e uma exatidão relativa de 0,75%, à semelhança do modelo B3.

Na Figura 4.10 consta a representação gráfica dos valores “Referência vs. Previstos” para B4.

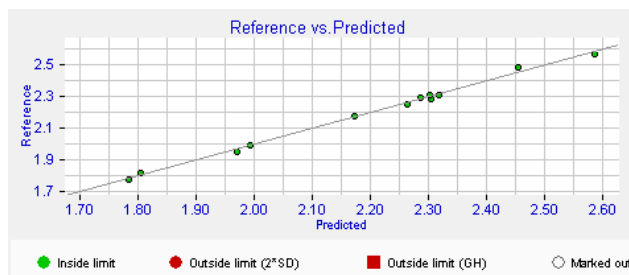


Figura 4.10. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo B4.

Na Figura 4.11 encontra-se a representação gráfica da relação entre o erro de validação cruzada e o número de variáveis latentes para B4.

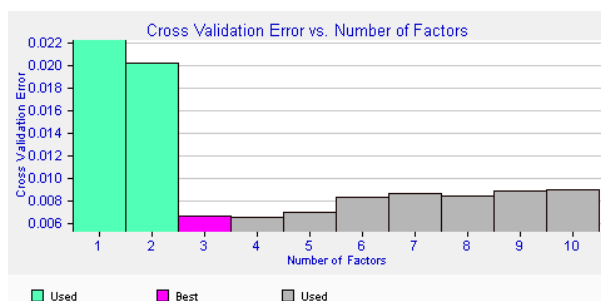


Figura 4.11. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo B4.

Tendo em conta que o modelo G4 foi o modelo global com melhores características preditivas do valor de viscosidade das amostras, foi posto à prova em conjunto com os modelos específicos para cada estilo de vinho do Porto, de maneira a se perceber se consegue ou não prever melhor a viscosidade para cada uma das amostras melhor que os últimos.

Numa fase seguinte, procedeu-se à análise da correlação entre os valores de referência das amostras teste com os valores de viscosidade previstos pelos modelos B3, B4 e G4 representados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores de referência de viscosidade das amostras teste e respectivos valores de viscosidade previstos pelos modelos de calibração B3, B4 e G4.

Amostra	Viscosidade (mPa.s)			
	Valores de referência	Valores previstos		
		B3	B4	G4
312	2,275	2,795	2,951	1,235
315	2,264	2,759	2,916	1,247
318	2,538	3,100	3,280	1,496
322	1,868	2,300	2,415	0,513

Na Figura 4.12 está representada graficamente a relação entre os valores de viscosidade de referência e os valores previstos pelos modelos B3, B4 e G4.

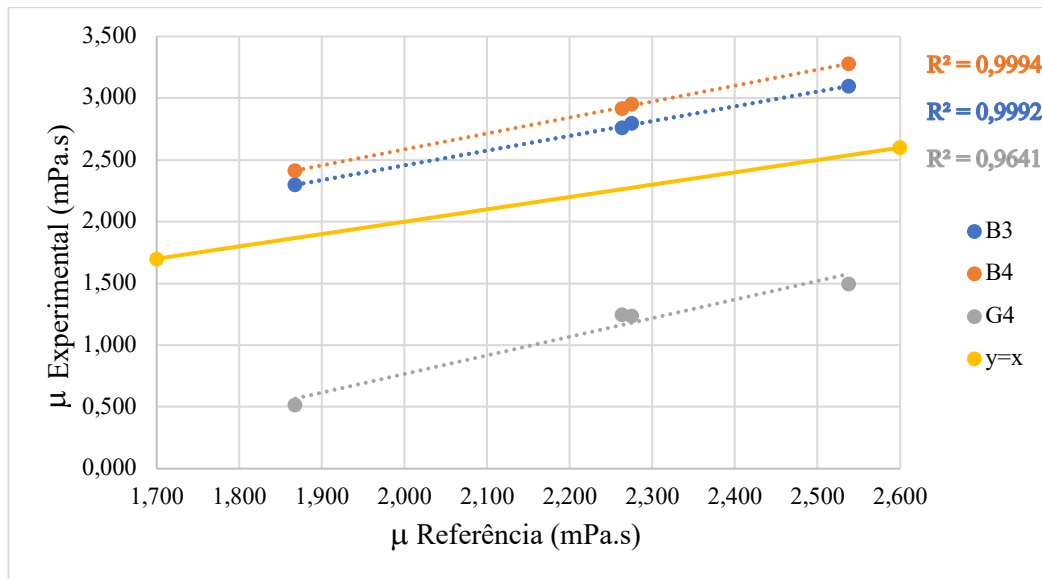


Figura 4.12. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos B3, B4, G4 e linha de referência $y = x$ (amarelo).

Analisando a Figura 4.12, pode verificar-se que os valores de viscosidade previstos em ambos os modelos apresentam uma boa correlação, próxima de 1, relativamente aos valores de referência. No entanto, os valores absolutos de viscosidade previstos apresentam um desvio significativo face aos valores de referência.

Em relação ao modelo Global 4 pode aferir-se que, apesar de apresentar uma correlação elevada de 0,9641, apresenta uma correlação com os valores de referência inferior às dos modelos mais específicos B3 e B4. Para além disso, os valores previstos por este modelo apresentam um desvio mais acentuado em relação à referência quando comparados com os modelos específicos.

Em suma, embora os testes efetuados a ambos os modelos B3 e B4 tenham apresentado uma boa correlação com os valores de viscosidade de referência, ainda necessitam de melhorias, tendo em conta que os valores de viscosidade obtidos não estão muito próximos dos de referência. Para além de possíveis melhorias ao modelo, é necessário também ter em conta o baixo número de amostras utilizado, pelo que a adição de mais amostras poderá representar, sem dúvida, uma mais valia para a determinação do parâmetro viscosidade para este tipo de vinhos.

4.2.3 Modelos de calibração para vinhos do Porto Ruby

Recorrendo aos espectros no infravermelho de 37 das 54 amostras de vinhos do Porto Ruby (R), foram criados 11 modelos de calibração diferentes no FTIR *Calibrator* para teste no OenoFoss. Um resumo dos parâmetros selecionados para cada um destes modelos e respetivos valores de R^2 , CVE, exatidão absoluta e exatidão relativa está representado na Tabela 4.6. Com exceção dos modelos R4, R5, R7 e R10, os restantes modelos foram instantaneamente excluídos porque os valores previstos foram muito distantes dos valores de referência. Na Tabela D.14 encontram-se os valores de viscosidade obtidos para as 17 amostras teste no OenoFoss através destes 4 modelos criados.

Tabela 4.6 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade em vinhos do Porto Ruby.

Modelos	Nível	Auto optimize	Limites	Outliers excluídos	Canais	NF	R^2	CVE	Exatidão absoluta	Exatidão relativa (%)
R1	1	não		0	23	6	0,935	0,0424	0,023	0,97
R2	4	não		0	46	5	0,93	0,0305	0,024	1
R3	4	não		2	45	7	0,959	0,0249	0,019	0,78
R4	FGRS	sim	(0,01;1)	0	225	6	0,923	0,0146	0,026	1,06
R5	FGRS	sim	(0,01;1)	3	225	6	0,957	0,0110	0,019	0,80
R6	FGRS	sim	(0,01;1)	4	225	6	0,963	0,0102	0,018	0,75
R7	4	sim		4	39	5	0,959	0,0244	0,019	0,78
R8	1	sim		0	18	5	0,925	0,0466	0,025	1,03
R9	1	sim		2	18	5	0,95	0,0422	0,021	0,85
R10	1	sim		4	18	5	0,958	0,0353	0,019	0,79
R11	1	não		2	22	7	0,961	0,0336	0,019	0,77

NF – Número de fatores; R^2 – coeficiente de determinação; CVE – erro de validação cruzada; FGRS – *full good range spectrum*.

Posto isto, depreende-se que os modelos R4, R5, R7 e R10 se destacam em relação aos outros modelos uma vez que os valores previstos por estes se encontram mais próximos dos valores de referência.

Nos modelos R4 e R5 optou-se por seleccionar o nível *Full Good Range Spectrum* com uma consequente otimização dos canais e um posterior ajuste no valor de R^2 mínimo (0,01) e na absorvância máxima (1). Diferem entre eles no número de *outliers* removidos. Posto isto, o R^2 obtido foi de 0,923 para o R4 e de 0,957 para o R5. Para R4 as exatidões absoluta e relativa foram de 0,026, 1,06%, repetivamente, e para R5 de 0,018 e 0,80%.

Na Figura 4.13 apresenta-se o gráfico que relaciona os valores de referência com os valores previstos para o modelo.

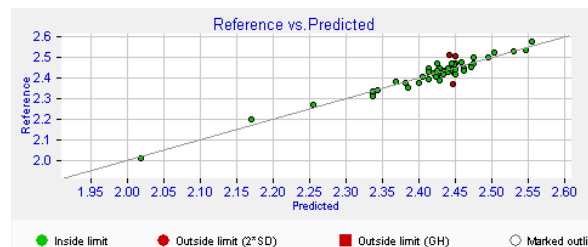


Figura 4.13 Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo R4.

Na Figura 4.14 está representado o gráfico que relaciona os valores de referência com os valores previstos para o modelo R5, respetivamente.

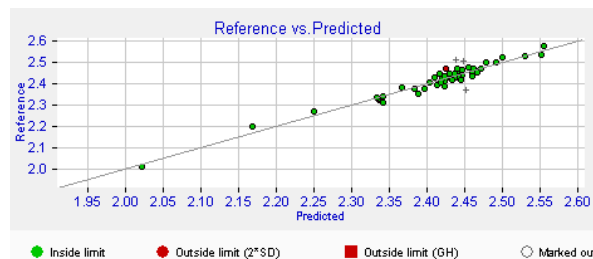


Figura 4.14. Representação dos valores de referência vs. os previstos para o modelo R5.

A representação gráfica “Erro de validação cruzada vs. Número de Factores ” para o modelo R4 consta na Figuras 4.15.

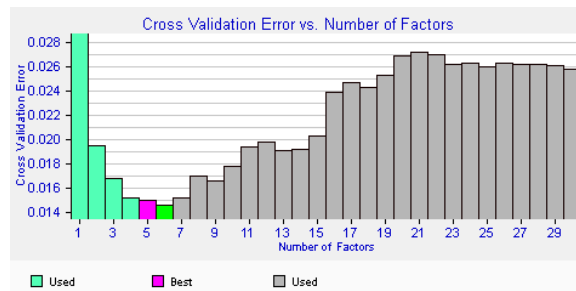


Figura 4.15. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo R4.

A representação gráfica “Erro de validação cruzada vs. Número de Factores ” para o modelo R5 consta na Figuras 4.16.

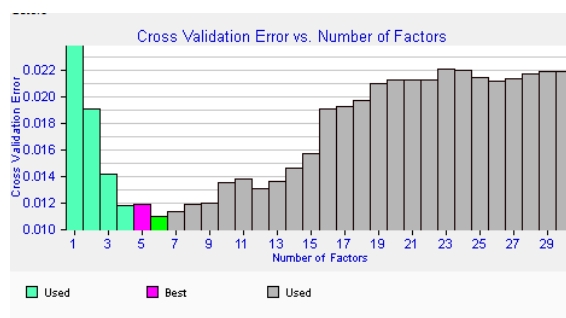


Figura 4.16. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo R5.

Para a conceção do modelo R7 elegeram-se o nível 4 e auto otimizaram-se os canais. Foram excluídos 4 *outliers* e resultou num R^2 de 0,959, num CVE de 0,0244, numa exatidão absoluta de 0,019 e numa exatidão relativa de 0,78%.

Posto isto, na Figura 4.17 encontra-se a representação gráfica dos valores “Referência vs. Previstos” para R7.

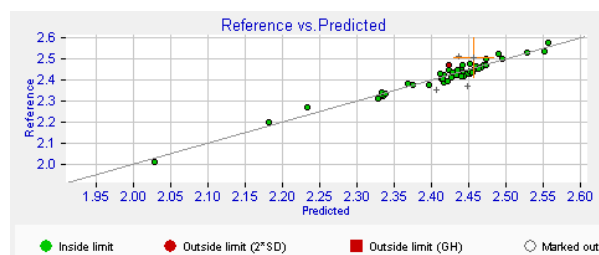


Figura 4.17. Representação gráfica dos valores de referência vs.os previstos para o modelo R7.

Na Figura 4.18 está a representação gráfica “Erro de Validação Cruzada vs. Número de Factores” para R7.

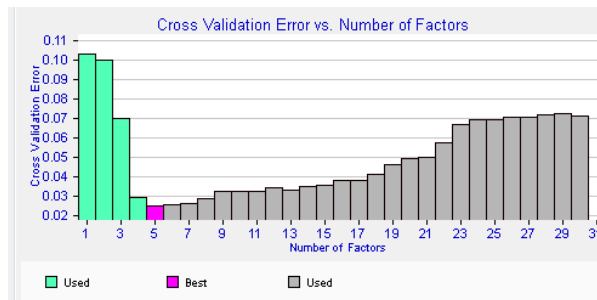


Figura 4.18. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo R7.

Por fim, para R10 com uma auto otimização dos canais, remoção de 4 *outliers* e com um nível de sensibilidade 1 obteve-se um R^2 de 0,958, um CVE de 0,0353, uma exatidão absoluta de 0,019 e uma exatidão relativa de 0,79%.

O gráfico dos valores de “Referência vs. Previstos” para este modelo encontra-se na Figura 4.19.

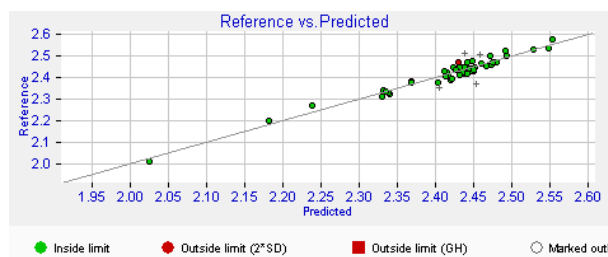


Figura 4.19. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo R10.

O gráfico “Erro de Validação Cruzada vs. Número de Factores” para este modelo está representado na Figura 4.20.

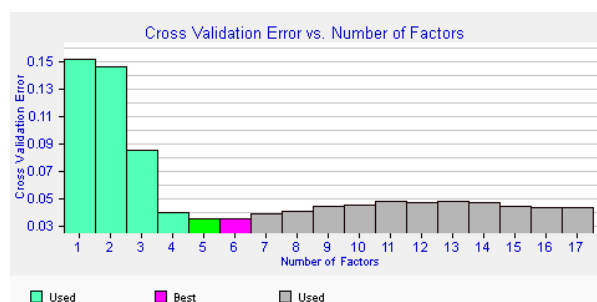


Figura 4.20. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo R10.

Com o objetivo de perceber qual destes 4 modelos possuía um maior coeficiente de correlação aliado a uma maior proximidade dos valores de viscosidade previstos face aos valores de referência foram efetuados testes com as 17 amostras teste. Para tal, construiu-se o gráfico da Figura 4.21 que compara os valores experimentais com os valores de

referência para os modelos eleitos. Os valores usados para a construção destas retas de calibração encontram-se no Anexo D.

