



Técnicas Quimiométricas na Avaliação da Viscosidade em Vinhos do Porto

MARIA EDUARDA FREITAS OLIVEIRA PEREIRA

Julho de 2021



Técnicas Quimiométricas na Avaliação da Viscosidade em Vinhos do Porto

MARIA EDUARDA FREITAS OLIVEIRA PEREIRA

Julho de 2021

Técnicas Quimiométricas na Avaliação da Viscosidade em Vinhos do Porto

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau Mestre em
Engenharia Química, ramo opcional de Energias e Biorrefinaria

Julho 2021

Autor

Maria Eduarda Freitas Oliveira Pereira

Orientação

Dr.^a Isabel Câmara Furtado – *Symington Family Estates*

Doutor Luís Manuel Silva – ISEP (Orientador)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Doutor Frank Rogerson e ao Eng.º João Pedro Ramalho, pela oportunidade que me deram de realizar a minha dissertação da tese no Laboratório de Investigação e Desenvolvimento da *Symington Family Estates*.

Agradeço à Doutora Isabel Câmara Furtado por toda a ajuda prestada e disponibilidade que demonstrou, e por todos os conhecimentos transmitidos.

Um agradecimento especial ao Ricardo Silva pela ajuda dispensada ao longo de todo o meu percurso pela empresa.

A todos os colaboradores da *Symington Family Estates* um agradecimento especial pelo seu acolhimento e pelo bom ambiente criado.

Agradeço ao Doutor Luís Silva pela disponibilidade, orientação e conhecimentos transmitidos que tornaram possíveis o desenvolvimento da dissertação da tese de mestrado.

Gostaria de agradecer à minha família e amigos, por me terem apoiado em todas as minhas decisões e por acreditarem nas minhas capacidades.

Por fim, gostaria de agradecer novamente ao Doutor Frank Rogerson por todo o conhecimento partilhado durante a sua presença, um sincero obrigada.

Resumo

O vinho do Porto distingue-se dos vinhos comuns pelas suas características particulares: uma enorme diversidade de estilos, uma persistência elevada quer no aroma quer no sabor, um teor alcoólico elevado, diferentes teores de açúcar e variedade de cores. Estes vinhos são consumidos pelas suas propriedades organoléticas e um dos grandes fatores para a aceitação do consumidor ao vinho será o *mouthfeel*, i.e., a sensação percecionada na boca no momento da degustação. Esta sensação é provocada, em grande parte, pelo parâmetro viscosidade, que é uma das propriedades físicas mais importantes de um fluido modificando outras perceções sensoriais, como a sensação de doce, o amargor e a adstringência. Desta forma, a monitorização deste parâmetro nos vinhos é de extrema importância e, por isto, o presente trabalho propôs-se à aplicação de conceitos de aprendizagem supervisionada, nomeadamente a regressão dos mínimos quadrados parciais, desenvolvendo um modelo de regressão a partir de espectros nas regiões MIR e NIR para calibrar o parâmetro viscosidade em vinhos do Porto no OenoFOSS, com recurso a um viscosímetro. Os resultados demonstraram que os modelos dirigidos a cada estilo de vinho do Porto apresentaram melhores coeficientes de determinação do que modelos aplicados a vinhos do Porto no geral, sem distinção dos estilos Branco, *Ruby* e *Tawny*. O teste dos modelos aplicados a cada estilo apresentou um erro crescente para os modelos Branco, Colheita, *Tawny* e Global. Os vinhos *Ruby* não foram testados devido a problemas técnicos no viscosímetro. Após a testagem, verificou-se que os modelos desenvolvidos ainda apresentam um erro considerável. Deste modo, mais estudos deverão ser feitos por forma a aumentar a robustez destes modelos.

Com o intuito de estudar o efeito de vários parâmetros físico-químicos na viscosidade dos vinhos, utilizaram-se vinhos sintéticos com diferentes graus alcoólicos, densidades, pH e temperaturas. Foi possível concluir, através dos resultados, que a viscosidade é um parâmetro que diminui com o aumento da temperatura e do pH, enquanto aumenta com o aumento da densidade e do teor alcoólico.

Por fim, nos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade foi possível afirmar que as leituras mostraram-se precisas, apesar de se verificar um ligeiro aumento da viscosidade ao longo do tempo.

Palavras-Chave: Vinho do Porto, Quimiometria, Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais, Viscosidade, Análise Multivariável, Espectrofotometria no Infravermelho

Abstract

Port wine is distinguished from ordinary wines by its particular characteristics: a huge diversity of styles, a high persistence in both aroma and taste, high alcohol content, different sugar contents and a variety of colors. These wines are consumed for their organoleptic properties and one of the major factors for consumer acceptance of wine will be the mouthfeel, i.e., the sensation perceived in the mouth at the moment of tasting. This sensation is caused in large part by the viscosity parameter, which is one of the most important physical properties of a fluid, modifying other sensory perceptions, such as sweetness, bitterness and astringency. Thus, the monitoring of this parameter in wines is of utmost importance and, for this reason, this work proposed the application of supervised learning concepts, namely partial least squares regression, developing a regression model from MIR and NIR spectra to calibrate the viscosity parameter in Port wines in OenoFOSS, using a viscosimeter. The results showed that the models for each Port wine style showed better determination coefficients than models applied to Port wines in general, without distinction between White, Ruby and Tawny styles. Testing the models applied to each style showed increasing error for the White, Harvest, Tawny and Global models. Ruby wines were not tested due to technical problems with the viscometer. After testing, it was found that the models developed still present a considerable error. Therefore, further studies should be done to increase the robustness of these models.

In order to study the effect of various physicochemical parameters on the viscosity of wines, synthetic wines with different alcoholic degrees, densities, pH and temperatures were used. It was possible to conclude from the results that viscosity is a parameter that decreases with increasing temperature and pH, while it increases with increasing density and alcohol content.

Finally, in the repeatability and reproducibility tests, it was possible to state that the readings were accurate, despite a slight increase in viscosity over time.

Keywords: Port Wine, Chemometrics, Partial Least Squares Regression, Viscosity, Multivariate Analysis, Infrared Spectrophotometry

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract.....	v
Índice	vii
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xv
Lista de siglas	xix
Lista de símbolos.....	xx
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 Estilos e principais características do vinho do Porto	4
2.2 Viscosidade	5
2.2.1 Classificação dos fluidos	7
2.2.2 Relação entre a Viscosidade e o Vinho	9
2.3 Métodos Espectrofotométricos	14
2.3.1 Espectrofotometria de absorção	15
2.4 Quimiometria	18
2.4.1 Regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS).....	19
2.4.2 Máquina de vetores de suporte (SVM).....	22
2.4.3 Redes Neurais Artificiais.....	23
3 Materiais e métodos	25
3.1 Amostras	25

3.2	Instrumentação e software	25
3.2.1	microVISCTM	25
3.2.2	OenoFOSS	27
3.2.3	FTIR <i>Calibrator</i>	28
3.3	Impacto da temperatura na viscosidade	29
3.4	Impacto das variáveis temperatura, densidade, grau alcoólico e pH na viscosidade em vinhos sintéticos	29
3.5	Ensaio de repetibilidade e reprodutibilidade	31
4	Resultados e discussão	33
4.1	Calibração e Validação do parâmetro viscosidade	33
4.1.1	Modelos de calibração globais	33
4.1.2	Modelos de calibração para vinhos do Porto Branco	39
4.1.3	Modelos de calibração para vinhos do Porto Colheita	43
4.1.4	Modelos de calibração para vinhos do Porto <i>Tawny</i>	48
4.1.5	Modelos de calibração para vinhos do Porto <i>Ruby</i>	53
4.2	Teste das calibrações para o parâmetro viscosidade.....	55
4.3	Impacto da temperatura na viscosidade	59
4.4	Impacto das variáveis temperatura, densidade, teor alcoólico e pH na viscosidade em vinhos sintéticos	60
4.5	Repetibilidade e reprodutibilidade.....	65
5	Conclusões	67
Anexo A	Lista de vinhos do Porto utilizados ao longo do trabalho	75
Anexo B	Leituras da viscosidade, temperatura e taxa de corte dos vinhos do Porto usados na calibração/validação e na testagem	80
Anexo C	Ensaio de repetibilidade e reprodutibilidade e de variação de temperatura	85
Anexo D	Vinhos sintéticos	93

Anexo E Leituras no espectrofotómetro e cálculo dos erros para o teste do parâmetro
viscosidade..... 95

Índice de figuras

Figura 2.1 Representação do escoamento de fluidos	6
Figura 2.2 Modelo de placas paralelas para explicar a viscosidade de um fluido	7
Figura 2.3 Tipos de fluidos baseados na viscosidade	8
Figura 2.4 Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo	9
Figura 2.5 Espectro eletromagnético de radiação	15
Figura 2.6 Representação de como a espectroscopia é combinada com ferramentas quimiométricas para abordar diferentes questões na indústria do vinho	18
Figura 2.7 Representação esquemática do método PLS onde T corresponde às variáveis latentes e U à variável de resposta	21
Figura 2.8 Exemplo de erro de previsão versus complexidade do modelo para conjuntos de calibração e para conjuntos de teste	22
Figura 2.9 Representação simples do método SVM	23
Figura 2.10 Exemplo de uma rede neuronal	24
Figura 3.1 MicroVISC™ incorporado numa câmara de temperatura	26
Figura 3.2 Esquema de uma célula VROC	26
Figura 3.3 Espectrofotómetro OenoFOSS	28
Figura 4.1 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “Global 1.0”, respetivamente	34
Figura 4.2 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “Global 1.0” após a remoção dos 3 <i>outliers</i> e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “Global 1.0” antes da exclusão dos novos 8 <i>outliers</i> , respetivamente	36
Figura 4.3 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Global 2.0”	37
Figura 4.4 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Global 3.0”, antes da remoção dos <i>outliers</i> e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “Global 3.0” antes da remoção dos <i>outliers</i> , respetivamente	38
Figura 4.5 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Global 3.0”, após a remoção dos <i>outliers</i>	39

Figura 4.6 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Branco 1.0” e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “Branco 1.0”, respetivamente	40
Figura 4.7 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Branco 2.0” e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “Branco 2.0”, respetivamente	42
Figura 4.8 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Branco 3.0” e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “Branco 3.0”, respetivamente	43
Figura 4.9 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Colheita 1.0”, antes da remoção dos outliers e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “Colheita 1.0” antes da remoção dos <i>outliers</i> , respetivamente	44
Figura 4.10 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Colheita 1.0”, após a remoção dos <i>outliers</i>	45
Figura 4.11 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Colheita 2.0”, antes da remoção dos outliers e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “Colheita 2.0” antes da remoção dos <i>outliers</i> , respetivamente	47
Figura 4.12 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Colheita 2.0”, após a remoção dos <i>outliers</i>	48
Figura 4.13 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Tawny 1.0”, antes da remoção dos <i>outliers</i> e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “Tawny 1.0” antes da remoção dos <i>outliers</i> , respetivamente	49
Figura 4.14 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Tawny 1.0”, após a remoção do <i>outlier</i>	50

Figura 4.15 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “ <i>Tawny 2.0</i> ”, antes da remoção dos <i>outliers</i> e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “ <i>Tawny 2.0</i> ” antes da remoção dos <i>outliers</i> , respetivamente	51
Figura 4.16 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “ <i>Tawny 2.0</i> ”, após a remoção dos <i>outliers</i>	52
Figura 4.17 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “ <i>Ruby 1.0</i> ” e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “ <i>Ruby 1.0</i> ”, respetivamente.....	53
Figura 4.18 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “ <i>Ruby 2.0</i> ” e representação gráfica da viscosidade de referência <i>versus</i> a viscosidade prevista para o modelo “ <i>Ruby 2.0</i> ”, respetivamente	55
Figura 4.19 Representação gráfica do erro ² obtido para cada modelo de calibração criado.	56
Figura 4.20 Representação gráfica da viscosidade em mPa.s <i>versus</i> a temperatura em ° C.	59
Figura 4.21 Representação gráfica da viscosidade em mPa.s <i>versus</i> a temperatura em °C.	61
Figura 4.22 Representação gráfica da viscosidade (mPa.s) em função da concentração de sacarose (g.L ⁻¹).	62
Figura 4.23 Representação gráfica da viscosidade (mPa.s) em função % v/v etanol para soluções com e sem adição de ácido tartárico.	63
Figura 4.24 Representação gráfica da viscosidade em função do pH, bem como a equação de regressão linear e respetivo R ²	64
Figura C.1 Representação gráfica da média das leituras de viscosidade e respetivos erros padrão, para cada repetição, para o vinho 9 no mês de abril e de maio.	91
Figura C.2 <i>Boxplots</i> das leituras da viscosidade para os ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade para o vinho 9 no mês de abril e de maio.....	91
Figura C.3 Representação gráfica da média das leituras de viscosidade e respetivos erros padrão, para cada repetição, para o vinho 5 no mês de abril e de maio.	92

Figura C.4 *Boxplots* das leituras da viscosidade para os ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade para o vinho 5 no mês de abril e de maio..... 92

Índice de tabelas

Tabela 4.1 Parâmetros do modelo de calibração global inicial.	34
Tabela 4.2 Parâmetros do modelo de calibração “Global 1.0”.	35
Tabela 4.3 Parâmetros do modelo de calibração “Global 2.0”.	36
Tabela 4.4 Parâmetros do modelo de calibração "Global 3.0" antes da remoção dos outliers.	37
Tabela 4.5 Parâmetros do modelo de calibração "Global 3.0" após a remoção dos outliers.	38
Tabela 4.6 Parâmetros do modelo de calibração "Branco 1.0".	40
Tabela 4.7 Parâmetros do modelo de calibração "Branco 2.0".	41
Tabela 4.8 Parâmetros do modelo de calibração "Branco 3.0".	42
Tabela 4.9 Parâmetros do modelo de calibração "Colheita 1.0" antes da remoção dos outliers.	44
Tabela 4.10 Parâmetros do modelo de calibração "Colheita 1.0" após a remoção dos outliers.	45
Tabela 4.11 Parâmetros do modelo de calibração "Colheita 2.0" antes da remoção dos outliers.	46
Tabela 4.12 Parâmetros do modelo de calibração "Colheita 2.0" após a remoção dos 2 outliers.	47
Tabela 4.13 Parâmetros do modelo de calibração "Tawny 1.0" antes da remoção dos outliers.	48
Tabela 4.14 Parâmetros do modelo de calibração "Tawny 1.0" após a remoção do outlier.	50
Tabela 4.15 Parâmetros do modelo de calibração "Tawny 2.0" antes da remoção dos outliers.	51
Tabela 4.16 Parâmetros do modelo de calibração "Tawny 2.0" após a remoção dos outliers.	52
Tabela 4.17 Parâmetros do modelo de calibração "Ruby 1.0".	53
Tabela 4.18 Parâmetros do modelo de calibração "Ruby 2.0".	54
Tabela 4.19 Resultados obtidos para os ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade tais como a média, desvio padrão e o coeficiente de variação.	65
Tabela A.1 Dados do teor de etanol (% Vol), pH, °Baumé e acidez volátil presentes no rótulo de cada amostra de vinho utilizados na calibração/validação e na testagem.	75

Tabela A.2 Dados de álcool (% Vol), pH, °Baumé e acidez volátil presentes no rótulo de cada amostra de vinho utilizada para ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade.....	79
Tabela B.1 Leituras da viscosidade, temperatura e taxa de corte dos vinhos do Porto usados na calibração/validação	80
Tabela B.2 Leituras no viscosímetro da viscosidade, temperatura e taxa de corte dos vinhos do Porto usados na testagem	84
Tabela C.1 Leituras no viscosímetro de valores de viscosidade, temperatura e taxa de corte de vinhos do Porto	85
Tabela C.2 Ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade do vinho 9, leitura da viscosidade para cada repetição	87
Tabela C.3 Ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade do vinho 5, leitura da viscosidade para cada repetição	89
Tabela C.4 Médias de viscosidade de cada repetição e global com a mesma seringa, respetivo desvio-padrão, coeficiente de variação e data para o vinho 9.....	89
Tabela C.5 Médias de viscosidade de cada repetição e global com a mesma seringa, respetivo desvio-padrão, coeficiente de variação e data para o vinho 5.....	90
Tabela D.1 Resultados obtidos para viscosidade em função da temperatura (°C) para vinhos sintéticos a uma taxa de corte de 5000 s^{-1}	93
Tabela D.2 Leituras de viscosidade para cada concentração de sacarose, fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s^{-1})	93
Tabela D.3 Leituras de viscosidade para cada % v/v etanol, fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s^{-1}) sem adição de ácido tartárico	94
Tabela D.4 Leituras de viscosidade para cada % v/v etanol, fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s^{-1}), com adição de ácido tartárico	94
Tabela D.5 Leituras de viscosidade para cada valor de pH, fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s^{-1})	94
Tabela E.1 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS e respetivos erros para os modelos de calibração "Global".....	95
Tabela E.2 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS e respetivos erros para os modelos de calibração "Branco"	96
Tabela E.3 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS e respetivos erros para os modelos de calibração "Colheita"	97
Tabela E.4 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS e respetivos erros para os modelos de calibração "Tawny".....	98

Tabela E.5 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS para os modelos de calibração "Ruby".	99
Tabela E.6 Modelos de calibração e respetivos somatórios do erro ²	99

Lista de abreviaturas

Ac.Vol – Acidez volátil

Visc.média – Viscosidade média

VP – Vinho do Porto

Lista de siglas

ANN's – Redes neuronais artificiais (*Artificial Neural Network*)

CV – Coeficiente de variação

DOC – Denominação de Origem Controlada

DP – Desvio padrão

FTIR – Transformada de Fourier

IV – Radiação infravermelha

LBV – *Late Bottled Vintage*

MIR– Infravermelho médio (*Mid infrared*)

MLR – Regressão multilinear (*Multiple Linear Regression*)

NIR – Infravermelho próximo (*Near infrared*)

PCA – Análise de componentes principais (*Principal Component Analysis*)

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

SVM – Máquina de vetores de suporte (*Support Vector Machine*)

UV – Radiação ultra-violeta

VIS – Radiação visível

VROC – *Viscometer Rheometer on a Chip*

Lista de símbolos

γ_{app} – Taxa de corte aparente

A – Absorvância

b – Percurso ótico

c – Concentração

h – Altura do canal

I – Intensidade da luz

I_0 – Intensidade da luz emitida

Q – Fluxo

R^2 – Coeficiente de determinação

T – Transmitância

W – Largura do canal

γ – Taxa de corte

ε – Absortividade molar

μ – Viscosidade dinâmica

τ – Tensão de corte

1 Introdução

1.1 Enquadramento do Projeto

O presente trabalho foi realizado em contexto empresarial na *Symington Family Estates*, no Laboratório de Investigação e Desenvolvimento (I&D), com o intuito de estudar, otimizar e calibrar o parâmetro viscosidade em vinhos do Porto. Para tal, teve-se como objetivo recorrer a um viscosímetro por forma a elaborar um modelo de regressão por quimiometria aplicável no espectrofotómetro OenoFOSS. Efetivamente, pretende-se aplicar conceitos de aprendizagem supervisionada, tal como a regressão através dos mínimos quadrados parciais de forma a calibrar o parâmetro viscosidade a partir da correlação com um espectro de infravermelhos.

Com este projeto pretendeu-se tratar os dados recolhidos através da aplicação de metodologias estatísticas, explorando modelos de calibração e diversas variáveis que influenciam a viscosidade dos vinhos do Porto. Assim, pretendeu-se chegar a um modelo de calibração global, bem como a alguns modelos mais específicos para cada tipo de vinho (*Tawny*, Branco e *Ruby*) e, também, para vinhos Colheita. Também se procurou estudar como certos fatores influenciam a viscosidade dos vinhos do Porto, entre os quais a temperatura, pH, densidade e o teor alcoólico. Realizaram-se ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade de modo a avaliar o desempenho do viscosímetro e analisar como a viscosidade poderia variar com o tempo.

1.2 Apresentação da empresa

A *Symington Family Estates*, uma empresa familiar há mais de 130 anos, é um dos principais produtores de vinho em Portugal, sendo os maiores produtores a nível mundial de vinho do Porto *premium*. De origem britânica e portuguesa, gerida atualmente pela 4^a e 5^a gerações, a *Symington* tem como princípio o compromisso para com o povo português, as suas terras e os seus vinhos. É proprietária de quatro grandes casas históricas de vinho do Porto, *Graham's*, *Cockburn's*, *Dow's* e *Warre's*. Para além de vinho do Porto, a *Symington* produz também um conjunto de vinhos de mesa do Douro, com especial destaque nas marcas Quinta do Vesúvio, Quinta do Ataíde, Altano, *Prats & Symington*, bem como vinhos na região de Portalegre, no Alto Alentejo, a Quinta da Fonte do Souto (“A Symington hoje,” 2021).

Esta empresa é a principal proprietária de vinhas no Douro, com um total de 26 quintas, abrangendo cerca de 2 255 hectares, dos quais 1 024 hectares estão plantados com vinha na região demarcada dos vinhos do Douro, que é a maior área de vinha de montanha do mundo e património mundial da UNESCO (“A Symington hoje,” 2021).

A família *Symington* tem liderado no campo da inovação em viticultura e enologia com uma equipa de I&D que está constantemente a apostar em novas soluções, tanto na vinha, como na adega, tendo desenvolvido o primeiro Lagar Robótico, para a produção de vinhos do Porto de elevada qualidade (“A Symington hoje,” 2021).

Os seus vinhos do Porto e os de Denominação de Origem Controlada (DOC) Douro são detentores de prémios internacionais de relevância, como são exemplo o Porto *Vintage Dow’s* 2007 que ganhou 100 pontos na influente *Wine Spectator*, o Porto *Vintage Dow’s* 2011, sendo avaliado com 99 pontos pela mesma entidade em 2014, adquirindo o título de “Vinho do Ano” e o 1º lugar na tabela Top 100 Vinhos do Mundo (“A Symington hoje,” 2021).

A *Symington Family Estates* tem como missão criar valor e prestígio para a empresa e para os produtos produzidos, de forma a entregar à geração seguinte uma empresa melhor do que a que foi confiada à presente geração. Esta empresa vê a tradição como uma herança, e a inovação e a qualidade como um compromisso; tem paixão e orgulho no que é feito e respeito pelas pessoas (“Missão, Visão e Valores”, 2021).

1.3 Organização do relatório

O presente relatório encontra-se dividido em 5 secções. No capítulo 1 faz-se uma pequena introdução, onde é descrito o enquadramento e se apresenta a empresa onde o estágio foi realizado, bem como o tema e objetivos do mesmo. O capítulo 2 diz respeito à fundamentação teórica do tema de dissertação. O capítulo 3 descreve os materiais e os métodos utilizados, enquanto no capítulo 4 são descritos os resultados e discussão dos mesmos. Por último, no capítulo 5, serão sumarizadas as principais conclusões do presente trabalho.

2 Fundamentos teóricos

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos e fundamentos teóricos necessários à análise e compreensão dos resultados obtidos ao longo da presente dissertação. Em primeiro lugar, será dada uma pequena definição de vinho, destacando o vinho do Porto e os seus diversos estilos. Depois, será feita uma alusão a alguns conceitos, tais como a viscosidade, relacionando-a com o vinho, estudando o modo como esta varia e quais os parâmetros que têm influência na viscosidade. Por fim, será feita uma abordagem aos métodos espectrofotométricos, à quimiometria e aos vários métodos de aprendizagem supervisionada, aprofundando a regressão por mínimos quadrados parciais.

2.1 O vinho do Porto

O vinho do Porto é não só um dos produtos portugueses de maior reconhecimento a nível internacional, mas é também fruto de uma atividade que reflete a cultura portuguesa e que envolve toda a região do Douro. Efetivamente, Portugal é um país reconhecido como exportador de vinhos, especialmente de vinho do Porto (Santos & Ribeiro, 2011). Este é um vinho licoroso, produzido na Região Demarcada do Douro, sob condições peculiares derivadas de fatores naturais e humanos (Miralles *et al.*, 2008). De facto, esta região foi uma das primeiras regiões demarcadas a nível mundial. Tal é a sua importância que, em 2011, o Alto Douro Vinhateiro foi classificado pela UNESCO como “Património Mundial da Humanidade” (IVV, 2021).

O processo de fabrico, baseado na tradição, inclui a paragem da fermentação do mosto pela adição de aguardente vínica, a lotação de vinhos e o envelhecimento. A produção de vinho do Porto começa pela remoção do engaço, seguido do esmagamento das uvas. A polpa da uva é submetida a uma maceração intensiva para garantir a extração máxima da cor. De seguida, o mosto fermenta (processo de transformação efetuado pelas leveduras do açúcar em etanol) até que a quantidade restante de açúcar da uva atinja o grau desejado de doçura (Moreira & Guedes de Pinho, 2011).

Esta etapa é finalizada pela fase de fortificação, sendo esta a que diferencia os vinhos do Porto de todos os outros vinhos. Nesta fase, a fermentação é interrompida pela adição de aguardente vínica, com aproximadamente 77% (v/v) de álcool, impedindo o funcionamento do metabolismo das leveduras devido à elevada percentagem em etanol.

Deste modo, não continuará a ocorrer a transformação do açúcar da uva em etanol, pelo que se irá obter um vinho mais doce e com elevado grau alcoólico (Cruz, 2018).

O vinho do Porto distingue-se dos vinhos comuns pelas suas características particulares: uma enorme diversidade de estilos, uma persistência muito elevada quer no aroma quer no sabor, um teor alcoólico elevado (geralmente compreendido entre 19 e 22% vol. etanol), diferentes teores de açúcar e variedade de cores. Existe um conjunto de designações que possibilitam a identificação dos vários tipos de vinho do Porto (Lopes, 2009).

2.1.1 Estilos e principais características do vinho do Porto

Os vinhos do Porto podem ser classificados de acordo com o seu estilo e as suas principais características. Estes podem ser divididos em 4 estilos, sendo estes *Tawny*, *Ruby*, Branco e *Rosé*.

Os vinhos do Porto *Tawny* são misturas de vinhos envelhecidos em madeira durante determinados períodos de tempo (Prata-Sena *et al.*, 2018) e podem ser classificados em *Tawny*, *Tawny Reserva*, *Tawny* com indicação de idade (10, 20, 30 e 40 anos) e *Colheita* (IVV, 2021). Os *Tawny Reserva* são vinhos com estágio em madeira (Moreira & Pinho, 2011). Os *Tawny* com indicação de idade são obtidos utilizando vinhos de diversos anos que estagiaram em madeira, pelo que a idade mencionada no rótulo corresponde à média aproximada das idades dos diferentes vinhos que constituem o lote (Lopes, 2009). Estes revelam um pouco mais de evolução comparativamente aos *Tawny Reserva* (IVV, 2021). Por fim, os *Tawny Colheita* são vinhos de elevada qualidade provenientes de uma só colheita (Lopes, 2009). Estes são envelhecidos em cascos por um período mínimo de 7 anos (IVV, 2021).

Relativamente aos vinhos do Porto *Ruby*, estes dividem-se em *Reserva*, *Late Bottled Vintage* (LBV), *Crusted*, *Vintage* e *Single Quinta* (Prata-Sena *et al.*, 2018; IVDP, 2021). No geral, os vinhos do Porto *Ruby* são misturas de vinhos jovens, que sofreram uma curta maturação em cubas de madeira, aço ou cimento, sendo depois misturados, filtrados e engarrafados. Apresentam uma cor rubi, mais ou menos intensa, e um aroma frutado (Prata-Sena *et al.*, 2018). Os vinhos LBV são provenientes de uma só colheita que apresenta elevada qualidade e características acima da média, sendo amadurecidos durante 4 a 6 anos em cubas e depois engarrafados (Prata-Sena *et al.*, 2018). Os *Ruby*

Crusted consistem numa mistura de vinhos de várias colheitas, envelhecidos pelo menos 2 anos em madeira e 3 anos em garrafa. Durante este último período, forma-se um depósito na garrafa (crosta), dando nome a esta categoria (Lopes, 2009). É encorpado, com cor intensa e bom paladar e aroma (Prata-Sena *et al.*, 2018). Relativamente aos *Ruby Single Quinta* estes são provenientes de uma única vinha de um só ano (IVV, 2021). Os *Vintage* são vinhos de qualidade excepcional, provenientes de uma só colheita (Lopes, 2009). São amadurecidos durante 2 a 3 anos em barris ou cubas de madeira e, depois, envelhecidos durante cerca de 15 anos em garrafa (IVDP, 2021).

Relativamente ao vinho do Porto Branco, este apresenta-se em vários estilos, nomeadamente associados períodos de envelhecimento mais ou menos prolongados e diferentes graus de doçura (IVV, 2021). Apresenta um aroma floral e frutado (Prata-Sena *et al.*, 2018). Este é o único vinho que é categorizado de acordo com o seu teor de açúcar e pode ser classificado de muito doce, doce, meio-seco, seco ou extra-seco (>130, 85-130, 65-85, 40-65 e < 40 g/L de açúcares, respetivamente). Quanto à cor, esta pode variar entre o tinto e o alourado-claro, incluindo tonalidades intermédias como tinto-alourado e alourado. Os vinhos do Porto Branco também apresentam cores distintas (branco-pálido, branco palha e branco alourado) (IVDP, 2021).

Por fim, a produção de vinho do Porto *Rosé* envolve técnicas de produção de vinho do Porto Tinto e Branco. Apresentam uma grande variação de sabores e cores. O aroma fresco e jovem, com uma persistência frutada e suavidade no paladar caracterizam estes vinhos (Prata-Sena *et al.*, 2018). Na verdade, este é um estilo mais recente, de coloração rosa, obtido da leve maceração das uvas tintas (IVV, 2021).

2.2 Viscosidade

A reologia é uma ciência que surgiu no início do século XX e tem como principal objetivo o estudo das deformações e do escoamento dos materiais, como é definido pelos radicais de origem grega *rheos* (fluir) e *logos* (estudo) (Neto, 2013). De facto, o seu objetivo consiste no estudo do comportamento mecânico da matéria, ou seja, no estabelecimento de relações entre as forças aplicadas e as deformações resultantes. Em suma, a reologia é o estudo do modo como os materiais respondem à aplicação de uma tensão ou deformação (Macosco, 1994; Neto, 2013).

A medição da viscosidade permite controlar a qualidade das matérias-primas, avaliar o efeito das condições de processamento, bem como da qualidade do produto final. Na verdade, a viscosidade pode variar consideravelmente em processos que envolvam aquecimento, arrefecimento, homogeneização e concentração, bem como durante fermentações industriais (Neto, 2013).

Quando um líquido flui, este tem uma resistência inerente ao movimento. Esta resistência vem do atrito interno das moléculas e partículas presentes no fluido, quando deslizam umas nas outras em movimento, sendo maior para moléculas de maior dimensão (Viswanath *et al.*, 2007). Assim, para que um fluido passe num tubo (Figura 2.1), a resistência provocada pelo atrito tem de ser superada pela energia de pressão (Viswanath *et al.*, 2007).

