



**Luís Isidro Pires dos
Reis**

**Análise Quimiométrica dos Parâmetros que
Influenciam a Cor nos Vinhos Tintos**



**Luís Isidro Pires dos
Reis**

**Análise quimiométrica dos parâmetros que
influenciam a cor nos vinhos tintos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade, realizada sob a orientação científica dos Doutores João António Baptista Pereira de Oliveira, e Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes Professores Associados do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutor Armando da Costa Duarte

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Joaquim Carlos Gomes Esteves da Silva

Professor Associado do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes

Professora Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Queria expressar o meu agradecimento à estação Vitivinícola da Bairrada pela cedência das amostras de vinhos e análises realizadas.

Queria ainda expressar o meu agradecimento aos Engenheiros José Carvalheira e Cecília Gomes pelo valioso apoio prestado e ao Técnico Profissional de Laboratório Paulo Sérgio Gravato Andrade por todas as análises efectuadas.

Agradeço ainda a todos aqueles que me acompanharam no percurso deste trabalho, aos meus orientadores Doutores João Oliveira e Maria Teresa Gomes por me terem despertado o interesse pelo estudo dos vinhos.

Por fim agradeço aos meus pais e amigos, e em especial à Isabel.

palavras-chave

Vinho tinto, Parâmetros de cor, pH, SO₂, Alcool, Etanal, Antocianinas, Planeamento experimental

resumo

Nos vinhos tintos, a cor que esses mesmos vinhos ostentam tem reflexo nos preços. A cor, devida principalmente às antocianinas, apesar de ser um dos aspectos reveladores da qualidade dos vinhos e de ser um critério de fácil acesso, revela-se de elevada complexidade quando se trata de explicar de que modo é que a composição do vinho a influencia.

Factores como o álcool, concentração de dióxido de enxofre, pH do vinho, etanal entre outros, influenciam quer o equilíbrio físico-químico quer a estrutura das antocianinas, sendo por isso responsáveis por modificações ténues na cor dos vinhos.

Os estudos até agora realizados referiam-se as variações produzidas na cor pela alteração desses factores durante o processo de vinificação. Interessante será também conhecer os mesmos efeitos num vinho pronto a consumir.

Assim, neste trabalho alterou-se a composição do vinho nesses factores, mantendo-os dentro dos limites legais, e observaram-se as alterações na cor original do vinho, observáveis num período muito curto, de apenas 5 dias.

De forma a estudar-se os efeitos (variação nos parâmetros) destes quatro factores na cor dos vinhos tintos procedeu-se a um planeamento factorial a dois níveis com $2^4=16$ experiências. Para a avaliação da alteração da cor foi registado o espectro no visível (350-700 nm), a partir do qual foram calculados o brilho, tonalidade, intensidade, % amarelo, % vermelho, % azul (parâmetros da cor). Procedeu-se ainda a uma análise em componentes principais, tendo sido calculados o(s) componente(s) com uma percentagem de variância de cerca de 95%.

O factor que teve um maior efeito na variação nos parâmetros foi o pH.

O pH fez diminuir a % vermelho consoante a idade e tipo de casta do vinho e fez aumentar a % amarelo e azul para os vinhos Cabernet Sauvignon. Para o caso do Baga 2005 e Touriga Nacional 2005 só %azul aumentou com o pH. A tonalidade aumentou para todos os vinhos em estudo.

O SO₂ contribuiu para o aumento da % amarelo e a diminuição da % azul no vinho Cabernet Sauvignon 1996. Já a interacção pH-SO₂ fez diminuir a % amarelo enquanto a interacção pH-Álcool provou um aumento da % azul no vinho Cabernet Sauvignon 1996.

A análise em componentes principais revelou a existência de outros factores (etanal, álcool, pH-dióxido de enxofre-álcool-etanal) com influências na variação no espectro que não somente o pH para o vinho Cabernet Sauvignon 2006.

keywords

Red Wine; Color Composition, pH,SO₂, Alcohol, Ethanal, Anthocyanins, Experimental design

abstract

The color of the red wine has an important role on its price. The colour, due to anthocyanin, in spite of being one of the various factors which reveal its quality and an easy approach criterion, has a high complexity when we try to explain how the composition of the wine affects it.

Factors like alcohol, sulfur dioxide's concentration, wine's pH, ethanal and others have influence on the physicochemical equilibrium and on anthocyanin's structure, which are responsible for subtle colour changes.

Previous studies in this field were about the color variations by the change of these factors during the winemaking process. But it is also interesting to know about the same effects in one wine which is ready to be consumed.