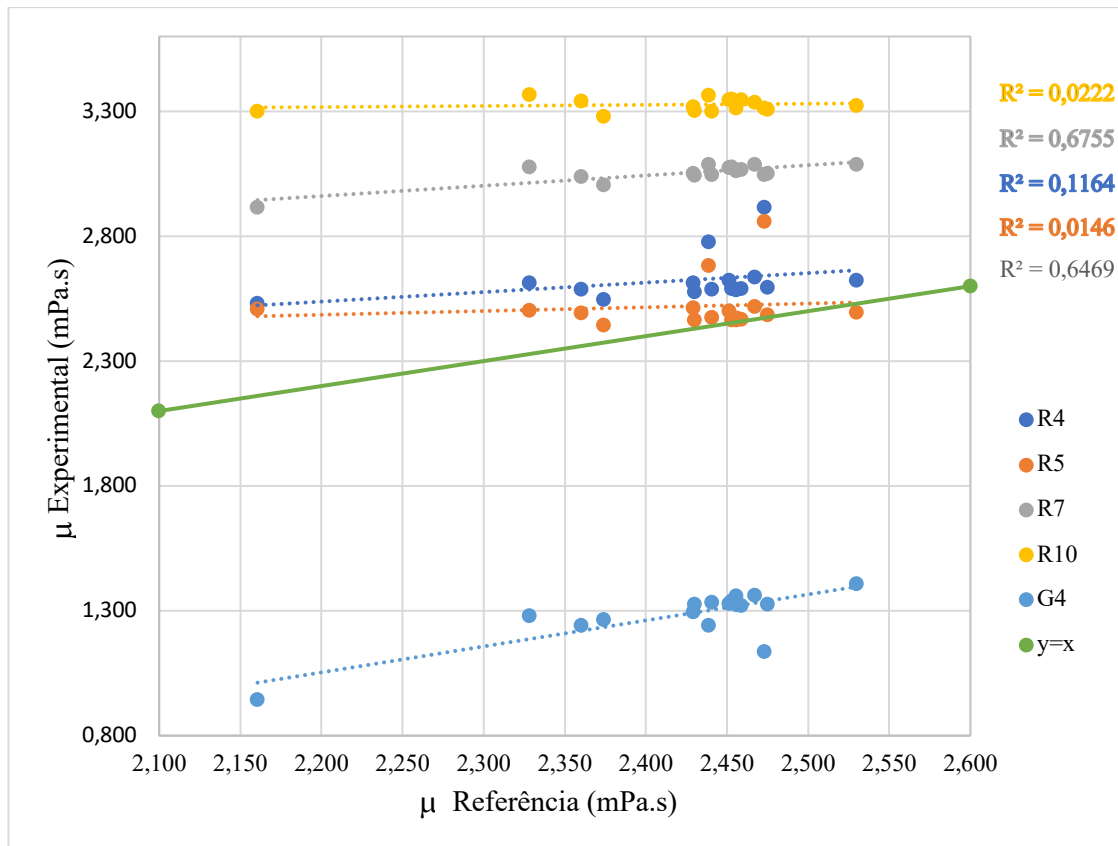


Figura 4.21. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos R4, R5, R7, R10,G4 e linha de referência $y = x$ (verde).

Ao analisar a Figura 4.21 pode constatar-se que os valores de viscosidade previstos pelo modelo R7 apresentam uma maior correlação (0,6755) face aos valores de referência, contudo, os valores experimentais apresentam um desvio elevado face à referência. Sendo assim, pode concluir-se que este modelo ainda não é o mais indicado para este tipo de vinhos. Como o nível de sensibilidade que mostrou um melhor resultado foi o 4, poderá eventualmente em trabalhos futuros tentar-se, por exemplo, alterar os limites impostos para otimizar canais, remover um maior número de *outliers* ou remover canais manualmente.

Quanto ao nível Global 4 pode aferir-se que apresenta uma boa correlação com os valores de referência para os vinhos do Porto *Ruby* apesar de ser mais baixa do que a do modelo mais específico (R7). Os valores absolutos obtidos através do modelo G4, no entanto, apresentam um desvio ainda mais acentuado em relação à referência quando comparados com o modelo específico.

4.2.4 Modelos de calibração para vinhos do Porto Tawny

Relativamente à criação dos modelos específicos para determinação da viscosidade nos vinhos do Porto *Tawny*, dividiram-se as amostras em 3 grupos diferentes, *Tawny A*, *Tawny B* e Colheitas. No primeiro estão a ser consideradas todas as amostras de *Tawny* em estudo, no segundo excluíram-se os *Tawny* Colheitas e no terceiro consideraram-se apenas os *Tawny* Colheitas.

- **Modelos de calibração Tawny A**

Para o grupo de amostras *Tawny A*, que abrange os *Tawny* Reserva, os *Tawny* com Indicação de Idade (10 anos, 20 anos, 30 anos e 40 anos) e os Colheita recorrendo aos espetros no infravermelho de 172 das 230 amostras totais, foram criados 10 modelos de calibração diferentes no FTIR *Calibrator* para teste no OenoFoss. Os parâmetros selecionados para cada um destes modelos e respetivos valores de coeficiente de determinação, CVE, exatidão absoluta e exatidão relativa encontram-se resumidos na Tabela 4.7. Todos os modelos, com exceção do TA8 e do TA9 foram prontamente descartados, uma vez que os valores previstos deram inteiramente fora do esperado (negativos e/ou muito afastados do valor de referência). Na Tabela D.12 estão então sumarizados os valores de viscosidade obtidos para as 58 amostras teste no OenoFoss através dos modelos TA8 e TA9.

Tabela 4.7 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade em vinhos do Porto Tawny A.

Modelos	Nível	Auto optimize	Limites	Outliers excluídos	Canais	NF	R ²	CVE	Exatidão absoluta	Exatidão relativa (%)
TA 1	FGRS	sim	(0,4;1,4)	0	75	9	0,960	0,0557	0,034	1,38
TA 2	FGRS	sim	(0,3;1,4)	0	93	9	0,962	0,0492	0,033	1,34
TA 3	1	não	-	0	23	6	0,956	0,110	0,036	1,43
TA 4	4	não	-	0	50	14	0,967	0,0679	0,031	1,27
TA 5	4	não	-	3	50	9	0,964	0,0663	0,033	1,32
TA 6	3	não	-	0	50	6	0,956	0,0734	0,036	1,44
TA 7	4	sim	-	0	41	6	0,959	0,0791	0,034	1,37
TA 8	4	sim	-	4	41	6	0,967	0,071	0,031	1,23
TA 9	4	sim	-	7	41	6	0,970	0,066	0,029	1,18
TA 10	4	sim	-	4	41	14	0,976	0,0621	0,027	1,08

NF – Número de fatores; R² – coeficiente de determinação; CVE – erro de validação cruzada; FGRS – *full good range spectrum*.

Tanto para o modelo TA8 como para o TA9 o nível de sensibilidade escolhido foi o mesmo (4) e otimizaram-se os canais para ambos. Divergem entre eles no número de outliers excluídos (maior número de excluídos no TA9). Para o TA8 o coeficiente de determinação obtido foi de 0,967, o erro de validação cruzada foi de 0,071, a exatidão absoluta tomou um valor de 0,031 e a relativa de 1,23%. No TA9, o R² dado foi de 0,970, o CVE de 0,066, a exatidão absoluta de 0,029 e a relativa de 1,18%.

Os valores “Referência vs. Previstos” para TA8 constam na Figuras 4.22.

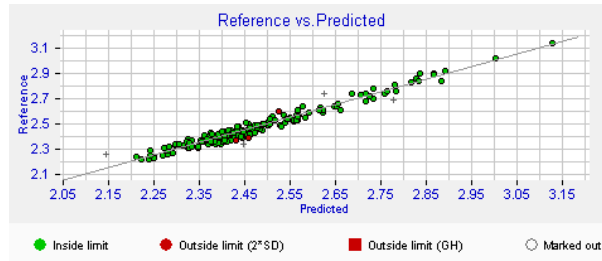


Figura 4.22. Representação gráfica dos valores de referência vs.os previstos para o modelo TA8.

Os valores de viscosidade “Referência vs. Previstos” para TA9 constam na Figura 4.23.

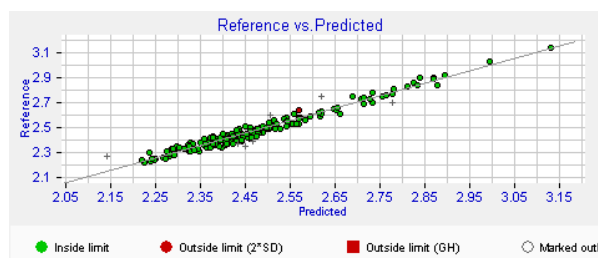


Figura 4.23. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo TA9.

A representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de fatores para o modelo TA8 está na Figura 4.24.

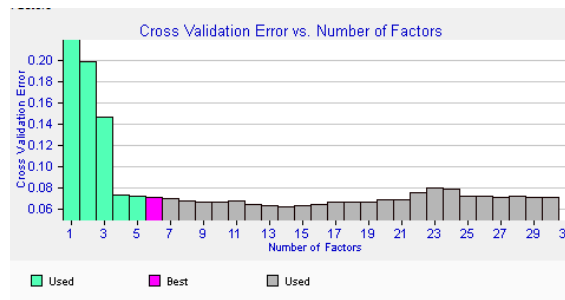


Figura 4.24. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo TA8.

O gráfico que relaciona o erro de validação cruzada com o número de fatores para o modelo TA9 encontra-se na Figura 4.25.

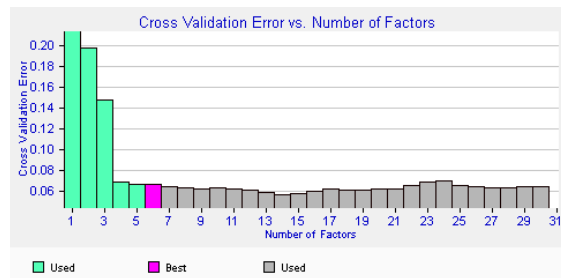


Figura 4.25. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo TA9.

Usando os mesmos critérios de seleção (maior correlação e maior proximidade dos valores previstos face aos valores de referência) foi traçado um gráfico que relaciona os valores obtidos experimentalmente com os valores de referência para os dois modelos *Tawny* e também para o modelo Global 4. Este gráfico encontra-se representado na Figura 4.26. Os dados utilizados para a construção do gráfico estão no Anexo D.

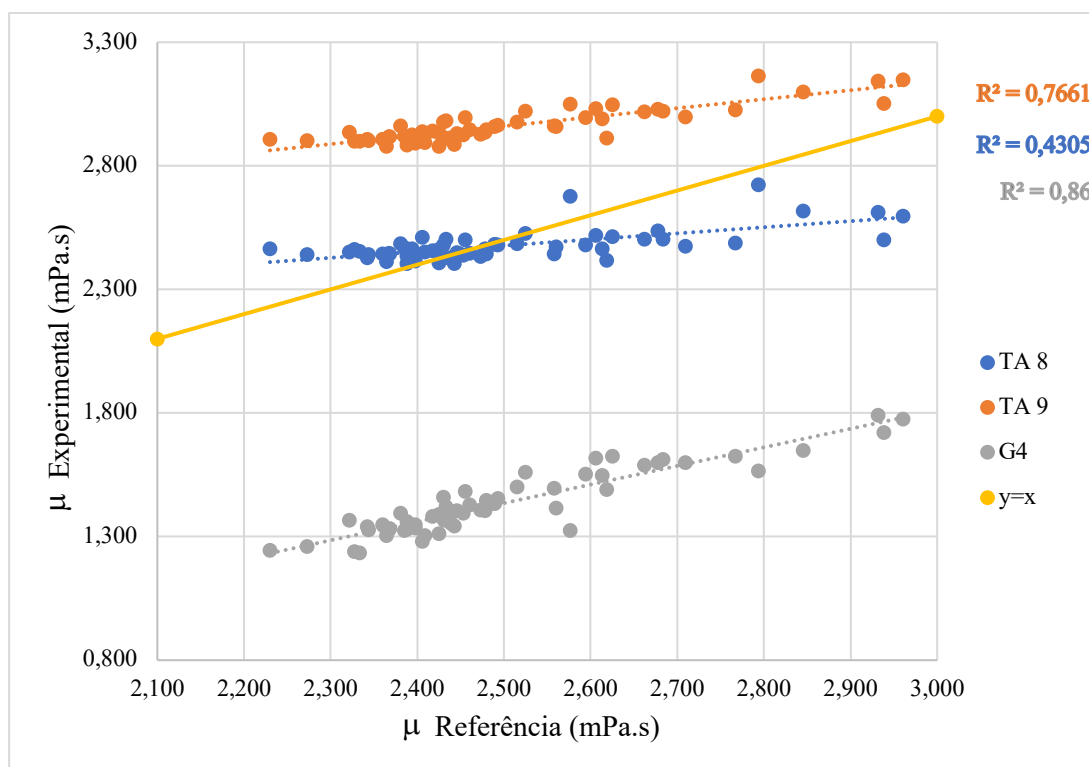


Figura 4.26. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos TA9, TA8, G4 e linha de referência $y = x$ (amarelo).

Analisando a representação gráfica 4.26 pode perceber-se que, o modelo que apresenta uma maior correlação (0,86) com os valores de referência é o modelo global G4. Quanto à proximidade dos valores padrão, tal como se pode observar na tabela D.12 do Anexo D, o modelo G4 é o que se apresenta mais desviado do ideal.

Consequentemente, apesar de ainda estar longe de ser capaz de prever os valores de viscosidade eficientemente, o modelo TA9 passa a destacar-se no que toca à correlação. Futuramente, para explorar o modelo específico de destaque, poderá ocasionalmente tentar-se impor limites para a otimização de canais no nível 4, remover *outliers* diferentes daqueles que são sugeridos automaticamente pelo programa ou até remover canais manualmente.

- **Modelos de calibração Tawny B**

Esta subcategoria de vinhos do Porto *Tawny* não engloba os Colheitas. A partir dos espetros no infravermelho de 135 das 180 amostras de vinhos do Porto *Tawny* B, foram criados 9 modelos de calibração distintos no FTIR Calibrator para teste no OenoFoss. Com exceção dos modelos TB5, TB6 e TB7, os restantes modelos foram diretamente excluídos pois os valores previstos deram muito afastados do valor de referência. Na Tabela D.13 constam os valores de viscosidade obtidos para as 45 amostras teste no OenoFoss através dos modelos TB5, TB6 e TB7.

Um resumo dos parâmetros selecionados para cada um destes modelos e respetivos valores de coeficiente de determinação, CVE, exatidão absoluta e exatidão relativa estão representados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade em vinhos do Porto Tawny B.

Modelos	Nível	Auto optimize	Limites	Outliers excluídos	Canais	NF	R ²	CVE	Exatidão absoluta	Exatidão relativa (%)
TB 1	1	não	-	3	26	6	0,964	0,0827	0,032	1,32
TB 2	FRGS	não	-	0	84	10	0,965	0,0448	0,032	1,30
TB 3	4	não	-	3	50	6	0,964	0,0592	0,032	1,31
TB 4	4	não	-	0	50	6	0,956	0,0680	0,036	1,45
TB 5	4	sim	-	0	44	6	0,96	0,0697	0,034	1,38
TB 6	4	sim	-	6	44	6	0,967	0,0607	0,030	1,22
TB 7	4	sim	-	8	44	6	0,97	0,0569	0,029	1,18
TB 8	FRGS	sim	-	0	84	5	0,943	0,055	0,040	1,63
TB 9	4	sim	-	0	44	14	0,971	0,0617	0,030	1,21

NF – Número de fatores; R² – coeficiente de determinação; CVE – erro de validação cruzada; FRGS – *full good range spectrum*.

Os 3 modelos de calibração em destaque foram conseguidos através da seleção de um nível de sensibilidade de 4 e de uma auto otimização de canais. O que os distingue é o número de *outliers* removidos. No TB5 não são removidos quaisquer outliers, no TB6 removeram-se os 6 primeiros *outliers* sugeridos pelo FTIR *Calibrator* e, no TB7 excluíram-se 8 outliers propostos. Para cada um deles obteve-se um R² de 0,960 , 0,967 e 0,970, um CVE de 0,0697 , 0,0607 e 0,0569, uma exatidão absoluta de 0,0034, 0,030 e 0,029 e uma exatidão relativa de 1,38%, 1,22% e 1,18%, respetivamente.

Na Figura 4.27 estão representados graficamente os valores “Referência vs. Previstos” para o modelo TB5.

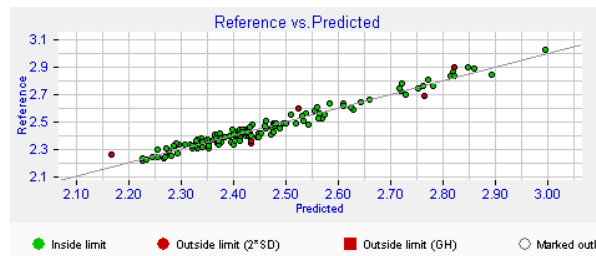


Figura 4.27. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo TB5.

Na Figuras 4.28 são apresentados graficamente os valores “Referência vs. Previstos” para o modelo TB6.

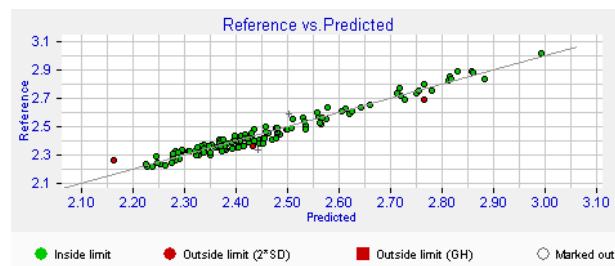


Figura 4.28. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo TB6.

Na Figura 4.29 estão representados graficamente os valores “Referência vs. Previstos” para TB7.