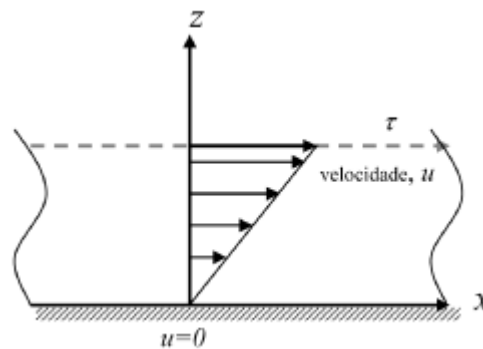


Figura 2.1 Representação do escoamento de fluidos (adaptado de Costa & Ribeiro, 2010).

A tensão de corte (τ), como se encontra representado na Figura 2.1, surge do vetor de direção perpendicular à secção transversal do fluido. A deformação que está associada à tensão de corte é a taxa de corte (γ) (Ramsey, 2019).

A viscosidade de um fluido é a medida da resistência deste ao movimento, e pode ser descrita pela Equação 2.1, em que μ (Pa.s) corresponde à viscosidade dinâmica, τ (Pa) à tensão de corte e γ (s^{-1}) à taxa de corte (Viswanath *et al.*, 2007).

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.1)$$

Existem dois tipos de viscosidade, a dinâmica (ou absoluta) e a cinemática. A viscosidade dinâmica corresponde à razão entre a tensão de corte e a taxa de corte, enquanto que, a viscosidade cinemática consiste na razão entre a viscosidade dinâmica e a massa volúmica do fluido (Viswanath *et al.*, 2007).

A tensão de corte é a força tangencial por unidade de área necessária para deslizar uma placa superior sobre outra, como demonstrado na Figura 2.2. Na verdade, a força provoca o movimento das camadas de líquido que deslizam a uma determinada velocidade. Esta força difere para diferentes velocidades e áreas de superfície de contacto (Viswanath *et al.*, 2007).

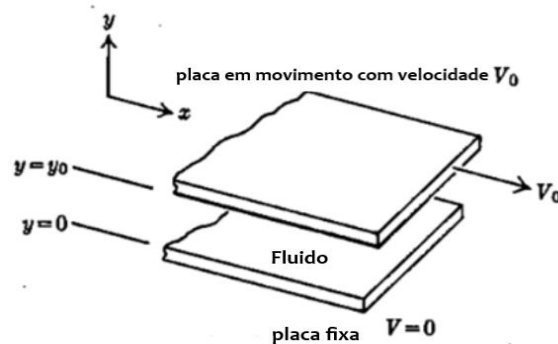


Figura 2.2 Modelo de placas paralelas para explicar a viscosidade de um fluido (adaptado de Nevers, 1991).

Esta medida de força por unidade de área pode ser definida pela equação 2.2:

$$\tau = \mu \frac{dV}{dy} \quad (2.2)$$

Onde μ é o coeficiente de viscosidade e $\frac{dV}{dy}$ é o gradiente de velocidade. Esta razão também pode ser denominada taxa de corte ou taxa de deformação (Nevers, 1991).

Deste modo, a tensão de corte é diretamente proporcional à taxa de corte, obedecendo à linearidade estabelecida por Isaac Newton. Em contrapartida, os fluidos que não cumprem esta linearidade são considerados fluidos não-newtonianos (Nevers, 1991).

2.2.1 Classificação dos fluidos

Um fluido é uma substância que se deforma continuamente quando submetida a uma tensão de corte. A viscosidade pode ser utilizada para classificar o comportamento de diversos fluidos. Do ponto de vista reológico, os fluidos podem ser divididos em duas categorias distintas: fluidos newtonianos e não-newtonianos. Efetivamente, um fluido newtoniano é aquele cuja tensão de corte é diretamente proporcional à taxa de corte. Quando não apresentam esta linearidade designam-se fluidos não-newtonianos (Neto, 2013).

Os fluidos não-newtonianos podem apresentar diferentes comportamentos. Se a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte, é denominado pseudoplástico (Viswanath *et al.*, 2007). Um fluido em que se verifica um aumento da viscosidade com o aumento da taxa de corte designa-se dilatante. Os fluidos de *Bingham* admitem um comportamento sólido até determinado nível de tensão e depois comportam-se como um fluido (Viswanath *et al.*, 2007; Neutrium, 2021).

A Figura 2.3 apresenta o comportamento dos diferentes tipos de fluidos, de acordo com a relação entre a tensão de corte e a taxa de corte.

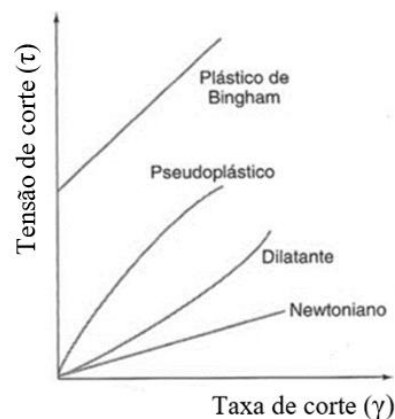


Figura 2.3 Tipos de fluidos baseados na viscosidade (adaptado de Novo Exemplo, 2021).

A viscosidade pode permanecer constante ao longo tempo ou variar com este. De facto, os fluidos cuja viscosidade mantêm-se constantes ao longo do tempo designam-se fluidos independentes do tempo. Inversamente, os fluidos cuja viscosidade varia com o tempo chamam-se de fluidos dependentes do tempo (Nevers, 1991).

Todos os fluidos newtonianos são independentes do tempo, tal como a maioria dos não-newtonianos. No entanto, existem alguns fluidos não-newtonianos dependentes do tempo, estes podem ser considerados tixotrópicos ou reopéticos (Nevers, 1991).

Assim, os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo são aqueles cuja viscosidade varia ao longo do tempo para uma taxa de corte constante. Os fluidos tixotrópicos sofrem uma diminuição da viscosidade ao longo do tempo, enquanto que para os fluidos reopéticos verifica-se um aumento da viscosidade, como demonstrado na Figura 2.4 (Viswanath *et al.*, 2007). Em qualquer dos casos há sempre a manifestação de histerese.

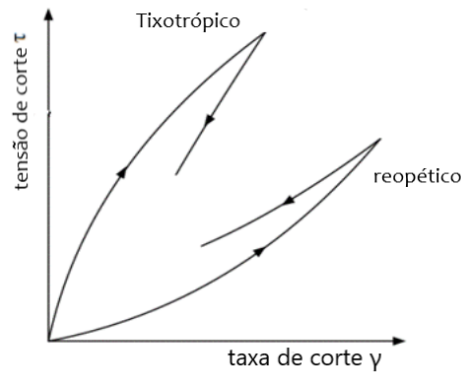


Figura 2.4 Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo (adaptado de Neutrium, 2021).

2.2.2 Relação entre a Viscosidade e o vinho

A viscosidade é uma das propriedades físicas mais importantes de um fluido, pois caracteriza a fricção interna de um fluido e demonstra a resistência apresentada pelo seu fluxo (Shehadeh *et al.*, 2019).

A viscosidade afeta a sensação na boca provocada pelos líquidos, modificando outras percepções sensoriais como a sensação de doce, o amargor e a adstringência. (Fontoin *et al.*, 2008; Shehadeh *et al.*, 2019). Na verdade, Yanniotis *et al.*, 2007, definem que a viscosidade percebida, isto é, a viscosidade sentida na boca, é tipicamente avaliada oralmente pela pressão necessária para que os alimentos líquidos fluam entre a superfície superior da língua e o palato (Yanniotis *et al.*, 2007).

Segundo Alvarado e Aguilera, 2001, no setor alimentar as propriedades reológicas são utilizadas no controlo de qualidade, avaliação da textura e determinação da estrutura do alimento, incluindo as mudanças físico-químicas que ocorrem durante o processamento e o armazenamento (Alvarado e Aguilera, 2001).

O dimensionamento de equipamentos para processamento de vinhos envolve problemas relacionados com o seu escoamento. Deste modo, conhecer o comportamento reológico é útil não só para o controlo e qualidade do produto, mas também para a utilização adequada de sistemas de tubagens, permutadores de calor, filtros, bombas, entre outros (Neto, 2013).

O escoamento de fluidos naturais é influenciado pela coesão das suas moléculas e pela afinidade com as paredes das tubagens. A coesão das moléculas depende das forças intermoleculares que mantêm as moléculas, e resulta na criação de fricção interna entre

elas, que é caracterizada pela viscosidade. Portanto, os fatores que influenciam a viscosidade são aqueles que afetam as forças intermoleculares, nomeadamente a temperatura, a força das ligações intermoleculares do solvente-soluto e a entalpia, a densidade e a composição quantitativa de cada componente da solução (Shehadeh *et al.*, 2019).

Segundo Costell e Duran, 1982, os principais componentes responsáveis pelo comportamento reológico dos produtos derivados de frutas são o tipo de fruta, a temperatura e o teor em sólidos (açúcares e fibras) (Costell & Duran, 1982).

Jackson, 2008, definiu o corpo do vinho como a sensação tátil induzida principalmente pela presença de álcool, mas claramente influenciada pela presença de açúcares, compostos fenólicos e glicerol (em alta concentração) (Jackson, 2008). Na verdade, a viscosidade é, provavelmente, a propriedade que mais se correlaciona com o corpo do vinho (Jackson, 2008). Quando um vinho é encorpado significa que tem uma perceção positiva, pois dá uma sensação de espessura na boca. Pelo contrário, quando um vinho é aguado, possui uma perceção negativa ou ausência de corpo suficiente, pois devido à baixa viscosidade tende-se a espalhar mais rapidamente, como a água (Neto, 2013).

Langstaff, Guinard e Lewis, 1991, sugeriram que a viscosidade e a densidade eram componentes de plenitude na cerveja, uma classificação posteriormente alargada ao vinho. A viscosidade foi definida por estes como “o grau de resistência da cerveja ao fluxo sob uma força aplicada na boca”. No entanto, várias observações sugerem que existe alguma redundância nestes termos. Usando estas definições, os autores descobriram que a viscosidade e a densidade sentida na cerveja estavam altamente correlacionadas uma com a outra através de uma correlação direta (Langstaff, *et al.*, 1991).

➤ **Influência do teor alcoólico, extrato seco e concentração em açúcares**

Um estudo conduzido por Yanniotis *et al.*, 2007, demonstra que a viscosidade em soluções aquosas de etanol aumenta com o aumento da concentração em etanol. Neste estudo, mediu-se a viscosidade de vinhos comerciais tintos e brancos, secos e doces, com diferentes teores de etanol e glicerol, utilizando um viscosímetro de bola (Yanniotis *et al.*, 2007). Estes autores concluíram que o etanol e o extrato seco são os constituintes que afetam maioritariamente a viscosidade do vinho, enquanto que o glicerol apresenta uma contribuição negligenciável devido à sua baixa concentração (Yanniotis *et al.*, 2007). Na

verdade, estes constataram que para cada aumento de 1% (v/v) de etanol a viscosidade aumenta 0,047 mPa.s (Yanniotis *et al.*, 2007).

Neto, 2013, realizou um estudo sobre a viscosidade de vinhos tintos secos produzidos no sul do Brasil. Dois dos principais objetivos consistiam em estudar a influência do teor alcoólico e do extrato seco na viscosidade e massa volúmica a 16 °C e 18 °C (Neto, 2013). Os ensaios reológicos foram realizados através de um viscosímetro de tensão controlada, apresentando uma geometria de cilindro concêntrico com uma taxa de corte de 1 a 250 s⁻¹, a diferentes temperaturas (2, 8, 14, 20 e 26 °C). A partir dos valores obtidos para a taxa e tensão de cortes, estes foram ajustados ao modelo de Newton e Ostwald De Waelle utilizando um *software* apropriado através do qual é possível calcular o valor da viscosidade (Neto, 2013).

O extrato seco corresponde à massa do resíduo seco obtido pela evaporação dos compostos voláteis (Neto, 2013). De facto, o teor de extrato seco é uma característica importante para avaliar o vinho, uma vez que depende da qualidade da uva e do sistema de vinificação. O extrato seco está relacionado com o corpo do vinho, sob o ponto de vista organolético. Quanto maior for o teor de extrato seco, maior será a sensação de textura, ou seja, maior será a sua densidade (Neto, 2013). Efetivamente, o autor concluiu que quanto maior o teor de extrato seco maior será a viscosidade do vinho.

O conteúdo de etanol representa a quantidade de álcool que o vinho possui. Nos vinhos secos, uma quantidade elevada de álcool transmite uma sensação de calor, além de ter grande influência na viscosidade. Neto, 2013, estudou a influência do teor em etanol na viscosidade de vinhos secos, utilizando vinhos com quantidades crescentes de álcool e diferentes quantidades de extrato seco (Neto, 2013).

Após as análises, observou-se que, para vinhos com elevado teor alcoólico, o valor da viscosidade também era maior. Efetivamente, o vinho que contém elevado teor de etanol apresenta maior viscosidade quando comparado com o vinho com menor teor alcoólico. Contudo, quando se comparou dois vinhos, ambos com elevado teor de álcool (14,7 e 15,8 % (v/v)), e observou-se que o vinho de 14,7 % (v/v) possuía maior viscosidade, o que pode ser justificado pelo facto deste vinho conter maiores níveis de extrato seco que o vinho de 15,8 % (v/v) etanol (Neto, 2013).

Neto *et al.*, 2014, analisaram a correlação entre a densidade com o teor alcoólico e o extrato seco. Efetivamente, concluíram que a densidade diminui com o aumento do teor

alcoólico. Relativamente ao extrato seco, este representa uma propriedade físico-química que afeta a densidade, sendo que compreende compostos minerais, ácidos orgânicos, substâncias fenólicas e açúcares redutores que são responsáveis por determinar a sensação na boca ou *mouthfeel* (Neto *et al.*, 2014).

Relativamente ao estudo da influência dos açúcares que estão contidos no extrato seco (pentoses, glucose e frutose que não foram fermentadas) na viscosidade, foram utilizadas duas amostras de vinho, uma com um teor de etanol de 15,9 % v/v e 2,6 g/L de açúcares redutores residuais e outra com 11,7 % v/v de etanol e 3,8 g/L de açúcares redutores residuais (Neto, 2013). Verificou-se que a 16 °C o vinho que apresentou maior viscosidade foi o de 15,9 % v/v de etanol, no entanto para 18 °C o vinho com menor teor de etanol adquiriu maior viscosidade (Neto, 2013). Assim, verificou-se que para a temperatura de 16 °C o teor de etanol influenciou mais o aumento da viscosidade que os açúcares. Contudo, para a temperatura de 18 °C os açúcares apresentaram uma maior influência no aumento da viscosidade (Neto, 2013).

Danner *et al.*, 2018, realizaram um estudo com vinhos tinto (*Shiraz*) e branco (*Chardonnay*) secos, a uma temperatura constante de 20 °C, com intuito de determinar a diferença mínima de viscosidade sentida no paladar, usando soluções de vinho com diferentes quantidades de goma xantana, i.e., espessante que melhora a consistência de preparações. Também tiveram como objetivo medir a viscosidade dinâmica de uma vasta gama de vinhos australianos secos (*Shiraz* e *Chardonnay*) e investigar a relação entre a viscosidade dinâmica e os parâmetros químicos (p.ex., açúcares, etanol e pH) em amostras de vinhos comerciais secos (Danner *et al.*, 2018). Na determinação da diferença mínima da viscosidade sentida no paladar recorreu-se a 45 provadores experientes, tendo sido estes submetidos à prova de dois vinhos e a distinguir qual o mais viscoso. Procedeu-se desta forma variando a gama de viscosidades dos vinhos, sem alterar o aroma e o sabor, adicionando goma xantana em doses de 0,02 até 0,12 g/L. A diferença mínima de viscosidade sentida no paladar foi 0,138 mPa.s (Danner *et al.*, 2018). Para avaliar a relação da viscosidade dinâmica com parâmetros físico-químicos utilizou-se um viscosímetro de queda de bola para determinar o valor da viscosidade. O teor alcoólico e a densidade foram medidos através de um aparelho chamado *Alcolyser Wine ME*, ou seja, um medidor do teor alcoólico combinado com um medidor de densidade. Os açúcares residuais foram medidos enzimaticamente como glucose total e frutose utilizando um leitor espectralométrico de placas (Danner *et al.*, 2019).

Deste modo, foram observadas correlações significativas entre a concentração de etanol e a viscosidade, porém não para o pH nem para a concentração em açúcares. Efetivamente, para maiores concentrações de etanol maior era o valor da viscosidade. Isto indica que o etanol foi o principal parâmetro que influenciou os valores de viscosidade nos vinhos de mesa (Danner *et al.*, 2019).

➤ **Influência das proteínas e dos polissacarídeos**

Jones *et al.*, 2008, realizaram uma pesquisa sobre a influência das interações entre os componentes principais de vinhos brancos (proteínas, polissacarídeos, compostos voláteis, glicerol e etanol) no aroma, sabor e textura. No caso da textura, a viscosidade sentida aumentou com o aumento do teor de glicerol e, não tão acentuadamente, com o aumento de polissacarídeos (Jones *et al.*, 2008). Relativamente ao efeito das proteínas na viscosidade, verificou-se que, para a maioria das condições, a tendência demonstrada era a de não terem efeito ou provocarem a redução da viscosidade. Efetivamente, as diferenças de viscosidade sentidas devido à influência das proteínas e dos polissacarídeos foram muito reduzidas (Jones *et al.*, 2008). Porém, embora a influência destes fatores na viscosidade não seja muito significativa, verificou-se que, ao contrário das proteínas, os polissacarídeos podem aumentar, ligeiramente, a viscosidade. (Jones *et al.*, 2008).

➤ **Influência da temperatura**

Neto, 2013, realizou um estudo sobre a viscosidade de vinhos tintos secos produzidos no sul do Brasil, sendo um dos principais objetivos analisar a influência da temperatura na viscosidade. Mediu-se o valor da viscosidade a diferentes temperaturas (2, 8, 14, 20 e 26 °C) utilizando um viscosímetro de tensão de corte controlada concluindo que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura (Neto, 2013). Verificou-se que de 20 a 26 °C, dependendo do vinho, a viscosidade poderia diminuir cerca de 1,30 a 1,60 mPa.s.

➤ **Influência da viscosidade na textura**

A viscosidade é diferente para cada tipo de vinho, como demonstrado por Siret *et al.*, 2008, por análise de 9 amostras de vinho, sendo 3 de cada tipo (branco, *rosé* e tinto), utilizando diferentes métodos de determinação da viscosidade: célula de *Oswald*, viscosímetro de cilindro rotativo e viscosímetro de cone/placas paralelas. A célula de

Ostwald permite a medição da viscosidade de uma solução graças à velocidade de escoamento num capilar. De facto, este instrumento mede o tempo do fluxo entre dois pontos de referência (Siret *et al.*, 2008). No viscosímetro de cilindro rotativo obteve-se o valor da taxa de corte, bem como da tensão de corte, permitindo a determinação de uma viscosidade mínima e máxima para cada um dos vinhos testados. Por fim, o viscosímetro de cone/placas paralelas determinou com precisão a taxa e tensão de cortes (Siret *et al.*, 2008). A comparação entre os métodos físico-químicos e sensoriais mostra uma correlação com a textura sentida durante a prova sensorial. O painel de prova era formado por 14 alunos de enologia (Siret *et al.*, 2008).

Os vinhos tintos revelaram-se os vinhos com maior valor de viscosidade e os mais adstringentes, sendo assim os mais encorpados, enquanto que os vinhos brancos revelaram-se os vinhos com menor valor de viscosidade e menor adstringência (Siret *et al.*, 2008). Para os vinhos *Rosé* não foi possível tirar conclusões concretas uma vez que não se observou qualquer relação entre a viscosidade e a adstringência. Também, a viscosidade dos vinhos *Rosé* era bastante variável dependendo do vinho.

Em suma, através dos estudos encontrados na literatura acima referenciados, foi possível verificar que a viscosidade dos líquidos e, em particular, do vinho é um parâmetro variável com a temperatura, o teor em extrato seco, a concentração de açúcares e a percentagem em etanol. O aumento da temperatura resultou na diminuição da viscosidade, enquanto o aumento do teor em extrato seco, a concentração de açúcares e a percentagem de etanol no vinho levaram ao aumento da viscosidade. Foi também possível constatar que o teor de um vinho em proteínas não influencia a viscosidade do mesmo ou, quando muito, diminui ligeiramente, contudo a presença de polissacarídeos aumenta, de forma ténue, a viscosidade. Conclui-se, assim, que a avaliação da viscosidade não é dependente de fatores separados, mas sim do efeito combinado destes.

2.3 Métodos Espectrofotométricos

Os métodos espectrofotométricos baseados na radiação eletromagnética são instrumentos com elevada importância para análises de rotina de diversos alimentos, incluindo os vinhos. Este tipo de métodos inclui métodos com radiação ultra-violeta (UV), visível (VIS) e infravermelho (IV), com a aplicação da transformada de Fourier (FTIR)

(Cozzolino, 2015). De facto, a radiação eletromagnética abrange um amplo intervalo de energia, como é possível verificar na Figura 2.5.

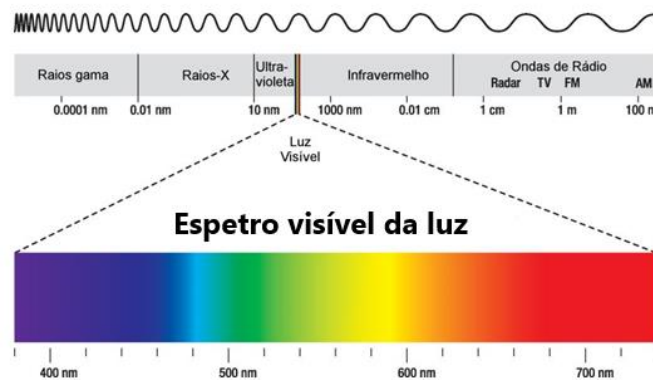


Figura 2.5 Espectro eletromagnético de radiação (Adaptado de Furian, InfoEscola).

Efetivamente, os métodos óticos têm vindo a despertar um interesse crescente quando aplicados no controlo de qualidade de produtos alimentares, graças ao elevado potencial de uma rápida monitorização (Santos, 2007). A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR) são técnicas cada vez mais utilizadas (Santos, 2007). Usando o espectro de absorção da radiação na região do infravermelho, estas metodologias permitem a caracterização qualitativa e quantitativa de diversas amostras (Santos, 2007).

2.3.1 Espectrofotometria de absorção

Quando um feixe de radiação eletromagnética atravessa uma solução e a radiação perde intensidade ao ocorrer absorção por parte das moléculas ou outras espécies presentes na amostra, este fenómeno designa-se espectrofotometria de absorção (Skoog *et al.*, 1998). Desta forma, é possível verificar, para comprimentos de onda selecionados, uma atenuação da intensidade da radiação que é transmitida através da amostra. Este processo de atenuação corresponde à intensidade de radiação que é absorvida pela amostra naquele comprimento de onda. A este processo se chama de absorvância e pode ser calculada pela seguinte equação:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.4)$$

Em que A é a absorvância, T a transmitância, I a intensidade da luz detetada depois de passar pela amostra e I_0 a intensidade da luz emitida.

A absorvância é a quantidade de radiação absorvida por uma dada substância, sendo possível relacionar o seu valor com a concentração de uma dada solução, através da Lei de Lambert-Bouguer-Beer (Equação 2.5), quando esta é atravessada por uma radiação luminosa monocromática (Skoog *et al.*, 1998).

$$A = \varepsilon b c \quad (2.5)$$

Em que A é a absorvância, ε absorvidade molar, b a espessura da cuvete, ou seja, o caminho ótico e c a concentração (Custódio *et al.*, 2018).

Os comprimentos de onda e a suas absorvâncias, para uma determinada espécie, são representados num espetro que é característico dessa espécie (Donald & Ciurczak, 2007). Após o processamento estatístico deste tipo de dados, é possível obter várias informações sobre as amostras em estudo (Donald & Ciurczak, 2007). Os números de onda são frequentemente utilizados para caracterizar a radiação infravermelha, com unidades dadas em cm^{-1} (Donald & Ciurczak, 2007). A absorção de radiação no UV (200 – 400 nm) e no VIS (400 – 800 nm) por uma molécula, átomo ou ião, promove transições eletrónicas (Skoog *et al.*, 1998).

Nesta dissertação será aprofundada a espectrofotometria no infravermelho, uma vez que o espectrofotómetro utilizado opera na região MIR e NIR.

A espectroscopia no infravermelho é aplicada a fim de detetar movimentos vibracionais moleculares (Skoog *et al.*, 1998). Esta baseia-se na interpretação de vibrações de ligações moleculares na gama do infravermelho próximo (14.000 a 4000 cm^{-1}), infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}) e no infravermelho distante (400 a 10 cm^{-1}), fornecendo informação útil sobre as propriedades físico-químicas das amostras (Teixeira dos Santos *et al.*, 2017).

A espectroscopia de infravermelho mede a absorção de radiação infravermelha por ligações químicas num material (Ng *et al.*, 1999). A radiação infravermelha, ao incidir numa molécula, provoca a excitação dos modos vibracionais (Santos, 2007). Quando a energia radiante corresponde à diferença entre dois níveis energéticos vibracionais a absorção ocorre (Santos, 2007). Efetivamente, um espetro de absorção no IV não é mais que um registo do número e do tipo de vibrações para o composto em estudo. A partir da localização das bandas de absorção de cada grupo funcional ou elemento é possível determinar os componentes das amostras e, conhecendo a intensidade das bandas,

determina-se a concentração dos seus constituintes (Santos, 2007). Assim, cada molécula apresenta um espectro de absorção único, tal como uma “impressão digital”.

Os avanços na instrumentação também proporcionaram à indústria vinícola uma vasta gama de instrumentos de medição fácil (Chapman *et al.*, 2019). Vários investigadores avaliaram diferentes plataformas analíticas baseadas na espectroscopia vibracional (Chapman *et al.*, 2019). A espectroscopia NIR e MIR têm sido, e ainda são, as ferramentas espectroscópicas analíticas mais predominantes (Chapman *et al.*, 2019). A determinação e medição de compostos voláteis do vinho, compostos fenólicos, açúcares, entre outras propriedades sensoriais do vinho são alguns exemplos de aplicações da espectroscopia (Chapman *et al.*, 2019).

A espectroscopia vibracional é considerada uma técnica de recolha de impressões digitais, capaz de fornecer informações importantes sobre várias propriedades de uma amostra (Teixeira dos Santos *et al.*, 2017). Nas últimas décadas, o potencial das técnicas de espectroscopia vibracional (NIR e MIR) têm sido amplamente melhoradas por numerosas aplicações neste campo (Teixeira dos Santos *et al.*, 2017). As melhorias contínuas na tecnologia, instrumentação e métodos quimiométricos, incutem a possibilidade de substituir alguns métodos lentos, caros e trabalhosos, por técnicas vibracionais automatizadas capazes de medições *in-situ* e em tempo real, com elevado nível de precisão e exatidão (Santos *et al.*, 2017).

Efetivamente, as metodologias baseadas na espectroscopia vibracional têm sido amplamente reconhecidas pelas várias vantagens que oferecem, i.e., são técnicas “amigas do ambiente”, exigem uma preparação inexistente ou mínima da amostra e permitem a estimativa de várias propriedades a partir de uma única medição num curto período de tempo (poucos minutos) (Teixeira dos Santos *et al.*, 2017). Além disso, os recentes desenvolvimentos em instrumentação e áreas computacionais, bem como os progressos nos métodos de análise de dados multivariáveis e de extração de dados (análises quimiométricas), expandiram a versatilidade das técnicas vibracionais, permitindo a análise *in-situ* e on-line de vários tipos de amostras (Teixeira dos Santos *et al.*, 2017).

No entanto, a informação fornecida pela espectroscopia vibracional é frequentemente escondida em espectros complexos, caracterizados por sinais fracos e sobrepostos. Para além da natureza da amostra, outras fontes de variabilidade contribuem para a complexidade do espectro, tais como a heterogeneidade da amostra, o ruído do próprio espectrofotómetro, alterações ambientais, entre outros. Portanto, para extrair informações

úteis, é necessário utilizar a análise de dados multivariáveis adequada (quimiometria) (Teixeira dos Santos *et al.*, 2017). A análise de componentes principais (PCA) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) são as técnicas analíticas multivariadas mais frequentemente utilizadas. Durante o desenvolvimento de modelos de calibração, são normalmente aplicadas ferramentas de pré-processamento para melhorar as características espectrais e remover fontes de variação indesejadas (Teixeira dos Santos *et al.*, 2017).

Nesta dissertação será aplicada a análise multivariável, mais precisamente a análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês, *Partial Least Squares*), para o processamento dos dados, e posterior análise dos resultados.

A Figura 2.6 representa como a espectroscopia é combinada com ferramentas quimiométricas para abordar diferentes questões na indústria vinícola (por exemplo, análises de rotina, autenticidade, composição).

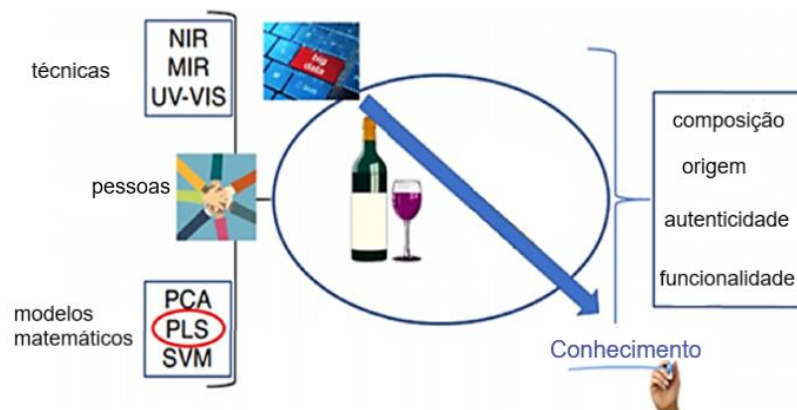


Figura 2.6 Representação de como a espectroscopia é combinada com ferramentas quimiométricas para abordar diferentes questões na indústria do vinho (Adaptado de Chapman *et al.*, 2019).

2.4 Quimiometria

As ciências naturais, a engenharia, a medicina, entre outras áreas, têm-se deparado com um enorme aumento na quantidade e complexidade de dados obtidos. Efetivamente, com a evolução da tecnologia e dos conhecimentos, registou-se um aumento colossal da relação entre variáveis (Wehrens, 2011). Quando a análise de um conjunto de dados explora mais do que duas variáveis, é denominada “análise multivariável” (Moreira *et al.*, 2019).

O termo quimiometria foi introduzido inicialmente por Svante Wold no início da década de 1970 (Héberger, 2008). A quimiometria é uma área da química aplicada que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para avaliar, interpretar, otimizar e modelar processos e experiências, e para extrair informação relevante dos dados experimentais (Einax *et al.*, 1997).

Os métodos atuais de espectrofotometria e análise de amostras permitem a obtenção de grandes quantidades de dados experimentais, como é o caso do OenoFOSS. Efetivamente, estes métodos medem várias variáveis para cada amostra, fornecendo uma enorme quantidade de dados (Otto, 2017). Estas variáveis podem ser estudadas simultaneamente através da análise multivariável (Otto, 2017). A informação pode ser usada, por exemplo, para construir um modelo através do cálculo de uma equação de regressão, descrevendo como as variáveis resposta estão relacionadas com as variáveis independentes (Otto, 2017).