So, in this work these factors were changed in the wine composition, keeping them between legal limits. In a short time period of 5 days, we observed the changes in the original wine's colour.

To study the effects of these four factors in the color of the wine wine, an experimental design with two levels was made, $2^4=16$ experiments. To evaluate de color's change it was recorded the spectrum (350-700 nm) and then it was calculate the brilliance, hue, colour intensity, % yellow, % red, % blue (color's parameters). It was also made a principal components analysis (PCA, type R) with a variance rate of 95%.

The factor with the highest influence on the parameters' variation was pH. This factor has decrease the % red according to the type of grapes and age's wine. The pH has also increase the % yellow and % blue for all Cabernet Sauvignon's wine. In case of Baga 2005 and Touriga Nacional 2005, the pH only increases the % blue. The hue has increased for all studied wines.

The SO₂ has contributed for the %yellow's rise and %blue's decrease in the case of Cabernet Sauvignon 1996. The pH-SO₂ interaction decreases the %yellow and the other interaction (pH-alcohol) has proved an increase of %blue in the same wine.

In the case of Cabernet Sauvignon 2006, the PCA has revealed the presence of others factors (ethanal, alcohol, pH- sulfur dioxide-alcohol-ethanal) which can influence the change of the spectrum besides pH.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	13
CAPÍTULO I – IMPORTÂNCIA DO VINHO	15
O VINHO EM PORTUGAL	17
1.1. PRODUÇÃO/CONSUMO DE VINHO	19
CAPITULO II – COMPOSIÇÃO DO VINHO E SUA INFLUÊNCIA NA COR	24
1. ÁCIDOS ORGÂNICOS	24
1.1. ÁCIDOS ORGÂNICOS NAS UVAS	24
1.2. ÁCIDOS ORGÂNICOS RESULTANTES DA FERMENTAÇÃO	28
1.3. TIPOS DE ACIDEZ PRESENTES NO VINHO	30
1.3.1. Acidez total	31
1.3.2. Acidez volátil	32
1.3.3. Acidez fixa	33
2. CONCEITO DE PH E O VINHO	33
2.1. SIGNIFICADO DO PARÂMETRO PH NO VINHO	33
3. FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA	34
4. FERMENTAÇÃO MALOLÁCTICA	35
5. ÁLCOOIS E OUTROS COMPOSTOS VOLÁTEIS	35
5.1. ÁLCOOL ETÍLICO	36
5.4. ALDEÍDOS E CETONAS	38
9. COMPOSTOS FENÓLICOS	39
9.1. ÁCIDOS FENÓLICOS E SEUS DERIVADOS	42
9.2. FLAVONÓIDES	43
9.2.1. Antocianinas	47
9.2.2. Taninos	52
9.2.3. Reacções entre antocianinas e taninos	53
9.2.4. Dependência do equilíbrio das antocianinas em relação ao pH	59
9.2.5. Dependência do equilíbrio das antocianinas em relação ao SO ₂	63
9.2.6. Reacções de copigmentação envolvendo as antocianinas	68

10. EVOLUÇÃO DA COR NOS VINHOS	69
10.1. MUDANÇAS NA INTENSIDADE DA COR DOS VINHOS TINTOS	72
10.2. DESENVOLVIMENTO DA COR AMARELO-LARANJA	73
10.3. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES EXTERNAS NO DESENVOLVIMENTO DA MATÉRIA CORANTE E DOS TANINOS	75
<u>CAPÍTULO III – DEFINIÇÃO DA COR DO VINHO</u>	78
1. MEDIÇÃO DA COR	78
1.1. ÍNDICE DE SUDRAUD	82
1.2. ÍNDICE DE GLORIES (MÉTODO USUAL)	82
<u>CAPÍTULO IV- EXPERIMENTAL</u>	85
1. PLANEAMENTO EXPERIMENTAL	85
2. REAGENTES E SOLUÇÕES	86
2.1. REAGENTES	86
2.2. SOLUÇÕES PREPARADAS	87
3. METODOLOGIAS DE ANÁLISE	87
3.1. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DO VISÍVEL PARA CADA UM DOS VINHOS	87
3.2. ANÁLISE DO ACETALDEÍDO TOTAL E COMBINADO POR ESPECTROFOTOMETRIA PARA CADA UMA DAS AMOSTRAS	87
3.3. DETERMINAÇÃO DO PH, SO ₂ LIVRE E TOTAL E GRAU ALCOÓLICO PARA CADA UMA DAS AMOSTRAS	88
4. VARIAÇÃO DOS FACTORES	88
4.1. PLANEAMENTO EXPERIMENTAL DO CABERNET SAUVIGNON 1996	88
4.2. PLANEAMENTO EXPERIMENTAL DO CABERNET SAUVIGNON 2005	89
4.3. PLANEAMENTO EXPERIMENTAL DO CABERNET SAUVIGNON 2006	89
4.4. PLANEAMENTO EXPERIMENTAL DO BAGA 2005	90
4.5. PLANEAMENTO EXPERIMENTAL DO TOURIGA NACIONAL 2005	90
<u>CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	91
1. INCERTEZAS DOS MÉTODOS	91
2. ESPECTROS NO VISÍVEL E RESULTADOS PARA CADA UM DOS VINHOS	92
2.1. VINHO CABERNET SAUVIGNON 1996	92