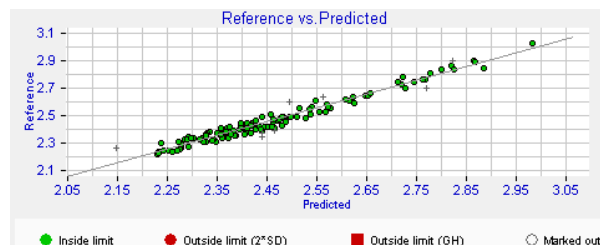


Figura 4.29. Representação gráfica dos valores de referência vs. os previstos para o modelo TB7.

A representação gráfica “Erro de Validação Cruzada vs. Número de Factores” para o modelo TB5 encontra-se na Figura 4.30.

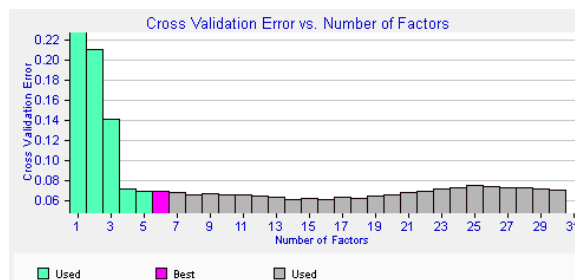


Figura 4.30. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo TB5.

O gráfico “Erro de Validação Cruzada vs. Número de Factores” para o modelo TB6 encontra-se representado na Figura 4.31.

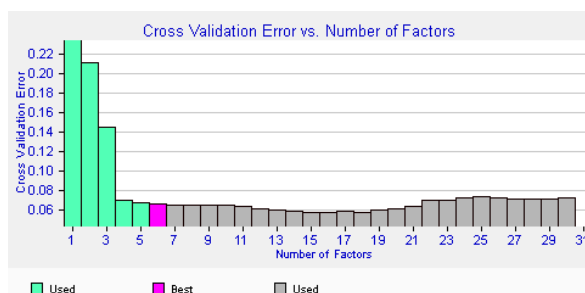


Figura 4.31. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo TB6.

Para o modelo TB7, a representação gráfica “Erro de Validação Cruzada vs. Número de Factores” encontra-se na Figura 4.32.

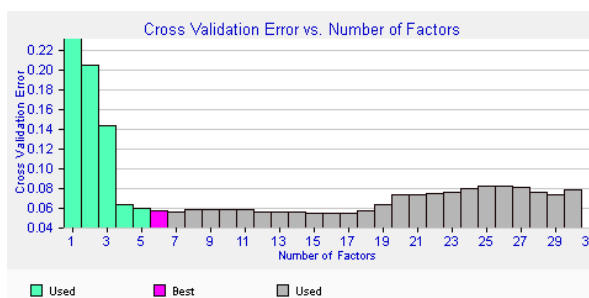


Figura 4.32. Representação gráfica do erro de validação cruzada vs. número de factores para o modelo TB7.

Com as 45 amostras teste efetuaram-se novas leituras de viscosidade (Anexo D) no espectrofotómetro OenoFOSS. Na Figura 4.33 foram então reunidas as retas de calibração para cada um dos modelos através da comparação dos valores obtidos experimentalmente com os valores de referência.

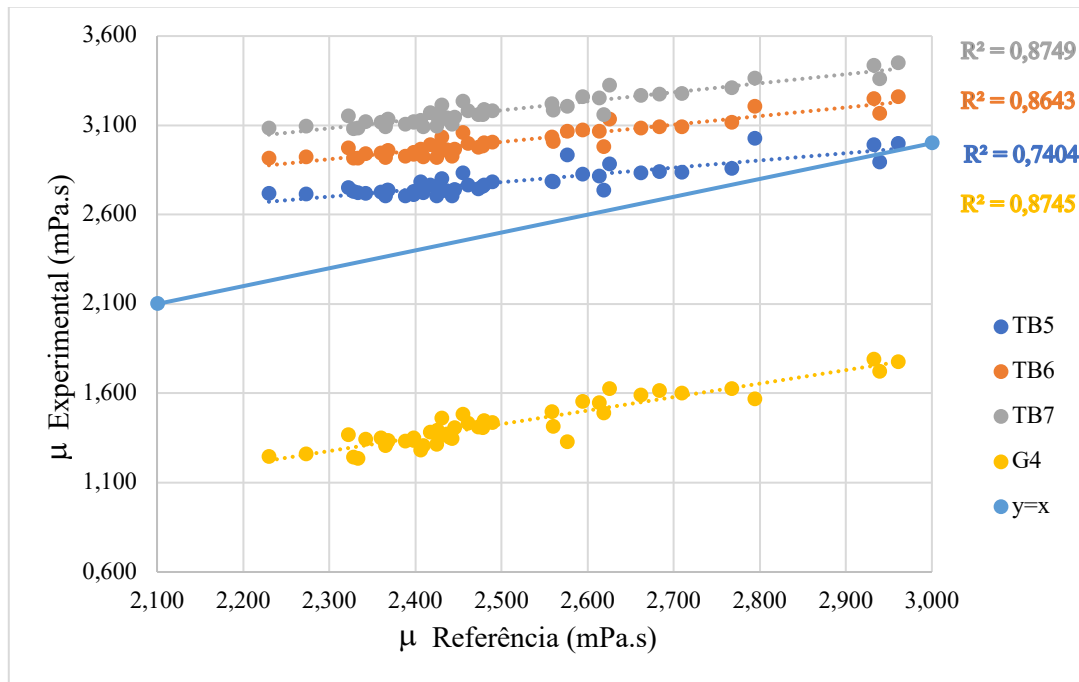


Figura 4.33. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos TB5, TB6, TB7, G4 e linha de referência $y = x$ (azul).

Na Figura 4.33 pode verificar-se que a nível da correlação o modelo TB7 ganha destaque quando comparado com os outros (0,8749). No entanto, relativamente à proximidade em relação à referência, o modelo TB5 é notavelmente melhor (Anexo D). Com base na seleção previamente definida pode constatar-se que o modelo TB6 acaba por obedecer melhor a ambos os critérios uma vez que apresenta uma correlação efetivamente boa (0,8643) e uma maior proximidade face à referência quando comparado com o TB7. Apesar disto, acaba por não ser ainda um modelo ideal. A solução poderá passar por uma otimização manual dos canais ou até por uma remoção mais seletiva de *outliers*, isto tudo para um nível de sensibilidade de 4 visto que, os resultados foram notavelmente melhores para uma análise mais sensível.

Quanto ao modelo G4 é de notar que possui uma correlação boa com os valores de referência (0,8745) mas que os valores experimentais estão bastante desviados do ideal.

- **Colheitas**

Partindo dos espectros no infravermelho de 38 das 51 amostras de vinhos do Porto Colheita, foram criados 17 modelos de calibração distintos no FTIR Calibrator para teste no OenoFoss (Anexo C).

Nenhum dos modelos concebidos conseguiu prever valores de viscosidade para os Colheitas; isto porque os valores previstos ou eram excessivamente elevados, negativos

ou então porque estes não variavam entre si. Posto isto, pode aferir-se que não foi possível criar um modelo de calibração específico para este tipo de vinho do Porto.

Foi então testar-se a robustez dos modelos TA8 e TA9 (que contêm vinhos do Porto Colheita na sua amostragem) especificamente para este estilo de vinho do Porto usando as 13 amostras teste.

Na Tabela 4.9 estão presentes os valores de referência e os valores experimentais obtidos para os modelos TA8, TA9 e G4 usando as amostras de vinho do Porto Colheita.

Tabela 4.9 - Valores de referência e valores experimentais obtidos para os modelos TA8, TA9 e G4.

Amostra	Viscosidade (mPa.s)			
	Valores de referência	Valores previstos		
		TA 8	TA 9	G4
62	2,493	2,480	2,964	1,454
65	2,344	2,441	2,902	1,327
69	2,394	2,465	2,927	1,344
73	2,677	2,538	3,03	1,599
78	2,524	2,526	3,022	1,561
152	2,385	2,470	2,92	1,325
167	2,388	2,436	2,905	1,361
175	2,515	2,485	2,977	1,502
195	2,433	2,503	2,983	1,422
200	2,606	2,520	3,032	1,618
230	2,845	2,617	3,099	1,648
264	2,380	2,486	2,961	1,396
291	2,453	2,439	2,927	1,396

Partindo-se destes valores construiu-se o gráfico da Figura 4.34.

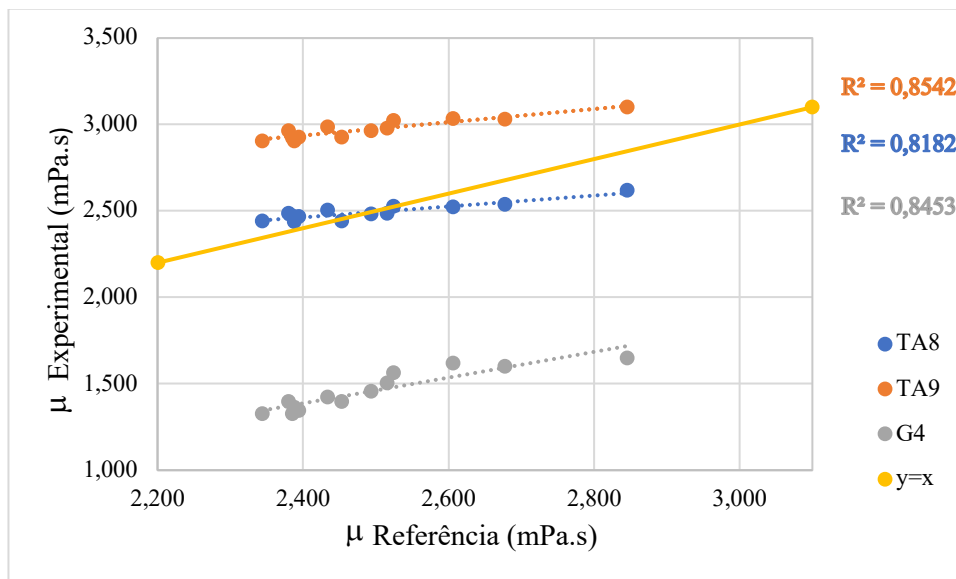


Figura 4.34. Representação da correlação entre os valores de viscosidade de referência e os previstos pelos modelos TA8, TA9 e G4 aplicados aos vinhos do Porto Colheita e a linha de referência $y = x$ (amarelo).

Pela Figura 4.34 observa-se que ambos os modelos apresentam uma boa correlação com os valores de referência. Pela Tabela 4.9 consegue-se comprovar que os valores experimentais obtidos a partir do modelo TA9 apresentam um desvio relativamente aos valores de referência significativamente maior do que os do modelo TA8. Quanto ao modelo G4 é de notar que possui uma correlação boa com os valores de referência (0,8453) mas que os valores experimentais estão bastante desviados do ideal.

Pode-se concluir que, apesar de não serem ideais, os modelos *Tawny A* prevêm melhor os valores de viscosidade para os vinhos tipo Colheitas do que os modelos mais específicos. Em estudos futuros sugere-se que o nível de sensibilidade 1 continue a ser explorado pois é o mais indicado para um menor conjunto de amostras segundo o manual do FTIR *Calibrator*. Poderá tentar-se, por exemplo, criar um modelo removendo a primeira ronda de *outliers* que são sugeridos pelo programa e sem otimização de canais.

De forma a sintetizar a informação reuniram-se os erros quadráticos médios obtidos para todos os modelos de previsão de destaque num gráfico de barras (Figura 4.35). Este erro traduz-se no quociente entre a diferença ao quadrado dos valores de referência e dos valores previstos pelos modelos e o número de amostras. As leituras da viscosidade tanto de referência como experimentais dos vinhos pertencentes ao grupo de teste constam no Anexo B. O cálculo dos erros para cada um dos modelos de calibração encontra-se no Anexo E.

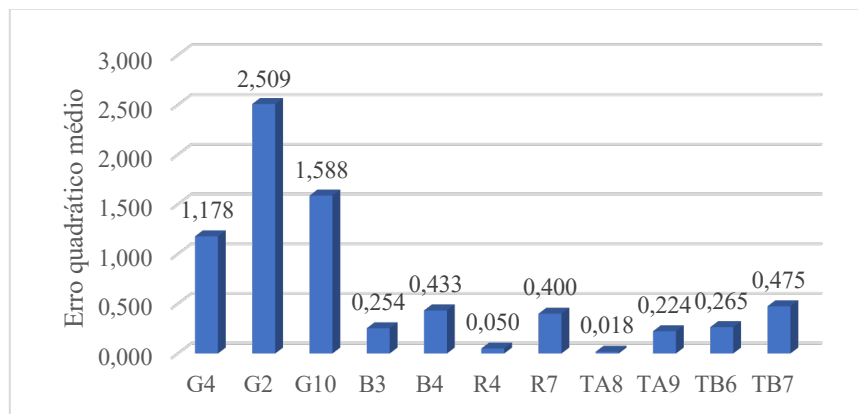


Figura 4.35. Representação gráfica do erro quadrático médio para os modelos de previsão de destaque.

Ao analisar a Figura 4.35 pode verificar-se que os modelos de previsão globais são os que exibem o maior erro associado. Este erro elevado associa-se ao facto de estes modelos albergarem todas as amostras, independentemente do tipo e do estilo. Quanto maior o número de amostras maior é a dispersão de resultados. Tal como se pode comprovar, o modelo G4 ganha destaque em relação aos modelos G10 e G2. Posto isto, parece ser indicado continuar a explorar o nível *Full Good Range Spectrum* sem auto-otimização dos canais e promover a remoção de outliers.

No que diz respeito aos modelos de previsão correspondentes ao vinho do Porto Branco denota-se que estes apresentam erro associado relativamente pequeno. Tendo em conta que foram construídos com um número de amostras significativamente menor, isto já era de esperar. Apesar de próximos, pode comprovar-se que os valores previstos pelo modelo B3 apresentam um erro inferior em relação aos valores de referência. Ao contrário do que se esperava, segundo o manual do *software*, obtiveram-se melhores resultados explorando o nível *Full Good Range Spectrum*.

Em relação aos modelos de previsão criados para os vinhos do Porto *Ruby*, o modelo R7 apresentou um coeficiente de correlação claramente maior do que o R4, mas, por outro lado, o erro associado ao segundo é indiscutivelmente inferior. Tendo em conta ambos os critérios de seleção (elevada correlação com os valores de referência aliados a um desvio menor dos valores previstos pelos modelos face aos valores de referência) o modelo R7 mostrou-se mais promissor.

Relativamente aos *Tawny A*, o modelo TA8 apresenta um erro significativamente inferior ao do modelo TA9, no entanto, segundo o representado na Figura 4.26, detém o menor coeficiente de determinação. Isto vem comprovar que nenhum dos dois modelos é ideal para prever a viscosidade para o conjunto de amostras *Tawny A* visto que não

obedecem aos dois critérios de seleção simultaneamente. Assim como o manual prevê, um nível de maior sensibilidade, 4, funciona melhor para uma população amostral mais elevada.

Em relação aos modelos *Tawny B*, pelo gráfico, o modelo TB6 apresenta um menor erro global quando comparado com TB7. Ambos os modelos foram criados a partir da seleção de um nível de sensibilidade de 4. Neste caso, a remoção de um maior número de *outliers* não se mostrou favorável.

De um modo geral, apesar de nem globalmente, nem para os modelos mais específicos se ter conseguido encontrar um modelo que fosse capaz de prever de forma eficiente os valores de viscosidade das amostras, pôde verificar-se que os níveis de maior sensibilidade, tanto o 4 como o *Full Good Range Spectrum*, foram os que demonstraram ser mais adequados para a criação dos modelos de previsão do parâmetro viscosidade. Pode aferir-se que a criação de modelos específicos se mostrou mais favorável tanto a nível da correlação com os valores de referência, como a nível da proximidade dos valores previstos face aos valores de referência.

5. Conclusões

Este trabalho teve como principal objetivo a calibração do parâmetro viscosidade em vinhos do Porto através da elaboração de um modelo de regressão por quimiometria aplicável no espectrofotómetro OenoFossTM com recurso a um viscosímetro.

Foram desenvolvidos modelos de regressão globais que incluíam todos os vinhos do Porto, independentemente do estilo e do tipo, bem como modelos mais específicos para cada estilo de vinho, com a finalidade de serem aplicados no espectrofotómetro OenoFOSS, recorrendo ao *software* FTIR *Calibrator*. Todos os modelos criados foram testados de maneira a averiguar quais destes possuíam uma boa correlação aliada a um menor desvio dos valores experimentais previstos pelos modelos face aos valores de referência. É importante referir que não foi possível desenvolver um modelo específico para os vinhos do Porto Colheita.