A utilização de apenas duas variáveis permite a representação de um gráfico bidimensional, cujas coordenadas do respetivo ponto fornecem os valores obtidos pelas duas variáveis (Miller & Miller, 2005). No que diz respeito à representação gráfica de três ou mais variáveis, esta torna-se mais difícil e complexa (Miller & Miller, 2005). Efetivamente, como existe um elevado conjunto de variáveis, é necessário um tratamento estatístico para analisar os resultados (Miller & Miller, 2005). Assim, recorre-se à álgebra matricial para descrever completamente os métodos de análise necessários (Miller & Miller, 2005). A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), a máquina de vetores de suporte (SVM) e as redes neuronais artificiais são alguns exemplos de métodos de aprendizagem supervisionada. Nesta dissertação será utilizada a técnica PLS.

2.4.1 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

A regressão por PLS é um método de regressão multivariada desenvolvido pela primeira vez em 1966 por Herman Wold, sendo atualmente o método mais amplamente utilizado em quimiometria para a realização de calibrações multivariáveis (Varmuza & Filzmoser, 2008).

A regressão por mínimos quadrados parciais é uma das abordagens de modelação mais populares para prever dados de espectros e identificar comprimentos de onda chave, combinando com vários métodos de seleção de variáveis (Li *et al.*, 2020). Efetivamente,

a PLS é um método de aprendizagem supervisionada capaz de lidar com conjuntos de dados de espectroscopia de elevada dimensão e fortemente correlacionados (Li et al., 2020; Glen *et al.*, 1989).

Nos últimos anos, diferentes técnicas de espectroscopia, tais como a espectroscopia de infravermelho (IV) e a espectroscopia ultravioleta-visível têm sido amplamente utilizadas em diversas áreas, como por exemplo na indústria, na química, na biologia, entre outras (Li *et al.*, 2020). Na verdade, são propostos métodos de calibração espectral multivariável para construir correlações quantitativas entre as variáveis (comprimento de onda) e as propriedades químicas de maior interesse (como a concentração, o teor de açúcar, entre outros) (Li *et al.*, 2020). Contudo, estes conjuntos de dados complexos e de espectros de elevada dimensão contêm, frequentemente, muita informação pouco significativa e redundante, o que pode aumentar a dificuldade de modelação e de previsão do desempenho (Li *et al.*, 2020). Por conseguinte, a seleção de variáveis (comprimentos de onda) chave desempenha um papel importante na investigação quimiométrica contemporânea (Li *et al.*, 2020).

Quando o número de variáveis é reduzido, inferior ao número de ensaios efetuados, não sendo significativamente redundantes (colineares), e apresentam uma relação bem compreendida com as respostas, a regressão multilinear (MLR) é uma boa opção para transformar dados em informação (Tobias, 1996). No entanto, se algumas das três condições referidas anteriormente não se verificarem, a MLR pode-se tornar inadequada (Tobias, 1996). Em certas aplicações somos muitas vezes confrontados com muitas variáveis e relações mal estabelecidas, assim surge o objetivo de construir um bom modelo de previsão (Tobias, 1996).

A PLS é um método para modelos de previsão quando o número de variáveis é elevado, sendo estas altamente colineares e, também, quando estamos perante um número de variáveis independentes superior ao número de observações (Tobias, 1996). Deste modo, quando o objetivo é a previsão não havendo uma necessidade prática de limitar o número de variáveis medidas, a PLS pode ser uma ferramenta bastante útil (Tobias, 1996). A Figura 2.7 representa um esboço esquemático deste método.

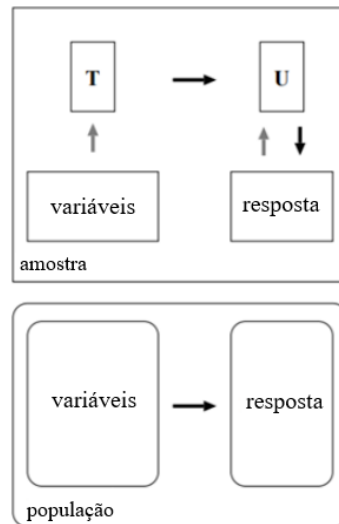


Figura 2.7 Representação esquemática do método PLS onde T corresponde às variáveis latentes e U à variável de resposta (Adaptado de Tobias, 1996).

Na verdade, o principal objetivo do PLS é utilizar as variáveis latentes para prever as respostas na população. As variáveis latentes T (designados *X-scores*) são usadas para prever as variáveis U (*Y-scores*), que conseqüentemente são empregues para construir previsões para as respostas (Tobias, 1996).

O desenvolvimento deste método envolve duas fases. Na primeira fase, correspondente à calibração, são avaliados os parâmetros do modelo de regressão multivariada a partir de matrizes conhecidas, X e Y. Na segunda fase, no modelo estabelecido é utilizado num novo conjunto de dados, X' com o propósito de prever novos valores de Y' (Santos, 2007).

Neste método, pretende-se determinar um número de variáveis latentes que possibilitem a previsão de Y, ou seja, de valores analíticos, usando os valores contidos em X (Santos, 2007). Deste modo, a PLS utiliza variáveis latentes que detenham a maior variância dos dados e que ao mesmo tempo sejam as que permitem uma correlação máxima entre as variáveis originais e as previstas, maximizando a covariância dos dados (Santos, 2007).

O número de variáveis latentes pode ser otimizado para alcançar boas previsões e pequenos erros (Brereton, 2003). Se este número for reduzido pode gerar um mau modelo, ou seja, pouco preciso, contudo se este número for elevado também pode originar um modelo muito sensível ao ruído (Brereton, 2003). Assim, o número ótimo de variáveis latentes pode ser determinado por diversos algoritmos matemáticos (Brereton, 2003).

De facto, quanto mais complexo for um modelo, maior é a capacidade de ajustar os dados de calibração, o que, por sua vez, leva a um erro de previsão menor (Balabin *et al.*, 2010).

No entanto, em certos pontos, o modelo pode adaptar-se demasiado aos dados da calibração, carecendo de uma generalização, tornando-se incapaz de prever novos resultados com precisão (Balabin *et al.*, 2010). A Figura 2.8 mostra como o erro de previsão varia de acordo com a complexidade do modelo.

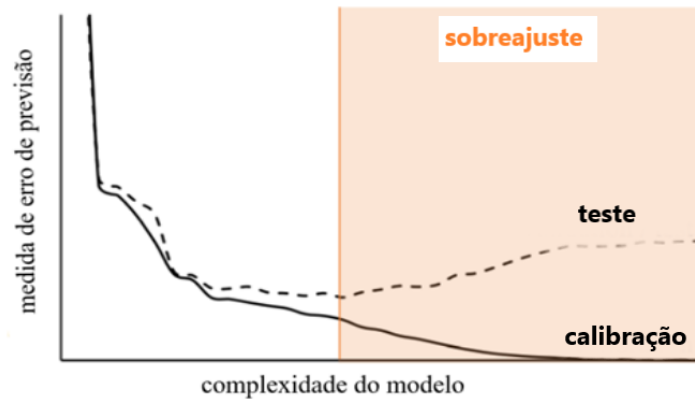


Figura 2.8 Exemplo de erro de previsão *versus* complexidade do modelo para conjuntos de calibração e para conjuntos de teste (Adaptado de Leal, 2020)

Para ultrapassar esta situação surge então a estratégia de validação que permite controlar a complexidade do modelo através da determinação do número ótimo de variáveis latentes (Balabin *et al.*, 2010).

Para criar um modelo PLS há também que escolher uma gama de comprimentos de onda apropriada uma vez que parte da informação retida no espectro completo é redundante e os sinais medidos em certos comprimentos de onda poderão não ser lineares, constituir ruído ou conter informação inútil para a previsão do valor analítico em causa (Santos, 2007).

2.4.2 Máquina de vetores de suporte (SVM)

Uma máquina de vetores de suporte (SVM, do inglês *support vector machine*) é uma técnica de aprendizagem supervisionada que tem vindo a ser cada vez mais reconhecida ao nível do *machine learning* (Lorena & Carvalho, 2007). As SVM são fundamentadas pela teoria de aprendizagem estatística, desenvolvida por Vapnik (Lorena & Carvalho, 2007).

Estes vetores de suporte são, essencialmente, classificadores binários, capazes de discriminar entre duas classes (Wehrens, 2011). De facto, os mesmos visam encontrar um

hiperplano de separação, maximizando a distância entre as duas classes (Wehrens, 2011). Esta distância é designada de margem em SVM, como representado na Figura 2.9.

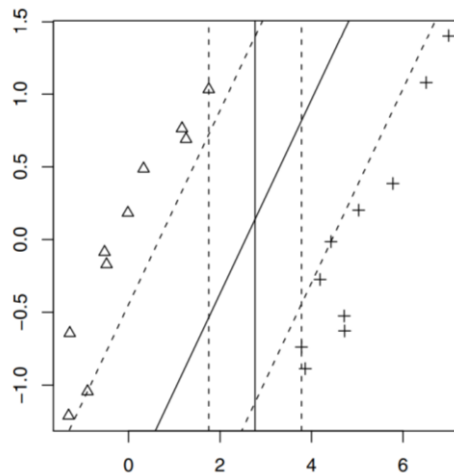


Figura 2.9 Representação simples do método SVM (Wehrens, 2011)

Na Figura 2.9 é possível observar o hiperplano de separação (linha contínua), este é escolhido de modo que a margem seja máxima (Wehrens, 2011). Os pontos sobre as margens (linhas a tracejado) são chamados de “vetores de suporte” (Wehrens, 2011). Efetivamente, as duas classes são linearmente separadas pelo hiperplano maximizando a margem entre as duas classes para as distinguir (Patel & Upadhyay, 2016). Os princípios subjacentes à classificação no método SVM podem ser estendidos a problemas de regressão. O algoritmo de aprendizagem baseia-se no problema de programação quadrática sujeito a restrições lineares o que garante a obtenção de um ótimo global.

Dado um conjunto de treino $\{(\mathbf{x}_1, y_1), \dots, (\mathbf{x}_n, y_n)\} \subset \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}$, o objetivo é encontrar uma função $f(\mathbf{x})$ que não se desvie mais do que ε dos valores alvo de treino da variável dependente, y_i (Leal, 2020). Esta função $f(\mathbf{x})$, chamada kernel, tem a virtude de poder ser não-linear o que pode ser uma vantagem relativamente ao método PLS.

2.4.3 Redes Neurais Artificiais

As Redes Neurais Artificiais (ANN's) formam uma família de técnicas de modelação extremamente flexíveis baseadas na forma como os neurónios no cérebro humano estão ligados (Wehrens, 2011). Na verdade, as ANN's consistem num conjunto de camadas de nós ligados através de um elemento designado sinapses (Patel & Upadhyay, 2016). Estas camadas ligadas de neurónios artificiais apresentam uma camada de entrada, uma camada

intermédia/oculta e outra de saída, tal como se observa na Figura 2.10 (Miller & Miller, 2005).

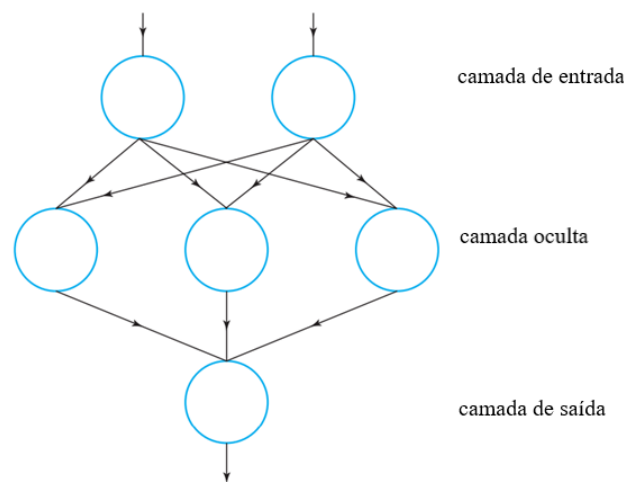


Figura 2.10 Exemplo de uma rede neuronal (Adaptado de Miller & Miller, 2005).

Uma rede neuronal é um modelo de regressão de duas etapas ou de classificação, normalmente representado por um diagrama de rede. Esta rede aplica-se tanto à regressão como à classificação (Hastie *et al.*, 2009). De facto, as variáveis medidas são apresentadas na camada de entrada e são processadas por uma ou mais camadas intermédias (ocultas) para produzir uma ou mais saídas (Miller & Miller, 2005).

Efetivamente, usando como exemplo a Figura 2.10, as variáveis de entrada poderiam ser os valores de absorvâncias em vários comprimentos de onda e a saída poderia ser a concentração da substância a analisar (Miller & Miller, 2005). Assim, a rede neuronal irá prever a concentração do analito em causa. A discrepância entre os valores observados e os previstos será utilizada para ajustar os parâmetros internos da rede neuronal (Miller & Miller, 2005). O processo de aprendizagem ocorre quando se verificam modificações nas sinapses entre nós. Estas duas etapas, previsão e ajuste, serão repetidas até se atingir o grau de precisão desejado (Miller & Miller, 2005).

Em suma, conclui-se que existem diversos métodos de aprendizagem supervisionada. Nesta dissertação será feita uma regressão a partir de espectros de IV usando técnicas quimiométricas, mais especificamente o PLS, para calibrar o parâmetro viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS.

3 Materiais e métodos

3.1 Amostras

Foram utilizadas 192 amostras de vinho do Porto de diversos tipos, nomeadamente Branco, *Tawny* (Reserva 10, 20, 30 e 40 anos e Colheita) e *Ruby* (LBV e *Vintage*). Para a calibração/validação do parâmetro viscosidade no espectrofotómetro MIR e NIR OenoFOSS utilizaram-se 136 amostras das 192 amostras e 56 para testar os modelos desenvolvidos. Destas 56 utilizaram-se apenas 36 amostras devido a problemas técnicos no viscosímetro. Para cada modelo realizado utilizou-se 75% das amostras para calibrar/validar e 25% para testar. Para além dos vinhos mencionados, usaram-se mais 13 vinhos do Porto (Branco, *Tawny* e *Ruby*) para realizar ensaios de reprodutibilidade e repetibilidade e, também, para avaliar o efeito da temperatura na viscosidade dos vinhos do Porto.

3.2 Instrumentação e software

Para a realização deste trabalho foi necessário recorrer a instrumentos experimentais, nomeadamente o viscosímetro da RheoSense e o espectrofotómetro OenoFOSS. Também se utilizou um *software*, FTIR *Calibrator*, para o processamento e análise de dados.

3.2.1 microVISC™

As medições de viscosidade foram realizadas usando um microVISC™, da RheoSense incorporado numa câmara de temperatura, tal como se encontra na Figura 3.1. O microVISC™ é um viscosímetro portátil que utiliza tecnologia VROC (*Viscometer/Rheometer-on-a-Chip*). Esta tecnologia permite realizar medições de viscosidade precisas e repetíveis usando pequenas quantidades de amostra.



Figura 3.1 MicroVISC™ incorporado numa câmara de temperatura (Labhomepage, 2021).

Na Figura 3.2 encontra-se representado o esquema da célula de medição (RheoSense, 2019).

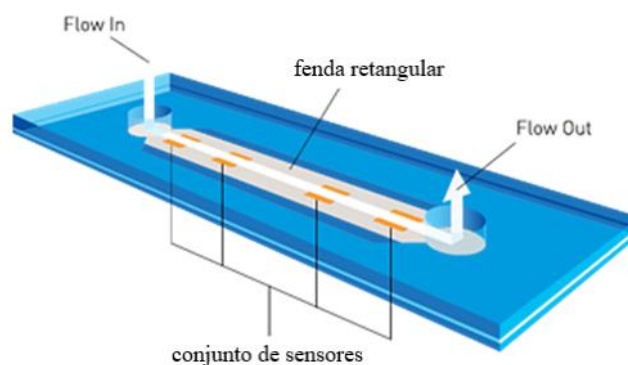


Figura 3.2 Esquema de uma célula VROC (Adaptado de RheoSense, 2019).

Este viscosímetro mede a viscosidade a partir da queda de pressão de uma amostra líquida à medida que esta flui através do canal. A célula de medição ou "chip" contém um canal de vidro borossilicato de fenda retangular, com uma área transversal uniforme. A amostra é injetada, através de uma seringa, com caudal constante pelo canal, onde vários sensores de pressão instalados no seu interior monitorizam a queda de pressão da entrada para a saída do canal (RheoSense, 2019). Esta queda de pressão está correlacionada com a tensão de corte na parede do tubo. A taxa de corte e a tensão de corte estão diretamente relacionadas com a geometria da fenda retangular e o caudal, o que possibilita medições de viscosidade (RheoSense, 2019).

A viscosidade pode ser calculada conforme a equação 3.1:

$$\text{viscosidade} = \frac{\tau}{\gamma_{\text{app}}} \quad (3.1)$$

Onde τ é a tensão de corte e γ_{app} a taxa de corte aparente, que por sua vez pode ser calculada através da equação 3.2:

$$\gamma_{\text{app}} = \frac{6 Q}{w h^2} \quad (3.2)$$

Onde Q é o fluxo, w a largura do canal e h a altura do canal. Num fluido newtoniano, como o vinho, a taxa de corte aparente é igual à verdadeira taxa de corte sendo estas equações válidas para fluidos Newtonianos. No caso de fluidos não-newtonianos deve ser aplicado um fator de correção (RheoSense, 2019).

Neste trabalho, as leituras de viscosidade das amostras de vinho foram realizadas em triplicado. Fixou-se a temperatura do viscosímetro e a taxa de corte (5000 s^{-1}) de modo a não interferirem nas medições da viscosidade. Antes de se utilizar o viscosímetro procedeu-se à lavagem do canal microfluídico do viscosímetro com uma solução de lavagem própria, que consiste num detergente 1% diluído em água destilada. Antes da medição de cada amostra lava-se a seringa com água desionizada e depois com o vinho a analisar.

3.2.2 OenoFOSS

O espetrofotómetro OenoFOSS funciona com base na análise FTIR para a determinação de vários parâmetros do processo de vinificação. Este equipamento opera na região do MIR e NIR (1364 - 11000 nm). Os parâmetros físico-químicos que podem ser quantificados são, por exemplo, o etanol, o ácido málico e os açúcares de fermentação. O espectro utilizado para a quantificação dos parâmetros pode exportar até 1581 medições por amostra. Após a obtenção deste espectro, e através da aplicação de modelos matemáticos, obtém-se a concentração de vários constituintes das amostras em poucos minutos (FOSS, 2019).

Análises por OenoFOSS relativas aos vinhos do Porto normalmente abrangem a determinação do seu grau alcoólico, i.e., % etanol (v/v), do teor em glucose, frutose e ácido málico, bem como do seu pH, acidez total, acidez volátil e densidade, expressa em °Bé (FOSS, 2019).

Na Figura 3.3 encontra-se representado o espetrofotómetro MIR e NIR OenoFOSS.

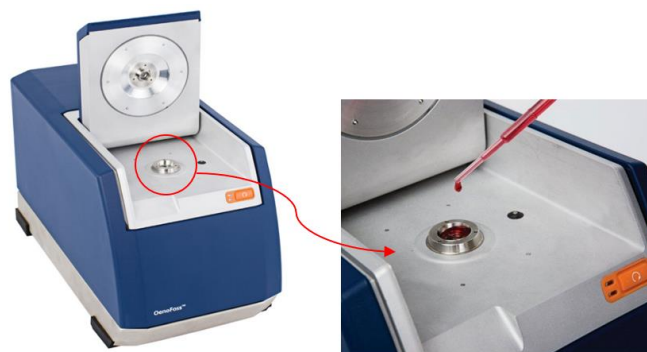


Figura 3.3 Espetrofotómetro OenoFOSS (Adaptado de FOSS, 2019).

Coloca-se a amostra na cuvete do OenoFOSS utilizando uma micropipeta. De seguida, é feito passar um feixe de radiação infravermelha pela amostra colocada no aparelho. Esta absorve parte dessa radiação consoante os seus constituintes e a concentração de cada um deles. O espectro de absorção resultante é então tratado matematicamente pelo método da transformada de *Fourier* e, em dois minutos, são determinadas as concentrações de vários componentes da mistura, com relativa precisão.

As amostras, antes de serem medidas no espectrofotómetro, são centrifugadas a 14000 rpm durante 60s de modo a garantir que partículas em suspensão fiquem depositadas para não interferirem na análise.

Após cada medição, limpa-se o equipamento de forma adequada de modo a não deixar vestígios de amostras anteriores.

3.2.3 FTIR Calibrator

A análise por infravermelho de componentes no vinho baseia-se na medição da absorção da radiação infravermelha numa gama específica de comprimentos de onda. O nível de absorção, representado sob a forma de espectros, permite determinar a composição química da amostra. Para isto, são necessários modelos matemáticos avançados para extrair informações úteis dos espectros. Estas calibrações são equações matemáticas que podem ser utilizadas para determinar a correlação entre os espectros e uma referência química e, assim, quantificar os compostos químicos presentes em novas amostras. Os modelos de calibração desenvolvidos no FTIR *Calibrator* são a PLS e a regressão multilinear, MLR (FOSS Analytical, 2014).

A MLR baseia-se no pressuposto de que a absorção num comprimento de onda específico é proporcional à concentração de um componente em análise. A calibração PLS assume

que apenas a combinação de diferentes pontos do espectro proporciona o verdadeiro valor da concentração do analito. Assim, esta calibração permite uma melhor compensação das interferências de outros componentes presentes na amostra (FOSS Analytical, 2014).

Nesta dissertação será aplicada a análise multivariável, mais especificamente a regressão por mínimos quadrados parciais para a calibração do parâmetro viscosidade.

De modo a poupar a utilização de algumas amostras de referência apenas para fins de validação, efetua-se uma validação cruzada para encontrar o número ótimo de variáveis latentes na calibração PLS. Assim, o erro de validação cruzada indica até que ponto se espera que a calibração preveja a viscosidade utilizando novas amostras. Ainda assim, nesta estratégia de validação cruzada, 25% das amostras totais serão, por sua vez, excluídas do conjunto de calibração. A viscosidade prevista é obtida com base nas restantes amostras. Isto é feito para todas as amostras e calcula-se um erro de validação cruzada, sendo uma média de todos os erros obtidos resultantes de todas as amostras que ficaram de fora na criação do modelo.

No gráfico erro de validação cruzada *versus* número de variáveis latentes é possível observar o erro para cada número de variáveis latentes. Assim, é permitido selecionar o número de variáveis latentes baseado no menor erro médio determinado.

3.3 Impacto da temperatura na viscosidade do vinho do Porto

Para o estudo do impacto da temperatura na viscosidade utilizaram-se um grupo de 13 vinhos. Mediu-se a viscosidade de cada amostra em triplicado a uma taxa de corte de 5000 s^{-1} , variando a temperatura. Aquando da utilização da mesma seringa na troca de vinho para análise efetuou-se a lavagem da mesma com água desionizada e, de seguida, com o vinho a ser analisado, para garantir a eliminação dos resíduos do vinho anteriormente analisado, por forma a não interferirem com a análise seguinte.

3.4 Impacto das variáveis temperatura, densidade, grau alcoólico e pH na viscosidade em vinhos sintéticos

Para este estudo utilizaram-se vinhos sintéticos, ou seja, soluções modelo de vinho aquosas que simulam as características dos vinhos, nomeadamente a percentagem (v/v) em etanol, a acidez total por adição de ácido tartárico e o ajuste do pH pretendido.

No ensaio referente ao efeito da variação da temperatura na viscosidade utilizou-se uma solução aquosa com 5 g/L de ácido tartárico, pH 3,5 e 20 % (v/v) etanol. Mediu-se a viscosidade em triplicado a uma taxa de corte de 5000 s^{-1} , variando a temperatura de 18 a 25 °C.

No ensaio relativo ao efeito da variação da densidade na viscosidade prepararam-se 11 soluções a partir de alíquotas de 20 mL de uma solução-mãe de vinho sintético (sol. aquosa 20% etanol, 5 g/L ácido tartárico e pH 3.5), com concentrações crescentes de sacarose. Foi utilizada uma gama de concentração de 0 a 200 g/L, ou seja, uma das alíquotas sem adição de sacarose, e as restantes com adição de sacarose de forma a perfazer as concentrações 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 g/L. A escolha destas concentrações de sacarose, para testar o seu efeito na viscosidade, deveu-se à concentração possível de se encontrar em vinhos do Porto, que vão do extrasseco (40 g/L) ao muito doce (130 g/L). Mediu-se a viscosidade das alíquotas com cada concentração em triplicado, fixando a taxa de corte (5000 s^{-1}) e a temperatura (20 °C).

Relativamente à análise do efeito do teor alcoólico na viscosidade de um vinho, prepararam-se duas soluções de vinho sintético, ambas com 5 % (v/v) de etanol, em que na primeira se adicionou 5 g/L de ácido tartárico e na segunda sem a adição de ácido tartárico de modo a verificar se a diluição do ácido tartárico, através da adição de quantidades crescentes de etanol, teria influência na viscosidade. Mediu-se a viscosidade em triplicado para cada amostra, variando o teor de etanol 5-30 % (v/v) e fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s^{-1}). Estas medições foram realizadas em série, ou seja, preparou-se a primeira solução com 5 % (v/v) de etanol e mediu-se a viscosidade, de seguida, a partir desta adicionou-se o volume necessário de etanol para se obter uma nova solução com 8 % (v/v) de etanol. Este procedimento foi repetido para as restantes soluções 10, 12, 15, 18, 20, 22, 25 e 30 % (v/v) de etanol.

Por fim, para determinação do efeito do pH na viscosidade do vinho, preparou-se uma solução com 5 g/L de ácido tartárico e 20 % (v/v) etanol. Mediu-se a viscosidade de cada amostra em triplicado, variando o pH entre 3-4, em incrementos de 0,2, fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s^{-1}).

3.5 Ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade

Os ensaios para o estudo da repetibilidade e reprodutibilidade do viscosímetro foram realizados fazendo 8 repetições de leituras em triplicado de dois vinhos diferentes a 20 °C e a uma taxa de corte de 5000 s^{-1} , em datas e horas diferentes (escolheram-se os vinhos com maior e menor viscosidade de um grupo de 13 vinhos). Utilizaram-se duas seringas, uma para o vinho com maior viscosidade e outra para o vinho de menor viscosidade. Estas seringas foram as mesmas ao longo do tempo.

4 Resultados e discussão

Como já foi referido anteriormente, este trabalho procura estudar o conceito de viscosidade em vinhos do Porto, elaborando um modelo estatístico por quimiometria, aplicável no espectrofotómetro OenoFOSS. Para isto, recorreu-se ao uso de um método de aprendizagem supervisionada, PLS, para calibrar o parâmetro viscosidade. Também se pretende explorar o relacionamento e impacto das variáveis temperatura, densidade, grau alcoólico e pH na viscosidade, utilizando vinhos sintéticos. Por fim, ao longo deste trabalho realizaram-se estudos de repetibilidade e reprodutibilidade

4.1 Calibração e Validação do parâmetro viscosidade

De modo a desenvolver um modelo de calibração do parâmetro viscosidade para vinhos do Porto no OenoFOSS, utilizou-se o *software* FTIR *Calibrator*. De facto, foram criados vários modelos de calibração variando o número de variáveis latentes e o número de “canais” do espectro, ou seja, áreas do espectro selecionadas para o desenvolvimento do modelo.

Criaram-se modelos de calibração globais, isto é, para todos os vinhos do Porto independentemente do seu tipo ou estilo e, também, desenvolveram-se modelos de calibração específicos para certos estilos de vinho do Porto (Branco, Colheita, *Tawny* e *Ruby*).

Para a criação dos modelos de calibração, inicialmente foi necessário medir a viscosidade dos 136 vinhos destacados para a calibração/validação no viscosímetro, estes resultados encontram-se no anexo B. Também foi necessário medir os mesmos vinhos no espectrofotómetro OenoFOSS. Após a medição destas amostras importou-se os dados espectrais obtidos no espectrofotómetro no FTIR *Calibrator*, onde foi feito o tratamento dos dados e o desenvolvimento dos modelos de calibração.

4.1.1 Modelos de calibração globais

Criaram-se 3 modelos de calibração global usando os 136 vinhos do Porto. No modelo designado “Global 1.0” selecionou-se o nível máximo de canais/filtros, correspondendo ao *Level 4* do *software*. Este nível é o que apresenta maior sensibilidade no entanto, quanto mais filtros selecionados, mais informação do espectro é usada, aumentando o ruído. Na Tabela 4.1 encontram-se as principais características do modelo inicial tais como o número de filtros, o número de variáveis latentes, a precisão absoluta e relativa

do modelo, o coeficiente de determinação (R^2), o erro de validação cruzada, o número de *outliers* como sendo os valores que se encontram a uma distância superior a 2 vezes o desvio padrão dos valores previstos e o nível de sensibilidade selecionado.

Tabela 4.1 Parâmetros do modelo de calibração global inicial.

Filtros	50
Variáveis latentes	2
Precisão absoluta	0,393
Precisão relativa (%)	10,35
R^2	0,276
Erro de validação cruzada	0,6526
<i>Outliers</i>	3
Nível de sensibilidade	4

Analisando a Tabela 4.1 observa-se que o R^2 apresenta um valor muito baixo. De facto, este valor deveria estar próximo de 1. A precisão também apresenta um valor insatisfatório, cerca de 10,35 %, sendo que o ideal seria inferior a 5%.

Na Figura 4.1 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes. De facto, o método PLS vai determinar o número ótimo de variáveis latentes através de uma regressão linear, ou seja, utiliza variáveis latentes que detenham a maior variância dos dados e que ao mesmo tempo sejam as que permitem uma correlação máxima entre as variáveis originais e as previstas, maximizando a covariância dos dados. Na Figura 4.1 (b) encontra-se representada a regressão linear entre os valores da viscosidade de referência, ou seja, os valores que foram obtidos no viscosímetro, e a viscosidade prevista pelo modelo de calibração.

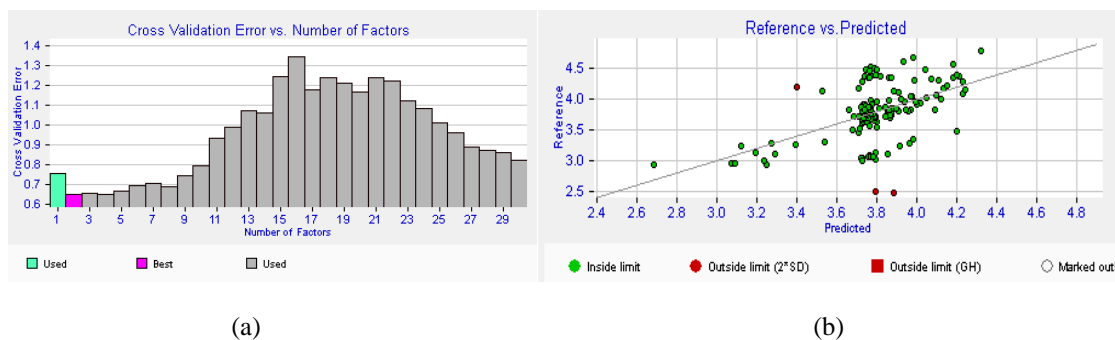


Figura 4.1 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “Global 1.0”, respetivamente (gráficos retirados do FTIR*Calibrator*).