2.2. CABERNET SAUVIGNON 2005-----	94
2.3. CABERNET SAUVIGNON 2006-----	97
2.4. BAGA 2005 -----	99
2.5. TOURIGA NACIONAL 2005 -----	102
3. INDICES DE SUDRAUD/ GLORIES E ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS-----	104
3.1. CABERNET SAUVIGNON 1996-----	105
3.2. CABERNET SAUVIGNON 2005-----	105
3.3. CABERNET SAUVIGNON 2006-----	106
3.4. BAGA 2005 -----	107
3.5. TOURIGA NACIONAL 2005 -----	108
4. MÉTODO DE YATES – VARIAÇÃO NOS PARÂMETROS -----	108
4.1. CABERNET SAUVIGNON 1996-----	110
4.2. CABERNET SAUVIGNON 2005-----	111
4.3. CABERNET SAUVIGNON 2006-----	112
4.4. BAGA 2005 -----	113
4.5. TOURIGA NACIONAL 2005 -----	114
5. DISCUSSÃO -----	114
<u>CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO-----</u>	<u>121</u>
<u>BIBLIOGRAFIA -----</u>	<u>123</u>
<u>ANEXO I -----</u>	<u>127</u>
1. DOSEAMENTO DO ETANAL^[66]-----	127
1.1. PRINCÍPIO DO MÉTODO-----	127
1.2. REAGENTES -----	127
1.3. EQUIPAMENTO -----	128
1.4. PROCEDIMENTO-----	128
2. DOSEAMENTO DO ACETALDEÍDO NO VINHO-----	128
3. CÁLCULO E EXPRESSÃO DOS RESULTADOS -----	129
<u>ANEXO II -----</u>	<u>131</u>
1. RECTAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS NA DETERMINAÇÃO DO ETANAL -----	131
1.1. CABERNET SAUVIGNON 1996-----	131

1.2. CABERNET SAUVIGNON 2005-----	132
1.3. CABERNET SAUVIGNON 2006-----	132
1.4. BAGA 2005 -----	133
1.5. TOURIGA NACIONAL 2005 -----	134
<u>ANEXO III -----</u>	135
1. FUNÇÕES ELABORADAS EM SOFTWARE MATLAB -----	135
1.1. ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS -----	135
1.2. GRÁFICO EM PAPEL DE PROBABILIDADE-----	136
<u>ANEXO IV -----</u>	137
1. DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NOS PARÂMETROS POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES PARA OS DIVERSOS VINHOS EM ESTUDO-----	137
1.1. CABERNET SAUVIGNON 1996-----	137
1.2. CABERNET SAUVIGNON 2005-----	140
1.3. CABERNET SAUVIGNON 2006-----	144
1.4. BAGA 2005 -----	148
1.4. TOURIGA NACIONAL 2005 -----	152