A nível dos modelos de calibração globais, dos modelos mais promissores G2, G4 e G10, o G4 foi aquele que demonstrou ser o mais robusto porque foi o modelo que apresentou melhores características preditivas do valor de viscosidade das amostras, ou seja, uma correlação superior de 0,8104 associada a um erro quadrático médio mais baixo de 1,178. Porém, os valores previstos por este modelo possuem um desvio absoluto significativo relativamente ao valor de viscosidade de referência. Crê-se que, como trabalho futuro, se poderá experimentar, por exemplo, no nível FGRS, otimizar os canais e ir remover sucessivamente os *outliers* sugeridos pelo *software* ou manualmente.

Relativamente aos modelos de calibração criados especificamente para os vinhos do Porto Branco, dos 8 modelos criados, apenas o B3 e B4 apresentaram uma melhor correlação com os valores de referência, de 0,9992 e 0,9994, respetivamente, aliada a um desvio absoluto significativamente inferior ao valor de viscosidade de referência. É necessário ter em conta o baixo número de amostras utilizado, pelo que a adição de mais amostras poderá revelar, sem dúvida, uma mais valia para a determinação do parâmetro viscosidade nestes vinhos.

Para os modelos *Tawny A* os modelos que se realçaram foram o TA8 e o TA9. Apesar de ainda estar longe de ser capaz de prever os valores de viscosidade eficientemente, o modelo TA9 passa a destacar-se no que toca à correlação ($R^2= 0,7661$). Em estudos futuros, para explorar o modelo específico de destaque, poderá ocasionalmente tentar-se impor limites para a otimização de canais no nível 4, remover

outliers diferentes daqueles que são sugeridos automaticamente pelo programa ou até remover canais manualmente.

Em relação aos modelos de calibração *Tawny B* construídos, os modelos que se mostraram mais promissores foram os modelos TB5, TB6 e TB7. O modelo TB6, apesar de não ser ainda um modelo ideal, acaba por se destacar uma vez que apresenta uma correlação efetivamente boa ($R^2=0,8643$) e uma maior proximidade face à referência quando comparado com os restantes modelos. A solução poderá passar por uma otimização manual dos canais ou até por uma remoção mais seletiva de *outliers*, isto tudo para um nível de sensibilidade de 4 visto que, os resultados foram notavelmente melhores para uma análise mais sensível.

Para os vinhos do Porto Colheita nenhum dos modelos concebidos foi capaz de prever valores de viscosidade isto porque os valores previstos ou eram excessivamente elevados, negativos ou então porque estes não variavam entre si. Posto isto, pode aferir-se que não foi possível criar um modelo de calibração específico para este tipo de vinho do Porto. Foi então testar-se a robustez dos modelos TA8 e TA9 que contêm vinhos do Porto Colheita na sua amostragem. Pode-se concluir que, apesar de não serem ideais, os modelos *Tawny A*, TA8 e TA9, prevêem melhor os valores de viscosidade para os Colheitas do que os modelos mais específicos uma vez que apresentaram um coeficiente de determinação efetivamente bom de 0,8182 e 0,08542, respetivamente. Sugere-se que o nível de sensibilidade 1 continue a ser explorado pois é o mais indicado para um menor conjunto de amostras segundo o manual do FTIR *Calibrator*. Poderá tentar-se por exemplo, criar um modelo removendo a primeira ronda de *outliers* que são sugeridos pelo programa e sem otimização de canais.

Por comparação dos resultados obtidos através dos modelos específicos com o modelo global G4, pode concluir-se que este modelo é capaz de prever melhor a viscosidade para as amostras *Tawny A*. Os modelos específicos para os vinhos do Porto Branco, Ruby e *Tawny B* apresentaram melhores características preditivas do valor de viscosidade das amostras quando comparados com o modelo global G4. Sendo assim pode aferir-se que a criação de modelos específicos é mais vantajosa quando comparada com os modelos globais.

De um modo geral, apesar de nem os valores previstos globalmente, nem os valores previstos pelos modelos mais específicos terem conseguido atingir o valor de referência da viscosidade, é importante reforçar que os modelos de destaque apresentaram resultados

promissores e deverão ser explorados e estudados de forma a aumentar a sua robustez e precisão.

Por último, comprovou-se que as leituras efetuadas pelo viscosímetro microVISC são precisas, tendo em conta que as leituras efetuadas ao longo dos 5 dias não ultrapassaram os 2% de variação especificados pelo fornecedor.

Referências bibliográficas

- Abdi, H. (2003). Partial least square regression (PLS regression). *Encyclopedia for Research Methods for the Social Sciences*, 6(4), 792–795.
- Amaral, D. M. G. de A. (2019). *Processos vinicos da empresa Symington*. Tese de Mestrado em Engenharia Agronómica, Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, 45 pp.
- Barata, M. M. S. (2009). *Identidade do Vinho do Porto, pela tradição da sua embalagem*. Universidade de Aveiro, Departamento de Comunicação e Arte, 153 pp.
- Berberan, N. (2017). *Espectroscopia*. Técnico de Lisboa, 63 pp.
- Brandão, A. F. V. A. (2019). *Aplicação de Metodologia FTIR para controlo de Qualidade em Vinhos e Aguardentes*. Tese de Mestrado em Ciência e Tecnologia Alimentar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Departamento de Química, 60 pp.
- Brehm, T. M. (2014). *Reologia de Materiais Compósitos*. Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 73 pp.
- Burns, D. A., & Ciurczak, E. W. (2007). *Handbook of near-infrared analysis*. CRC press.
- Camiña, J. M., Savio, M., Azcarate, S. M., Furlong, O., & Marchevsky, E. J. (2014). Chemometric methods for the classification of white wines. *Wines: Phenolic Composition, Classification and Health Benefits*, 245–280.
- Cayueta, J. A., Puertas, B., & Cantos-Villar, E. (2017). Assessing wine sensory attributes using Vis/NIR. *European Food Research and Technology*, 243(6), 941–953.
- Chapman, J., Gangadoo, S., Truong, V. K., & Cozzolino, D. (2019). Spectroscopic approaches for rapid beer and wine analysis. *Current Opinion in Food Science*, 28, 67–73.
- Correia, C. (2011). *Espectroscopia de infravermelho na análise de mostos e vinhos*. Tese de Mestrado em Química Analítica e Qualidade, Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 73pp.
- Cozzolino, D. (2015). Sample presentation, sources of error and future perspectives on the application of vibrational spectroscopy in the wine industry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(5), 861–868.
- Cruz, R. (2018). *Estudo da influência das aguardentes na qualidade do vinho do Porto. Interação entre os compostos fenólicos do vinho e os aldeídos das aguardentes*. Tese

- de Mestrado em Viticultura e Enologia, Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, 85pp.
- Danner, L., Niimi, J., Wang, Y., Kustos, M., Muhlack, R. A., & Bastian, S. E. P. (2019). Dynamic viscosity levels of dry red and white wines and determination of perceived viscosity difference thresholds. *American Journal of Enology and Viticulture*, 70(2), 205–211.
- Fontoin, H., Saucier, C., Teissedre, P.-L., & Glories, Y. (2008). Effect of pH, ethanol and acidity on astringency and bitterness of grape seed tannin oligomers in model wine solution. *Food Quality and Preference*, 19(3), 286–291.
- Forina, M., & Drava, G. (1997). Chemometrics for wine. Applications. *Analisis*, 25(3).
- FOSS. (2022). *OenoFoss*. <https://www.fossanalytics.com/pt-br/products/oenofoss> (acedido em 13 de março de 2022).
- FOSS Analytical. (2014). *Software manual FTIR Calibrator*, 103 pp.
- Fox, G. (2020). The brewing industry and the opportunities for real-time quality analysis using infrared spectroscopy. *Applied Sciences*, 10(2), 616.
- Giosanu, D., & Vîjan, L. E. (2011). The appreciation of red wines quality in terms of chemical and chromatic parameters. The contribution of ethanol, density and glycerol on the viscosity of wines. *Annals of “Dunărea de Jos”, University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Fascicle II. III (XXXIV). Str*, 241–244.
- Gishen, M., Damberg, R. G., & Cozzolino, D. (2005). Grape and wine analysis-enhancing the power of spectroscopy with chemometrics. A review of some applications in the Australian wine industry. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11(3), 296–305.
- Graham's. (2022). *Winemaking*. <https://www.grahams-port.com/making-port/winemaking#slider/3> (acedido em 30 de junho de 2022).
- Havlíček, M., Severa, L., & Křivánek, I. (2007). On the influence of temperature and chemical properties on viscosity of Moravian wines. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 55(1), 59–64.
- I.H.T. (2005). Validation of analytical procedures: text and methodology. In *Q2 (R1)* (Vol. 1, Issue 20, p. 5 pp). International Conference on harmonization, Geneva, Switzerland.

- Instituto da Vinha e do Vinho. (2021). *Dop “Porto.”* (acedido em 22 de novembro de 2021).
- Instituto dos vinhos do Douro e do Porto. (2022a). *Categorias especiais.* <https://www.ivdp.pt/pt/vinhos/vinhos-do-porto/categorias-especiais/> (acedido em 23 de novembro de 2021).
- Instituto dos vinhos do Douro e do Porto. (2022b). *Enologia.* <https://www.ivdp.pt/pt/vinhos/vinhos-do-porto/enologia/> (acedido em 23 de novembro de 2021).
- Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto. (2022a). *Introdução.* <https://www.ivdp.pt/pt/vinhos/vinhos-do-porto/introducao/> (acedido em 23 de novembro de 2021).
- Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto. (2022b). *Porto:um vinho com história.* <https://www.ivdp.pt/pt/vinhos/vinhos-do-porto/historia/> (acedido em 23 de novembro de 2021).
- Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto. (2022c). *Região Características.* <https://www.ivdp.pt/pt/vinha/regiao/regiao-caracteristicas/> (acedido em 25 de novembro de 2021).
- Jackson, R. S. (2008). *Wine science: principles and applications* (3rd ed.). Academic press.
- Jones, P. R., Gawel, R., Francis, I. L., & Waters, E. J. (2008). The influence of interactions between major white wine components on the aroma, flavour and texture of model white wine. *Food Quality and Preference*, 19(6), 596–607.
- Leitão, J. M. M. (2005). *Técnicas quimiométricas de calibração acopladas a metodologias de análise espectrofotométrica de formulações farmacêuticas.* Tese de Doutoramento em Química Farmacêutica, Faculdade de Farmácia de Coimbra, 480pp.
- Libretexts. (2022). *Spectrophotometry.* [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/02%3A_Reaction_Rates/2.01%3A_Experimental_Determination_of_Kinetics/2.1.05%3A_Spectrophotometry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/02%3A_Reaction_Rates/2.01%3A_Experimental_Determination_of_Kinetics/2.1.05%3A_Spectrophotometry) (acedido em 12 de dezembro de 2021).
- Lucena, M. N. (2022). Principios da Espectroscopia. *Bioquímica Experimental: Um Guia Prático Para Jovens Pesquisadores*, 21.

- Ma, X., Pang, J., Dong, R., Tang, C., Shu, Y., & Li, Y. (2020). Rapid prediction of multiple wine quality parameters using infrared spectroscopy coupling with chemometric methods. *Journal of Food Composition and Analysis*, *91*, 103509.
- Manickavasagan, A., & Jayasuriya, H. (2014). *Imaging with electromagnetic spectrum: applications in food and agriculture*. Springer.
- Martins, C. A. (1988). Os ciclos do vinho do Porto: ensaio de periodização. *Análise Social*, 391–429.
- Mathias, J. (2015). *How does FTIR analysis work*. <https://www.innovatechlabs.com/newsroom/672/stuff-works-ftir-analysis/> (acedido em 12 de fevereiro de 2022).
- Maxwell. (2005). *Análise Multivariada dos Dados* (Issue 27). https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/4432/4432_6.PDF (acedido em 12 de fevereiro de 2022).
- Mendonça, J. (2022). *O Alto Douro: Uma abordagem geográfica*, 11 pp.
- Milheiro, J., Cosme, F., Filipe-Ribeiro, L., & Nunes, F. M. (2020). Port Wine: Production and Ageing. In *Chemistry and Biochemistry of Winemaking, Wine Stabilization and Aging*. IntechOpen.
- Moreira & Pinho. (2011). Port wine. *Advances in Food and Nutrition Research*, *63*, 119–146.
- Moreira, J., Carvalho, A., & Horvath, T. (2018). *A general introduction to data analytics*. John Wiley & Sons.
- Moreira, J. L. (2002). Proficiency test on FTIR wine analysis. *Ciência Téc. Vitiv*, *17*(2), 41–51.
- Moreira, J. L., & Santos, L. (2004). Spectroscopic interferences in Fourier transform infrared wine analysis. *Analytica Chimica Acta*, *513*(1), 263–268.
- Moreira, W. (2021). *Modificação de matrizes em análise espectroscópica por Raman e infravermelho médio*, 96 pp.
- Morozhenko, V. (2012). *Infrared radiation*. www.intechopen.com (acedido em 21 de março de 2022).
- Næs, T., Isaksson, T., Fearn, T., & Davies, T. (2002). *A user-friendly guide to multivariate calibration and classification* (Vol. 6). NIR Chichester. <https://doi.org/10.1255/978-1-906715-25-0>

- Neto, F. S. P. P. (2013). *Reologia de vinhos tintos secos produzidos no Sul do Brasil*. Tese de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, 107 pp.
- Neto, F. S. P. P., de Castilhos, M. B. M., Telis, V. R. N., & Telis-Romero, J. (2015). Effect of ethanol, dry extract and reducing sugars on density and viscosity of Brazilian red wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(7), 1421–1427.
- Nevers, N. de. (1991). *Fluid Mechanics for Chemical Engineers*, 585 pp.
- Ng, K. S. (2013). A simple explanation of partial least squares. *The Australian National University, Canberra*.
- Nigen, M., Valiente, R. A., Iturmendi, N., Williams, P., Doco, T., Moine, V., Massot, A., Jaouen, I., & Sanchez, C. (2019). The colloidal stabilization of young red wine by Acacia senegal gum: The involvement of the protein backbone from the protein-rich arabinogalactan-proteins. *Food Hydrocolloids*, 97, 105176.
- Ondas eletromagnéticas. (2022). <https://www.todamateria.com.br/ondas-eletromagneticas/> (acedido em 2 de julho de 2022).
- Otto, M. (2016). *Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry*. John Wiley & Sons.
- Patz, C. D., Blieke, A., Ristow, R., & Dietrich, H. (2004). Application of FT-MIR spectrometry in wine analysis. *Analytica Chimica Acta*, 513(1), 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.02.051>
- Pereira, A. (2017). *O envolvimento como característica para a criação de clusters no vinho do Porto*. Tese de Mestrado em Gestão Aplicada, Universidade Católica Portuguesa, 62 pp.
- Pickering, G. J., Heatherbell, D. A., Vanhanen, L. P., & Barnes, M. F. (1998). The effect of ethanol concentration on the temporal perception of viscosity and density in white wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49(3), 306–318.
- Pinho, J. (2012). *Aplicações de métodos quimiométricos e de técnicas analíticas em amostras alimentícias e farmacêuticas Rio de Janeiro*. Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 179 pp.
- Pirouz, D. M. (2006). An overview of partial least squares. Universidade da Califórnia, 16pp.

- Portela, R. (2019). *Produtos Turísticos Nacionais: Vinho do Porto*. Escola de Hotelaria e Turismo do Oeste, 45pp.
- Prata-Sena, M., Castro-Carvalho, B. M., Nunes, S., Amaral, B., & Silva, P. (2018). The terroir of Port wine: Two hundred and sixty years of history. *Food Chemistry*, 257, 388–398. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.014>
- Queiroz, M. J. G. de. (2015). *Evolução das antocianinas , atividade antioxidante e parâmetros de cor no Vinho do Porto ao longo do seu envelhecimento*. Tese de Mestrado em Controlo de Qualidade, Faculdade de Farmácia de Universidade do Porto, Departamento de Ciências Químicas, 103 pp.
- Ranaweera, R. K. R., Capone, D. L., Bastian, S. E. P., Cozzolino, D., & Jeffery, D. W. (2021). A review of wine authentication using spectroscopic approaches in combination with chemometrics. *Molecules*, 26(14), 4334.
- RheoSense. (2022). *How VROC Works*. <http://www.rheosense.com/technology> (acedido em 15 de março de 2022).
- Rheosense. (2022). *Viscometers*. <https://www.rheosense.com/products/viscometers> (acedido em 15 de março de 2022).
- Ribeiro, O. D. E. P. (2003). *Projeto industrial de uma adega e centro de aproveitamento de subprodutos*. Instituto Nacional de Investigação Agrária, 11 pp.
- Rodrigues, R. de F. M. (2012). *Internacionalização do vinho do Porto – estudo de caso Grupo Sogevinus*. Tese de Mestrado em Empreendedorismo e Internacionalização, Instituto Superior de Contabilidade do Porto, 100 pp.
- Santos, C., Páscoa, R., & Lopes, J. (2017). A review on the application of vibrational spectroscopy in the wine industry: From soil to bottle. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 88, 100–118.
- Santos, M. (2007). *Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso Agrícola*. Tese de Mestrado em Engenharia Biológica, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, 87 pp.
- Schirmer, V. R. (2013). *Análise da viscosidade e sua correlação com os constituintes dos vinhos finos da região da Campanha*. Pós Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, 83 pp.
- Sequeira, L., & de Carvalho, J. C. (2012). Cooperation in port wine distribution. *Journal of Wine Research*, 23(2), 114–133.