O erro de validação cruzada indica até que ponto se espera que a calibração preveja a viscosidade utilizando novas amostras. Na Figura 4.1 (a) é possível observar o erro para cada número de variáveis latentes, designadas de *factors* na Figura 4.1 (a). Assim, é permitido selecionar o número de variáveis latentes baseado no menor erro determinado. Na verdade, o número ótimo de variáveis latentes deve corresponder ao menor erro de validação cruzada possível mas, ao mesmo tempo, é importante utilizar o menor número de variáveis latentes possíveis, a fim de evitar o sobreajuste do modelo. Deste modo, o número de variáveis latentes a utilizar é 2.

Através da Figura 4.1 (b) é possível observar a existência de *outliers*, isto é, pontos do gráfico que têm um erro residual bastante elevado (superior a 0,7869). Este valor é calculado pelo *software*, ou seja, para este conjunto de pontos é determinado o erro residual máximo que as amostras podem apresentar para estarem “dentro do limite”. Assim, nesta regressão existe 3 pontos (destacados a vermelho) com um erro residual superior ao estipulado. Os *outliers* correspondem aos vinhos C28, C59 e C116.

De seguida, excluiu-se os *outliers* (cerca de 2% da população) ajustando-se o modelo de calibração. Na Tabela 4.2 pode-se observar os novos valores de precisão, R^2 e erro de validação cruzada.

Tabela 4.2 Parâmetros do modelo de calibração “Global 1.0”.

Precisão absoluta	0,355
Precisão relativa (%)	9,30
R^2	0,341
Erro de validação cruzada	0,5834
<i>Outliers</i>	8

Efetivamente, após a remoção dos *outliers* observou-se uma pequena diminuição da precisão, cerca de 1%. O coeficiente de determinação aumentou 23,6% e o erro de validação cruzada diminuiu. Deste modo, é possível verificar uma melhoria dos parâmetros do modelo de calibração com a remoção dos *outliers*. Na Figura 4.2 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes após a remoção dos *outliers* considerados. Na Figura 4.2 (b) encontra-se representado graficamente a viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista antes da remoção dos 8 *outliers*.

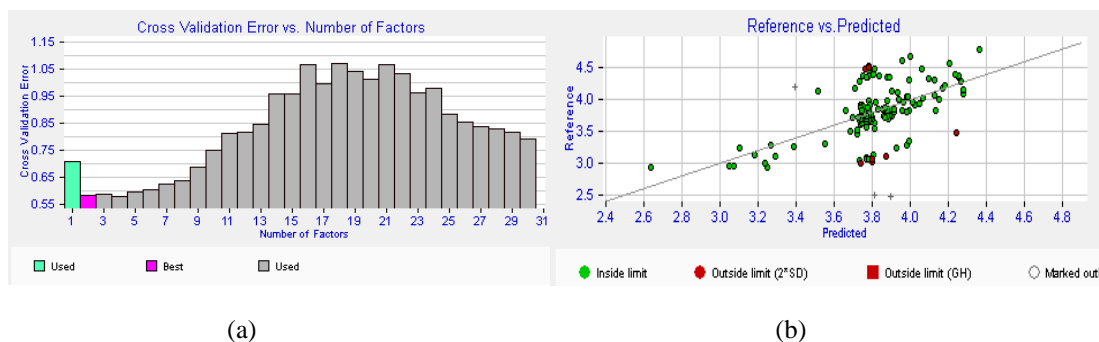


Figura 4.2 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “Global 1.0” após a remoção dos 3 *outliers* e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “Global 1.0” antes da exclusão dos novos 8 *outliers*, respetivamente (gráficos retirados do FTIR*Calibrator*).

Criou-se o modelo de calibração “Global 2.0” retirando os 8 *outliers* do modelo “Global 1.0”. Na Figura 4.2 (b) é possível observar os 8 *outliers* destacados a vermelho. Estes pontos do gráfico que têm um erro residual superior a 0,7101 (valor calculado para novo conjunto de pontos correspondente a 2 vezes a precisão absoluta). Os *outliers* correspondem aos vinhos C47, C48, C72, C126, C123, C128, C133 e C136. Na Tabela 4.3 encontram-se os parâmetros do modelo de calibração “Global 2.0”.

Tabela 4.3 Parâmetros do modelo de calibração “Global 2.0”.

Filtros	50
Variáveis Latentes	2
Precisão absoluta	0,313
Precisão relativa (%)	8,19
R ²	0,428
Erro de validação cruzada	0,5111
<i>Outliers</i>	14
Nível de sensibilidade	4

Pela análise da Tabela 4.3 observa-se que o R² apresenta um valor muito baixo. De facto, este valor deveria estar próximo de 1. A precisão também apresenta um valor insatisfatório, cerca de 8,19 %, sendo que o ideal seria inferior a 5%. Este modelo apresenta 14 *outliers*, contudo estes não foram retirados pois correspondem a uma grande percentagem do conjunto de amostras, o que iria reduzir bastante a população. Na Figura 4.3 encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “Global 2.0”.

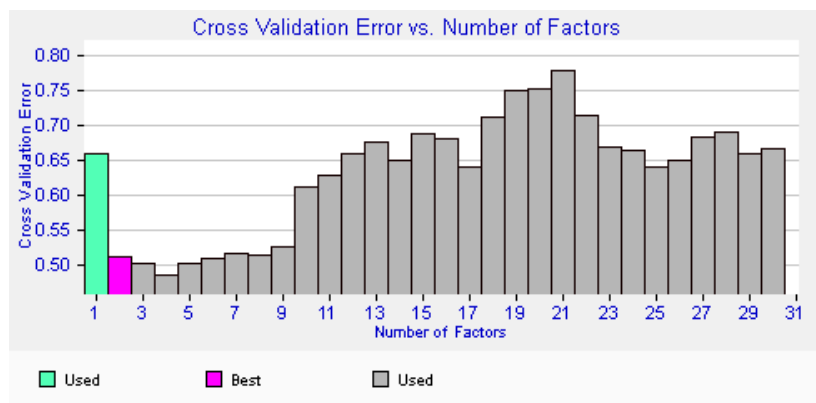


Figura 4.3 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Global 2.0” (gráfico retirado do FTIR*Calibrator*).

Pela Figura 4.3 pode-se observar que o número ótimo de variáveis latentes proposto pelo *software* é 2. No entanto, usando 4 variáveis latentes o erro de validação cruzada seria inferior, sendo até o mais baixo para este modelo. Possivelmente, o melhor número de variáveis latentes é 2, segundo o FTIR*Calibrator*, uma vez que utilizando 4 variáveis latentes poderá existir um sobreajuste e um elevado ruído. O número ótimo de variáveis latentes é selecionado de modo a assegurar um modelo de previsão válido e robusto.

Por fim, criou-se o modelo de calibração “Global 3.0”. Este modelo tem como principal diferença, relativamente aos dois modelos anteriores, o nível de sensibilidade. De facto, o nível de sensibilidade escolhido para este modelo foi o “*Full good range spectrum*”, ou seja, utiliza todos os espectros “bons” da gama do instrumento para construir o modelo. Na Tabela 4.4 encontram-se os parâmetros correspondentes ao modelo “Global 3.0” antes da remoção dos *outliers*.

Tabela 4.4 Parâmetros do modelo de calibração "Global 3.0" antes da remoção dos *outliers*.

Filtros	573
Variáveis latentes	2
Precisão absoluta	0,381
Precisão relativa (%)	10,04
R ²	0,320
Erro de validação cruzada	0,1906
<i>Outliers</i>	6
Nível de sensibilidade	<i>Full good range spectrum</i>

Pela análise da Tabela 4.4 observa-se que, selecionando o nível *Full good range spectrum*, o número de filtros utilizados é muito superior ao número de filtros usados

quando selecionamos o nível 4 de sensibilidade. A precisão e o coeficiente de determinação não apresentam valores satisfatórios. Efetivamente, a precisão possui uma percentagem de 10,04 e o R^2 um valor de 0,320. Na Figura 4.4 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “Global 3.0” antes da remoção dos *outliers*. Na Figura 4.4 (b) encontra-se representado o gráfico viscosidade de referência *versus* viscosidade prevista.

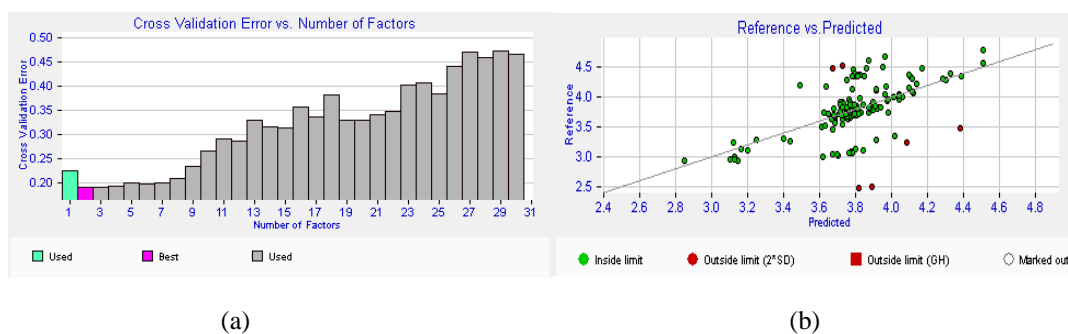


Figura 4.4 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Global 3.0” e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “Global 3.0” antes da remoção dos *outliers*, respetivamente (gráficos retirados do FTIRCalibrator).

Efetivamente, o número ótimo de variáveis latentes é 2 e, neste caso, corresponde ao erro de validação cruzada mais baixo do gráfico de barras. A partir do número 9 verifica-se uma tendência no aumento do erro de validação cruzada, de facto, utilizando um elevado número de variáveis latentes poderá originar um modelo demasiado adaptado, resultando em previsões otimistas e num modelo que nunca será capaz de prever corretamente a variável resposta pretendida.

Na Figura 4.4 (b) é possível observar os 6 *outliers* destacados a vermelho. Estes pontos do gráfico têm um erro residual superior a 0,7629. Os *outliers* correspondem aos vinhos C28, C47, C48, C59, C127 e C128. Na Tabela 4.5 encontram-se os parâmetros do modelo de calibração “Global 3.0” após a remoção dos respetivos *outliers*.

Tabela 4.5 Parâmetros do modelo de calibração "Global 3.0" após a remoção dos *outliers*.

Precisão absoluta	0,323
Precisão relativa (%)	8,46
R^2	0,439
Erro de validação cruzada	0,1623
<i>Outliers</i>	13

Através da Tabela 4.5 verifica-se uma diminuição da precisão relativa, cerca de 1,5%, uma diminuição do erro de validação cruzada e um aumento de 37,2 % do R^2 . Assim, pode-se concluir que após a exclusão dos 6 *outliers* iniciais houve uma melhoria dos parâmetros do modelo de calibração. Na Figura 4.5 encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “Global 3.0” após a remoção dos *outliers*.

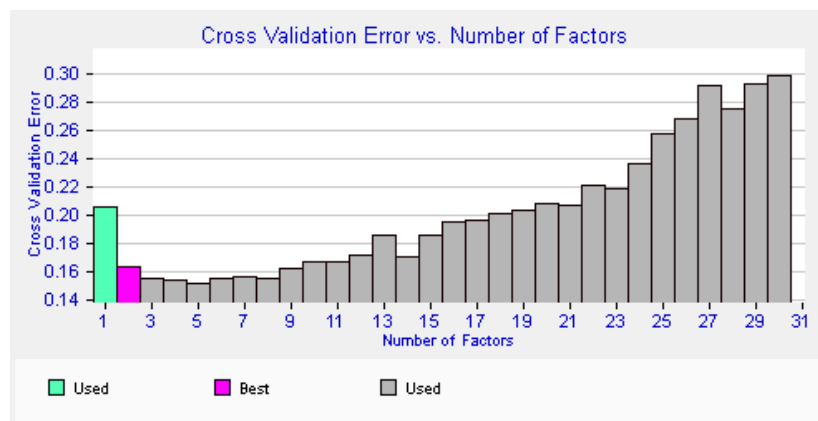


Figura 4.5 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Global 3.0”, após a remoção dos *outliers* (gráfico retirado do FTIRCalibrator).

Analisando a Figura 4.5 observar-se que o número ótimo de variáveis latentes proposto pelo *software* é 2. No entanto, usando 5 variáveis latentes o erro de validação cruzada seria o mais baixo para este modelo de previsão.

4.1.2 Modelos de calibração para vinhos do Porto Branco

Criaram-se 3 modelos de calibração para vinhos do Porto Branco usando 13 vinhos do Porto Branco. No modelo designado “Branco 1.0” selecionou-se o nível de sensibilidade *Full good range spectrum*. Na Tabela 4.6 encontram-se os principais parâmetros do modelo de previsão tais como o número de filtros, o número de variáveis latentes, a precisão absoluta e relativa do modelo, o coeficiente de determinação (R^2), o erro de validação cruzada, o número de *outliers* e o nível de sensibilidade selecionado.

Tabela 4.6 Parâmetros do modelo de calibração "Branco 1.0".

Filtros	573
Variáveis latentes	7
Precisão absoluta	0,009
Precisão relativa (%)	0,24
R ²	1
Erro de validação cruzada	0,0048
Outliers	0
Nível de sensibilidade	Full good range spectrum

Com base na Tabela 4.6 observa-se que o R² é aproximadamente 1, sendo um ótimo coeficiente de determinação. A precisão relativa apresenta um valor de 0,24 %, pode-se afirmar que é um valor bastante satisfatório uma vez que é inferior a 5%. Por último, o erro de validação cruzada também apresenta um valor satisfatório, sendo 0.0048.

Na Figura 4.6 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes. Na Figura 4.6 (b) encontra-se representado graficamente a viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista.

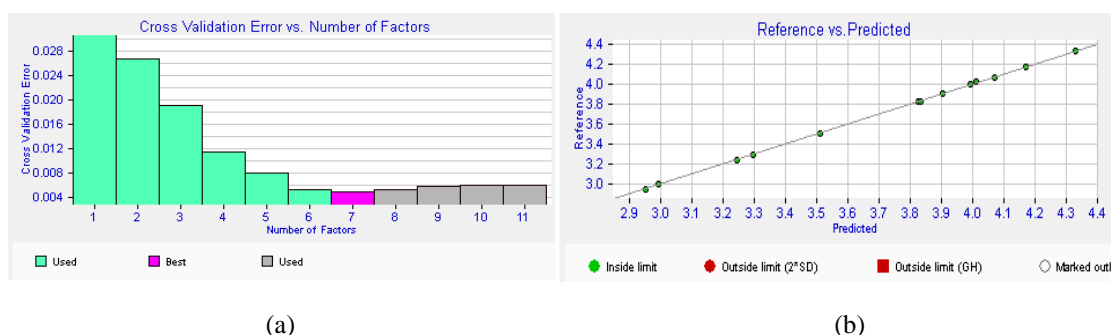


Figura 4.6 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Branco 1.0” e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “Branco 1.0”, respetivamente (gráficos retirados do FTIRCalibrator).

Efetivamente, o número ótimo de variáveis latentes é 7, correspondendo ao erro de validação cruzada mais baixo.

Através da Figura 4.6 (b) observa-se a inexistência de *outliers*. Para este conjunto de vinhos o erro residual máximo é 0,0181 não havendo qualquer amostra com um erro superior.

Desenvolveu-se o modelo de calibração “Branco 2.0” selecionando-se o nível 4 de sensibilidade. Na Tabela 4.7 encontram-se os principais parâmetros do modelo de

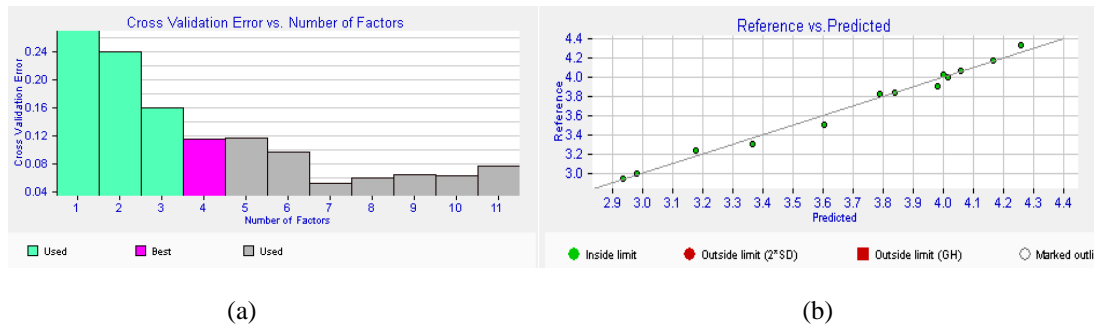
previsão tais como o número de filtros, o número de variáveis latentes, a precisão absoluta e relativa do modelo, o coeficiente de determinação (R^2), o erro de validação cruzada, o número de *outliers* e o nível de sensibilidade selecionado.

Tabela 4.7 Parâmetros do modelo de calibração "Branco 2.0".

Filtros	12
Variáveis latentes	4
Precisão absoluta	0,060
Precisão relativa (%)	1,61
R^2	0,987
Erro de validação cruzada	0,1152
<i>Outliers</i>	0
Nível de sensibilidade	4

Pela análise da Tabela 4.7 observa-se que o R^2 é 0,987 sendo um ótimo coeficiente de determinação uma vez que é um valor muito próximo de 1. A precisão relativa apresenta um valor de 1,61 %, podendo-se afirmar que é um valor bastante satisfatório uma vez que é inferior a 5%. Neste último modelo conclui-se que os parâmetros como a precisão, o R^2 e o erro de validação cruzada não são tão positivos quando comparado com o modelo "Branco 1.0". Efetivamente, no modelo "Branco 2.0" utilizou-se o nível 4 de sensibilidade, ou seja, um nível com maior precisão que o *Full good range spectrum*, contudo corresponde a um nível com maior ruído o que poderá ter diminuído a qualidade dos parâmetros.

Na Figura 4.7 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes. Na Figura 4.7 (b) encontra-se representado graficamente a viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo "Branco 2.0".



(a)

(b)

Figura 4.7 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Branco 2.0” e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “Branco 2.0”, respetivamente (gráficos retirados do FTIRCalibrator).

Com base na Figura 4.7 (a) observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 4. No entanto, usando 7 variáveis latentes o erro de validação cruzada seria o mais baixo para este modelo de previsão.

Através da Figura 4.7 (b) observa-se a inexistência de *outliers*. Para este conjunto de vinhos o erro residual máximo é 0,1191 não havendo qualquer amostra com um erro superior.

Por fim, desenvolveu-se o modelo “Branco 3.0” que consiste na utilização de 7 variáveis latentes, selecionando o nível 4 de sensibilidade. Efetivamente, criou-se este último modelo baseado no “Branco 2.0” uma vez que no modelo anterior o menor erro de validação cruzada referia-se ao uso de 7 variáveis latentes. Na Tabela 4.8 encontram-se os principais parâmetros do modelo de previsão tais como o número de filtros, o número de variáveis latentes, a precisão absoluta e relativa do modelo, o coeficiente de determinação (R^2), o erro de validação cruzada, o número de *outliers* e o nível de sensibilidade selecionado.

Tabela 4.8 Parâmetros do modelo de calibração "Branco 3.0".

Filtros	12
Variáveis latentes	7
Precisão absoluta	0,014
Precisão relativa (%)	0,39
R^2	0,999
Erro de validação cruzada	0,0515
<i>Outliers</i>	0
Nível de sensibilidade	4

Pela análise da Tabela 4.8 observa-se que o R^2 é 0,999, sendo 1,2 % superior ao R^2 do modelo “Branco 2.0”. A precisão relativa apresenta um valor de 0,39 % (diminuiu 1,22%), podendo-se afirmar que é um valor bastante satisfatório uma vez que é inferior a 5%. Neste último modelo pode-se observar uma melhoria de resultados relativamente ao modelo “Branco 2.0”. De facto, isto justifica-se com base no número de variáveis latentes selecionadas, ou seja, o uso de 7 ao invés de 4 pois verifica-se uma redução do erro de validação cruzada.

Na Figura 4.8 (a) e 4.8 (b) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes e a representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “Branco 3.0”.

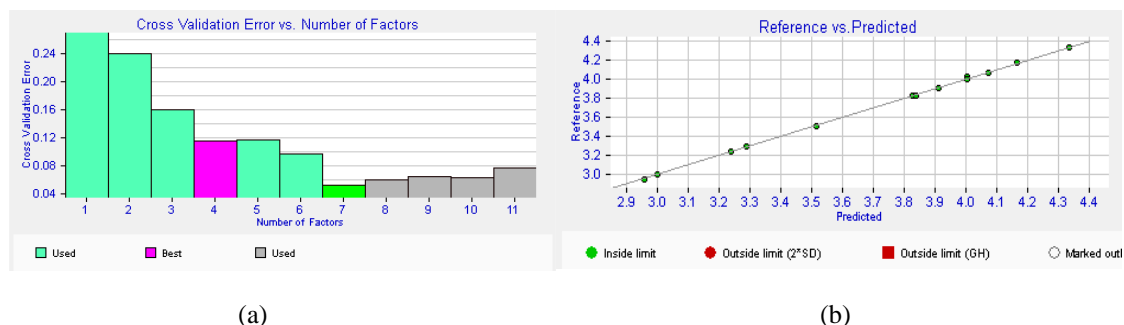


Figura 4.8 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Branco 3.0” e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “Branco 3.0”, respetivamente (gráficos retirados do FTIR*Calibrator*).

Com base na Figura 4.8 (a) observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 4. No entanto, usou-se 7 variáveis latentes uma vez que o erro de validação cruzada é inferior. Na verdade, o número ótimo de variáveis latentes deve corresponder ao menor erro de validação cruzada possível, contudo, existe simultaneamente uma elevada importância em utilizar o menor número de variáveis latentes praticáveis.

Através da Figura 4.8 (b) observa-se a inexistência de *outliers*. Para este conjunto de vinhos o erro residual máximo é 0,0288 não havendo qualquer amostra com um erro superior.

4.1.3 Modelos de calibração para vinhos do Porto Colheita

Criaram-se 2 modelos de calibração para vinhos do Porto Colheita usando 28 vinhos. No modelo designando “Colheita 1.0” selecionou-se o nível 4 de sensibilidade. Na Tabela 4.9 encontram-se os principais parâmetros do modelo de previsão tais como o número de

filtros, o número de variáveis latentes, a precisão absoluta e relativa do modelo, o coeficiente de determinação (R^2), o erro de validação cruzada, o número de *outliers* e o nível de sensibilidade selecionado.

Tabela 4.9 Parâmetros do modelo de calibração "Colheita 1.0" antes da remoção dos *outliers*.

Filtros	25
Variáveis latentes	4
Precisão absoluta	0,050
Precisão relativa (%)	1,29
R^2	0,942
Erro de validação cruzada	0,0705
<i>Outliers</i>	2
Nível de sensibilidade	4

Pela análise da Tabela 4.9 observa-se que o R^2 é 0,942, sendo este coeficiente de determinação satisfatório uma vez que é um valor muito próximo de 1. A precisão relativa apresenta um valor de 1,29 %, podendo-se afirmar que é também um valor bastante satisfatório uma vez que é inferior a 5%.

Na Figura 4.9 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “Colheita 1.0” antes da remoção dos *outliers*. Na Figura 4.9 (b) encontra-se representado graficamente a viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “Colheita 1.0” incluindo os *outliers*.

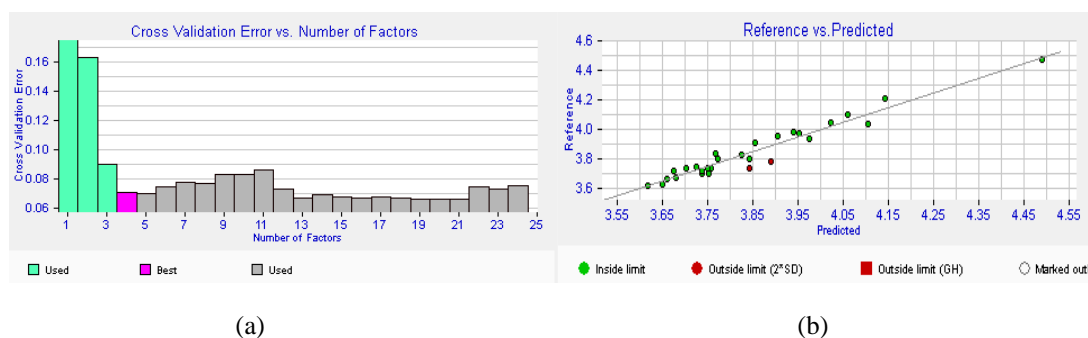


Figura 4.9 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Colheita 1.0” e representação gráfica da viscosidade de referência versus a viscosidade prevista para o modelo “Colheita 1.0” antes da remoção dos *outliers*, respetivamente (gráficos retirados do FTIRCalibrator).

Com base na Figura 4.9 (a) observar-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 4. No entanto, usando, por exemplo, 19 variáveis latentes o erro de validação cruzada seria mais baixo para este modelo de previsão. Neste modelo, o número mínimo de variáveis latentes sobrepôs-se ao menor erro de validação cruzada possível.

Na Figura 4.16 é possível observar os 2 *outliers* realçados a vermelho. Estes pontos do gráfico têm um erro residual superior a 0,0993. Os *outliers* correspondem aos vinhos C21 e C110. Na Tabela 4.10 encontram-se os parâmetros do modelo de calibração “Colheita 1.0” após a remoção dos respetivos *outliers*.

Tabela 4.10 Parâmetros do modelo de calibração "Colheita 1.0" após a remoção dos *outliers*.

Precisão absoluta	0,040
Precisão relativa (%)	1,04
R ²	0,965
Erro de validação cruzada	0,0650
<i>Outliers</i>	0

Através da Tabela 4.10 verifica-se uma diminuição da precisão relativa, cerca de 0,25 %, uma diminuição do erro de validação cruzada e um aumento de 2,44 % do R². Assim, pode-se concluir que após a exclusão dos 2 *outliers* verificou-se uma melhoria dos parâmetros do modelo de calibração. Na Figura 4.10 encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “Colheita 1.0” após a remoção dos *outliers*.

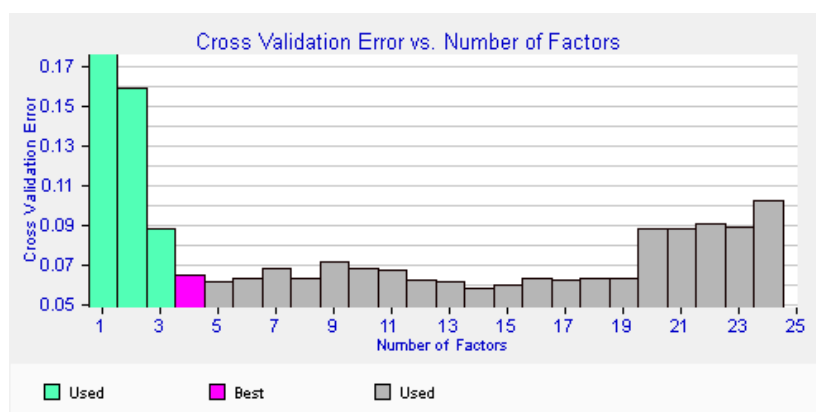


Figura 4.10 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Colheita 1.0”, após a remoção dos *outliers* (gráfico retirado do FTIRCalibrator).

Pela análise da Figura 4.10 observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 4. No entanto, usar 14 variáveis latentes corresponde ao erro de validação cruzada mais baixo para este modelo de previsão. Neste modelo, o número mínimo de variáveis latentes sobrepôs-se ao menor erro de validação cruzada possível além disso a diferença entre ambos os erros de validação cruzada não justificava a escolha de 14 variáveis latentes.

Desenvolveu-se o modelo de previsão “Colheita 2.0” selecionando *Full good range spectrum* como nível de sensibilidade e utilizando 4 variáveis latentes. Na Tabela 4.11 encontram-se os principais parâmetros do modelo de previsão tais como o número de filtros, o número de variáveis latentes, a precisão absoluta e relativa do modelo, o coeficiente de determinação (R^2), o erro de validação cruzada, o número de *outliers* e o nível de sensibilidade selecionado.

Tabela 4.11 Parâmetros do modelo de calibração "Colheita 2.0" antes da remoção dos *outliers*.

Filtros	573
Variáveis latentes	4
Precisão absoluta	0,051
Precisão relativa (%)	1,34
R^2	0,938
Erro de validação cruzada	0,0153
<i>Outliers</i>	2
Nível de sensibilidade	<i>Full good range spectrum</i>

Com base na Tabela 4.11 observa-se que o R^2 é 0,938 sendo um coeficiente de determinação satisfatório uma vez que é um valor muito próximo de 1. A precisão relativa apresenta um valor de 1,34 %, podendo afirmar-se que é um valor bastante satisfatório uma vez que é inferior a 5%.

Na Figura 4.11 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “Colheita 2.0” antes da remoção dos *outliers*. Na Figura 4.11 (b) encontra-se representado graficamente a viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “Colheita 2.0” incluindo os *outliers*.

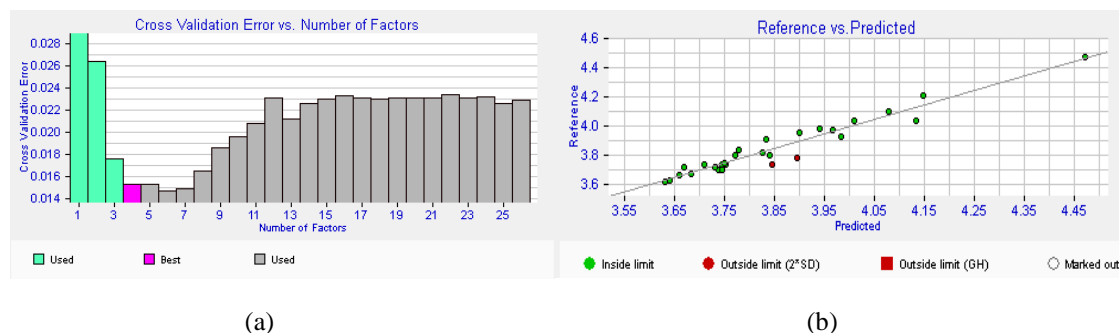


Figura 4.11 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Colheita 2.0” e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “Colheita 2.0” antes da remoção dos *outliers*, respetivamente (gráficos retirados do FTIRCalibrator).

Pela análise da Figura 4.11 (a) observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 4. No entanto, usar 6 variáveis latentes corresponde ao erro de validação cruzada mais baixo para este modelo de previsão. Neste modelo, o número mínimo de variáveis latentes sobrepôs-se ao menor erro de validação cruzada possível, além disso a diferença entre ambos os erros de validação cruzada não justificava a escolha de 6 variáveis latentes.

Na Figura 4.11 (b) é possível observar os 2 *outliers* realçados a vermelho. Estes pontos do gráfico têm um erro residual superior a 0,1029. Os *outliers* correspondem aos vinhos C21 e C110. Na Tabela 4.12 encontram-se os parâmetros do modelo de calibração “Colheita 2.0” após a remoção dos respetivos *outliers*.

Tabela 4.12 Parâmetros do modelo de calibração "Colheita 2.0" após a remoção dos 2 *outliers*.

Precisão absoluta	0,043
Precisão relativa (%)	1,11
R ²	0,960
Erro de validação cruzada	0,0142
<i>Outliers</i>	1

Através da Tabela 4.12 verifica-se uma diminuição da precisão relativa, cerca de 0,23 %, uma diminuição do erro de validação cruzada e um aumento de 2,35 % do R². Assim, pode-se concluir que após a exclusão dos 2 *outliers* verificou-se uma melhoria dos parâmetros do modelo de calibração. Na Figura 4.12 encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “Colheita 2.0” após a remoção dos *outliers*.

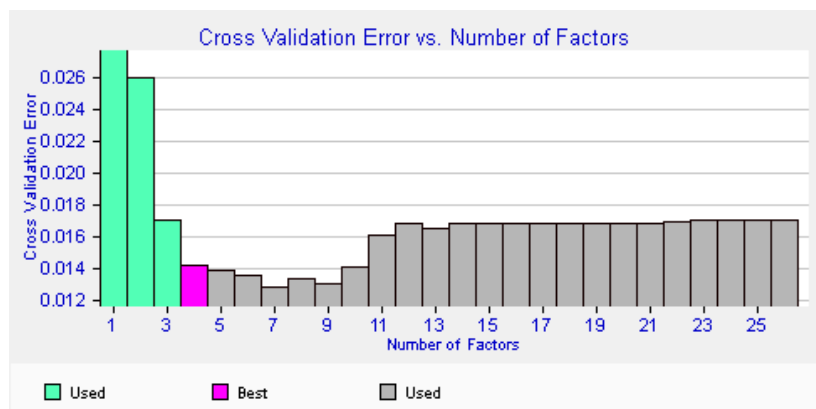


Figura 4.12 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Colheita 2.0”, após a remoção dos *outliers* (gráfico retirado do FTIRCalibrator).

Com base na Figura 4.12 observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 4. No entanto, usar 7 variáveis latentes corresponde ao erro de validação cruzada mais baixo para este modelo de previsão. Neste modelo, o número mínimo de variáveis latentes sobrepôs-se ao menor erro de validação cruzada possível. De facto, a diferença entre ambos os erros de validação cruzada não justificava a escolha de 7 variáveis latentes.

4.1.4 Modelos de calibração para vinhos do Porto *Tawny*

Criaram-se 2 modelos de calibração para vinhos do Porto *Tawny* usando 62 vinhos. No modelo desigando “*Tawny 1.0*” selecionou-se o nível 4 de sensibilidade. Na Tabela 4.13 encontram-se os principais parâmetros do modelo de previsão tais como o número de filtros, o número de variáveis latentes, a precisão absoluta e relativa do modelo, o coeficiente de determinação (R^2), o erro de validação cruzada, o número de *outliers* e o nível de sensibilidade selecionado.

Tabela 4.13 Parâmetros do modelo de calibração “*Tawny 1.0*” antes da remoção dos *outliers*.

Filtros	50
Variáveis latentes	2
Precisão absoluta	0,428
Precisão relativa (%)	11,19
R^2	0,285
Erro de validação cruzada	0,4783
<i>Outliers</i>	1
Nível de sensibilidade	4

Pela análise da Tabela 4.13 observa-se que o R^2 é 0,285 sendo um coeficiente de determinação insatisfatório uma vez que é bastante afastado de 1. A precisão relativa apresenta um valor de 11,19 %, não satisfazendo os requisitos pois é superior a 5%.

Na Figura 4.13 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “*Tawny 1.0*” antes da remoção dos *outliers*. Na Figura 4.13 (b) encontra-se representado graficamente a viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “*Tawny 1.0*” incluindo os *outliers*.

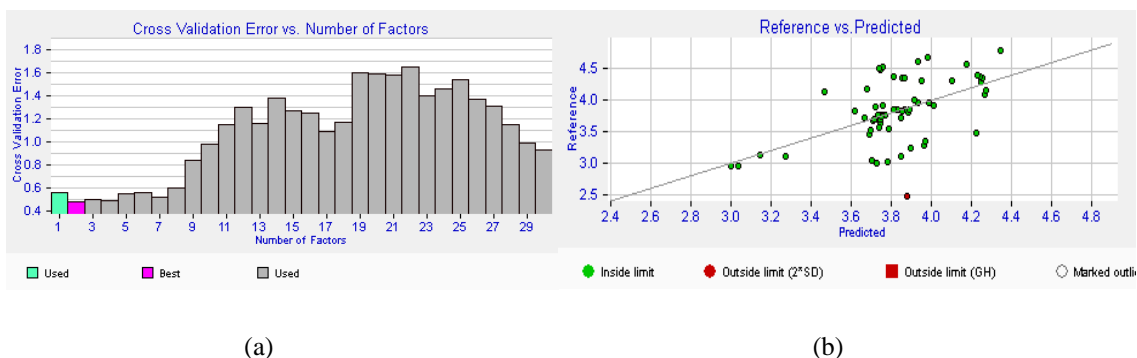


Figura 4.13 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “*Tawny 1.0*” e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “*Tawny 1.0*” antes da remoção dos *outliers*, respetivamente (gráficos retirados do FTIR*Calibrator*).

Com base na Figura 4.13 (a) observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 2, sendo este valor utilizado para o modelo de previsão em causa, correspondendo ao erro de validação cruzada mais baixo. Assim, para este modelo de calibração usa-se o menor número praticável de variáveis latentes e o menor erro de validação cruzada possível.

Na Figura 4.13 (b) é possível observar um *outlier* destacado a vermelho. Este ponto do gráfico tem um erro residual superior a 0,8564. O *outlier* corresponde ao vinho C59. Também é possível constatar uma grande dispersão dos pontos no gráfico.

Na Tabela 4.14 encontram-se os parâmetros do modelo de calibração “*Tawny 1.0*” após a remoção do respetivo *outlier*.

Tabela 4.14 Parâmetros do modelo de calibração "Tawny 1.0" após a remoção do *outlier*.

Precisão absoluta	0,391
Precisão relativa (%)	10,16
R ²	0,335
Erro de validação cruzada	0,4389
<i>Outliers</i>	1

Através da Tabela 4.14 verifica-se uma diminuição da precisão relativa, cerca de 1,03 %, uma diminuição negligenciável do erro de validação cruzada e um aumento de 17,5 % do R². Assim, pode-se concluir que após a exclusão do *outlier* verificou-se uma melhoria dos parâmetros do modelo de calibração. Na Figura 4.14 encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo "Tawny 1.0" após a remoção do *outlier*.

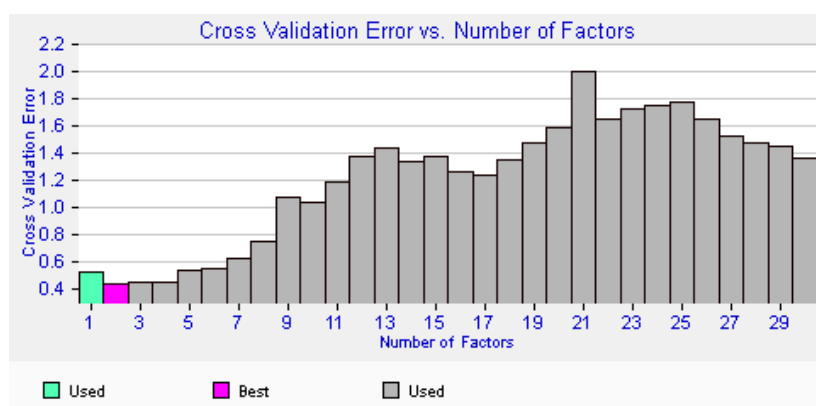


Figura 4.14 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração "Tawny 1.0", após a remoção do *outlier* (gráfico retirado do FTIRCalibrator).

Pela análise da Figura 4.14 observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 2, sendo este valor utilizado para o modelo de previsão em causa, correspondendo ao erro de validação cruzada mais baixo. Assim, para este modelo de calibração usa-se o menor número praticável de variáveis latentes e o menor erro de validação cruzada possível.

Decidiu-se criar o modelo de calibração "Tawny 2.0" a partir do modelo anterior, alterando o número de variáveis latentes. Na Tabela 4.15 encontram-se os principais parâmetros do modelo de previsão tais como o número de filtros, o número de variáveis latentes, a precisão absoluta e relativa do modelo, o coeficiente de determinação (R²), o erro de validação cruzada, o número de *outliers* e o nível de sensibilidade selecionado.

Tabela 4.15 Parâmetros do modelo de calibração "Tawny 2.0" antes da remoção dos *outliers*.

Filtros	50
Variáveis latentes	7
Precisão absoluta	0,39
Precisão relativa (%)	10,19
R ²	0,457
Erro de validação cruzada	0,5140
<i>Outliers</i>	3
Nível de sensibilidade	4

Com base na Tabela 4.15 observa-se que o R² é 0,457 sendo um coeficiente de determinação insatisfatório uma vez que não é próximo de 1. A precisão relativa apresenta um valor de 10,19 %, não satisfazendo os requisitos pois é superior a 5%.

Na Figura 4.15 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo "Tawny 2.0" antes da remoção dos *outliers*. Na Figura 4.15 (b) encontra-se representado graficamente a viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista pelo modelo "Tawny 2.0" incluindo os *outliers*.

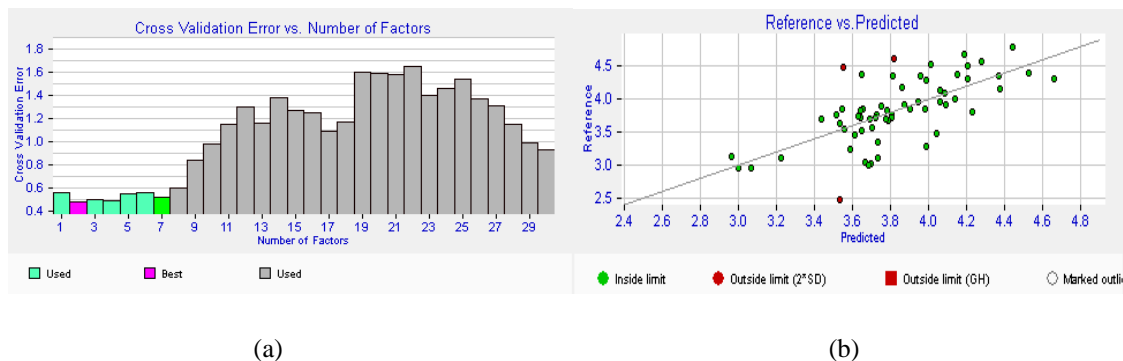


Figura 4.15 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração "Tawny 2.0" e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo "Tawny 2.0" antes da remoção dos *outliers*, respetivamente (gráfico retirado do FTIRCalibrator).

Pela análise da Figura 4.15 (a) observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 2. No entanto, usou-se 7 variáveis latentes para a criação deste modelo. Efetivamente, decidiu-se usar mais variáveis latentes e com um erro de validação cruzada maior para verificar se existe uma grande influência na calibração.

Na Figura 4.15 (b) é possível observar os 3 *outliers* realçados a vermelho. Estes pontos do gráfico têm um erro residual superior a 0,7797. Os *outliers* correspondem aos vinhos

C57, C59 e C65. Na Tabela 4.16 encontram-se os parâmetros do modelo de calibração “Tawny 2.0” após a remoção dos respetivos *outliers*.

Tabela 4.16 Parâmetros do modelo de calibração “Tawny 2.0” após a remoção dos *outliers*.

Precisão absoluta	0,332
Precisão relativa (%)	8,94
R ²	0,516
Erro de validação cruzada	0,4669
<i>Outliers</i>	1

Através da Tabela 4.16 verifica-se uma diminuição da precisão relativa, cerca de 1,25 %, uma diminuição do erro de validação cruzada e um aumento de 12,9 % do R². Assim, pode-se concluir que após a exclusão dos *outliers* verificou-se uma melhoria dos parâmetros do modelo de calibração. Na Figura 4.16 encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “Tawny 2.0” após a remoção dos *outliers*.

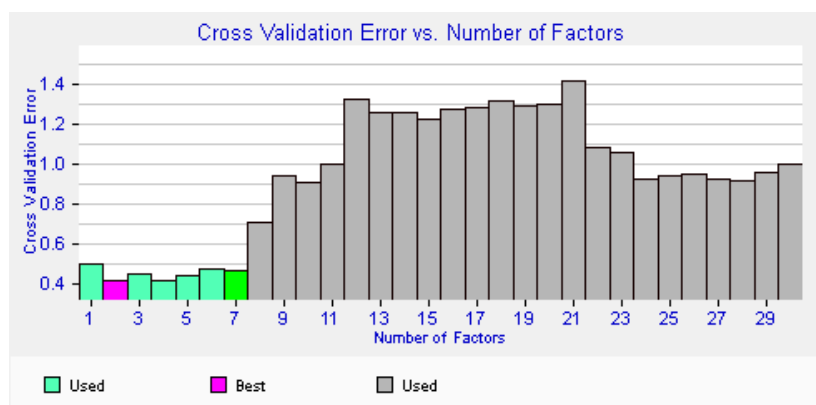


Figura 4.16 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “Tawny 2.0”, após a remoção dos *outliers* (gráfico retirado do FTIRCalibrator).

Pela análise da Figura 4.16 observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 2. No entanto, usou-se 7 variáveis latentes pelo motivo já referido anteriormente. Após a remoção dos *outliers*, comparando a Figura 4.16 com a Figura 4.15 (a), pode-se afirmar que não se verificou alterações notáveis no gráfico. No gráfico 4.16 observa-se que a partir de 12 variáveis latentes existe uma estabilização do erro de validação cruzada até 21 variáveis latentes. Do mesmo modo, a partir de 22 variáveis latentes verifica-se uma nova uniformidade do erro de validação cruzada.

4.1.5 Modelos de calibração para vinhos do Porto *Ruby*

Criaram-se 2 modelos de calibração para vinhos do Porto *Ruby* usando 31 vinhos. No modelo designado “*Ruby 1.0*” selecionou-se o nível 4 de sensibilidade. Na Tabela 4.13 encontram-se os principais parâmetros do modelo de previsão tais como o número de filtros, o número de variáveis latentes, a precisão absoluta e relativa do modelo, o coeficiente de determinação (R^2), o erro de validação cruzada, o número de *outliers* e o nível de sensibilidade selecionado.

Tabela 4.17 Parâmetros do modelo de calibração “*Ruby 1.0*”.

Filtros	30
Variáveis latentes	2
Precisão absoluta	0,469
Precisão relativa (%)	12,38
R^2	0,186
Erro de validação cruzada	0,4787
<i>Outliers</i>	0
Nível de sensibilidade	4

Analisando a Tabela 4.17 observa-se que o R^2 é 0,186 sendo um coeficiente de determinação insatisfatório uma vez que não é próximo de 1. A precisão relativa apresenta um valor de 12,38 %, não satisfazendo os requisitos pois é superior a 5%.

Na Figura 4.17 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “*Ruby 1.0*”. Na Figura 4.17 (b) encontra-se representado graficamente a viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista pelo modelo “*Ruby 1.0*”.

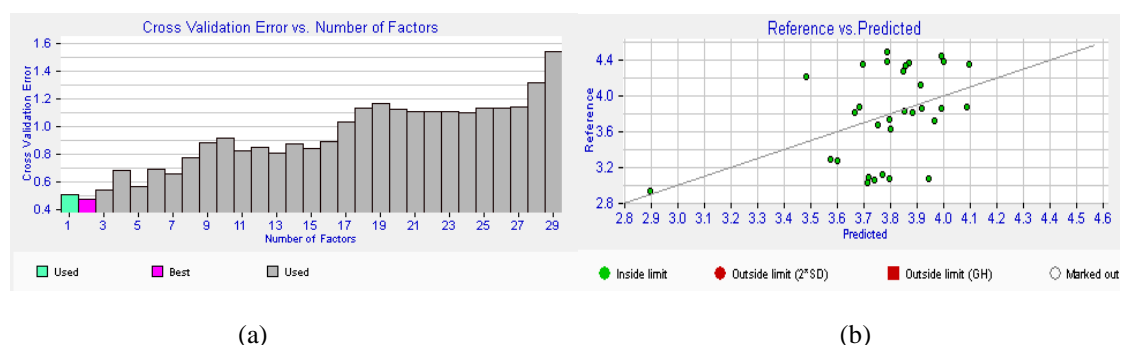


Figura 4.17 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “*Ruby 1.0*” e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “*Ruby 1.0*”, respetivamente (gráficos retirados do FTIR*Calibrator*).

Pela análise da Figura 4.17 (a) observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 2, sendo este valor utilizado para o modelo de previsão em causa, correspondendo ao erro de validação cruzada mais baixo. Assim, para este modelo de calibração usa-se o menor número praticável de variáveis latentes e o menor erro de validação cruzada possível.

Na Figura 4.17 (b) observa-se uma grande dispersão de pontos. De facto, verifica-se a inexistência de *outliers* uma vez que não se observa quaisquer pontos assinalados a vermelho. O erro residual máximo é 0,9377 não existindo qualquer amostra com um desvio superior.

Desenvolveu-se o modelo de previsão “*Ruby 2.0*” selecionando *Full good range spectrum* como nível de sensibilidade e utilizando 2 variáveis latentes. Na Tabela 4.18 encontram-se os principais parâmetros do modelo de previsão tais como o número de filtros, o número de variáveis latentes, a precisão absoluta e relativa do modelo, o coeficiente de determinação (R^2), o erro de validação cruzada, o número de *outliers* e o nível de sensibilidade selecionado.

Tabela 4.18 Parâmetros do modelo de calibração “*Ruby 2.0*”.

Filtros	573
Variáveis latentes	2
Precisão absoluta	0,435
Precisão relativa (%)	11,49
R^2	0,298
Erro de validação cruzada	0,1086
<i>Outliers</i>	0
Nível de sensibilidade	<i>Full good range spectrum</i>

Com base na Tabela 4.18 observa-se que o R^2 é 0,298 sendo um coeficiente de determinação insatisfatório uma vez que não é próximo de 1. A precisão relativa apresenta um valor de 11,49 %, não satisfazendo os requisitos pois é superior a 5%. Comparando este modelo com o “*Ruby 1.0*” observa-se uma ligeira melhoria dos parâmetros. De facto, o valor de precisão diminuiu 0,89%, o erro de validação cruzada também diminuiu e o R^2 aumentou cerca de 60,2 %. No entanto, estes parâmetros continuam insatisfatórios.

Na Figura 4.18 (a) encontra-se a representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo “*Ruby 2.0*”. Na Figura 4.18 (b)

encontra-se representado graficamente a viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista pelo modelo “*Ruby 2.0*”.

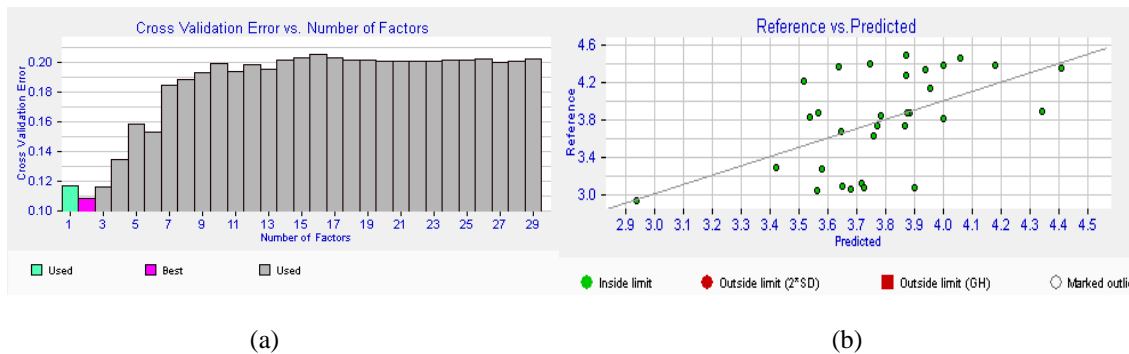


Figura 4.18 Representação gráfica do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para o modelo de calibração “*Ruby 2.0*” e representação gráfica da viscosidade de referência *versus* a viscosidade prevista para o modelo “*Ruby 2.0*”, respetivamente (gráficos retirados do FTIR*Calibrator*).

Pela análise da Figura 4.18 (a) observa-se que o número ótimo de variáveis latentes eleito pelo *software* é 2, sendo este valor utilizado para o modelo de previsão em causa, correspondendo ao erro de validação cruzada mais baixo. Assim, para este modelo de calibração usa-se o menor número praticável de variáveis latentes e o menor erro de validação cruzada possível.

Na Figura 4.18 (b) observa-se uma grande dispersão de pontos. De facto, verifica-se a inexistência de *outliers* uma vez que não se observa quaisquer pontos assinalados a vermelho. O erro residual máximo é 0,8705 não existindo qualquer amostra com um desvio superior.

4.2 Teste das calibrações para o parâmetro viscosidade

Realizou-se o teste dos modelos de calibração criados utilizando novas amostras de vinho, ou seja, vinhos que não foram usados na conceção dos modelos de previsão. O grupo de teste é composto por 36 vinhos do Porto, correspondendo a 19% da população. Inicialmente o grupo de teste seria composto por 56 vinhos, correspondendo a 25% da população, mas devido a falhas técnicas no viscosímetro, este conjunto de teste teve de ser reduzido.

Deste modo, foi feita a testagem dos diversos modelos de calibração “*Global*”, “*Tawny*”, “*Branco*” e “*Colheita*”, contudo não foi possível realizar a testagem dos modelos “*Ruby*”

devido a falhas técnicas do viscosímetro. Assim, nos modelos “Global” o grupo de teste não inclui amostras de vinho do Porto *Ruby*.

As medições da viscosidade de referência dos vinhos pertencentes ao grupo de teste encontram-se no Anexo B. Os valores de viscosidade previstos e os respetivos erros encontram-se no Anexo E.

Na Figura 4.19 encontra-se representado o Σ desvio² obtido para cada modelo de calibração desenvolvido.

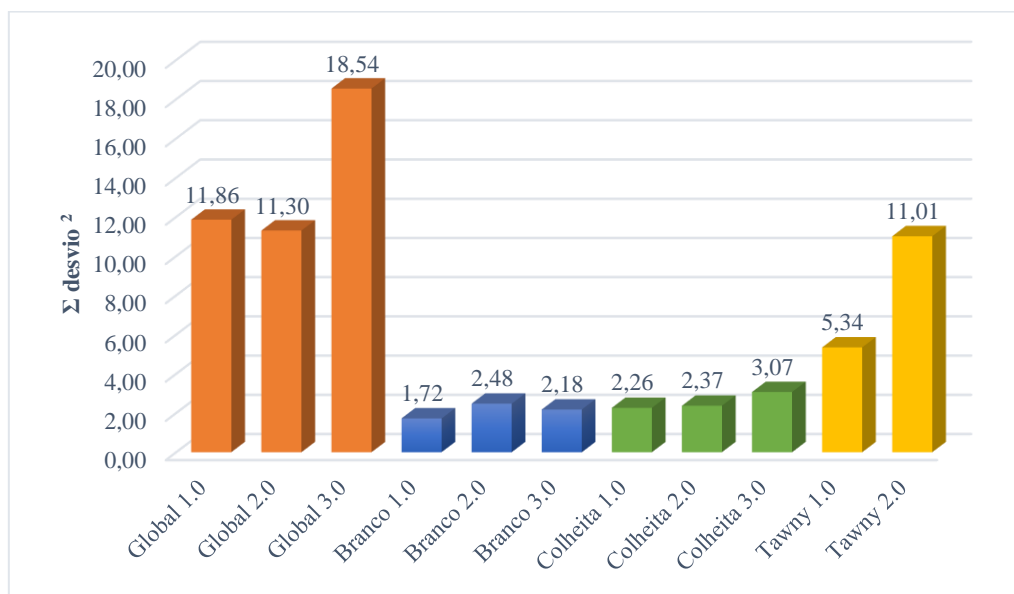


Figura 4.19 Representação gráfica do desvio² obtido para cada modelo de calibração criado.

Pela análise da Figura 4.19 observa-se que os modelos de calibração “Global” são os que apresentam o maior erro associado, isto já era espectável uma vez que estes modelos contêm todos os vinhos, independentemente do seu tipo e estilo. De facto, contendo diversos vinhos verifica-se uma maior dispersão de resultados. Também, este erro corresponde ao somatório dos desvios² de cada amostra, pelo que, contendo uma maior população amostral, é esperado um Σ desvio² mais elevado quando comparado com os restantes modelos. Como era esperado, o modelo “Global 2.0” apresenta um menor erro associado quando comparado com o modelo “Global 1.0” uma vez que o “Global 2.0” é um ajuste do primeiro pela remoção dos *outliers*.

Com base na Figura 4.19, analisando os modelos “Global”, constata-se que o modelo correspondente ao maior Σ desvio² é o “Global 3.0”. Efetivamente, os modelos “Global 1.0” e “Global 2.0” utilizam o nível 4 de sensibilidade, enquanto que o modelo “Global 3.0” utiliza o nível *Full good range spectrum*. Nos primeiros dois modelos, o número de

filtros usado é 50 contudo no modelo de previsão “Global 3.0” usa-se 573 filtros. O número de variáveis latentes é igual para todos os modelos de previsão “Global”, sendo selecionadas 2 variáveis latentes. Assim, o que justifica o aumento do erro para o modelo “Global 3.0” é o nível de sensibilidade usado, influenciando o número de filtros. De facto, quanto mais filtros selecionados, mais informação do espectro é utilizada, aumentando o ruído, o que proporciona um maior erro.

Nos modelos de calibração correspondentes ao vinho do Porto Branco verifica-se um menor erro associado. Isto já era esperado pois estes modelos contêm vinhos do mesmo tipo e são os modelos com uma menor população amostral. Dos três modelos criados o modelo “Branco 1.0” corresponde ao modelo com menor erro associado. Este utiliza o *Full good range spectrum* (573 filtros) e 7 variáveis latentes. Os restantes modelos utilizam o nível 4 de sensibilidade (12 filtros), diferindo no número de variáveis latentes (o modelo “Branco 2.0” usa 4 variáveis latentes e o “Branco 3.0” usa 7). Efetivamente, neste tipo de vinho obteve-se melhores resultados selecionando mais filtros e mais variáveis latentes, isto pode ser fundamentado pelo facto de se utilizar vinhos do mesmo tipo e ser necessário mais filtros para diferenciar os valores de viscosidade para cada vinho Branco. Analisando os modelos “Branco 2.0” e “Branco 3.0”, em que a diferença entres estes dois modelos é o número de variáveis latentes (4 e 7 variáveis latentes, respetivamente) era esperado que modelo “Branco 2.0” apresentasse o menor erro. Geralmente, um pequeno conjunto de dados constituído por amostras muito semelhantes necessitaria de menos variáveis latentes. Isto não se verifica, havendo uma diferença de 0,3 entre os Σ desvio².

Pela análise da Figura 4.19, examinando os modelos de previsão “Colheita”, constata-se que o modelo correspondente ao maior Σ desvio² é o “Colheita 3.0”. Este modelo utiliza o nível *Full good range spectrum* e 6 variáveis latentes, ou seja, dos três modelos é o que usa o maior número de variáveis latentes conjugado com o maior número de filtros. De facto, quanto mais filtros selecionados, mais informação do espectro é utilizada, aumentando o ruído o que proporciona um maior erro. O número ótimo de variáveis latentes deve dar o menor erro de validação cruzada possível, mas, ao mesmo tempo, é importante utilizar o menor número de variáveis latentes, a fim de evitar o sobreajuste do modelo. Deste modo, no modelo “Colheita 3.0” usou-se o número de variáveis latentes correspondente ao menor erro de validação cruzada possível, embora esse número de variáveis não corresponda ao menor número de variáveis praticável. Assim, pode-se

comprovar que era preferível selecionar o menor número de variáveis latentes ao invés do menor erro de validação cruzada exequível.

Comparando os modelos “Colheita 1.0” e “Colheita 2.0” observa-se um aumento do erro, cerca de 0,11. Efetivamente, o que diferencia estes dois modelos é o nível de sensibilidade. No modelo “Colheita 1.0” selecionou-se o nível 4 (25 filtros) e no modelo “Colheita 2.0” selecionou-se o *Full good range spectrum* (573 filtros). O número de variáveis latentes é idêntico, sendo elegidas 4. Assim, é possível justificar o aumento do erro uma vez que quanto mais filtros selecionados, maior é o ruído, ou seja, utiliza-se mais informação do espectro, sendo grande parte desta informação desnecessária.

Com base na Figura 4.19, analisando os modelos *Tawny* observa-se um aumento acentuado do Σ desvio², sendo o modelo “*Tawny 2.0*” o que apresenta o maior erro. De facto, o “*Tawny 2.0*” apresenta um erro duas vezes superior ao modelo “*Tawny 1.0*”. Ambos os modelos de previsão selecionaram o nível 4 de sensibilidade, alterando o número de variáveis latentes. O modelo “*Tawny 1.0*” utiliza 2 variáveis latentes, correspondendo ao menor erro de validação cruzada possível (0,4389) e, simultaneamente, ao menor número de variáveis latentes exequível. O modelo “*Tawny 2.0*” utiliza 7 variáveis latentes, apresentando um erro de validação cruzada de 0,4669, ou seja, um erro de validação cruzada muito próximo do modelo anterior. Deste modo, comprova-se que a utilização do menor número de variáveis latentes possível corresponde ao melhor modelo de calibração. De facto, um número excessivo de variáveis latentes pode sobreposicionar o modelo de previsão. Um modelo de previsão demasiado adaptado resultará em previsões otimistas e o modelo nunca será capaz de fazer uma boa previsão no futuro.

Por fim, conclui-se, de uma forma geral, que o nível 4 de sensibilidade é o mais adequado para o desenvolvimento dos modelos de calibração do parâmetro viscosidade. Efetivamente, o nível 4 seleciona o número máximo de filtros necessários (alta sensibilidade). Também foi possível confirmar que o número ótimo de variáveis latentes deve fornecer o menor erro de validação cruzada possível e, simultaneamente, utilizar o menor número de variáveis latentes exequível. O número ótimo de variáveis latentes selecionado tem de assegurar um modelo de previsão válido e robusto. De facto, poucas variáveis latentes darão um modelo demasiado simples, no entanto, um modelo PLS quando possui demasiadas variáveis latentes resultará num modelo de previsão com um elevado ruído. Geralmente, um pequeno conjunto de dados, constituído por amostras

muitos semelhantes, necessitará de menos variáveis latentes do que um grande conjunto de dados, constituído por muitas amostras diferentes.

Para o PLS o número de filtros tem de ser maior que o número de variáveis latentes, o que se verificou com os diversos modelos de calibração. O PLS é um método que trata muito bem dados espectrais, razão pela qual é preferível uma calibração PLS ao invés de uma calibração MLR.

4.3 Impacto da temperatura na viscosidade

Para o estudo do impacto da temperatura na viscosidade utilizaram-se um grupo de 13 vinhos. Mediu-se a viscosidade de cada amostra em triplicado a uma taxa de corte de 5000 s^{-1} , variando a temperatura.

As leituras da viscosidade, da temperatura e da taxa de corte para cada ensaio encontram-se no Anexo C.