- Sergent, M., Mathieu, D., Phan-Tan-Luu, R., & Drava, G. (1995). Correct and incorrect use of multilinear regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 27(2), 153–162.
- Sevene, G. M. (2018). *Generalização da Transformada de Fourier e suas consequências*. Tese de Mestrado em Matemática e Aplicações, Universidade de Aveiro, 112 pp.
- Shehadeh, A., Kechagia, D., Evangelou, A., Tataridis, P., & Shehadeh, F. (2019). Effect of ethanol, glycerol, glucose and tartaric acid on the viscosity of model aqueous solutions and wine samples. *Food Chemistry*, 300, 125191.
- Silva, P. B. (2017). *Alternativas para diminuição da adstringência em vinho cabernet sauvignon da campanha gaúcha*. Tese de conclusão do curso Bacharelado em Enologia, Universidade Federal do Pampa, 54 pp.
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Su, Y., Gao, X., Li, X., & Tao, D. (2012). Multivariate multilinear regression. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part B (Cybernetics)*, 42(6), 1560–1573.
- Sujaritha, M., Kavitha, K., & Janet, J. (2019). Comparative Analysis of Accuracy on Partial Least Squares and Principal Component Regression methods. *Indian Journal of Science and Technology*, 12(8), 1–9.
<https://doi.org/10.17485/ijst/2019/v12i8/141809>
- Symington Family Estates. (2022). *Quinta do Bomfim*. <https://www.symington.com/vineyard/quinta-do-bomfim> (acedido em 21 de janeiro de 2022).
- Symington Family States. (2022, November 5). *A Symington Hoje*. <https://pt.symington.com/a-nossa-historia> (acedido em 21 de janeiro de 2022).
- Tobias, R. D. (1995). An introduction to partial least squares regression. *Proceedings of the Twentieth Annual SAS Users Group International Conference*, 20, 1250–1257.
- Vékey, K., Telekes, A., & Vertes, A. (2011). *Medical applications of mass spectrometry*. Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00199-0>
- Veloso, R. (2017). *Vinho do Porto-maturação, vinificação, estabilização e conservação*. Tese de Mestrado em Viticultura e Enologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território, 70 pp.

- Viswanath, D. S., Ghosh, T. K., Prasad, D. H. L., Dutt, N. V. K., & Rani, K. Y. (2007). *Viscosity of liquids: theory, estimation, experiment, and data*. Springer Science & Business Media.
- Wines of Portugal. (2021). *Vinho do Porto*. <https://winesofportugal.com/pt/vinhos-portugueses/estilos-de-vinhos/vinho-do-porto/> (acedido em 10 de fevereiro de 2022).
- Wold, S., Sjöström, M., & Eriksson, L. (2001). PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58(2), 109–130.
- Yanniotis, S., Kotseridis, G., Orfanidou, A., & Petraki, A. (2007). Effect of ethanol, dry extract and glycerol on the viscosity of wine. *Journal of Food Engineering*, 81(2), 399–403.
- Yaseen, E. I., Herald, T. J., Aramouni, F. M., & Alavi, S. (2005). Rheological properties of selected gum solutions. *Food Research International*, 38(2), 111–119.

Anexos

Anexo A Ensaio relativos à precisão do microVISC

Neste anexo estão as tabelas referentes aos ensaios de repetibilidade e da precisão intermediária do equipamento.

Tabela A.1 – Representação das leituras da viscosidade de um vinho do Porto Branco efetuadas por um viscosímetro microVISC, para determinação da precisão das suas medições no mesmo dia (repetibilidade) e ao longo de vários dias (precisão intermediária).

Dia	Repetição	Viscosidade (mPa.s)		
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3
1	1	1,828	1,813	1,813
	2	1,831	1,821	1,814
	3	1,835	1,826	1,819
	4	1,784	1,782	1,771
	5	1,820	1,812	1,810
	6	1,826	1,812	1,812
	7	1,804	1,796	1,790
	8	1,807	1,790	1,784
	9	1,811	1,800	1,785
	10	1,782	1,776	1,775
2	1	1,844	1,832	1,828
	2	1,809	1,806	1,794
	3	1,822	1,820	1,804
	4	1,788	1,789	1,785
	5	1,839	1,825	1,823
	6	1,853	1,838	1,827
	7	1,850	1,840	1,836
	8	1,811	1,799	1,785
	9	1,794	1,786	1,787
	10	1,801	1,790	1,794
	1	1,846	1,836	1,837
	2	1,845	1,832	1,828
	3	1,801	1,789	1,781
	4	1,793	1,784	1,773

3	5	1,785	1,774	1,763
	6	1,801	1,785	1,780
	7	1,806	1,802	1,793
	8	1,815	1,804	1,795
	9	1,801	1,789	1,784
	10	1,795	1,791	1,784
4	1	1,835	1,810	1,763
	2	1,746	1,732	1,733
	3	1,764	1,756	1,745
	4	1,785	1,786	1,781
	5	1,816	1,800	1,788
	6	1,798	1,793	1,780
	7	1,772	1,769	1,760
	8	1,772	1,770	1,768
	9	1,773	1,770	1,768
	10	1,772	1,776	1,770
5	1	1,853	1,841	1,838
	2	1,821	1,810	1,805
	3	1,814	1,799	1,799
	4	1,786	1,780	1,799
	5	1,787	1,773	1,780
	6	1,800	1,785	1,784
	7	1,799	1,793	1,784
	8	1,826	1,810	1,811
	9	1,816	1,796	1,795
	10	1,799	1,785	1,784

Tabela A.2 - Representação das leituras da viscosidade de um vinho do Porto *Tawny* efetuadas por um viscosímetro microVISC, para determinação da precisão das suas medições no mesmo dia (repetibilidade) e ao longo de vários dias (precisão intermediária).

Dia	Repetição	Viscosidade (mPa.s)		
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3
	1	3,19	3,195	3,196
	2	3,177	3,175	3,166

1	3	3,17	3,164	3,156
	4	3,184	3,173	3,165
	5	3,223	3,215	3,194
	6	3,201	3,189	3,178
	7	3,109	3,106	3,101
	8	3,135	3,142	3,13
	9	3,172	3,171	3,156
	10	3,173	3,145	3,136
2	1	3,211	3,207	3,214
	2	3,187	3,181	3,175
	3	3,186	3,169	3,166
	4	3,187	3,190	3,186
	5	3,185	3,146	3,146
	6	3,151	3,143	3,144
	7	3,084	3,111	3,167
	8	3,164	3,174	3,167
	9	3,175	3,149	3,155
	10	3,18	3,186	3,187
3	1	3,153	3,155	3,153
	2	3,143	3,137	3,140
	3	3,175	3,182	3,170
	4	3,21	3,177	3,176
	5	3,171	3,160	3,16
	6	3,155	3,146	3,148
	7	3,170	3,160	3,161
	8	3,176	3,173	3,168
	9	3,174	3,179	3,170
	10	3,167	3,172	3,162
4	1	3,168	3,169	3,156
	2	3,224	3,218	3,200
	3	3,209	3,199	3,185
	4	3,218	3,210	3,188
	5	3,120	3,164	3,163
	6	3,164	3,217	3,214
	7	3,239	3,216	3,197
	8	3,240	3,221	3,217
	9	3,220	3,203	3,191
	10	3,230	3,215	3,229
5	1	3,240	3,199	3,196
	2	3,225	3,211	3,188
	3	3,179	3,179	3,174
	4	3,235	3,229	3,213
	5	3,205	3,204	3,177
	6	3,198	3,186	3,182

	7	3,203	3,181	3,178
	8	3,209	3,203	3,192
	9	3,224	3,214	3,210
	10	3,208	3,200	3,209

Tabela A.3 - Representação das leituras da viscosidade de um vinho do Porto *Ruby* efetuadas por um viscosímetro microVISC, para determinação da precisão das suas medições no mesmo dia (repetibilidade) e ao longo de vários dias (precisão intermediária).

Dia	Repetição	Viscosidade (mPa.s)		
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3
1	1	2,564	2,557	2,547
	2	2,532	2,510	2,516
	3	2,554	2,535	2,534
	4	2,523	2,515	2,509
	5	2,554	2,535	2,534
	6	2,563	2,555	2,551
	7	2,548	2,544	2,525
	8	2,547	2,542	2,543
	9	2,585	2,570	2,577
	10	2,561	2,548	2,551
2	1	2,567	2,553	2,556
	2	2,587	2,571	2,575
	3	2,600	2,591	2,587
	4	2,599	2,593	2,582
	5	2,606	2,592	2,597
	6	2,600	2,594	2,583
	7	2,602	2,596	2,581
	8	2,554	2,531	2,537
	9	2,537	2,569	2,571
	10	2,590	2,571	2,583
3	1	2,569	2,565	2,556
	2	2,551	2,542	2,532
	3	2,515	2,513	2,506
	4	2,582	2,577	2,576
	5	2,566	2,551	2,557
	6	2,563	2,550	2,548
	7	2,583	2,568	2,571
	8	2,597	2,575	2,577
	9	2,594	2,578	2,579
	10	2,598	2,578	2,579
	1	2,612	2,587	2,578
	2	2,596	2,576	2,569

4	3	2,602	2,547	2,602
	4	2,662	2,644	2,634
	5	2,674	2,645	2,639
	6	2,650	2,614	2,609
	7	2,620	2,609	2,588
	8	2,621	2,602	2,592
	9	2,59	2,566	2,558
	10	2,602	2,589	2,599
5	1	2,587	2,583	2,579
	2	2,611	2,597	2,592
	3	2,593	2,578	2,567
	4	2,596	2,59	2,578
	5	2,576	2,573	2,561
	6	2,562	2,561	2,559
	7	2,544	2,572	2,572
	8	2,566	2,549	2,549
	9	2,583	2,569	2,56
	10	2,57	2,561	2,566

Tabela A.4 - Representação da percentagem do coeficiente de variação das leituras de viscosidade efetuadas pelo viscosímetro microVISC para um vinho do Porto branco.

Dia	Repetição	Viscosidade por repetição			Viscosidade por dia		
		Média (mPa.s)	DP	CV (%)	Média (mPa.s)	DP	CV (%)
1	1	1,818	0,009	0,476	1,804	0,0176	0,978
	2	1,822	0,009	0,469			
	3	1,827	0,008	0,439			
	4	1,779	0,007	0,393			
	5	1,814	0,005	0,292			
	6	1,817	0,008	0,445			
	7	1,797	0,007	0,391			
	8	1,794	0,012	0,665			
	9	1,799	0,013	0,726			
	10	1,778	0,004	0,213			
2	1	1,835	0,008	0,454	1,813	0,0214	1,183
	2	1,803	0,008	0,440			
	3	1,815	0,010	0,543			
	4	1,787	0,002	0,116			
	5	1,829	0,009	0,477			
	6	1,839	0,013	0,710			
	7	1,842	0,007	0,391			
	8	1,798	0,013	0,724			
	9	1,789	0,004	0,244			

	10	1,795	0,006	0,310			
3	1	1,840	0,006	0,299	1,800	0,0215	1,196
	2	1,835	0,009	0,484			
	3	1,790	0,010	0,562			
	4	1,783	0,010	0,562			
	5	1,774	0,011	0,620			
	6	1,789	0,011	0,613			
	7	1,800	0,007	0,370			
	8	1,805	0,010	0,555			
	9	1,791	0,009	0,488			
	10	1,790	0,006	0,311			
4	1	1,803	0,037	2,028	1,775	0,0203	1,145
	2	1,737	0,008	0,450			
	3	1,755	0,010	0,544			
	4	1,784	0,003	0,148			
	5	1,801	0,014	0,780			
	6	1,790	0,009	0,519			
	7	1,767	0,006	0,353			
	8	1,770	0,002	0,113			
	9	1,773	0,003	0,142			
	10	1,773	0,003	0,172			
5	1	1,844	0,008	0,430	1,802	0,0187	1,036
	2	1,812	0,008	0,452			
	3	1,804	0,009	0,480			
	4	1,788	0,010	0,543			
	5	1,780	0,007	0,393			
	6	1,790	0,009	0,501			
	7	1,792	0,008	0,421			
	8	1,816	0,009	0,494			
	9	1,802	0,012	0,657			
	10	1,789	0,008	0,469			

Tabela A.5 - Representação da percentagem do coeficiente de variação das leituras de viscosidade efetuadas pelo viscosímetro microVISC para um vinho do Porto *Tawny*.

Dia	Repetição	Viscosidade por repetição			Viscosidade por dia		
		Média (mPa.s)	DP	CV (%)	Média (mPa.s)	DP	CV (%)
1	1	3,194	0,003	0,101	3,166	0,030	0,955
	2	3,173	0,006	0,185			
	3	3,163	0,007	0,222			
	4	3,174	0,010	0,301			
	5	3,211	0,015	0,467			
	6	3,189	0,012	0,361			

	7	3,105	0,004	0,130			
	8	3,136	0,006	0,192			
	9	3,166	0,009	0,283			
	10	3,151	0,019	0,612			
2	1	3,211	0,004	0,109	3,169	0,0248	0,783
	2	3,181	0,006	0,189			
	3	3,174	0,011	0,340			
	4	3,188	0,002	0,065			
	5	3,159	0,023	0,713			
	6	3,146	0,004	0,139			
	7	3,121	0,042	1,357			
	8	3,168	0,005	0,162			
	9	3,160	0,014	0,431			
	10	3,184	0,004	0,119			
3	1	3,154	0,001	0,037	3,165	0,0140	0,442
	2	3,140	0,003	0,096			
	3	3,176	0,006	0,190			
	4	3,188	0,019	0,607			
	5	3,164	0,006	0,201			
	6	3,150	0,005	0,150			
	7	3,164	0,006	0,174			
	8	3,172	0,004	0,127			
	9	3,174	0,005	0,142			
	10	3,167	0,005	0,158			
4	1	3,164	0,007	0,229	3,200	0,0252	0,787
	2	3,214	0,012	0,389			
	3	3,198	0,012	0,377			
	4	3,205	0,016	0,485			
	5	3,149	0,025	0,798			
	6	3,198	0,030	0,931			
	7	3,217	0,021	0,654			
	8	3,226	0,012	0,381			
	9	3,205	0,015	0,455			
	10	3,225	0,008	0,260			
5	1	3,212	0,025	0,765	3,202	0,0147	0,459
	2	3,208	0,019	0,582			
	3	3,177	0,003	0,091			
	4	3,226	0,011	0,353			
	5	3,195	0,016	0,497			
	6	3,189	0,008	0,261			
	7	3,187	0,014	0,428			
	8	3,201	0,009	0,269			
	9	3,216	0,007	0,224			
	10	3,206	0,005	0,154			

Tabela A.6 - Representação da percentagem do coeficiente de variação das leituras de viscosidade efetuadas pelo viscosímetro microVISC para um vinho do Porto *Ruby*.

Data	Repetição	Viscosidade por repetição			Viscosidade por data		
		Média (mPa.s)	DP	CV (%)	Média (mPa.s)	DP	CV (%)
1	1	2,556	0,009	0,334	2,544	0,0181	0,711
	2	2,519	0,011	0,451			
	3	2,541	0,011	0,444			
	4	2,516	0,007	0,279			
	5	2,541	0,011	0,444			
	6	2,556	0,006	0,239			
	7	2,539	0,012	0,484			
	8	2,544	0,003	0,104			
	9	2,577	0,008	0,291			
	10	2,553	0,007	0,267			
2	1	2,559	0,007	0,288	2,579	0,0194	0,751
	2	2,578	0,008	0,323			
	3	2,593	0,007	0,257			
	4	2,591	0,009	0,333			
	5	2,598	0,007	0,273			
	6	2,592	0,009	0,333			
	7	2,593	0,011	0,417			
	8	2,541	0,012	0,470			
	9	2,559	0,019	0,746			
	10	2,581	0,010	0,372			
3	1	2,563	0,007	0,260	2,567	0,0250	0,973
	2	2,542	0,010	0,374			
	3	2,511	0,005	0,188			
	4	2,578	0,003	0,125			
	5	2,554	0,008	0,296			
	6	2,574	0,008	0,316			
	7	2,583	0,008	0,307			
	8	2,584	0,012	0,471			
	9	2,585	0,009	0,347			
	10	2,592	0,011	0,435			
4	1	2,592	0,018	0,680	2,606	0,0275	1,055
	2	2,580	0,014	0,543			
	3	2,584	0,032	1,229			
	4	2,647	0,014	0,536			
	5	2,653	0,019	0,706			
	6	2,624	0,022	0,852			
	7	2,606	0,016	0,624			

	8	2,605	0,015	0,565			
	9	2,571	0,017	0,648			
	10	2,597	0,007	0,262			
5	1	2,583	0,004	0,155	2,573	0,0140	0,543
	2	2,600	0,010	0,379			
	3	2,579	0,013	0,506			
	4	2,588	0,009	0,354			
	5	2,570	0,008	0,309			
	6	2,561	0,002	0,060			
	7	2,563	0,016	0,631			
	8	2,555	0,010	0,384			
	9	2,571	0,012	0,451			
	10	2,566	0,005	0,176			

Anexo B Valores de referência da viscosidade utilizados na criação dos modelos de calibração e na sua testagem

No anexo B estão presentes as tabelas B.1 e B.2 que consistem nas leituras da viscosidade, efetuadas no microVISC™ (valores de referência), dos vinhos do Porto usados na calibração e na testagem, respetivamente.