Na Figura 4.20 encontra-se a representação gráfica da viscosidade em função da temperatura para os 13 vinhos do Porto destinados para este ensaio e para os ensaios de repetibilidade/reprodutibilidade.

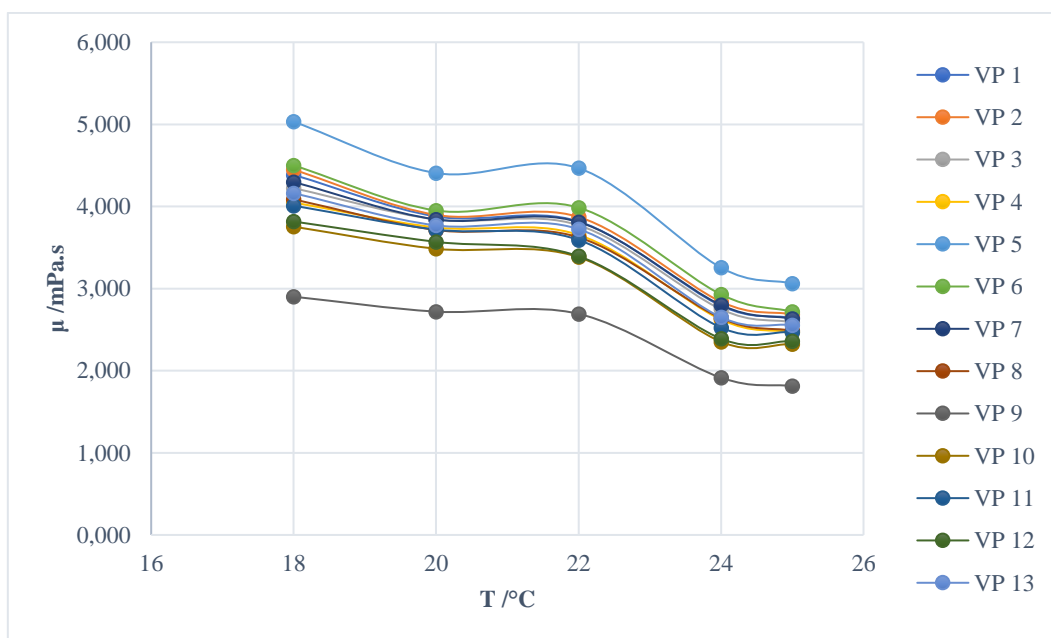


Figura 4.20 Representação gráfica da viscosidade em mPa.s *versus* a temperatura em ° C.

Pela análise da Figura 4.20 constata-se, de um modo geral, uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura. No entanto, para a temperatura de 22 °C

houve um ligeiro aumento da viscosidade relativamente à viscosidade medida a 20 °C. De facto, as primeiras duas medições, a 18 e 20 °C, foram realizadas na primeira semana de abril enquanto que as restantes medições realizaram-se em maio. Esta pode ser a razão pela qual existe um ligeiro aumento da viscosidade aos 22 °C. A partir dos 22 °C a viscosidade decresce, como o esperado.

Do ponto de vista teórico, a viscosidade dos líquidos diminui com o aumento da temperatura, uma vez que a velocidade média das moléculas que constituem o vinho aumenta, resultando numa diminuição do período de tempo que ficam “em contacto” com partículas vizinhas (Neto, 2013).

Com base na Figura 4.20 é possível observar que o vinho 5 é o mais viscoso e o vinho 9 o menos viscoso para todas as temperaturas, tal como era espectável.

4.4 Impacto das variáveis temperatura, densidade, teor alcoólico e pH na viscosidade em vinhos sintéticos

Para este estudo utilizaram-se vinhos sintéticos, ou seja, soluções modelo aquosas que simulam as características dos vinhos, nomeadamente a % (v/v) de etanol, a acidez total por adição de ácido tartárico e o ajuste do pH pretendido.

4.4.1 Temperatura

No ensaio referente ao efeito da variação da temperatura na viscosidade utilizou-se uma solução aquosa com 5 g/L de ácido tartárico, pH 3,5 e 20 % (v/v) etanol. Mediu-se a viscosidade em triplicado a uma taxa de corte de 5000 s⁻¹, variando a temperatura de 18 a 25 °C.

As leituras da viscosidade, da temperatura e da taxa de corte para cada ensaio encontram-se no Anexo D.

Na Figura 4.21 encontra-se a representação gráfica da viscosidade em função da temperatura para os vinhos sintéticos.

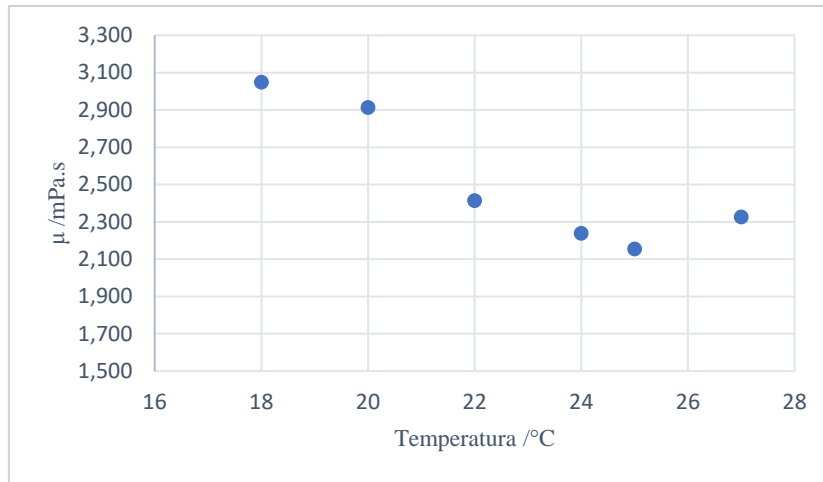


Figura 4.21 Representação gráfica da viscosidade em mPa.s *versus* a temperatura em °C.

Verifica-se um decréscimo da viscosidade com o aumento da temperatura até aos 25 °C. Para a temperatura de 27 °C verifica-se um aumento da viscosidade, o que não era esperado. Isto pode ser justificado por uma má regulação da temperatura do equipamento visto que este trabalha maioritariamente a 20 °C. Para além disto, a amostra pode não ter estado tempo suficiente no viscosímetro de modo a atingir os 27 °C. Apesar do viscosímetro proporcionar o valor da temperatura do ensaio, este valor corresponde à temperatura da câmara onde se encontra o viscosímetro e não à temperatura da amostra em causa.

Assim, é provável que, no ensaio correspondente a 27 °C, a amostra não se encontrasse a 27 °C, mas sim a uma temperatura inferior.

4.4.2 Densidade

A densidade é afetada pelo grau alcoólico, glicerol e outros compostos como ácidos orgânicos, porém, nos vinhos do Porto, os açúcares têm maior impacto no seu valor (Neto, 2013).

No ensaio relativo ao efeito da variação da densidade na viscosidade prepararam-se 11 soluções de vinho sintético com 20% etanol, 5 g/L ácido tartárico, pH 3,5 e concentração de sacarose variável (0 – 200 g/L).

As leituras da viscosidade, da temperatura e da taxa de corte para cada ensaio encontram-se no Anexo D.

Na Figura 4.22 encontra-se a representação gráfica da viscosidade em função da concentração de sacarose para os vinhos sintéticos, com a respetiva equação de regressão linear e o valor de R^2 .

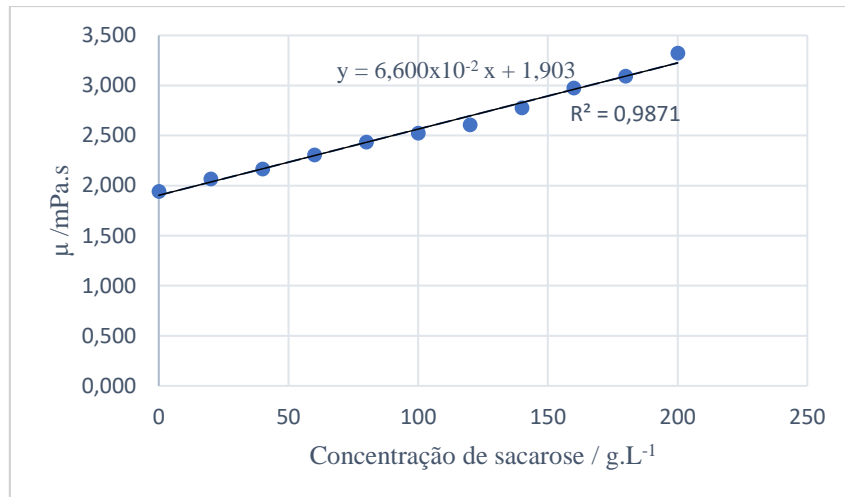


Figura 4.22 Representação gráfica da viscosidade (mPa.s) em função da concentração de sacarose (g.L⁻¹).

Através da análise da Figura 4.22 observa-se uma boa correlação entre os valores de viscosidade e concentração em sacarose de vinhos sintéticos, obtendo-se um R^2 de 0,9871.

Verifica-se um aumento da viscosidade com o aumento da concentração de sacarose. Assim, pode-se afirmar que a viscosidade dos vinhos aumenta com a densidade. Isto está de acordo com a literatura uma vez que a densidade de vinhos doces, tais como o vinho do Porto, é consideravelmente maior, devido à elevada concentração de açúcares (Yanniotis *et al.*, 2007).

4.4.3 Teor alcoólico

Relativamente à análise do efeito do teor alcoólico na viscosidade de um vinho, prepararam-se duas soluções de vinho sintético, ambas com 5 % (v/v) de etanol, em que na primeira se adicionou 5 g/L de ácido tartárico e na segunda sem a adição de ácido tartárico de modo a verificar se a diluição do ácido tartárico, através da adição de quantidades crescentes de etanol, tem influência na viscosidade.

As leituras da viscosidade, da temperatura e da taxa de corte para cada ensaio encontram-se no Anexo D.

Na Figura 4.23 apresenta-se a representação gráfica da viscosidade em função da % v/v etanol para os vinhos sintéticos, com a respetiva equação de regressão linear e o valor de R^2

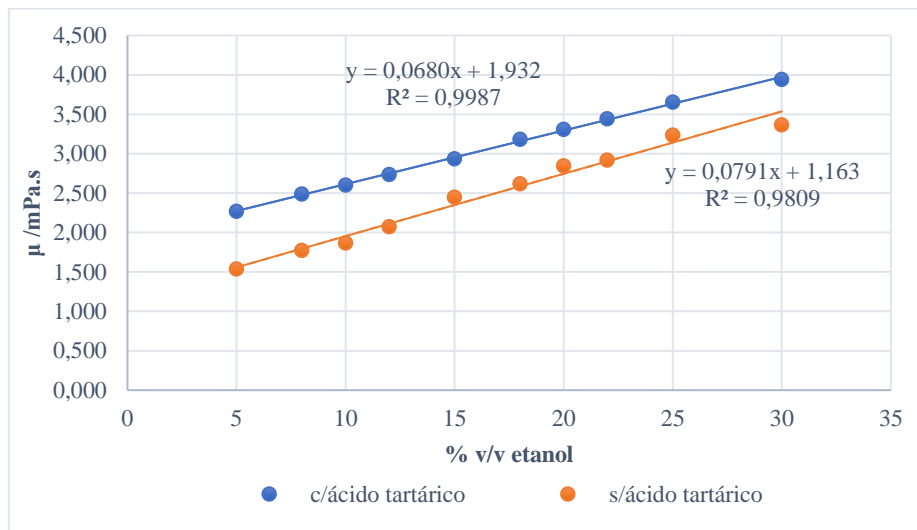


Figura 4.23 Representação gráfica da viscosidade (mPa.s) em função % v/v etanol para soluções com e sem adição de ácido tartárico.

Com base na Figura 4.23 observa-se uma boa correlação entre os valores de viscosidade e a % v/v etanol para ambas as soluções de vinhos sintéticos. Para os vinhos com adição de ácido tartárico o valor de R^2 é 0,9987 e para os vinhos sem adição de ácido tartárico o valor de R^2 é 0,9809.

Verifica-se, para ambas as soluções, uma tendência no aumento da viscosidade com a concentração de etanol. Isto encontra-se de acordo com a literatura, visto que, geralmente, a viscosidade aumenta com o teor de etanol para vinhos do Porto com maior teor alcoólico.

Também foi possível constatar que o efeito da diluição do ácido tartárico não afetou os resultados obtidos. De facto, a principal diferença é que nas soluções com ácido tartárico os valores de viscosidade são mais elevados, contudo a tendência do aumento da viscosidade com o aumento da percentagem de etanol mantém-se com e sem a presença de ácido tartárico. Isto comprova-se com o declive das retas de regressão linear uma vez que são bastante próximos.

4.4.4 pH

Para determinação do efeito do pH na viscosidade do vinho, preparou-se uma solução com 5 g/L de ácido tartárico e 20 % (v/v) etanol. Mediu-se a viscosidade de cada amostra em triplicado, variando o pH entre 3-4, em incrementos de 0,2, fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s⁻¹).

As leituras da viscosidade, da temperatura e da taxa de corte para cada ensaio encontram-se no Anexo D.

Na Figura 4.24 encontra-se a representação gráfica da viscosidade em função do pH e a respetiva equação de regressão linear e o valor de R².

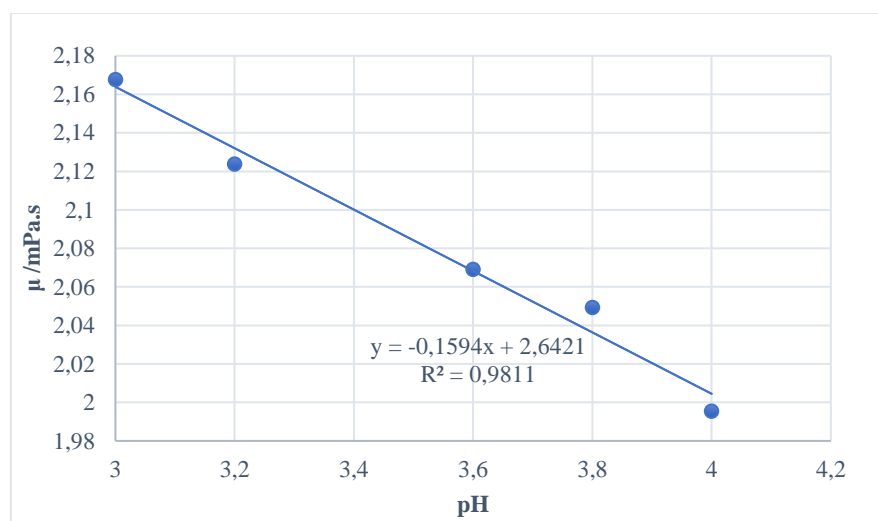


Figura 4.24 Representação gráfica da viscosidade em função do pH, bem como a equação de regressão linear e respetivo R².

Pela análise da Figura 4.24 observa-se uma boa correlação entre os valores de viscosidade e o pH, com um R² de 0,9811.

Constata-se que, com o aumento do pH, a viscosidade diminui. Contudo, de acordo com a literatura, esta correlação não é tão linear, pois nos vinhos existem vários fatores que afetam a viscosidade. O pH nos vinhos do Porto pouco, ou nada, influencia a viscosidade uma vez que existem outros fatores que têm um maior efeito na viscosidade dos vinhos que o pH. No entanto, nos vinhos sintéticos, em que não existe a interferência de outros componentes do vinho, é possível constatar a diminuição da viscosidade com o aumento do pH. Em adição, nos vinhos do Porto a gama de pH está compreendida entre 3 e 4, ou seja, consiste num intervalo muito pequeno para se verificar algum efeito da variação do pH na viscosidade dos vinhos.

4.5 Repetibilidade e reprodutibilidade

De modo a verificar a repetibilidade e a reprodutibilidade do viscosímetro (erro determinado pelo fornecedor de $\pm 2,0$ %) foram realizados testes de repetibilidade, consistindo em 8 repetições de leituras em triplicado do mesmo vinho, usando a mesma seringa descartável para cada hora e dia, sendo os ensaios repetidos em vários dias.

As leituras realizadas para os ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade, bem como os respetivos gráficos encontram-se no Anexo C.

Na Tabela 4.19 encontram-se os resultados obtidos para os ensaios de reprodutibilidade e repetibilidade. É possível observar a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação para as leituras realizadas num dia.

Tabela 4.19 Resultados obtidos para os ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade tais como a média, desvio padrão e o coeficiente de variação.

Vinho	Dia	média	D.P	CV (%)
9	5 de abril	2,620	0,012	0,465
	15 de abril	2,636	0,024	0,911
	20 de maio *nova garrafa	2,123	0,034	1,625
	24 de maio	2,235	0,013	0,570
5	5 de abril	4,199	0,015	0,364
	15 de abril	4,314	0,022	0,517
	20 de maio *nova garrafa	3,563	0,031	0,862

Pela análise da Tabela 4.19 constata-se que existe um ligeiro aumento da viscosidade para vinhos da mesma garrafa. O desvio padrão é uma medida de dispersão, indicando quanto os dados estão dispersos relativamente à média. Assim, quanto mais pequeno for o desvio-padrão melhor é a “qualidade” dos resultados obtidos.

Efetivamente, é possível afirmar que as leituras mostraram-se precisas uma vez que possuem um coeficiente de variação inferior a 1,63% (precisão das leituras garantida pelo viscosímetro).

Observa-se, também, que, à exceção do dia 24 de maio, o CV aumenta ao longo dos dias para ambos os vinhos. Apesar deste aumento, o CV continua a ser inferior a 1,63%, podendo-se afirmar que as leituras do viscosímetro são precisas.

5 Conclusões

Neste trabalho, foi realizado o estudo de técnicas quimiométricas na avaliação da viscosidade em vinhos do Porto, bem como a influência da temperatura, pH, densidade e teor alcoólico neste parâmetro.

Os modelos de regressão por quimiometria desenvolvidos e aplicados no espectrofotómetro OenoFOSS utilizando o *software* FTIR *Calibrator*, originaram modelos de calibração globais que incluíam todos os vinhos independentemente do seu tipo e estilo com baixos coeficientes de determinação (R^2 médio de 0,363). Isto pode ser justificado por uma elevada dispersão de resultados uma vez que, sendo vinhos de vários tipos e estilos, e existindo certos estilos e tipos mais predominantes que outros, o modelo fica desajustado. Por forma a superar estas condicionantes, foram criados modelos mais específicos para vinhos do Porto Branco, Colheita, *Tawny* e *Ruby*, que demonstraram um melhor coeficiente de determinação médio, tal como 0.995, 0.963 e 0.426, respetivamente.

Após o desenvolvimento dos modelos de previsão, procedeu-se à testagem destes mesmos, com exceção dos modelos para os vinhos *Ruby* devido a falhas técnicas no viscosímetro.

O teste dos modelos desenvolvidos apresentou um somatório dos quadrados dos desvios crescente para os modelos Branco, Colheita, *Tawny* e para os modelos Globais. De facto, verifica-se que é aconselhável desenvolver modelos específicos para cada tipo de vinho ao invés de um modelo global. Contudo, os erros dos modelos criados apresentam um erro considerável. Deste modo, mais estudos deveriam ser feitos por forma a aumentar a robustez destes modelos.

Relativamente ao estudo da influência dos parâmetros pH, grau alcoólico, densidade e temperatura na viscosidade em vinhos sintéticos, verificou-se que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura e do pH e aumenta com o aumento do grau alcoólico e densidade dos vinhos sintéticos. Foi possível também constatar que, no estudo da influência da concentração de etanol, o efeito da diluição do ácido tartárico é negligenciável.

Por fim, relativamente aos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade do viscosímetro, foi observado um ligeiro aumento da viscosidade para vinhos da mesma garrafa. Para justificar e verificar este aumento dever-se-ia continuar a realizar ensaios de

repetibilidade e reprodutibilidade por um período de tempo mais prolongado. Em adição, confirmou-se que as leituras são precisas, uma vez que possuem um coeficiente de variação inferior a 2,0% (precisão das leituras garantida pelo viscosímetro).

Deste modo, é possível concluir que os objetivos do estágio foram concretizados, com a exceção da testagem dos vinhos do Porto *Ruby* que, por uma falha técnica do viscosímetro, ficou por realizar. Também foi proposto, no presente projeto de estágio, o estudo do impacto dos produtos enológicos no grau de viscosidade do vinho, porém, não foi possível a sua execução, tendo em conta que devido à presente situação pandémica provocada pela Covid-19, os trabalhos presenciais no Laboratório de I&D da *Symington* estavam condicionados e se deram sob a forma de trabalho presencial alternado.

Para trabalhos futuros recomenda-se a melhoria e ajuste dos modelos de calibração concebidos e a testagem de mais amostras que não foram utilizadas. Aconselha-se, na utilização do viscosímetro, estudar qual o tempo necessário que a amostra deverá ficar no viscosímetro até atingir a temperatura desejada, uma vez que o viscosímetro fornece a temperatura da câmara de temperatura e não da amostra.

Referências bibliográficas

- Alvarado, J.D.; Aguilera, J.M. *Métodos para medir Propriedades Físicas em Indústrias de Alimentos*. Ed. Acribia S.A. Zaragoza, p.410, 2001.
- Balabin, R. M., Safieva, R. Z., & Lomakina, E. I. (2010). Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: comparison of multivariate techniques. *Analytica chimica acta*, 671(1-2), 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.013>
- Chapman, J., Gangadoo, S., Truong, V., & Cozzolino, D. (2019). Spectroscopic approaches for rapid beer and wine analysis. *Current Opinion in Food Science*, 28, 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.09.001>
- Costa, L. T., Ribeiro, M. C. C. (2010). Propriedades dinâmicas de fluidos por simulação computacional: métodos híbridos atômico-contínuo. *Química Nova*, 33(4). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400032>
- Costell, E., & Durán, L. (1982). Reología físico química de los zumos y purés de frutas. *Revista de agroquímica y tecnología de alimentos*, 22(1), 81-94.
- 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 (1), 861-868.
- Cruz, R. (2018). *Estudo da influência das aguardentes na qualidade do Vinho do Porto – Interação entre os compostos fenólicos e os aldeídos das aguardentes* [Master's thesis, Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa]. Repositório da Universidade de Lisboa. <http://hdl.handle.net/10400.5/15855>
- Custodio, R., Andrade, J., Kubota, L. (2018). Lei dos Processos de Absorção da Radiação. *Chemkeys – Liberdade para aprender*. DOI: 10.20396/chemkeys.v0i3.9615
- Danner, L., Niimi, J., Wang, Y., Kustos, M., Muhlack, R., & Bastian, S. (2019). Dynamic Viscosity Levels of Dry Red and White Wines and Determination of Perceived Viscosity Difference Thresholds. *American Journal of Enology and Viticulture*, 70, 205-211. DOI: 10.5344/ajev.2018.18062
- Einax, J. W., Zwanziger, H. W., & Geiß, S. (1997). *Chemometrics in Environmental Analysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

- Ferreira, E. E., Brandão, P. R. G., Klein, B., & Peres, A. E. C. (2005). Reologia de suspensões minerais: uma revisão. *Revista Escola de Minas*, 58 (1). <https://doi.org/10.1590/S0370-44672005000100014>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2007.08.004>
- FOSS Analytical, 2014, *FTIR Calibrator – Software Manual*, Denmark
- FOSS. “OenoFOSSTM”. Janeiro, 2019. <https://www.fossanalytics.com/en/products/oenofoss> (acedido em 4 de maio de 2021).
- Glen, W. G., Dunn III W. J., Scott D. R. (1989). Principal Components Analysis and Partial Least Squares Regression. *Tetrahedron Computer Methodology*, 2(6), 349-376.
- Hastie, T., Tibshirani, R., Friedman, J. (2009). *The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction*. (2 nd ed.). Springer.
- Héberger, K. (2008). Chemoinformatics – multivariate mathematical-statistical methods for data evaluation. *Medical Applications of Mass Spectrometry*, 141-169. DOI: 10.1016/B978-044451980-1.50009-4
- Instituto da Vinha e do Vinho, I. P. (2020, Maio 18). Acedido a 18 de maio de 2021 from: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/home.html>
- IVDP. (2021, Maio 21). *Características – Cor e Doçura*. Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto. <https://www.ivdp.pt/pt/vinhos/vinhos-do-porto/caracteristicas-cor-e-docura/>
- IVV. (2021, Maio 21). *DOP “Porto”*. Instituto da Vinha e do Vinho. <https://www.ivv.gov.pt/np4/286/>
- 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. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095032930800044X>

- Labhomepage (2021, Maio 11). *Better temperature control means better viscometry results*.
Obtido de Labhomepage: <http://labhomepage.com/3551/rheometry/better-temperature-control-means-better-viscometry-results/>
- Langstaff, S. A., Guinard, J. X., & Lewis, M. J. (1990). Instrumental evaluation of the mouthfeel of beer and correlation with sensory evaluation. *Journal of the Institute of Brewing*, 97 (6), 427-433. [INSTRUMENTAL EVALUATION OF THE MOUTHFEEL OF BEER AND CORRELATION WITH SENSORY EVALUATION \(wiley.com\)](#)
- Leal, A. C. L. (2020). *Estimativa de Propriedades de Produtos Petrolíferos com base nas Tecnologias Combinadas NIR e RMN ¹H de Alta Resolução* [Master's thesis, Universidade de Aveiro]. Repositório Institucional da Universidade de Aveiro. <https://ria.ua.pt/handle/10773/28864>
- Li, C., Fang, Z., & Xu, Q. (2020). A partition-based variable selection in partial least squares regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 190. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.103935>
- Lily, M. Ng., Simmons, Reiko. (1999) Infrared Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 71(12), 343-350. <https://doi.org/10.1021/a1999908r>
- Lopes, C. L. N. S. S. (2009). *A cooperação na distribuição de Vinho do Porto* (Doctoral dissertation, Instituto Universitário de Lisboa). Retrieved from: <https://repositorio.iscte-iul.pt/bitstream/10071/3934/1/TESE%20Luis%20Sequeira.pdf>
- Lorena, A. C., & Carvalho, A. C. P. L. F. (2007). Uma Introdução Às Support Vector Machine. *Revista de Informática Teórica e Aplicada*, 14(2), 43-67. https://www.seer.ufrgs.br/rita/article/view/rita_v14_n2_p43-67/3543
- Macosco C. W. (1994). *Reology: principles, Measurements and applications*. Minneapolis, VCH publishers.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (5nd ed). Edinburgh Gate, Harlow, England: Pearson - Prentice Hall.
- Miralles, C., Moretto, L., & Schmitt, V. (2008). Gestão de marca e arranjos produtivos: a marca “Vinho do Porto”. *Comportamento Organizacional e Gestão*, 14(1), 85-95.
- Missão, Visão e Valores. (2021). Retrieved March 14, 2021, from Symington Family Estates website: <https://pt.symington.com/content/mission-vision-values>

- Moreira, J., Carvalho, A., & Horvath, T. (2019). *A General Introduction to Data Analytics*. (1st ed). Wiley.
- Moreira, N., & Guedes de Pinho, P. (2011). Port wine. *In Advances in Food and Nutrition Research*, 63, 119-146. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384927-4.00005-1>
- Neto, F. S. (2013). [Master's thesis, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho]. Repositório Institucional UNESP. <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/90772>
- Neto, F., de Castilhos, M., Telis, V., & Telis-Romero, J. (2014). 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. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6835>
- Neutrium. (2021, Março 21). *Viscosity*. Neutrium. https://neutrium.net/fluid_flow/viscosity/
- Nevers, N. (1991). *Fluid Mechanics For Chemical Engineers* (2nd ed.). McGraw – Hill International Editions. <https://imtk.ui.ac.id/wp-content/uploads/2014/02/Fluid-Mechanics-for-Chemical-Engineer-Noel-de-Nevers.pdf>
- Novo Exemplo. (2021, Março 21). *Exemplos de Flúidos Newtonianos e Não Newtonianos*. Novo Exemplo. <http://elexemplos.com/2019/11/exemplos-de-fluidos-newtonianos-e-nao-newtonianos.html>
- Otto, M. (2017). *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, Third Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- Patel, J. P & Upadhyay, S. H. (2016). Comparison between Artificial Neural Network and Support Vector Method for a Fault Diagnostics in Rolling Element Bearings. Elsevier, *Procedia Engineering* (pp. 390-397)
- Prata-Sena, M., Castro-Carvalho, B., Nunes, S., Amaral, B., & Silva, P. (2018). The terroir of Port wine: Two hundred and sixty years of history. *Food Chemistry*, 257, 388-398. Retrieved from <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0308814618304308?token=A3C617584DE9BBEEB49C336CEAA5BA33E043D300117B6D8DBC22C1E16B3629B4AF27D770A7CB7F0B72355A04A603FAC>
- Ramsey, M. S. (2019). Rheology, Viscosity, and Fluid Types. *Practical Wellbore Hydraulics and Hole Cleaning*, 217–237. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817088-5.00006-x>

- RheoSense. (2019). VROC® Technology. Obtido de RheoSense:
<https://www.rheosense.com/technology>
- Rodionova, O. (2005). Brereton, R.G., Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant. *Journal of Analytical Chemistry*, 60, 994-996.
<https://doi.org/10.1007/s10809-005-0223-6>
- Santos, J. F., & Ribeiro, J. C. (2011). *Portuguese and international online consumers of wine: a niche market?* Euromed Press.
- Santos, M. F. P. (2007). *Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso Agrícola* [Master's thesis, Universidade Técnica de Lisboa].
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125191>.
- Siret, R., Madieta, E., Symonau, R., & Jourjon, F. (2008). Rheologic measurements of wine twxture and viscosity. Correlations with sensorial analyses. *Internet Journal of Viticulture and Oenology*, 11, 1–6.
- Sun, J., & Tang, M. (2021). The Programming Languages: Introduction of R. *Systems Medicine*, 1, 1-8. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.11591-0>.
- Symington Family Estates. (2021). *HISTÓRIA - A Symington hoje*. <https://pt.symington.com/a-nossa-historia>
- Tobias, R. (1996). An Introduction to Partial Least Squares Regression. *Conference Proceedings*.
- Varmuza, K., Filzmoser, P. (2008). *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*, CRC Press, Boca Raton.
- Vinhos do Porto. (2019). Retrieved March 14, 2021, from Instituto dos Vinhos do Douro e Porto website: <https://www.ivdp.pt/>
- Viswanath et al. (2007). *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Dordrecht, Holanda: Springer.
- Wehrens, R. (2011). *Chemometrics with R Multivariate Data Analysis in the Natural Sciences and Life Sciences*. (1nd ed). Springer.

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.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.11.014>

Anexos

Anexo A Lista de vinhos do Porto utilizados ao longo do trabalho

No Anexo A encontram-se as Tabelas A.1 e A.2 correspondentes aos vinhos do Porto utilizados ao longo do trabalho. Estas Tabelas apresentam informações dos vinhos tais como a categoria, subcategoria, etanol (% Vol), pH, °Baumé e acidez volátil.

Tabela A.1 Dados do teor de etanol (% Vol), pH, °Baumé e acidez volátil presentes no rótulo de cada amostra de vinho utilizados na calibração/validação e na testagem.

Categoria	Número	ID	Subcategoria	Etanol (% Vol)	pH	°Baumé	Ac.Vol
Branco	2	C1	Branco Doce	21,00	3,32	4,37	0,68
	3	T1	Branco Doce	20,02	3,36	3,73	0,48
	4	C2	Branco Doce	20,4	3,37	4,84	0,68
	5	C99	Branco Doce	21,00	3,17	4,65	0,7
	6	T2	Branco Seco	18,79	3,44	-	0,45
	7	C3	Branco Doce	18,12	3,56	5,84	0,18
	8	C4	Branco Seco	18,09	3,36	1,19	0,27
	9	T3	Branco Seco	18,64	3,48	2,31	0,37
	10	C5	Branco Seco	18,87	3,64	2,46	0,43
	11	T4	Branco Doce	19,76	3,43	6,58	0,54
	12	C100	Branco Doce	20,58	3,63	3,02	0,21
	13	C6	Branco Doce	20,02	3,38	4,55	0,58
	14	C7	Branco Doce	19,6	3,47	5,49	0,16
	15	C8	Branco Doce	19,67	3,53	2,91	0,2
	16	C101	Branco Seco	19,04	3,32	0,43	0,24
	17	T5	Branco Doce	20,02	3,38	4,55	0,58
	174	C102	Branco Doce	18,75	3,34	5,84	0,15
	175	C9	Branco Seco	17,95	3,3	1,19	0,17
176	T7	Branco Seco	19,77	3,54	-	0,31	
Colheita	18	C10	Colheita 1961	19,83	3,46	5,78	1,01
	19	T8	Colheita 1963	19,15	3,35	5,15	0,81
	20	C11	Colheita 1967	19,52	3,43	4,82	0,77
	21	C103	Colheita 1969	19,75	3,5	5,16	0,87
	22	C12	Colheita 1972	19,86	3,53	4,27	0,7
	23	T9	Colheita 1978	19,52	3,47	4,54	0,76
	24	C13	Colheita 1981	19,32	3,4	5,47	0,69
	25	C104	Colheita 1982	19,6	3,25	3,98	0,64
	26	C14	Colheita 1988	19,33	3,45	4,33	0,63
	27	C105	Colheita 1990	19,65	3,51	4,55	0,54
	28	C15	Colheita 1994	19,93	3,25	4,3	0,48
	180	T10	Colheita 1995	19,64	3,36	4,02	0,48
	29	C16	Colheita 1996	19,31	3,35	4,12	0,51

	Número	ID	Subcategoria	Etanol (% Vol)	pH	°Baumé	Ac.Vol
	30	C106	Colheita 1997	19,82	3,3	3,27	0,36
	31	C17	Colheita 1997	20,04	3,34	3,67	0,4
	32	T11	Colheita 1998	20,7	3,52	4,91	0,53
	33	C18	Colheita 1998	19,82	3,51	3,67	0,39
	34	T12	Colheita 2000	19,54	3,29	3,86	0,38
	181	C19	Colheita 2001	19,99	3,41	3,53	0,36
	35	C107	Colheita 2002	21,1	3,44	4,92	0,63
	36	C20	Colheita 2004	20,08	3,44	4,01	0,41
	37	T13	Colheita 2004	20,32	3,5	4,05	0,51
	38	C21	Colheita 2005	20,48	3,48	3,98	0,43
	39	T14	Colheita 2006	20,94	3,51	4,12	0,57
	40	C22	Colheita 2006	19,9	3,46	4,19	0,46
	41	C108	Colheita 2007	19,62	3,49	3,78	0,37
	42	C23	Colheita 2008	19,48	3,51	3,82	0,3
	43	T15	Colheita 2008	20,38	3,43	3,74	0,4
	44	C24	Colheita 2009	20,13	3,45	3,59	0,38
	45	C109	Colheita 2010	19,15	3,51	3,6	0,28
	46	C25	Colheita 2011	20,58	3,51	4,71	0,44
	47	T16	Colheita 2012	20,36	3,62	4,37	0,44
	48	C26	Colheita 2012	19,26	3,58	3,69	0,33
	49	C110	Colheita 2013	19,22	3,57	3,71	0,3
	50	C27	Colheita 1962	19,61	3,6	3,78	0,24
	51	T17	Colheita 1963	19,93	3,49	3,8	0,28
	52	C28	Colheita 1967	19,93	3,49	3,8	0,28
	53	C111	Colheita 1969	19,89	3,54	3,72	0,25
Tawny	54	T18	<i>Tawny</i>	19,08	3,56	3,47	0,22
	55	C29	<i>Tawny</i>	19,12	3,49	3,39	0,2
	56	C30	Jeropiga velha	20,57	3,46	6,21	1,01
	57	C112	Jeropiga nova	19	3,59	6,94	0,22
	58	C31	Jeropiga velha	18,49	3,54	6,6	0,24
	59	C32	Jeropiga seca	18,75	3,5	6,61	0,21
	60	C113	Jeropiga seca	19,04	3,43	6,25	0,17
	182	T19	Jeropiga velha	18,55	3,54	6,75	0,3
	183	T20	Reserva 10 anos	19,23	3,64	1,27	0,29
	67	C35	Tinto seco velho	19,23	3,46	0,12	0,42
	68	C36	Tinto seco	18,56	3,61	0,41	0,54
	69	C37	Tinto seco	17,88	3,66	1,7	0,23
	71	T22	Tinto seco	19,29	3,54	3,72	0,19
	186	C40	Tinto seco velho	19,08	3,56	0,67	0,17
	187	T24	Tinto seco velho	19,04	3,42	0,12	0,39
	73	C41	Reserva 10 anos	19,8	3,61	3,73	0,25
	74	C118	Reserva 10 anos	18,45	3,43	3,55	0,29
	75	C119	Reserva 10 anos	20,04	3,56	3,7	0,22
	76	C42	Reserva 10 anos	19,31	3,58	3,71	0,25
77	T25	Reserva 10 anos	19,12	3,55	3,65	0,3	

Número	ID	Subcategoria	Etanol (% Vol)	pH	°Baumé	Ac.Vol
78	C43	Reserva 10 anos	20,25	3,59	3,93	0,38
79	C44	Reserva 10 anos	18,99	3,41	3,49	0,27
80	T26	Reserva 10 anos	20,58	3,53	4,66	0,47
81	C45	Reserva 10 anos	19,77	3,5	3,32	0,27
82	T27	Reserva 10 anos	20,36	3,55	2,29	0,23
83	C120	Reserva 10 anos	20,1	3,49	3,47	0,33
84	C46	Reserva 10 anos	19,51	3,6	3,54	0,34
85	C47	Reserva 10 anos	19,33	3,61	3,69	0,28
86	C121	Reserva 10 anos	19,58	3,51	3,61	0,33
87	T28	Reserva 10 anos	18,96	3,52	3,53	0,28
88	C48	Reserva 10 anos	19,58	3,49	3,77	0,45
89	C49	Reserva 10 anos	19,55	3,56	3,35	0,17
90	C50	Reserva 10 anos	19,55	3,64	4,05	0,31
91	C51	Reserva 10 anos	20,41	3,58	3,61	0,36
92	T29	Reserva 10 anos	20,19	3,61	3,87	0,26
93	C52	Reserva 10 anos	19,8	3,31	4,99	0,51
94	C122	Reserva 10 anos	19,47	3,51	3,57	0,23
95	T30	Reserva 10 anos	19,64	3,57	4,05	0,2
96	C123	Reserva 10 anos	18,89	3,6	3,83	0,19
97	C53	Reserva 10 anos	19,45	3,57	3,57	0,34
98	C54	Reserva 10 anos	20,05	3,65	3,34	0,37
99	T31	Reserva 10 anos	18,35	3,52	3,73	0,28
100	T32	Reserva 20 anos	19,99	3,54	4,18	0,47
101	T33	Reserva 20 anos	20,48	3,44	4,65	0,6
102	T34	Reserva 20 anos	19,46	3,4	3,93	0,49
103	C55	Reserva 20 anos	19,95	3,46	4,62	0,52
104	C124	Reserva 20 anos	20,14	3,39	4,57	0,63
105	C56	Reserva 20 anos	20,74	3,43	3,9	0,51
106	C57	Reserva 20 anos	19,58	3,41	3,7	0,45
107	T35	Reserva 20 anos	20,2	3,49	3,37	0,48
108	C58	Reserva 20 anos	19,57	3,45	3,3	0,41
109	C59	Reserva 20 anos	19,87	3,45	3,76	0,54
110	C125	Reserva 20 anos	20,19	3,38	3,84	0,74
111	T36	Reserva 20 anos	19,26	3,68	3,72	0,29
112	C60	Reserva 20 anos	19,81	3,48	3,43	0,36
113	C61	Reserva 20 anos	20,64	3,43	3,79	0,4
114	C62	Reserva 20 anos	20,79	3,43	4,3	0,58
115	C126	Reserva 20 anos	19,62	3,5	3,77	0,42
116	T37	Reserva 20 anos	20,74	3,43	3,46	0,51
117	C63	Reserva 20 anos	20,02	3,29	4,15	0,49
177	C64	Reserva 20 anos	21,11	3,32	5,17	0,62
118	C65	Reserva +30 anos	20,07	3,44	4,27	0,64
119	C66	Reserva +30 anos	19,75	3,73	2,51	1,18
120	C67	Reserva +30 anos	20,92	3,51	4,97	0,85
121	C127	Reserva +30 anos	19,49	3,42	4,39	0,6

	Número	ID	Subcategoria	Etanol (% Vol)	pH	°Baumé	Ac.Vol
	122	T38	Reserva +30 anos	20,07	3,44	4,27	0,64
	123	C68	Reserva +30 anos	20,4	3,66	3,01	0,38
	124	T39	Reserva +30 anos	18,21	3,59	5,12	0,57
	125	T40	Reserva +30 anos	19,85	3,44	6,61	1,02
	126	C69	Reserva +30 anos	18,85	3,38	6,93	0,77
	127	C70	Reserva +30 anos	21,33	3,52	5,43	0,96
	128	T41	Reserva +30 anos	21,2	3,56	3,9	0,61
	129	C128	Reserva +30 anos	20,09	3,46	6,21	1,1
	178	T42	Reserva +30 anos	20,74	3,44	4,84	0,91
	179	C71	Reserva +30 anos	20,27	3,44	6,45	1,16
	130	C72	Reserva 40 anos	21,09	3,62	3,66	1,08
	131	C73	Reserva 40 anos	20,55	3,64	4,63	1,05
	132	C74	Reserva 40 anos	20,55	3,64	4,63	1,05
	151	C84	10 anos	19,89	3,48	3,97	0,44
	152	T49	40 anos	20,07	3,46	4,59	0,73
	153	C133	10 anos	19,81	3,46	3,99	0,44
	154	C85	40 anos	19,91	3,43	4,71	0,76
	155	T50	10 anos	19,25	3,35	3,96	0,27
	156	C86	20 anos	19,75	3,4	3,02	0,41
	188	T51	10 anos	19,95	3,44	3,53	0,3
	189	C87	20 anos	19,81	3,41	4,08	0,44
	190	C88	20 anos	19,9	3,39	4,02	0,53
	191	C89	10 anos	19,62	3,48	3,96	0,23
	192	T52	20 anos	20,07	3,35	4,07	0,52
Ruby	61	C114	Tinto seco	19,09	3,52	-	0,53
	62	C115	Tinto seco	18,48	3,54	1,37	0,32
	63	C33	Tinto seco	19,14	3,65	1,91	0,3
	64	T21	Tinto seco	19,24	3,67	2,09	0,3
	65	C116	Reserva	19,6	3,65	1,86	0,29
	66	C34	Reserva	20,41	3,52	3,53	0,25
	70	C38	Reserva	19,72	3,56	3,74	0,25
	72	C117	Reserva	19,75	3,58	3,65	0,28
	133	C75	LBV	19,62	3,61	3,77	0,23
	134	T43	LBV	19,69	3,59	3,82	0,24
	135	T44	LBV	19,77	3,52	3,62	0,23
	136	C76	LBV	19,56	3,54	3,86	0,19
	137	C77	LBV	19,93	3,57	3,49	0,23
	138	T45	LBV	20	3,58	3,27	0,36
	139	C78	LBV	19,81	3,66	3,69	0,3
	140	C79	LBV	19,92	3,55	4,04	0,22
	141	C130	LBV	19,82	3,59	3,72	0,27
	142	T46	LBV	20,02	3,53	3,72	0,25
	143	C80	LBV	20,1	3,65	3,57	0,24
	144	C131	LBV	19,92	3,67	3,68	0,29
145	T47	LBV	19,54	3,54	3,98	0,24	

	Número	ID	Subcategoria	Etanol (% Vol)	pH	°Baumé	Ac.Vol
	146	C81	LBV	19,93	3,62	3,54	0,29
	147	C132	LBV	19,9	3,5	3,86	0,28
	148	T48	LBV	19,42	3,5	3,52	0,29
	149	C82	LBV	19,72	3,6	3,93	0,28
	150	C83	LBV	19,87	3,62	3,72	0,25
	157	C134	Reserva	19,72	3,65	3,54	0,17
	158	C90	Reserva	19,67	3,55	3,61	0,23
	159	T53	Reserva	20,41	3,52	3,53	0,25
	160	C91	<i>Ruby</i>	19,09	3,57	3,43	0,21
	161	T54	<i>Vintage</i>	19,94	3,53	3,85	0,29
	162	T55	<i>Vintage</i>	19,29	3,33	4,29	0,29
	163	C92	<i>Vintage</i>	19,1	3,69	4,36	0,2
	164	C93	<i>Vintage</i>	19,91	3,64	3,73	0,23
	165	C94	<i>Vintage</i>	19,99	3,59	3,83	0,27
	166	T56	<i>Vintage</i>	18,89	3,63	4,02	0,28
	167	C95	<i>Vintage</i>	19,28	3,53	3,9	0,19
	168	T57	<i>Vintage</i>	19,3	3,62	3,19	0,32
	169	C96	<i>Vintage</i>	20,26	3,54	4,23	0,25
	170	C135	<i>Vintage</i>	19,99	3,63	3,64	0,19
	171	C136	<i>Vintage</i>	19,77	3,65	3,77	0,24
	172	C97	<i>Vintage</i>	-	-	-	-
	173	C98	<i>Vintage</i>	19,89	3,64	3,48	0,18
Bio	184	T23	Tinto	19,21	3,65	3,53	0,21
	185	C39	Tinto	19,26	3,54	3,71	0,19

Na tabela A.1 o número corresponde à numeração atribuída aos vinhos usados, o ID classifica se o vinho foi usado na calibração/validação (atribui-se a letra C) ou se utilizou-se para realizar a testagem (atribui-se letra T).

Tabela A.2 Dados de álcool (% Vol), pH, °Baumé e acidez volátil presentes no rótulo de cada amostra de vinho utilizada para ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade

Vinhos	Categoria	% Álcool	pH	° Baumé	Ac.Vol
1	<i>Tawny</i>	19,97	3,36	4,70	0,59
2	<i>Tawny</i>	19,91	3,43	4,71	0,76
3	<i>Tawny</i>	20,06	3,26	4,26	0,54
4	<i>Tawny</i>	19,92	3,48	3,61	0,34
5	Colheita 1937	20,39	3,46	6,25	1,29
6	Colheita 1972	20,09	3,42	5,19	1,10
7	Colheita 1994	19,93	3,25	4,30	0,48
8	Colheita 2007	19,53	3,47	3,44	0,33
9	Branco	19,16	3,39		0,20
10	Branco	19,30	3,35	3,01	0,21
11	<i>Ruby</i>	19,93	3,62	3,54	0,29
12	<i>Ruby</i>	19,10	3,58	3,24	0,27
13	<i>Ruby</i>	-	-	-	-

Anexo B Leituras da viscosidade, temperatura e taxa de corte dos vinhos do Porto usados na calibração/validação e na testagem

No Anexo B encontram-se as Tabelas B.1 e B.2 correspondentes às leituras da viscosidade, temperatura e taxa de corte dos vinhos do Porto usados na calibração/validação e na testagem, respetivamente.

Tabela B.1 Leituras da viscosidade, temperatura e taxa de corte dos vinhos do Porto usados na calibração/validação.

Categoria	Número	ID	T (°C)	Taxa de corte (s⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc. Média (mPa.s)
Branco	2	C1	19,99	4 999,90	4,034	4,023	4,019	4,025
	4	C2	20,00	5 000,20	4,081	4,064	4,053	4,066
	7	C3	19,99	5 000,07	3,844	3,832	3,805	3,827
	8	C4	19,99	4 999,97	2,979	2,949	2,916	2,948
	10	C5	20,00	5 000,07	3,324	3,343	3,234	3,300
	13	C6	20,00	5 000,10	3,865	3,824	3,812	3,834
	14	C7	20,00	5 000,07	3,980	4,071	3,933	3,995
	15	C8	19,99	5 000,13	3,531	3,500	3,474	3,502
	175	C9	20,00	5 000,07	3,021	2,995	2,994	3,003
	5	C99	20,05	4 999,77	4,279	4,356	4,349	4,328
	12	C100	19,98	5 000,07	3,860	3,937	3,929	3,909
	16	C101	20,01	4 999,93	3,272	3,256	3,200	3,243
	174	C102	19,99	5 000,13	4,170	4,195	4,160	4,175
Colheita	18	C10	19,99	5 000,13	4,270	4,191	4,186	4,216
	20	C11	20,00	5 000,07	3,761	3,835	3,826	3,807
	22	C12	20,00	5 000,13	3,864	3,852	3,805	3,840
	24	C13	19,98	5 000,13	3,853	4,040	3,913	3,935
	26	C14	20,00	5 000,03	3,779	3,731	3,703	3,738
	28	C15	20,00	5 000,00	3,833	3,782	3,863	3,826
	29	C16	20,00	5 000,10	3,737	3,697	3,675	3,703
	31	C17	20,00	4 999,87	3,734	3,743	3,679	3,719
	33	C18	20,03	5 000,13	3,648	3,624	3,616	3,629
	181	C19	20,01	5 000,10	3,692	3,657	3,642	3,664
	36	C20	19,99	5 000,03	3,756	3,697	3,774	3,742
	38	C21	19,99	5 000,13	3,840	3,834	3,690	3,788
	40	C22	19,99	5 000,03	3,750	3,738	3,742	3,743
	42	C23	20,00	4 999,93	3,718	3,721	3,663	3,701
	44	C24	20,01	5 000,10	3,753	3,711	3,697	3,720
	46	C25	20,00	5 000,07	3,988	4,092	4,052	4,044
	48	C26	19,98	5 000,07	3,630	3,636	3,584	3,617
50	C27	20,01	4 999,97	3,693	3,692	3,639	3,675	
52	C28	20,01	4 999,85	3,764	3,738	0,000	2,501	

	Número	ID	T (°C)	Taxa de corte (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc. Média (mPa.s)
		21	C103	20,01	4 999,83	4,060	4,020	4,046
	25	C104	19,99	5 000,17	3,905	4,035	4,025	3,988
	27	C105	19,99	4 999,93	4,128	4,096	4,079	4,101
	30	C106	20,00	5 000,00	3,905	3,946	3,874	3,908
	35	C107	20,00	4 999,90	4,477	4,474	4,468	4,473
	41	C108	20,00	4 999,90	4,014	3,948	3,908	3,957
	45	C109	20,03	4 999,90	3,868	3,870	3,676	3,805
	49	C110	20,02	5 000,23	3,760	3,702	3,761	3,741
	53	C111	19,99	5 000,07	4,026	3,918	3,984	3,976
Tawny	55	C29	20,07	5 000,03	3,488	3,452	3,440	3,460
	56	C30	19,99	4 999,97	4,188	4,364	4,337	4,296
	58	C31	20,01	4 999,97	4,157	4,134	3,972	4,088
	59	C32	20,01	5 000,03	4,180	4,162	4,132	4,158
	57	C112	20,00	4 999,97	4,319	4,369	4,344	4,344
	60	C113	20,02	4 999,97	4,373	4,385	4,363	4,374
	67	C35	19,99	5 000,10	3,010	2,943	2,935	2,963
	68	C36	20,02	4 999,97	2,984	2,961	2,931	2,959
	69	C37	19,99	4 999,97	3,140	3,112	3,079	3,110
	186	C40	19,98	4 999,93	3,140	3,123	3,113	3,125
	73	C41	20,01	5 000,10	3,798	3,760	3,739	3,766
	74	C118	19,98	5 000,03	3,839	3,686	3,724	3,750
	75	C119	20,01	5 000,10	3,938	3,920	3,888	3,915
	76	C42	19,99	5 000,03	3,749	3,705	3,693	3,716
	78	C43	20,00	5 000,00	3,873	3,879	3,796	3,849
	79	C44	20,00	5 000,03	3,650	3,614	3,624	3,629
	81	C45	19,99	5 000,03	3,702	3,671	3,660	3,678
	83	C120	19,98	5 000,13	3,898	3,906	3,883	3,896
	84	C46	20,05	5 000,07	3,725	3,686	3,678	3,696
	85	C47	19,98	5 000,20	3,701	3,722	3,689	3,704
	86	C121	20,01	5 000,03	3,752	3,745	3,784	3,760
	88	C48	20,01	5 000,10	3,763	3,757	3,719	3,746
	89	C49	20,01	4 999,97	3,708	3,699	3,671	3,693
	90	C50	19,99	5 000,13	3,805	3,881	3,859	3,848
	91	C51	20,00	5 000,07	3,804	3,746	3,763	3,771
	93	C52	20,00	4 999,97	3,987	3,829	3,899	3,905
	94	C122	19,99	4 999,97	3,074	3,042	3,007	3,041
	96	C123	20,05	5 000,20	3,002	2,999	2,974	2,992
	97	C53	20,00	5 000,03	3,717	3,716	3,682	3,705
	98	C54	19,99	4 999,97	3,735	3,722	3,701	3,719
103	C55	20,00	4 999,97	3,850	4,038	3,972	3,953	
104	C124	19,98	5 000,17	3,331	3,294	3,237	3,287	
105	C56	20,00	5 000,10	3,747	3,733	3,682	3,721	
106	C57	20,04	5 000,03	3,595	3,545	3,523	3,554	
108	C58	19,96	5 000,07	3,509	3,532	3,505	3,515	
109	C59	20,03	5 000,17	3,746	3,702	0,000	2,483	

	Número	ID	T (°C)	Taxa de corte (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc. Média (mPa.s)
		110	C125	19,99	5 000,07	3,401	3,320	3,344
	112	C60	19,99	5 000,13	3,603	3,591	3,535	3,576
	113	C61	20,00	5 000,03	3,795	3,822	3,821	3,813
	114	C62	19,98	4 999,93	3,914	3,765	3,853	3,844
	115	C126	20,01	5 000,00	3,027	3,024	3,015	3,022
	117	C63	20,00	5 000,07	3,917	3,804	3,859	3,860
	177	C64	20,00	5 000,10	4,333	4,309	4,279	4,307
	118	C65	19,98	4 999,90	4,582	4,631	4,613	4,609
	119	C66	20,00	5 000,00	4,120	4,142	4,127	4,130
	120	C67	20,01	4 999,87	4,279	4,340	4,315	4,311
	121	C127	19,99	5 000,13	3,235	3,247	3,222	3,235
	123	C68	20,01	5 000,10	3,866	3,829	3,787	3,827
	126	C69	20,00	5 000,10	4,372	4,423	4,414	4,403
	127	C70	19,99	4 999,97	4,534	4,591	4,557	4,561
	129	C128	20,01	5 000,17	3,446	3,457	3,513	3,472
	179	C71	20,00	4 999,90	4,785	4,797	4,770	4,784
	130	C72	19,98	5 000,10	4,504	4,501	4,498	4,501
	131	C73	20,00	5 000,00	3,907	4,027	3,951	3,962
	132	C74	20,00	4 999,93	3,970	4,027	4,007	4,001
	151	C84	19,98	5 000,03	4,352	4,378	4,365	4,365
	153	C133	19,99	5 000,07	3,132	3,096	3,092	3,107
	154	C85	20,02	4 999,77	4,681	4,684	4,675	4,680
	156	C86	19,99	4 999,87	4,201	4,195	4,144	4,180
	189	C87	20,00	4 999,83	4,359	4,370	4,343	4,357
	190	C88	19,99	5 000,07	4,334	4,361	4,364	4,353
	191	C89	20,05	4 999,90	3,862	3,837	3,806	3,835
Ruby	61	C114	19,98	5 000,07	2,951	2,933	2,916	2,933
	62	C115	20,00	5 000,00	3,325	3,299	3,259	3,294
	63	C33	19,98	4 999,97	3,319	3,259	3,237	3,272
	65	C116	19,98	4 999,80	3,553	3,557	3,477	3,529
	66	C34	20,01	5 000,07	3,676	3,626	3,580	3,627
	70	C38	20,00	5 000,10	3,690	3,671	3,649	3,670
	72	C117	20,02	5 000,03	3,667	3,690	3,841	3,733
	133	C75	19,97	4 999,90	4,337	4,359	4,363	4,353
	136	C76	20,00	4 999,97	4,376	4,379	4,381	4,379
	137	C77	20,01	5 000,10	4,374	4,387	4,359	4,373
	139	C78	19,97	5 000,07	4,464	4,448	4,441	4,451
	140	C79	20,02	5 000,13	4,519	4,473	4,475	4,489
	141	C130	20,00	4 999,93	3,105	3,102	3,076	3,094
	143	C80	19,97	5 000,17	4,333	4,353	4,333	4,340
	144	C131	19,99	5 000,10	3,085	3,053	3,052	3,063
	146	C81	20,00	4 999,97	4,278	4,280	4,271	4,276
	147	C132	20,00	5 000,07	3,135	3,128	3,111	3,125
	149	C82	20,02	5 000,33	4,394	4,393	4,385	4,391
150	C83	20,01	5 000,07	4,368	4,370	4,344	4,361	

Número	ID	T (°C)	Taxa de corte (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc. Média (mPa.s)
157	C134	19,98	4 999,97	3,059	3,042	3,014	3,038
158	C90	19,99	5 000,03	3,867	3,871	3,768	3,835
160	C91	20,02	4 999,83	3,744	3,735	3,704	3,728
163	C92	19,99	5 000,03	3,854	3,859	3,883	3,865
164	C93	20,00	5 000,03	3,850	3,857	3,907	3,871
165	C94	20,00	5 000,03	3,903	3,843	3,901	3,882
167	C95	19,98	5 000,00	3,785	3,850	3,797	3,811
169	C96	20,00	5 000,17	4,185	4,111	4,094	4,130
170	C135	20,00	5 000,17	3,077	3,072	3,066	3,072
171	C136	20,00	4 999,90	3,069	3,085	3,059	3,071
172	C97	20,00	5 000,17	3,909	3,888	3,806	3,868
173	C98	19,99	5 000,00	3,817	3,816	3,834	3,822

Tabela B.2 Leituras no viscosímetro da viscosidade, temperatura e taxa de corte dos vinhos do Porto usados na testagem

Categoria	Número	ID	T (°C)	Taxa de corte (s⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc. Média (mPa.s)
Branco	3	T1	19,97	4 999,9	4,174	4,216	4,178	4,189
	6	T2	20,01	5 000,0	3,131	3,114	3,095	3,113
	9	T3	20,03	5 000,0	4,119	4,062	4,047	4,076
	11	T4	19,99	4 999,9	5,369	5,34	5,333	5,347
	17	T5	20,00	5 000,0	4,679	4,695	4,673	4,682
	176	T7	19,98	5 000,0	3,392	3,381	3,351	3,375
Colheita	19	T8	20,00	4 999,9	4,635	4,641	4,648	4,641
	23	T9	20,00	5 000,1	4,546	4,542	4,551	4,546
	180	T10	20,00	5 000,0	4,393	4,410	4,412	4,405
	32	T11	19,99	5 000,2	4,898	4,910	4,899	4,902
	34	T12	20,00	5 000,1	4,313	4,297	4,289	4,300
	37	T13	19,98	5 000,0	4,511	4,544	4,588	4,548
	39	T14	20,01	5 000,0	4,790	4,818	4,790	4,799
	43	T15	20,00	5 000,1	4,621	4,610	4,610	4,614
	47	T16	19,98	4 999,9	4,618	4,647	4,605	4,623
51	T17	19,99	5 000,1	4,435	4,444	4,452	4,444	
Tawny	54	T18	20,01	4 999,9	4,298	4,338	4,311	4,316
	182	T19	19,98	5 000,1	5,155	5,161	5,138	5,151
	183	T20	19,99	5 000,2	3,827	3,805	3,779	3,804
	71	T22	19,99	4 999,9	4,388	4,408	4,401	4,399
	187	T24	20,00	5 000,2	3,529	3,534	3,503	3,522
	77	T25	20,00	5 000,1	4,292	4,336	4,342	4,323
	80	T26	19,99	4 999,9	4,876	4,863	4,877	4,872
	82	T27	19,99	5 000,1	4,451	4,429	4,425	4,435
	87	T28	19,99	5 000,0	4,501	4,482	4,489	4,491
	92	T29	19,98	5 000,0	4,504	4,489	4,498	4,497
	95	T30	20,00	5 000,1	4,354	4,342	4,339	4,345
	99	T31	19,97	5 000,2	4,192	4,190	4,194	4,192
	100	T32	20,01	5 000,0	4,130	4,225	4,229	4,195
	101	T33	20,00	5 000,0	4,239	4,300	4,284	4,274
	102	T34	19,99	5 000,1	4,134	4,128	4,154	4,139
	107	T35	19,98	5 000,0	4,116	4,140	4,129	4,128
	111	T36	19,99	4 999,9	4,026	4,002	4,009	4,012
116	T37	20,00	5 000,0	4,116	4,121	4,109	4,115	
122	T38	19,98	5 000,2	4,453	4,494	4,49	4,479	
124	T39	20,00	5 000,1	4,262	4,247	4,24	4,250	

Anexo C Ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade e de variação de temperatura

No Anexo C encontram-se Tabelas e gráficos correspondentes aos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade, bem como os resultados dos ensaios de variação da temperatura em vinhos do Porto.

Tabela C.1 Leituras no viscosímetro de valores de viscosidade, temperatura e taxa de corte de vinhos do Porto.