Tabela B.1 - Leituras dos valores de referência da viscosidade dos vinhos do Porto usados na calibração, obtidos no microVISC.

Categoria	Amostra	Subcategoria	Viscosidade (mPa.s)			Visc. Média (mPa.s)
Branco	247	VB velho 20A	2,582	2,565	2,553	2,567
	308	VB Seco	1,837	1,818	1,806	1,820
	309	VB	2,307	2,288	2,286	2,294
	310	VB	2,322	2,306	2,305	2,311
	311	VB	2,264	2,252	2,25	2,255
	313	VB	2,327	2,306	2,311	2,315
	314	VB	1,966	1,956	1,945	1,956
	316	VB	2,008	2	1,982	1,997
	317	VB velho 20A	2,49	2,495	2,463	2,483
	319	VB velho 10A	2,3	2,288	2,279	2,289
	320	VB seco velho	2,183	2,179	2,184	2,182
	321	VB seco velho	1,783	1,769	1,77	1,774
	Tawny	59	Colheita 1963	2,582	2,565	2,565
60		Colheita 2000	2,413	2,4	2,397	2,403
61		Colheita 1978	2,527	2,519	2,512	2,519
63		Colheita 1982	2,512	2,491	2,486	2,496
64		Colheita 2014	2,443	2,425	2,42	2,429
66		Colheita 2007	2,346	2,331	2,339	2,339
67		Colheita 1967	2,537	2,524	2,524	2,528
68		Colheita 1997	2,46	2,444	2,438	2,447
70		Colheita 1964	2,749	2,742	2,731	2,741
72		Colheita 1969	2,581	2,566	2,557	2,568
75		Colheita 1969	2,603	2,576	2,587	2,589
77		Colheita 1986	2,47	2,462	2,45	2,461
79		Colheita 1990	2,557	2,538	2,543	2,546
80		Colheita 2007	2,4	2,41	2,396	2,402
153		Colheita 2008	2,555	2,528	2,519	2,534
187		Colheita 2006	2,516	2,498	2,492	2,502
191		Colheita 2005	2,531	2,524	2,519	2,525

197	Colheita 2002	2,75	2,738	2,742	2,743
198	Colheita 2004	2,552	2,509	2,525	2,529
206	Colheita 1995	2,617	2,605	2,597	2,606
215	Colheita 1995	2,513	2,492	2,491	2,499
219	Colheita 2011 II	2,562	2,554	2,545	2,554
221	Colheita 1998	2,695	2,68	2,667	2,681
231	Colheita 1994	2,588	2,563	2,567	2,573
248	Colheita 2013	2,432	2,412	2,42	2,421
253	Colheita 1976	2,52	2,496	2,484	2,500
255	Colheita 2003	2,427	2,419	2,427	2,424
263	Colheita 1996	2,743	2,723	2,717	2,728
278	Colheita 1940	3,158	3,126	3,128	3,137
284	Colheita 2015	2,493	2,474	2,464	2,477
286	Colheita 1937	2,928	2,922	2,906	2,919
294	Colheita 2001	2,377	2,363	2,355	2,365
323	Colheita 2000	2,478	2,46	2,456	2,465
325	Colheita 1999	2,455	2,439	2,431	2,442
326	Colheita 2015	2,427	2,408	2,413	2,416
327	Colheita 2003	2,454	2,439	2,442	2,445
341	Colheita 1992	2,551	2,541	2,534	2,542
342	Colheita 1979	2,534	2,525	2,528	2,529
297	GB velha	2,626	2,608	2,596	2,610
299	GL nova	2,657	2,625	2,625	2,636
301	GL velha	2,844	2,821	2,821	2,829
302	GL	2,611	2,597	2,577	2,595
303	GL velha	2,776	2,76	2,748	2,761
304	GB velha	3,04	3,015	3,007	3,021
305	GL velha	2,754	2,744	2,727	2,742
306	GL nova	2,625	2,595	2,593	2,604
307	GL velha	2,905	2,885	2,874	2,888
324	GB	2,704	2,689	2,688	2,694
22	TY	2,385	2,38	2,37	2,378
24		2,352	2,356	2,345	2,351
26		2,221	2,216	2,221	2,219
27		2,321	2,301	2,293	2,305
28		2,283	2,269	2,267	2,273
29		2,26	2,264	2,263	2,262
30		2,259	2,238	2,227	2,241
31		2,246	2,241	2,212	2,233
33		2,31	2,278	2,274	2,287
34		2,261	2,247	2,249	2,252

	35		2,528	2,519	2,520	2,522
	53		2,281	2,258	2,248	2,262
	54		2,343	2,330	2,325	2,333
	55		2,349	2,333	2,326	2,336
	56		2,318	2,282	2,279	2,293
	124		2,341	2,322	2,319	2,327
	270		2,363	2,363	2,352	2,359
	271		2,32	2,303	2,3	2,308
	336		2,255	2,244	2,235	2,245
	81	TY 20A	2,433	2,419	2,399	2,417
	83	TY 40A	2,5	2,48	2,48	2,487
	85	TY 20A	2,5	2,483	2,477	2,487
	88	TY 20A	2,35	2,341	2,34	2,344
	90	TY 10A	2,373	2,363	2,344	2,360
	91	TY 20A	2,46	2,446	2,449	2,452
	92	TY 30A+	2,522	2,509	2,499	2,510
	93	TY 10A	2,328	2,32	2,315	2,321
	95	TY 10A	2,457	2,456	2,449	2,454
	96	TY 30A+	2,467	2,46	2,452	2,460
	97	TY 30A+	2,865	2,852	2,855	2,857
	99	TY 10A	2,416	2,406	2,408	2,410
	100	TY 30A+	2,424	2,413	2,406	2,414
	101	TY 10A	2,415	2,403	2,399	2,406
	103	TY 10A	2,391	2,388	2,38	2,386
	104	TY 20A	2,471	2,471	2,465	2,469
	105	TY 20A	2,4	2,39	2,39	2,393
	106	TY 30A+	2,589	2,596	2,584	2,590
	107	TY 20A	2,372	2,356	2,346	2,358
	110	TY 10A	2,322	2,322	2,306	2,317
	111	TY 10A	2,434	2,42	2,418	2,424
	112	TY 10A	2,306	2,308	2,308	2,307
	113	TY 20A	2,343	2,336	2,331	2,337
	115	TY 20A	2,417	2,411	2,403	2,410
	116	TY 10A	2,437	2,427	2,411	2,425
	117	TY 10A	2,357	2,346	2,345	2,349
	118	TY 10A	2,397	2,384	2,379	2,387
	121	TY 10A	2,345	2,324	2,317	2,329
	122	TY 10A	2,435	2,406	2,401	2,414
	131	TY 10A	2,448	2,435	2,436	2,440
	134	TY 10A	2,557	2,554	2,548	2,553
	138	TY 20A	2,556	2,509	2,516	2,527

141	TY 30A	2,647	2,63	2,614	2,630
145	TY 10A	2,368	2,349	2,334	2,350
146	TY 10A	2,849	2,839	2,823	2,837
147	TY 20A	2,742	2,709	2,714	2,722
148	TY 10A	2,474	2,461	2,439	2,458
149	TY 30A+	2,758	2,736	2,725	2,740
150	TY 20A	2,775	2,752	2,744	2,757
154	TY 10A	2,448	2,418	2,405	2,424
155	TY 20A	2,795	2,775	2,766	2,779
158	TY 10A	2,437	2,43	2,407	2,425
159	TY 10A	2,342	2,334	2,326	2,334
163	TY 30A+	2,872	2,905	2,906	2,894
164	TY 30A+	2,245	2,231	2,235	2,237
165	TY 20A	2,595	2,564	2,568	2,576
166	TY 20A	2,419	2,385	2,378	2,394
176	TY 10A	2,385	2,366	2,354	2,368
177	TY 10A	2,412	2,412	2,408	2,411
178	TY 10A	2,503	2,485	2,486	2,491
179	TY 10A	2,499	2,516	2,496	2,504
180	TY 30A+	2,508	2,502	2,458	2,489
182	TY 10A	2,417	2,41	2,408	2,412
183	TY 10A	2,329	2,333	2,325	2,329
184	TY 40A	2,511	2,485	2,468	2,488
185	TY 20A	2,577	2,561	2,554	2,564
186	TY 20A	2,569	2,555	2,542	2,555
192	TY 20A	2,491	2,476	2,476	2,481
194	TY 10A	2,713	2,684	2,68	2,692
199	TY 20A	2,383	2,366	2,355	2,368
201	TY 10A	2,25	2,203	2,213	2,222
202	TY 10A	2,32	2,301	2,301	2,307
203	TY 10A	2,384	2,369	2,367	2,373
204	TY 20A	2,432	2,404	2,396	2,411
205	TY 10A	2,403	2,382	2,379	2,388
207	TY 10A	2,617	2,605	2,597	2,606
209	TY 10A	2,34	2,319	2,321	2,327
211	TY 30A+	2,361	2,352	2,338	2,350
213	TY 20A	2,853	2,841	2,823	2,839
214	TY 20A	2,816	2,8	2,796	2,804
216	TY 10A	2,42	2,413	2,418	2,417
218	TY 30A+	2,653	2,639	2,627	2,640
220	TY 10A	2,265	2,24	2,227	2,244

	222	TY 10A	2,45	2,438	2,43	2,439
	225	TY 10A	2,555	2,537	2,537	2,543
	226	TY 20A	2,425	2,408	2,4	2,411
	227	TY 10A	2,449	2,44	2,426	2,438
	234	TY 20A	2,564	2,562	2,559	2,562
	235	TY 10A	2,376	2,367	2,343	2,362
	237	TY 10A	2,422	2,41	2,383	2,405
	238	TY 10A	2,375	2,364	2,348	2,362
	240	TY 10A	2,441	2,425	2,405	2,424
	242	TY 10A	2,425	2,417	2,407	2,416
	243	TY 10A	2,509	2,487	2,472	2,489
	244	TY 10A	2,461	2,44	2,426	2,442
	246	TY10A	2,371	2,361	2,358	2,363
	249	TY 20A	2,393	2,373	2,374	2,380
	251	TY 20A	2,434	2,416	2,401	2,417
	252	TY 10A	2,415	2,396	2,385	2,399
	254	TY 30A+	2,402	2,386	2,377	2,388
	256	TY 10A	2,383	2,366	2,347	2,365
	257	TY 30A+	2,682	2,658	2,638	2,659
	260	TY 10A	2,41	2,394	2,379	2,394
	262	TY 10A	2,36	2,338	2,33	2,343
	265	TY 10A	2,485	2,466	2,451	2,467
	267	TY 10A	2,459	2,444	2,432	2,445
	268	TY 10A	2,498	2,482	2,468	2,483
	272	TY 10A	2,411	2,378	2,373	2,387
	275	TY 30A	2,632	2,604	2,6	2,612
	277	TY 10A	2,351	2,33	2,321	2,334
	279	TY 20A	2,336	2,329	2,305	2,323
	280	TY 10A	2,351	2,342	2,335	2,343
	283	TY 20A	2,341	2,31	2,307	2,319
	288	TY 10A	2,376	2,359	2,359	2,365
	289	TY 10A	2,372	2,359	2,352	2,361
	292	TY 10A	2,425	2,399	2,39	2,405
Ruby	1	LBV	2,450	2,426	2,426	2,434
	3		2,459	2,429	2,417	2,435
	4		2,442	2,427	2,424	2,431
	6		2,441	2,431	2,422	2,431
	7		2,379	2,370	2,381	2,377
	125		2,447	2,427	2,416	2,430
	128		2,357	2,352	2,351	2,353
	143		2,41	2,407	2,395	2,404

	173		2,445	2,422	2,412	2,426
	223		2,477	2,462	2,449	2,463
	273		2,423	2,419	2,404	2,415
	281		2,415	2,411	2,407	2,411
	290		2,553	2,522	2,515	2,530
	293		2,452	2,433	2,424	2,436
	295		2,377	2,351	2,376	2,368
	337		2,436	2,413	2,417	2,422
	338		2,45	2,426	2,427	2,434
	36	VTG	2,594	2,579	2,561	2,578
	38		2,452	2,451	2,439	2,447
	39		2,458	2,433	2,426	2,439
	40		2,552	2,526	2,527	2,535
	41		2,462	2,424	2,420	2,435
	42		2,536	2,521	2,509	2,522
	57		2,510	2,511	2,495	2,505
	58		2,516	2,503	2,491	2,503
	130		2,46	2,461	2,454	2,458
	133		2,504	2,499	2,494	2,499
	157		2,474	2,472	2,467	2,471
	168		2,403	2,397	2,367	2,389
	169		2,437	2,417	2,395	2,416
	188		2,469	2,439	2,434	2,447
	189		2,491	2,479	2,462	2,477
	285		2,454	2,452	2,439	2,448
	8	RR	2,215	2,200	2,189	2,201
	9		2,465	2,449	2,425	2,446
	11		2,478	2,469	2,468	2,472
	46		2,528	2,504	2,501	2,511
	261		2,462	2,449	2,428	2,446
	274		2,42	2,379	2,377	2,392
	12	RY	2,017	2,016	1,995	2,009
	14		2,400	2,377	2,370	2,382
	16		2,340	2,320	2,305	2,322
	17		2,398	2,372	2,367	2,379
	19		2,353	2,324	2,316	2,331
	20		2,284	2,268	2,261	2,271
	48		2,365	2,340	2,328	2,344
	49		2,346	2,336	2,326	2,336
	51		2,335	2,300	2,300	2,312
	331		2,466	2,445	2,45	2,454

	334		2,412	2,407	2,4	2,406
	335		2,439	2,424	2,42	2,428
	340		2,481	2,463	2,463	2,469
	126	VTG QTA	2,44	2,43	2,422	2,431
	287		2,487	2,469	2,462	2,473

LBV – *Late Bottled Vintage* ; VTG – *Vintage* ; QTA – *Vintage Single Quinta* ; RY - *Ruby*; RR – *Ruby Recorrente*; TY- *Tawny*; VB- *Branco* ; GL/ GB – *Jeropigas*.

Tabela B.2 - Leituras dos valores de referência da viscosidade dos vinhos do Porto usados na testagem, obtidos no microVISC.

Categoria	Amostra	Subcategoria	Viscosidade (mPa.s)			Visc. Média (mPa.s)
	312	VB	2,287	2,269	2,269	2,275
	315	VB	2,269	2,266	2,257	2,264
	318	VB velho 20A	2,551	2,531	2,532	2,538
	322	VB seco velho	1,878	1,866	1,86	1,868
Tawny	62	Colheita 1988	2,503	2,492	2,484	2,493
	65	Colheita 1997	2,352	2,337	2,343	2,344
	69	Colheita 1987	2,405	2,387	2,389	2,394
	73	Colheita 1981	2,693	2,67	2,669	2,677
	78	Colheita 1963	2,522	2,53	2,521	2,524
	152	Colheita 2010	2,408	2,387	2,361	2,385
	167	Colheita 2009	2,402	2,386	2,376	2,388
	175	Colheita 1972	2,534	2,51	2,502	2,515
	195	Colheita 1996	2,447	2,433	2,42	2,433
	200	Colheita 1972	2,625	2,599	2,594	2,606
	230	Colheita 1961	2,852	2,849	2,835	2,845
	264	Colheita 2003	2,407	2,371	2,363	2,380
	291	Colheita 2007	2,466	2,461	2,432	2,453
	298	GB nova	2,672	2,654	2,66	2,662
	300	GB	2,693	2,691	2,666	2,683
	329	GL velha	2,798	2,792	2,791	2,794
	23	TY	2,339	2,332	2,328	2,333
	25		2,373	2,372	2,359	2,368
	32		2,283	2,270	2,265	2,273
	52		2,483	2,478	2,458	2,473
123	2,249		2,227	2,214	2,230	
21	2,325		2,327	2,331	2,328	
82	TY 20A		2,5	2,474	2,464	2,479
84	TY 10A	2,37	2,365	2,359	2,365	
86	TY 30A	2,587	2,573	2,569	2,576	

	87	TY 40A	2,602	2,593	2,587	2,594
	89	TY 30A+	2,942	2,923	2,931	2,932
	94	TY 30A+	2,971	2,961	2,949	2,960
	98	TY 40A	2,624	2,611	2,604	2,613
	102	TY 10A	2,41	2,412	2,396	2,406
	109	TY 10A	2,433	2,428	2,43	2,430
	114	TY 20A	2,63	2,623	2,623	2,625
	119	TY 20A	2,472	2,457	2,453	2,461
	120	TY 10A	2,459	2,443	2,434	2,445
	140	TY 30A	2,575	2,561	2,544	2,560
	142	TY 40A	2,951	2,939	2,926	2,939
	151	TY 20A	2,778	2,764	2,76	2,767
	161	TY 10A	2,421	2,388	2,385	2,398
	181	TY 20A	2,727	2,699	2,702	2,709
	196	TY 10A	2,362	2,34	2,325	2,342
	208	TY 10A	2,323	2,327	2,315	2,322
	210	TY 10A	2,428	2,424	2,422	2,425
	217	TY 20A	2,63	2,609	2,617	2,619
	224	TY 20A	2,437	2,42	2,418	2,425
	228	TY 10A	2,461	2,44	2,427	2,443
	232	TY 10A	2,416	2,402	2,409	2,409
	236	TY 10A	2,376	2,363	2,341	2,360
	239	TY 20A	2,443	2,409	2,4	2,417
	241	TY 10A	2,448	2,442	2,428	2,439
	245	TY 10A	2,455	2,437	2,418	2,437
	250	TY 20A	2,571	2,554	2,549	2,558
	258	TY 10A	2,411	2,393	2,389	2,398
	266	TY 30A	2,471	2,455	2,439	2,455
	267	TY 10A	2,459	2,444	2,432	2,445
	269	TY 10A	2,446	2,433	2,413	2,431
	282	TY 30A+	2,51	2,48	2,477	2,489
	328	TY 20A	2,485	2,471	2,478	2,478
	330	TY 10A	2,375	2,365	2,362	2,367
	333	TY 20A	2,4	2,385	2,379	2,388
Ruby	2	LBV	2,481	2,448	2,439	2,456
	5		2,472	2,458	2,447	2,459
	45		2,443	2,428	2,419	2,430
	276		2,494	2,471	2,46	2,475
	339		2,461	2,449	2,449	2,453
	37	VTG	2,491	2,472	2,456	2,473
	43		2,461	2,453	2,440	2,451

	132		2,453	2,44	2,429	2,441
	162		2,54	2,533	2,517	2,530
	190		2,474	2,449	2,444	2,456
	10	RR	2,448	2,429	2,411	2,429
	47		2,486	2,465	2,451	2,467
	13	RY	2,169	2,162	2,151	2,161
	15		2,364	2,364	2,353	2,360
	18		2,448	2,436	2,432	2,439
	50		2,338	2,323	2,324	2,328
	136	VTG QTA	2,39	2,374	2,358	2,374

LBV – *Late Bottled Vintage* ; VTG – *Vintage* ; QTA – *Vintage Single Quinta* ; RY - *Ruby*; RR – *Ruby Recorrente*; TY- *Tawny*; VB- *Branco* ; GL/ GB – *Jeropigas*.

Anexo C Parâmetros para o desenvolvimento dos modelos de previsão Globais e dos modelos de previsão para vinhos do Porto Colheita

Neste Anexo é apresentado um resumo das tentativas de modelos Globais e de modelos para vinhos do Porto Colheita efetuadas. Estão reunidos os parâmetros fundamentais dos modelos de previsão tais como o número de filtros (Canais), o número de variáveis latentes ou fatores (NF), o coeficiente de determinação (R^2), o erro de validação cruzada (CVE), o número de *outliers* excluídos e o nível de sensibilidade elegido.

Tabela C.1 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade globais.

Modelos	Nível	Auto optimize	Limites	Outliers excluídos	Canais	NF	R^2	CVE	Exatidão absoluta	Exatidão relativa (%)
G1	1	não	-	4	50	22	0,967	0,0868	0,032	1,32
G2	FGRS	não	-	0	573	7	0,947	0,0292	0,040	1,62
G3	FGRS	não	-	2	573	7	0,956	0,0253	0,036	1,48
G4	FGRS	não	-	5	573	7	0,96	0,0244	0,034	1,40
G5	4	não	-	4	50	22	0,968	0,0854	0,032	1,30
G6	FGRS	não	-	0	572	7	0,947	0,0294	0,040	1,62
G7	FGRS	não	-	4	570	6	0,957	0,025	0,036	1,46
G8	FGRS	não	-	4	571	6	0,958	0,0249	0,035	1,44
G9	FGRS	não	-	3	572	7	0,957	0,0252	0,036	1,46
G10	FGRS	sim	-	0	128	13	0,957	0,0675	0,036	1,48
G11	FGRS	sim	(0,4; 1)	0	96	6	0,94	0,0793	0,042	1,72
G12	FGRS	sim	(0,3;1,4)	1	128	13	0,958	0,0655	0,036	1,46
G13	4	não	-	3	50	22	0,967	0,093	0,032	1,33
G14	1	não	-	2	50	12	0,95	0,0964	0,039	1,60

G15	4	sim	-	0	17	8	0,901	0,241	0,054	2,22
G16	4	sim	-	11	17	8	0,928	0,1591	0,037	1,52
G17	4	sim	-	23	17	8	0,937	0,1467	0,034	1,39
G18	4	sim	-	8	17	11	0,946	0,1401	0,036	1,47
G19	4	sim	-	20	17	11	0,951	0,1275	0,031	1,27
G20	4	não	-	0	50	8	0,909	0,1398	0,052	2,13

NF – Número de fatores; R² – coeficiente de determinação; CVE – erro de validação cruzada; FGRS – *full good range spectrum*.

Tabela C.2 - Parâmetros de otimização dos modelos de calibração da viscosidade em vinhos do Porto Colheita.

Modelos	Nível	Auto optimize	Limites	Outliers excluídos	canais	NF	R ²	CVE	Exatidão absoluta	Exatidão relativa (%)
C1	1	não	-	0	24	6	0,954	0,0529	0,036	1,41
C2	1	não	-	1	24	6	0,967	0,0455	0,030	1,18
C3	1	sim	-	0	18	6	0,964	0,0528	0,031	1,24
C4	4	sim	-	0	28	5	0,956	0,0442	0,034	1,35
C5	FGRS	sim	-	0	99	5	0,947	0,0391	0,038	1,49
C6	FRGS	sim	(0,4; 1)	0	92	6	0,948	0,0326	0,038	1,49
C7	FRGS	sim	(0,4; 1)	0	92	5	0,943	0,0395	0,039	1,54
C8	4	não	-	0	35	5	0,951	0,0458	0,036	1,44
C9	4	não	-	1	35	5	0,965	0,0405	0,030	1,20

C10	1	não	-	0	18	6	0,952	0,0624	0,036	1,43
C11	1	não	-	1	18	6	0,967	0,0529	0,030	1,18
C12	1	não	-	0	23	6	0,954	0,0532	0,036	1,41
C13	1	não	-	0	22	6	0,954	0,055	0,036	1,42
C14	1	não	-	0	21	6	0,954	0,0568	0,036	1,41
C15	1	não	-	1	23	6	0,968	0,0452	0,030	1,17
C16	1	não	-	2	23	6	0,973	0,0398	0,027	1,06
C17	1	sim	-	1	18	6	0,974	0,042	0,027	1,05

NF – Número de fatores; R^2 – coeficiente de determinação; CVE – erro de validação cruzada; FGRS – *full good range spectrum*.

Anexo D Leituras da viscosidade efetuadas no espectrofotómetro para testar o parâmetro viscosidade

No Anexo D constam as leituras da viscosidade das amostras de teste efetuadas no espectrofotómetro OenoFoss para cada um dos modelos globais e específicos.

Tabela D.1 - Leituras da viscosidade efetuadas no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos de calibração “Globais”.

Amostra	Viscosidade (mPa.s)			
	Referência	Prevista pelo modelo		
		G2	G4	G10
312	2,275	0,736	1,235	3,015
315	2,264	0,747	1,247	3,081
318	2,538	0,991	1,496	3,592
322	1,868	0,035	0,513	2,707
62	2,493	0,951	1,454	3,844
65	2,344	0,828	1,327	3,706
69	2,394	0,842	1,344	3,59
73	2,677	1,094	1,599	4,048
78	2,524	1,055	1,561	3,917
152	2,385	0,823	1,325	3,25
167	2,388	0,861	1,361	3,672
175	2,515	0,999	1,502	4,025
195	2,433	0,923	1,422	3,974
200	2,606	1,113	1,618	4,524
230	2,845	1,148	1,648	4,465
264	2,380	0,894	1,396	3,326
291	2,453	0,896	1,396	3,827
298	2,662	1,083	1,59	3,401
300	2,683	1,109	1,614	3,571
329	2,794	1,071	1,567	3,545
23	2,333	0,736	1,234	3,147
25	2,368	0,834	1,334	3,342
32	2,273	0,761	1,261	3,051
52	2,473	0,909	1,409	3,795
123	2,230	0,743	1,245	2,699
21	2,328	0,744	1,24	3,247
82	2,479	0,945	1,447	3,865
84	2,365	0,807	1,305	3,603
86	2,576	0,841	1,326	4,161
87	2,594	1,051	1,553	4,345

89	2,932	1,284	1,791	4,453
94	2,960	1,268	1,776	4,242
98	2,613	1,046	1,547	4,223
102	2,406	0,786	1,282	3,525
109	2,430	0,957	1,46	3,647
114	2,625	1,122	1,626	4,363
119	2,461	0,928	1,43	3,71
120	2,445	0,904	1,406	3,411
140	2,560	0,915	1,415	3,703
142	2,939	1,221	1,721	4,817
151	2,767	1,125	1,625	4,54
161	2,398	0,837	1,336	3,454
181	2,709	1,101	1,601	4,427
196	2,342	0,841	1,341	3,37
208	2,322	0,865	1,367	3,415
210	2,425	0,813	1,312	3,611
217	2,619	0,993	1,49	4,546
224	2,425	0,889	1,391	3,671
228	2,443	0,845	1,344	3,762
232	2,409	0,808	1,305	3,631
236	2,360	0,847	1,349	3,273
239	2,417	0,882	1,383	3,726
241	2,439	0,854	1,353	3,663
245	2,437	0,870	1,37	3,681
250	2,558	0,993	1,495	4,133
258	2,398	0,846	1,349	3,216
266	2,455	0,982	1,483	3,87
269	2,431	0,867	1,367	3,558
282	2,489	0,932	1,434	3,81
328	2,478	0,905	1,406	3,771
330	2,367	0,826	1,328	3,188
333	2,388	0,832	1,33	3,886
2	2,456	0,829	1,324	3,904
5	2,459	0,825	1,322	3,851
45	2,430	0,831	1,328	3,743
276	2,475	0,830	1,328	3,699
339	2,453	0,842	1,339	3,852
37	2,473	0,653	1,137	3,780
43	2,451	0,834	1,329	3,783
132	2,441	0,836	1,334	3,753
162	2,530	0,910	1,408	3,804

190	2,456	0,858	1,359	3,529
10	2,429	0,797	1,296	3,470
47	2,467	0,863	1,364	3,437
13	2,161	0,455	0,946	3,185
15	2,360	0,746	1,243	3,357
18	2,439	0,748	1,241	3,430
50	2,328	0,779	1,280	3,000
136	2,374	0,769	1,265	3,556

Tabela D.2 - Leituras da viscosidade efetuadas no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos de calibração “Tawny A”.

Amostra	Viscosidade (mPa.s)			
	Referência	Prevista pelo modelo		
		TA 8	TA 9	G4
62	2,493	2,480	2,964	1,454
65	2,344	2,441	2,902	1,327
69	2,394	2,465	2,927	1,344
73	2,677	2,538	3,03	1,599
78	2,524	2,526	3,022	1,561
152	2,385	2,470	2,92	1,325
167	2,388	2,436	2,905	1,361
175	2,515	2,485	2,977	1,502
195	2,433	2,503	2,983	1,422
200	2,606	2,520	3,032	1,618
230	2,845	2,617	3,099	1,648
264	2,380	2,486	2,961	1,396
291	2,453	2,439	2,927	1,396
298	2,662	2,504	3,02	1,59
300	2,683	2,505	3,023	1,614
329	2,794	2,725	3,164	1,567
23	2,333	2,454	2,899	1,234
25	2,368	2,445	2,917	1,334
32	2,273	2,441	2,902	1,261
52	2,473	2,433	2,928	1,409
123	2,230	2,466	2,907	1,245
21	2,328	2,462	2,901	1,24
82	2,479	2,444	2,947	1,447
84	2,365	2,414	2,879	1,305
86	2,576	2,677	3,049	1,326
87	2,594	2,480	2,997	1,553

89	2,932	2,613	3,144	1,791
94	2,960	2,598	3,149	1,776
98	2,613	2,465	2,991	1,547
102	2,406	2,511	2,94	1,282
109	2,430	2,481	2,977	1,46
114	2,625	2,515	3,047	1,626
119	2,461	2,446	2,946	1,43
120	2,445	2,449	2,931	1,406
140	2,560	2,473	2,96	1,415
142	2,939	2,502	3,054	1,721
151	2,767	2,487	3,027	1,625
161	2,398	2,415	2,891	1,336
181	2,709	2,476	2,999	1,601
196	2,342	2,428	2,907	1,341
208	2,322	2,453	2,935	1,367
210	2,425	2,409	2,879	1,312
217	2,619	2,417	2,913	1,49
224	2,425	2,463	2,933	1,391
228	2,443	2,406	2,886	1,344
232	2,409	2,452	2,896	1,305
236	2,360	2,444	2,908	1,349
239	2,417	2,458	2,942	1,383
241	2,439	2,424	2,904	1,353
245	2,437	2,428	2,912	1,37
250	2,558	2,445	2,961	1,495
258	2,398	2,448	2,911	1,349
266	2,455	2,502	2,996	1,483
269	2,431	2,431	2,914	1,367
282	2,489	2,484	2,959	1,434
328	2,478	2,464	2,936	1,406
330	2,367	2,446	2,917	1,328
333	2,388	2,405	2,884	1,33

Tabela D.7 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos de calibração "Tawny B".

Amostra	Viscosidade (mPa.s)					
	Referência	Prevista pelo modelo				
		TB 3	TB 4	TB 5	TB 6	TB 7
298	2,662	4,61	4,16	2,833	3,083	3,268
300	2,683	4,609	4,161	2,839	3,09	3,275
329	2,794	4,658	4,209	3,025	3,207	3,363
23	2,333	4,375	3,934	2,722	2,915	3,082
25	2,368	4,459	4,012	2,737	2,957	3,133
32	2,273	4,409	3,963	2,714	2,921	3,094
52	2,473	4,494	4,044	2,744	2,975	3,157
123	2,230	4,351	3,917	2,719	2,915	3,082
21	2,328	4,366	3,926	2,727	2,916	3,081
82	2,479	4,531	4,08	2,765	3,002	3,186
84	2,365	4,404	3,96	2,702	2,917	3,091
86	2,576	4,405	3,979	2,934	3,067	3,204
87	2,594	4,613	4,159	2,825	3,073	3,258
89	2,932	4,79	4,335	2,989	3,25	3,434
94	2,960	4,852	4,384	2,997	3,26	3,449
98	2,613	4,632	4,171	2,816	3,065	3,253
102	2,406	4,402	3,964	2,781	2,966	3,127
109	2,430	4,555	4,104	2,799	3,032	3,214
114	2,625	4,687	4,23	2,883	3,135	3,322
119	2,461	4,527	4,075	2,765	2,999	3,181
120	2,445	4,446	4,006	2,741	2,967	3,144
140	2,560	4,515	4,066	2,784	3,007	3,185
142	2,939	4,745	4,283	2,895	3,165	3,358
151	2,767	4,694	4,231	2,857	3,117	3,308
161	2,398	4,446	3,997	2,711	2,936	3,114
181	2,709	4,637	4,183	2,837	3,09	3,277
196	2,342	4,445	3,998	2,719	2,941	3,119
208	2,322	4,488	4,037	2,75	2,973	3,152
210	2,425	4,418	3,972	2,702	2,92	3,096
217	2,619	4,449	4,014	2,736	2,978	3,158
224	2,425	4,431	3,996	2,753	2,974	3,148
228	2,443	4,432	3,985	2,703	2,927	3,106
232	2,409	4,347	3,918	2,723	2,924	3,09
236	2,360	4,406	3,969	2,725	2,943	3,117
239	2,417	4,502	4,053	2,766	2,991	3,169
241	2,439	4,454	4,007	2,728	2,95	3,128

245	2,437	4,472	4,024	2,733	2,96	3,14
250	2,558	4,59	4,132	2,785	3,032	3,219
258	2,398	4,411	3,974	2,728	2,947	3,121
266	2,455	4,568	4,118	2,832	3,058	3,235
269	2,431	4,467	4,019	2,733	2,959	3,138
282	2,489	4,467	4,03	2,784	3,006	3,18
328	2,478	4,441	4,007	2,759	2,982	3,157
330	2,367	4,46	4,011	2,736	2,954	3,13
333	2,388	4,417	3,974	2,702	2,926	3,104

Tabela D.8 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos de calibração "Ruby".