Vinhos	T (°C)	Taxa de corte (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc. Média (mPa.s)
1	18,04	4 999,9	4,382	4,386	4,386	4,385
2	18,03	5 000,0	4,451	4,467	4,424	4,447
3	17,96	5 000,0	4,224	4,227	4,218	4,223
4	18,00	5 000,1	4,045	4,058	4,044	4,049
5	17,99	5 000,0	5,040	5,019	5,038	5,032
6	17,97	5 000,1	4,501	4,507	4,493	4,500
7	17,99	4 999,9	4,301	4,305	4,286	4,297
8	18,00	5 000,1	4,118	4,082	4,061	4,087
9	17,98	5 000,1	2,883	2,913	2,908	2,901
10	17,99	5 000,0	3,758	3,755	3,750	3,754
11	17,98	5 000,2	4,015	4,011	4,004	4,010
12	17,99	5 000,1	3,823	3,814	3,814	3,817
13	17,99	5 000,0	4,161	4,153	4,170	4,161
1	20,04	5 000,1	3,980	3,828	3,827	3,878
2	20,02	4 999,9	3,948	3,839	3,903	3,897
3	19,99	5 000,1	3,865	3,768	3,893	3,842
4	20,00	4 999,9	3,744	3,764	3,724	3,744
5	20,00	5 000,1	4,386	4,422	4,413	4,407
6	20,00	5 000,0	3,972	4,034	3,846	3,951
7	19,99	5 000,1	3,786	3,873	3,866	3,842
8	20,01	5 000,1	3,712	3,731	3,697	3,713
9	19,99	5 000,1	2,722	2,730	2,707	2,720
10	20,00	5 000,2	3,502	3,476	3,478	3,485
11	20,00	5 000,1	3,753	3,710	3,691	3,718
12	19,99	5 000,2	3,587	3,565	3,556	3,569
13	19,98	5 000,1	3,742	3,775	3,791	3,769
1	22,05	5 000,1	3,826	3,806	3,821	3,818
2	22,08	5 000,0	3,855	3,873	3,888	3,872
3	22,00	4 999,9	3,768	3,777	3,769	3,771
4	21,95	5 000,0	3,648	3,663	3,651	3,654
5	22,02	5 000,0	4,461	4,475	4,464	4,467
6	22,02	4 999,9	3,986	3,992	3,980	3,986
7	22,01	4 999,9	3,820	3,813	3,799	3,811

Vinhos	T (°C)	Taxa de corte (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc. Média (mPa.s)
8	22,02	5 000,2	3,638	3,616	3,619	3,624
9	22,00	5 000,0	2,690	2,713	2,675	2,693
10	22,00	5 000,0	3,389	3,384	3,377	3,383
11	21,99	5 000,0	3,589	3,612	3,577	3,593
12	22,00	4 999,9	3,403	3,389	3,392	3,395
13	22,02	5 000,1	3,724	3,743	3,705	3,724
1	24,03	5 000,3	2,799	2,777	2,794	2,790
2	23,97	4 999,9	2,832	2,844	2,842	2,839
3	24,02	5 000,1	2,742	2,749	2,753	2,748
4	23,99	5 000,1	2,622	2,614	2,631	2,622
5	24,00	5 000,1	3,254	3,259	3,250	3,254
6	24,00	5 000,0	2,931	2,928	2,926	2,928
7	23,99	5 000,0	2,803	2,809	2,788	2,800
8	24,01	4 999,9	2,643	2,637	2,641	2,640
9	23,99	4 999,9	1,908	1,926	1,910	1,915
10	24,01	5 000,0	2,353	2,352	2,353	2,353
11	23,98	5 000,0	2,531	2,523	2,521	2,525
12	24,01	5 000,0	2,391	2,381	2,396	2,389
13	24,00	5 000,1	2,644	2,659	2,650	2,651
1	24,97	5 000,1	2,637	2,644	2,648	2,643
2	25,00	4 997,4	2,688	2,688	2,684	2,687
3	25,00	5 000,0	2,585	2,591	2,593	2,590
4	25,01	5 000,1	2,465	2,472	2,469	2,469
5	25,01	5 000,1	3,072	3,083	3,033	3,063
6	25,01	5 000,1	2,695	2,722	2,741	2,719
7	24,99	5 000,1	2,630	2,637	2,630	2,632
8	25,02	5 000,0	2,491	2,488	2,483	2,487
9	24,99	5 000,0	1,820	1,810	1,809	1,813
10	25,01	5 000,1	2,317	2,337	2,320	2,325
11	24,99	5 000,1	2,469	2,476	2,466	2,470
12	25,00	5 000,0	2,359	2,364	2,359	2,361
13	25,01	5 000,1	2,552	2,560	2,556	2,556

Tabela C.2 Ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade do vinho 9, leitura da viscosidade para cada repetição.

Data	Repetição	Viscosidade (mPa.s)		
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3
05/04 De tarde	1	2,605	2,621	2,626
	2	2,649	2,650	2,638
	3	2,602	2,642	2,612
	4	2,634	2,640	2,616
	5	2,620	2,617	2,599
	6	2,617	2,599	2,591
	7	2,605	2,627	2,610
	8	2,603	2,627	2,622
15/04 De tarde	1	2,689	2,675	2,667
	2	2,647	2,649	2,681
	3	2,640	2,661	2,669
	4	2,620	2,631	2,643
	5	2,612	2,629	2,625
	6	2,628	2,621	2,626
	7	2,618	2,609	2,602
	8	2,602	2,609	2,605
20/05 De manhã *nova garrafa	1	2,196	2,180	2,157
	2	2,172	2,161	2,165
	3	2,122	2,127	2,128
	4	2,092	2,113	2,104
	5	2,078	2,115	2,105
	6	2,143	2,133	2,106
	7	2,069	2,069	2,049
	8	2,116	2,126	2,116
24/05 De manhã	1	2,225	2,226	2,210
	2	2,237	2,245	2,270
	3	2,274	2,241	2,227
	4	2,237	2,259	2,228
	5	2,237	2,236	2,223
	6	2,240	2,205	2,207

Tabela C.3 Ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade do vinho 5, leitura da viscosidade para cada repetição.

Data	Repetição	Viscosidade (mPa.s)		
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3
05/04 De tarde	1	4,176	4,180	4,250
	2	4,191	4,199	4,227
	3	4,175	4,191	4,206
	4	4,199	4,201	4,237
	5	4,204	4,198	4,224
	6	4,142	4,147	4,205
	7	4,181	4,213	4,227
15/04 De tarde	1	4,267	4,281	4,314
	2	4,260	4,329	4,356
	3	4,348	4,349	4,334
	4	4,296	4,311	4,340
	5	4,278	4,312	4,306
	6	4,285	4,279	4,297
	7	4,313	4,354	4,388
	8	4,319	4,298	4,326
20/05 De manhã *nova garrafa	1	3,576	3,528	3,542
	2	3,613	3,648	3,591
	3	3,600	3,503	3,557
	4	3,603	3,637	3,582
	5	3,585	3,513	3,551
	6	3,539	3,609	3,531
	7	3,521	3,567	3,552
	8	3,516	3,520	3,523

Tabela C.3 Médias de viscosidade de cada repetição e global com a mesma seringa, respetivo desvio-padrão, coeficiente de variação e data para o vinho 9.

Data	Repetição	Viscosidade por repetição (mPa.s)			Viscosidade por data (mPa.s)			
		Média	DP	CV (%)	Média	DP	Erro padrão	CV (%)
05/04 De tarde	1	2,617	0,009	0,342	2,620	0,012	0,00430	0,465
	2	2,646	0,005	0,205				
	3	2,619	0,017	0,649				
	4	2,630	0,010	0,388				
	5	2,612	0,009	0,355				
	6	2,602	0,011	0,418				
	7	2,614	0,009	0,360				
	8	2,617	0,010	0,395				
15/04 De tarde	1	2,677	0,009	0,340	2,636	0,024	0,00849	0,911
	2	2,659	0,016	0,586				
	3	2,657	0,012	0,460				
	4	2,631	0,009	0,357				
	5	2,622	0,007	0,277				
	6	2,625	0,003	0,112				
	7	2,610	0,007	0,251				
	8	2,605	0,003	0,110				
20/05 De manhã *nova garrafa	1	2,178	0,016	0,735	2,123	0,034	0,0122	1,625
	2	2,166	0,005	0,210				
	3	2,126	0,003	0,123				
	4	2,103	0,009	0,409				
	5	2,099	0,016	0,744				
	6	2,127	0,016	0,735				
	7	2,062	0,009	0,457				
	8	2,119	0,005	0,222				
24/05 De manhã	1	2,220	0,007	0,330	2,235	0,013	0,00520	0,570
	2	2,251	0,014	0,625				
	3	2,247	0,020	0,877				
	4	2,241	0,013	0,581				
	5	2,232	0,006	0,286				
	6	2,217	0,016	0,724				

Tabela C.4 Médias de viscosidade de cada repetição e global com a mesma seringa, respetivo desvio-padrão, coeficiente de variação e data para o vinho 5.

Data	Repetição	Viscosidade por repetição (mPa.s)			Viscosidade por data (mPa.s)			
		Média	DP	CV (%)	Média	DP	Erro padrão	CV (%)
05/04 De tarde	1	4,202	0,034	0,809	4,199	0,015	0,00578	0,364
	2	4,206	0,015	0,367				
	3	4,191	0,013	0,302				
	4	4,212	0,017	0,415				
	5	4,209	0,011	0,264				
	6	4,165	0,029	0,687				
	7	4,207	0,019	0,458				
15/04 De tarde	1	4,287	0,020	0,460	4,314	0,022	0,00788	0,517
	2	4,315	0,040	0,937				
	3	4,344	0,007	0,158				
	4	4,316	0,018	0,423				
	5	4,299	0,015	0,345				
	6	4,287	0,007	0,175				
	7	4,352	0,031	0,705				
	8	4,314	0,012	0,276				
20/05 De manhã *nova garrafa	1	3,549	0,020	0,568	3,563	0,031	0,0109	0,862
	2	3,617	0,023	0,649				
	3	3,553	0,040	1,117				
	4	3,607	0,023	0,628				
	5	3,550	0,029	0,829				
	6	3,560	0,035	0,984				
	7	3,547	0,019	0,540				
	8	3,520	0,003	0,081				

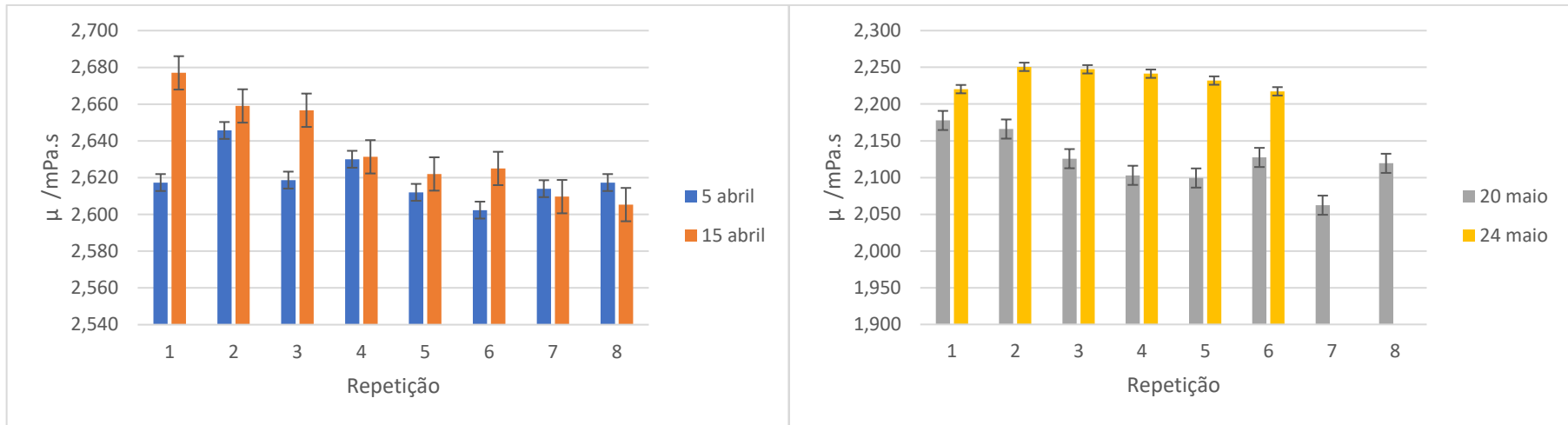


Figura C.1 Representação gráfica da média das leituras de viscosidade e respetivos erros padrão, para cada repetição, para o vinho 9 no mês de abril e de maio.

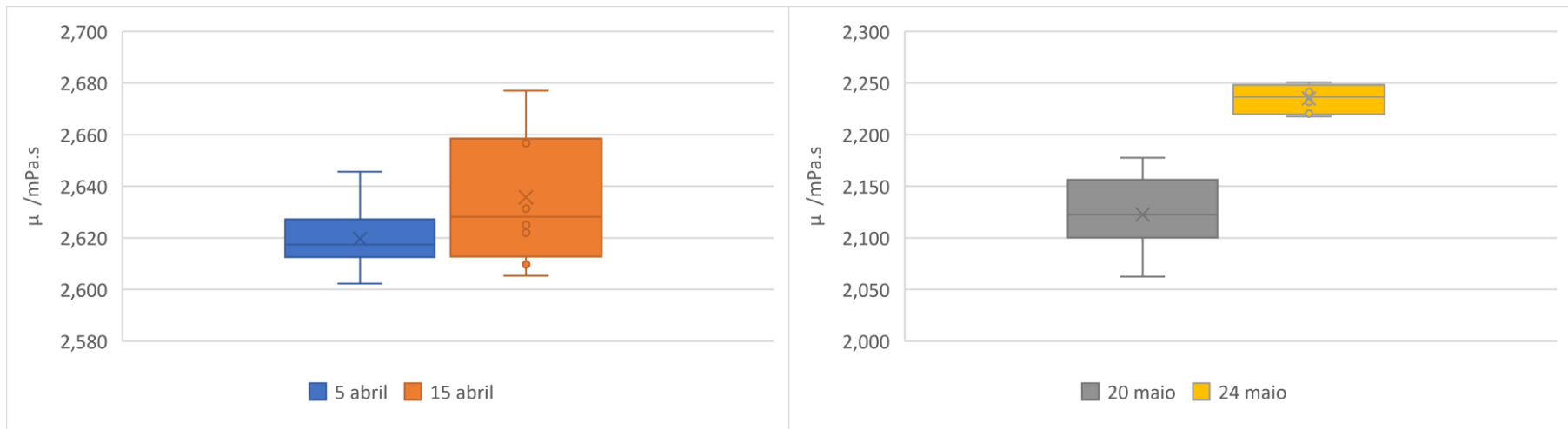


Figura C.2 Boxplots das leituras da viscosidade para os ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade para o vinho 9 no mês de abril e de maio.

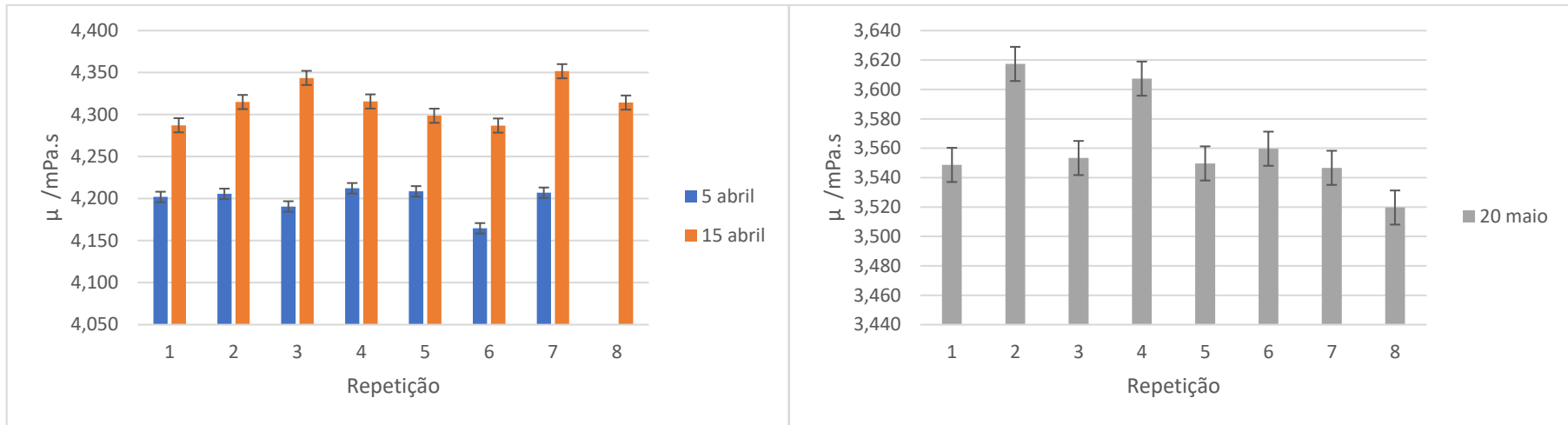


Figura C.3 Representação gráfica da média das leituras de viscosidade e respetivos erros padrão, para cada repetição, para o vinho 5 no mês de abril e de maio.

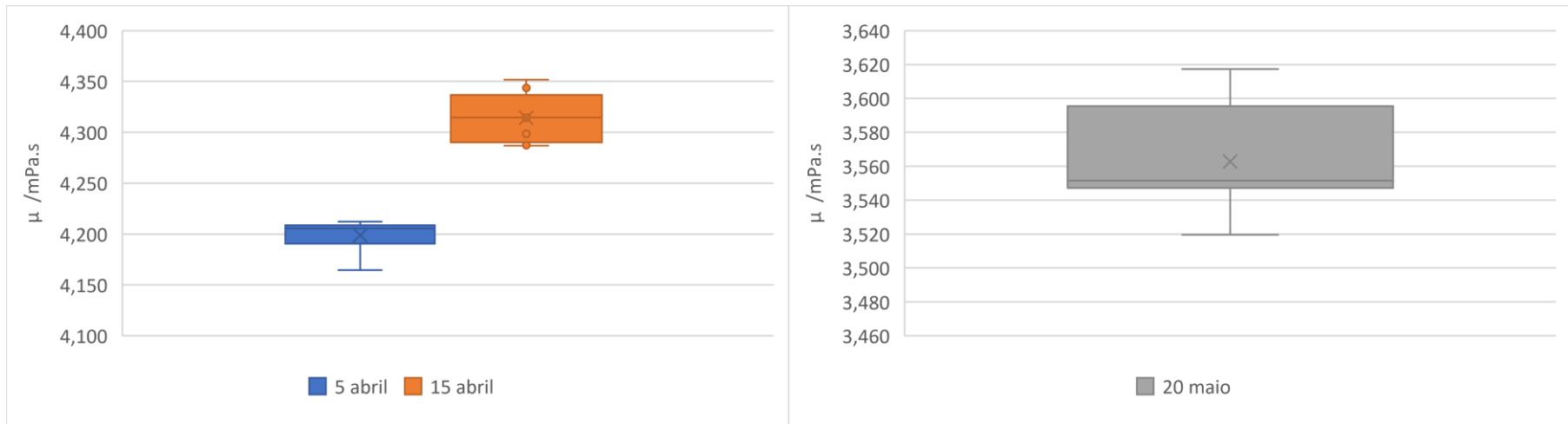


Figura C.4 Boxplots das leituras da viscosidade para os ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade para o vinho 5 no mês de abril e de maio.

Anexo D Vinhos sintéticos

No anexo D encontram-se as Tabelas dos ensaios dos vinhos sintéticos. Pode-se observar os resultados correspondentes aos ensaios de variação da temperatura, da concentração da sacarose, do pH e da %v/v etanol.

Tabela D.1 Resultados obtidos para viscosidade em função da temperatura (°C) para vinhos sintéticos a uma taxa de corte de 5000 s⁻¹

T (°C)	T _{média} (°C)	Taxa de corte (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc.média (mPa.s)
18	18,00	5000,3	3,040	3,070	3,038	3,049
20	19,97	5000,0	2,966	2,855	2,920	2,914
22	22,04	4999,9	2,412	2,415	2,415	2,414
24	23,93	5000,1	2,243	2,246	2,227	2,239
25	25,04	5000,1	2,162	2,166	2,140	2,156
27	27,00	4997,1	2,344	2,321	2,318	2,328

Tabela D.2 Leituras de viscosidade para cada concentração de sacarose, fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s⁻¹).

Conc. sac (g/L)	T (°C)	Taxa de corte (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc.média (mPa.s)
0	20,02	5 000,0	1,951	1,939	1,938	1,943
20	19,98	5 000,1	2,064	2,065	2,069	2,066
40	20,01	4 999,9	2,163	2,166	2,172	2,167
60	19,97	5 000,0	2,299	2,312	2,309	2,307
80	20,02	4 999,9	2,428	2,442	2,432	2,434
100	19,99	5 000,2	2,515	2,532	2,521	2,523
120	19,98	4 999,9	2,594	2,622	2,601	2,606
140	20,00	5 000,0	2,767	2,787	2,771	2,775
160	20,00	5 000,0	2,958	2,982	2,979	2,973
180	20,00	5 000,0	3,070	3,105	3,106	3,094
200	20,01	5 000,1	3,294	3,332	3,345	3,324

Tabela D.3 Leituras de viscosidade para cada % v/v etanol, fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s⁻¹) sem adição de ácido tartárico.

etanol %v/v	T (°C)	Taxa de corte (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc.média (mPa.s)
5	20,02	5 000,1	1,537	1,537	1,545	1,540
8	19,98	5 000,1	1,792	1,782	1,747	1,774
10	20,01	5 000,1	1,878	1,878	1,843	1,866
12	19,98	5 000,0	2,044	2,067	2,106	2,072
15	20,00	5 000,1	2,455	2,447	2,438	2,447
18	20,00	4 999,9	2,597	2,639	2,616	2,617
20	20,01	5 000,0	2,831	2,849	2,854	2,845
23	20,00	5 000,0	2,912	2,912	2,936	2,920
26	19,99	5 000,0	3,215	3,248	3,247	3,237
29	19,98	5 000,1	3,387	3,365	3,342	3,365

Tabela D.4 Leituras de viscosidade para cada % v/v etanol, fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s⁻¹), com adição de ácido tartárico.

etanol %v/v	T (°C)	Taxa de corte (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc.média (mPa.s)
5	20,00	5 000,1	2,278	2,269	2,258	2,268
8	19,97	5 000,1	2,497	2,495	2,476	2,489
10	19,99	5 000,0	2,595	2,607	2,600	2,601
12	19,99	5 000,0	2,742	2,733	2,733	2,736
15	19,99	5 000,1	2,930	2,935	2,935	2,933
18	20,00	5 000,0	3,182	3,189	3,177	3,183
20	19,99	5 000,2	3,308	3,319	3,303	3,310
23	20,00	5 000,1	3,439	3,444	3,441	3,441
26	19,98	5 000,1	3,650	3,663	3,644	3,652
29	20,01	5 000,0	3,933	3,945	3,947	3,942

Tabela D.5 Leituras de viscosidade para cada valor de pH, fixando a temperatura (20 °C) e a taxa de corte (5000 s⁻¹).

pH	T (°C)	Taxa de corte (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)			Visc.média (mPa.s)
3	19,99	5 000,1	2,178	2,164	2,161	2,168
3,2	19,99	5 000,1	2,140	2,125	2,106	2,124
3,6	19,99	5 000,1	2,062	2,068	2,077	2,069
3,8	19,99	5 000,1	2,053	2,050	2,045	2,049
4	20,00	5 000,2	1,998	1,996	1,992	1,995

Anexo E Leituras no espectrofotómetro e cálculo dos erros para o teste do parâmetro viscosidade

No Anexo E encontram-se as leituras da viscosidade no espectrofotómetro dos vinhos de teste e os respetivos erros.

Tabela 5 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS e respetivos erros para os modelos de calibração "Global".

Número	ID T	Viscosidade (mPa.s)			Erro ²		
		Global 1.0	Global 2.0	Global 3.0	Global 1.0	Global 2.0	Global 3.0
3	T1	3,901	3,909	3,515	0,083	0,079	0,455
6	T2	2,742	2,719	2,649	0,138	0,155	0,216
9	T3	3,538	3,551	3,309	0,289	0,276	0,588
11	T4	4,369	4,416	4,254	0,957	0,867	1,195
17	T5	4,002	4,019	3,812	0,463	0,440	0,757
176	T7	2,793	2,758	2,680	0,338	0,380	0,483
19	T8	4,043	4,073	3,865	0,358	0,323	0,603
23	T9	3,934	3,949	3,733	0,375	0,357	0,662
180	T10	3,912	3,937	3,776	0,243	0,219	0,396
32	T11	4,083	4,092	3,951	0,671	0,657	0,905
34	T12	3,862	3,886	3,687	0,192	0,171	0,375
37	T13	3,886	3,880	3,674	0,438	0,446	0,763
39	T14	3,966	3,974	3,851	0,694	0,681	0,899
43	T15	3,871	3,885	3,813	0,552	0,531	0,641
47	T16	3,908	3,914	3,740	0,512	0,503	0,780
51	T17	3,816	3,831	3,721	0,394	0,375	0,522
54	T18	3,739	3,754	3,537	0,333	0,315	0,606
182	T19	4,348	4,409	4,196	0,645	0,551	0,913
183	T20	3,318	3,316	3,165	0,236	0,238	0,408
71	T22	3,788	3,803	3,581	0,373	0,355	0,669
187	T24	3,074	3,063	2,947	0,201	0,211	0,331
77	T25	3,828	3,859	3,683	0,245	0,216	0,410
80	T26	4,023	4,036	3,922	0,721	0,699	0,903
82	T27	3,809	3,818	3,665	0,392	0,381	0,593
87	T28	3,828	3,830	3,702	0,439	0,436	0,622
92	T29	3,872	3,884	3,729	0,391	0,376	0,590
95	T30	3,897	3,914	3,697	0,201	0,186	0,420
99	T31	3,738	3,756	3,568	0,206	0,190	0,389
100	T32	3,894	3,907	3,724	0,090	0,083	0,222
101	T33	3,916	3,930	3,745	0,128	0,119	0,280
102	T34	3,858	3,880	3,721	0,079	0,067	0,174
107	T35	3,825	3,824	3,716	0,092	0,093	0,170
111	T36	3,786	3,807	3,690	0,051	0,042	0,104
116	T37	3,866	3,891	3,776	0,062	0,050	0,115
122	T38	4,034	4,056	3,999	0,198	0,179	0,230

Número	ID T	Viscosidade (mPa.s)			Erro ²		
		Global 1.0	Global 2.0	Global 3.0	Global 1.0	Global 2.0	Global 3.0
124	T39	3,974	4,010	3,856	0,076	0,057	0,155
125	T40	4,301	4,351	4,361	-	-	-
128	T41	3,965	3,973	3,973	-	-	-
178	T42	4,028	4,047	4,071	-	-	-
152	T49	4,067	4,113	4,141	-	-	-
155	T50	3,904	3,929	3,900	-	-	-
188	T51	3,810	3,818	3,734	-	-	-
192	T52	3,921	3,939	3,872	-	-	-
64	T21	3,417	3,417	3,394	-	-	-
184	T23	3,703	3,719	3,637	-	-	-
134	T43	3,858	3,915	4,113	-	-	-
135	T44	3,780	3,795	3,757	-	-	-
138	T45	3,756	3,763	3,704	-	-	-
142	T46	3,800	3,813	3,800	-	-	-
145	T47	3,786	3,795	3,735	-	-	-
148	T48	3,789	3,808	3,748	-	-	-
159	T53	3,764	3,772	3,708	-	-	-
161	T54	3,759	3,762	3,750	-	-	-
162	T55	3,829	3,855	3,883	-	-	-
166	T56	3,784	3,808	3,766	-	-	-
168	T57	3,730	3,779	3,871	-	-	-

Na Tabela E.1 a partir do vinho T40 não foi possível calcular os respetivos erros devido a falhas no viscosímetro. No entanto, mediu-se a viscosidade destes vinhos no espectrofotómetro apesar de não ser possível a comparação com a viscosidade de referência.

Tabela 6 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS e respetivos erros para os modelos de calibração "Branco".

Número	ID T	Viscosidade (mPa.s)			Erro ²		
		Branco 1.0	Branco 2.0	Branco 3.0	Branco 1.0	Branco 2.0	Branco 3.0
3	T1	4,087	4,113	3,975	0,010	0,006	0,046
6	T2	2,955	2,667	2,792	0,025	0,199	0,103
9	T3	3,463	3,48	3,39	0,376	0,355	0,471
11	T4	4,380	4,194	4,356	0,936	1,330	0,983
17	T5	4,130	4,083	4,048	0,305	0,359	0,402
176	T7	3,106	2,899	2,961	0,072	0,226	0,171

Tabela 7 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS e respetivos erros para os modelos de calibração "Colheita".

Número	ID T	Viscosidade (mPa.s)			Erro ²		
		Colheita 1.0	Colheita 2.0	Colheita 3.0	Colheita 1.0	Colheita 2.0	Colheita 3.0
19	T8	4,082	4,053	3,954	0,313	0,346	0,472
23	T9	4,018	4,018	3,960	0,279	0,279	0,344
180	T10	4,000	3,984	3,939	0,164	0,177	0,217
32	T11	4,429	4,412	4,329	0,224	0,240	0,329
34	T12	3,852	3,850	3,827	0,200	0,202	0,223
37	T13	4,216	4,202	4,130	0,110	0,119	0,174
39	T14	4,268	4,238	4,167	0,282	0,315	0,400
43	T15	4,199	4,140	4,080	0,172	0,224	0,285
47	T16	4,107	4,119	4,047	0,267	0,254	0,332
51	T17	3,944	3,983	3,903	0,250	0,212	0,292

Tabela 8 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS e respetivos erros para os modelos de calibração "Tawny".

Número	ID T	Viscosidade (mPa.s)		Erro ²	
		Tawny 1.0	Tawny 2.0	Tawny 1.0	Tawny 2.0
54	T18	3,727	3,563	0,347	0,567
182	T19	4,333	4,204	0,670	0,897
183	T20	3,274	3,037	0,281	0,588
71	T22	3,800	3,549	0,359	0,723
187	T24	3,003	2,936	0,269	0,343
77	T25	3,798	3,457	0,276	0,751
80	T26	4,008	3,874	0,746	0,996
82	T27	3,797	3,620	0,407	0,664
87	T28	3,818	3,88	0,452	0,373
92	T29	3,868	3,657	0,396	0,706
95	T30	3,895	3,757	0,203	0,346
99	T31	3,744	3,335	0,201	0,734
100	T32	3,886	3,548	0,095	0,418
101	T33	3,93	3,518	0,119	0,572
102	T34	3,851	3,658	0,083	0,231
107	T35	3,819	3,585	0,096	0,295
111	T36	3,786	3,455	0,051	0,311
116	T37	3,867	3,633	0,062	0,233
122	T38	4,065	3,571	0,171	0,824
124	T39	4,000	3,584	0,062	0,443
125	T40	4,324	3,631	-	-
128	T41	3,962	3,815	-	-
178	T42	4,008	4,131	-	-
152	T49	4,029	3,747	-	-
155	T50	3,003	3,385	-	-
188	T51	3,816	3,535	-	-
192	T52	3,942	3,628	-	-

Tabela 9 Leituras da viscosidade no espectrofotómetro OenoFOSS para os modelos de calibração "Ruby".

Número	ID T	Viscosidade (mPa.s)	
		Ruby 1.0	Ruby 2.0
64	T21	3,574	3,253
184	T23	3,711	3,225
134	T43	3,797	3,453
135	T44	3,860	3,585
138	T45	3,293	2,736
142	T46	3,895	3,682
145	T47	3,654	3,303
148	T48	3,723	3,275
159	T53	3,607	3,146
161	T54	3,690	3,461
162	T55	3,778	3,508
166	T56	3,676	3,218
168	T57	3,692	3,201

Tabela 10 Modelos de calibração e respetivos somatórios do erro².

Modelo de calibração	Σ erro ²
Global 1.0	11,857
Global 2.0	11,304
Global 3.0	18,544
Branco 1.0	1,724
Branco 2.0	2,476
Branco 3.0	2,176
Colheita 1.0	2,261
Colheita 2.0	2,371
Colheita 3.0	3,069
Tawny 1.0	5,345
Tawny 2.0	11,014