Amostra	Viscosidade (mPa.s)					
	Referência	Prevista pelo modelo				
		R4	R5	R7	R10	G4
2	2,456	2,588	2,472	3,064	3,340	1,324
5	2,459	2,590	2,469	3,068	3,347	1,322
45	2,430	2,579	2,466	3,045	3,304	1,328
276	2,475	2,596	2,485	3,053	3,309	1,328
339	2,453	2,591	2,466	3,077	3,350	1,339
37	2,473	2,917	2,861	3,046	3,315	1,137
43	2,451	2,624	2,502	3,075	3,346	1,329
132	2,441	2,588	2,475	3,048	3,301	1,334
162	2,530	2,623	2,495	3,088	3,325	1,408
190	2,456	2,585	2,464	3,063	3,313	1,359
10	2,429	2,614	2,515	3,052	3,319	1,296
47	2,467	2,636	2,519	3,089	3,336	1,364
13	2,161	2,533	2,509	2,916	3,301	0,946
15	2,360	2,587	2,493	3,040	3,341	1,243
18	2,439	2,779	2,682	3,088	3,366	1,241
50	2,328	2,614	2,504	3,078	3,368	1,280
136	2,374	2,546	2,444	3,005	3,281	1,265

Tabela D.9 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss para os modelos de calibração "Branco".

Amostra	Viscosidade (mPa.s)		
	Referência	Prevista pelo modelo	
		B3	B4
312	2,275	2,795	2,951
315	2,264	2,759	2,916
318	2,538	3,100	3,280
322	1,868	2,300	2,415

Anexo E Cálculo dos erros para o teste do parâmetro viscosidade

No Anexo E constam as leituras de viscosidade efetuadas no espectrofotómetro OenoFOSS e o cálculo dos erros para os modelos de previsão globais e específicos.

Tabela E.1 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss e cálculo dos respetivos erros para os modelos de previsão globais.

Amostra	Referência	Viscosidade (mPa.s)			Erro ²		
		G4	G10	G2	G4	G10	G2
312	2,275	1,235	3,015	0,736	1,082	0,548	2,369
315	2,264	1,247	3,081	0,747	1,034	0,667	2,301
318	2,538	1,496	3,592	0,991	1,086	1,111	2,393
322	1,868	0,513	2,707	0,035	1,836	0,704	3,360
62	2,493	1,454	3,844	0,951	1,080	1,825	2,378
65	2,344	1,327	3,706	0,828	1,034	1,855	2,298
69	2,394	1,344	3,59	0,842	1,102	1,431	2,408
73	2,677	1,599	4,048	1,094	1,163	1,879	2,507
78	2,524	1,561	3,917	1,055	0,928	1,940	2,159
152	2,385	1,325	3,25	0,823	1,124	0,748	2,441
167	2,388	1,361	3,672	0,861	1,055	1,649	2,332
175	2,515	1,502	4,025	0,999	1,027	2,279	2,299
195	2,433	1,422	3,974	0,923	1,023	2,374	2,281
200	2,606	1,618	4,524	1,113	0,976	3,679	2,229
230	2,845	1,648	4,465	1,148	1,434	2,623	2,881
264	2,380	1,396	3,326	0,894	0,969	0,894	2,209
291	2,453	1,396	3,827	0,896	1,117	1,888	2,424
298	2,662	1,59	3,401	1,083	1,149	0,546	2,493
300	2,683	1,614	3,571	1,109	1,143	0,788	2,479
329	2,794	1,567	3,545	1,071	1,505	0,565	2,968
23	2,333	1,234	3,147	0,736	1,208	0,663	2,550
25	2,368	1,334	3,342	0,834	1,069	0,949	2,353
32	2,273	1,261	3,051	0,761	1,023	0,606	2,285
52	2,473	1,409	3,795	0,909	1,132	1,748	2,446
123	2,230	1,245	2,699	0,743	0,970	0,220	2,211
21	2,328	1,24	3,247	0,744	1,183	0,845	2,508
82	2,479	1,447	3,865	0,945	1,066	1,920	2,354
84	2,365	1,305	3,603	0,807	1,123	1,533	2,426
86	2,576	1,326	4,161	0,841	1,563	2,511	3,011
87	2,594	1,553	4,345	1,051	1,084	3,066	2,381
89	2,932	1,791	4,453	1,284	1,302	2,313	2,716
94	2,960	1,776	4,242	1,268	1,403	1,643	2,864

98	2,613	1,547	4,223	1,046	1,136	2,592	2,455
102	2,406	1,282	3,525	0,786	1,263	1,252	2,624
109	2,430	1,46	3,647	0,957	0,942	1,480	2,171
114	2,625	1,626	4,363	1,122	0,999	3,019	2,260
119	2,461	1,43	3,71	0,928	1,062	1,561	2,349
120	2,445	1,406	3,411	0,904	1,080	0,933	2,376
140	2,560	1,415	3,703	0,915	1,311	1,306	2,706
142	2,939	1,721	4,817	1,221	1,483	3,528	2,950
151	2,767	1,625	4,54	1,125	1,305	3,142	2,697
161	2,398	1,336	3,454	0,837	1,128	1,115	2,437
181	2,709	1,601	4,427	1,101	1,228	2,950	2,587
196	2,342	1,341	3,37	0,841	1,003	1,056	2,254
208	2,322	1,367	3,415	0,865	0,911	1,195	2,122
210	2,425	1,312	3,611	0,813	1,238	1,407	2,597
217	2,619	1,49	4,546	0,993	1,274	3,715	2,643
224	2,425	1,391	3,671	0,889	1,069	1,553	2,359
228	2,443	1,344	3,762	0,845	1,207	1,741	2,553
232	2,409	1,305	3,631	0,808	1,219	1,493	2,563
236	2,360	1,349	3,273	0,847	1,022	0,834	2,289
239	2,417	1,383	3,726	0,882	1,070	1,713	2,357
241	2,439	1,353	3,663	0,854	1,180	1,497	2,513
245	2,437	1,37	3,681	0,870	1,138	1,548	2,454
250	2,558	1,495	4,133	0,993	1,130	2,481	2,449
258	2,398	1,349	3,216	0,846	1,100	0,670	2,408
266	2,455	1,483	3,87	0,982	0,945	2,002	2,170
269	2,431	1,367	3,558	0,867	1,131	1,271	2,445
282	2,489	1,434	3,81	0,932	1,113	1,745	2,424
328	2,478	1,406	3,771	0,905	1,149	1,672	2,474
330	2,367	1,328	3,188	0,826	1,080	0,673	2,376
333	2,388	1,33	3,886	0,832	1,119	2,244	2,421
2	2,456	1,324	3,904	0,829	1,281	2,097	2,647
5	2,459	1,322	3,851	0,825	1,293	1,938	2,670
45	2,430	1,328	3,743	0,831	1,214	1,724	2,557
276	2,475	1,328	3,699	0,830	1,316	1,498	2,706
339	2,453	1,339	3,852	0,842	1,241	1,957	2,595
37	2,473	1,137	3,780	0,653	1,785	1,708	3,312
43	2,451	1,329	3,783	0,834	1,260	1,773	2,616
132	2,441	1,334	3,753	0,836	1,225	1,722	2,575
162	2,530	1,408	3,804	0,910	1,259	1,623	2,624
190	2,456	1,359	3,529	0,858	1,203	1,152	2,553
10	2,429	1,296	3,470	0,797	1,284	1,083	2,665

47	2,467	1,364	3,437	0,863	1,217	0,940	2,574
13	2,161	0,946	3,185	0,455	1,475	1,049	2,909
15	2,360	1,243	3,357	0,746	1,248	0,993	2,606
18	2,439	1,241	3,430	0,748	1,434	0,983	2,858
50	2,328	1,280	3,000	0,779	1,099	0,451	2,400
136	2,374	1,265	3,556	0,769	1,230	1,397	2,576

Tabela E.2 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss e cálculo dos respetivos erros para os modelos de previsão para vinhos do Porto Brancos.

Amostra	Referência	Viscosidade (mPa.s)		Erro ²	
		B3	B4	B3	B4
312	2,275	2,795	2,951	0,270	0,457
315	2,264	2,759	2,916	0,245	0,425
318	2,538	3,100	3,280	0,316	0,551
322	1,868	2,300	2,415	0,187	0,299

Tabela E.3 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS e cálculo dos respetivos erros para os modelos de previsão para vinhos do Porto Ruby.

Amostra	Referência	Viscosidade (mPa.s)		Erro ²	
		R7	R4	R7	R4
2	2,456	3,064	2,588	0,370	0,017
5	2,459	3,068	2,590	0,371	0,017
45	2,430	3,045	2,579	0,378	0,022
276	2,475	3,053	2,596	0,334	0,015
339	2,453	3,077	2,591	0,389	0,019
37	2,473	3,046	2,917	0,328	0,197
43	2,451	3,075	2,624	0,389	0,030
132	2,441	3,048	2,588	0,369	0,022
162	2,530	3,088	2,623	0,311	0,009
190	2,456	3,063	2,585	0,369	0,017
10	2,429	3,052	2,614	0,388	0,034
47	2,467	3,089	2,636	0,386	0,028
13	2,161	2,916	2,533	0,571	0,139
15	2,360	3,040	2,587	0,462	0,051
18	2,439	3,088	2,779	0,422	0,116
50	2,328	3,078	2,614	0,562	0,082
136	2,374	3,005	2,546	0,398	0,030

Tabela E.4 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss e cálculo dos respetivos erros para os modelos de previsão para vinhos do Porto Tawny A.

Amostra	Referência	Viscosidade (mPa.s)		Erro ²	
		TA8	TA9	TA8	TA9
62	2,493	2,480	2,964	0,000	0,222
65	2,344	2,441	2,902	0,009	0,311
69	2,394	2,465	2,927	0,005	0,284
73	2,677	2,538	3,03	0,019	0,124
78	2,524	2,526	3,022	0,000	0,248
152	2,385	2,470	2,92	0,007	0,286
167	2,388	2,436	2,905	0,002	0,267
175	2,515	2,485	2,977	0,001	0,213
195	2,433	2,503	2,983	0,005	0,302
200	2,606	2,520	3,032	0,007	0,181
230	2,845	2,617	3,099	0,052	0,064
264	2,380	2,486	2,961	0,011	0,337
291	2,453	2,439	2,927	0,000	0,225
298	2,662	2,504	3,02	0,025	0,128
300	2,683	2,505	3,023	0,032	0,115
329	2,794	2,725	3,164	0,005	0,137
23	2,333	2,454	2,899	0,015	0,320
25	2,368	2,445	2,917	0,006	0,301
32	2,273	2,441	2,902	0,028	0,396
52	2,473	2,433	2,928	0,002	0,207
123	2,230	2,466	2,907	0,056	0,458
21	2,328	2,462	2,901	0,018	0,329
82	2,479	2,444	2,947	0,001	0,219
84	2,365	2,414	2,879	0,002	0,265
86	2,576	2,677	3,049	0,010	0,223
87	2,594	2,480	2,997	0,013	0,162
89	2,932	2,613	3,144	0,102	0,045
94	2,960	2,598	3,149	0,131	0,036
98	2,613	2,465	2,991	0,022	0,143
102	2,406	2,511	2,94	0,011	0,285
109	2,430	2,481	2,977	0,003	0,299
114	2,625	2,515	3,047	0,012	0,178
119	2,461	2,446	2,946	0,000	0,236
120	2,445	2,449	2,931	0,000	0,236
140	2,560	2,473	2,96	0,008	0,160
142	2,939	2,502	3,054	0,191	0,013
151	2,767	2,487	3,027	0,079	0,067

161	2,398	2,415	2,891	0,000	0,243
181	2,709	2,476	2,999	0,054	0,084
196	2,342	2,428	2,907	0,007	0,319
208	2,322	2,453	2,935	0,017	0,376
210	2,425	2,409	2,879	0,000	0,206
217	2,619	2,417	2,913	0,041	0,087
224	2,425	2,463	2,933	0,001	0,258
228	2,443	2,406	2,886	0,001	0,197
232	2,409	2,452	2,896	0,002	0,237
236	2,360	2,444	2,908	0,007	0,300
239	2,417	2,458	2,942	0,002	0,275
241	2,439	2,424	2,904	0,000	0,216
245	2,437	2,428	2,912	0,000	0,226
250	2,558	2,445	2,961	0,013	0,162
258	2,398	2,448	2,911	0,003	0,264
266	2,455	2,502	2,996	0,002	0,293
269	2,431	2,431	2,914	0,000	0,234
282	2,489	2,484	2,959	0,000	0,221
328	2,478	2,464	2,936	0,000	0,210
330	2,367	2,446	2,917	0,006	0,302
333	2,388	2,405	2,884	0,000	0,246

Tabela E.10 - Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFoss e cálculo dos respetivos erros para os modelos de previsão para vinhos do Porto Tawny B.

Amostra	Referência	Viscosidade (mPa.s)		Erro ²	
		TB6	TB7	TB6	TB7
298	2,662	3,083	3,268	0,177	0,367
300	2,683	3,09	3,275	0,165	0,350
329	2,794	3,207	3,363	0,171	0,324
23	2,333	2,915	3,082	0,339	0,561
25	2,368	2,957	3,133	0,347	0,585
32	2,273	2,921	3,094	0,420	0,675
52	2,473	2,975	3,157	0,252	0,468
123	2,230	2,915	3,082	0,469	0,726
21	2,328	2,916	3,081	0,346	0,568
82	2,479	3,002	3,186	0,273	0,499
84	2,365	2,917	3,091	0,305	0,528
86	2,576	3,067	3,204	0,241	0,394
87	2,594	3,073	3,258	0,229	0,441
89	2,932	3,25	3,434	0,101	0,252

94	2,960	3,26	3,449	0,090	0,239
98	2,613	3,065	3,253	0,204	0,410
102	2,406	2,966	3,127	0,314	0,520
109	2,430	3,032	3,214	0,362	0,614
114	2,625	3,135	3,322	0,260	0,485
119	2,461	2,999	3,181	0,290	0,519
120	2,445	2,967	3,144	0,272	0,488
140	2,560	3,007	3,185	0,200	0,391
142	2,939	3,165	3,358	0,051	0,176
151	2,767	3,117	3,308	0,122	0,292
161	2,398	2,936	3,114	0,289	0,513
181	2,709	3,09	3,277	0,145	0,322
196	2,342	2,941	3,119	0,358	0,603
208	2,322	2,973	3,152	0,424	0,689
210	2,425	2,92	3,096	0,245	0,451
217	2,619	2,978	3,158	0,129	0,291
224	2,425	2,974	3,148	0,301	0,523
228	2,443	2,927	3,106	0,235	0,440
232	2,409	2,924	3,09	0,265	0,464
236	2,360	2,943	3,117	0,340	0,573
239	2,417	2,991	3,169	0,329	0,565
241	2,439	2,95	3,128	0,261	0,474
245	2,437	2,96	3,14	0,274	0,495
250	2,558	3,032	3,219	0,225	0,437
258	2,398	2,947	3,121	0,302	0,523
266	2,455	3,058	3,235	0,364	0,608
269	2,431	2,959	3,138	0,279	0,500
282	2,489	3,006	3,18	0,267	0,477
328	2,478	2,982	3,157	0,254	0,461
330	2,367	2,954	3,13	0,344	0,582
333	2,388	2,926	3,104	0,289	0,513

Tabela E.6 - Modelos de previsão e os respetivos erros quadráticos médios

Modelo de previsão	Erro quadrático médio
G4	1,178
G2	2,509
G10	1,588
B3	0,254
B4	0,433
R7	0,050
TA8	0,400
TA9	0,018
TB6	0,224
TB7	0,475