Índice de Figuras

FIGURA 1 – BACO-QUADRO DE CARAVAGGIO.....	16
FIGURA 2–CONSUMO DE VINHO NO MUNDO EM 2001/2002 ^[17]	23
FIGURA 3 –EQUILÍBRIO DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO ^[2]	27
FIGURA 4 – BIOSÍNTESE DO ÁCIDO OXALOACÉTICO ^[2]	29
FIGURA 5 – EQUILÍBRIO SABOR DOCE VERSUS SABOR ÁCIDO E AMARGO NO VINHO ^[2]	31
FIGURA 6 – ESTRUTURA DO ETANOL ^[2]	36
FIGURA 7 – FORMAÇÃO DO ACETAL ^[25]	37
FIGURA 8 – ETANOTIOL ^[2]	37
FIGURA 9 – REACÇÃO DO IÃO BISSULFITO COM O ETANAL ^[33]	39
FIGURA 10 – ESTRUTURA GENÉRICA DOS FLAVONOIDES	44
FIGURA 11 – 3-O-RHAMNOSYLQUERCETIN ^[42]	46
FIGURA 12 – FENÓMENO DA COPIGMENTAÇÃO ^[46]	49
FIGURA 13 – ESTRUTURA DO CASTAVINOL RESULTANTE DA FIXAÇÃO DO GRUPO DIACETILO EM C ₂ E EM C ₄ DA ANTOCIANINA E SUA TRANSFORMAÇÃO NO CATIÃO FLAVILIO POR AQUECIMENTO EM MEIO ÁCIDO (R ₃ , VER TABELA 14) ^[47]	51
FIGURA 14 – CONDENSAÇÃO DIRECTA DO TIPO A ⁺ -T ENTRE ANTOCIANINAS E TANINOS (R ₁ , R ₂ E R ₃ VER TABELA 13) ^[2]	54
FIGURA 15 – CONDENSAÇÃO DIRECTA ENTRE PROCIANIDINAS E ANTOCIANINAS DO TIPO T ⁺ A ⁺ TANINOS (R ₁ E R ₂ E R ₃ VER TABELA 14) ^[2]	55
FIGURA 16 – REACÇÃO ENTRE A CATEQUINA E A MALVIDINA-3-GLUCOSÍDEO NA PRESENÇA DO ETANAL E MEIO ÁCIDO (R ₁ E R ₂ = -OCH ₃ E R ₃ VER TABELA 14) ^[2]	56
FIGURA 17 – MECANISMO DA CONDENSAÇÃO TANINO-ANTOCIANINA MEDIADO PELO ETANAL ^[50]	57
FIGURA 18 – AS VÁRIAS FORMAS DE ANTOCIANINAS (R ₁ E R ₂ E R ₃ , VER TABELA 14) ^[2, 51, 52]	60
FIGURA 19 – EQUILÍBRIO DAS ANTOCIANINAS EM FUNÇÃO DO PH E DO SO ₂ (R ₁ , R ₂ E R ₃ , VER TABELA 14) ^[7]	65
FIGURA 20 – EVOLUÇÃO DOS FENÓIS DURANTE O ENVELHECIMENTO DO VINHO TINTO. INFLUÊNCIA DESTAS REACÇÕES NAS CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS ^[2]	71
FIGURA 21 – CIRCULO CROMÁTICO DE NEWTON ^[59]	78
FIGURA 22 – TRIÂNGULO DE MAXWELL (MODIFICADO COM UMA CURVA DE CORES ESPECTRAIS) ^[59]	79
FIGURA 23 – DIAGRAMA DE CROMATICIDADE CIEXYZ 1931 ^[62]	79
FIGURA 24 – CIE L*A*B* SYSTEM ^[62, 64]	81
FIGURA 25 – ESPECTRO DE DOIS VINHOS NOVOS COM CORES DIFERENTES. (1) VERMELHO VIVO; (2) VERMELHO SOMBREADO ^[6]	83
FIGURA 26 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 1996 (A0-A3).....	92
FIGURA 27- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 1996 (A4-A7)	92
FIGURA 28- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 1996 (A8-A11)	93
FIGURA 29- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 1996 (A12-A16)	93
FIGURA 30- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 2005 (A0-A3)	94
FIGURA 31- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 2005 (A4-A7)	95

FIGURA 32- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 2005 (A8-A11)	95
FIGURA 33- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 2005 (A12-A16)	96
FIGURA 34- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 2006 (A0-A3)	97
FIGURA 35- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 2006 (A4-A7)	97
FIGURA 36- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 2006 (A8-A11)	98
FIGURA 37- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO CABERNET 2006 (A12-A16)	98
FIGURA 38- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO BAGA 2005 (A0-A3)	99
FIGURA 39- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO BAGA 2005 (A4-A7)	100
FIGURA 40- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO BAGA 2005 (A8-A11)	100
FIGURA 41- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO BAGA 2005 (A12-A16)	101
FIGURA 42- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO TOURIGA 2005 (A0-A3)	102
FIGURA 43- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO TOURIGA 2005 (A4-A7)	102
FIGURA 44- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO TOURIGA 2005 (A8-A11)	103
FIGURA 45- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO TOURIGA 2005 (A12-A16)	103
FIGURA 46- GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA OS EFEITOS NAS RESPOSTAS (CABERNET SAUVIGNON 1996)	110
FIGURA 47- GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA OS EFEITOS NAS RESPOSTAS (CABERNET SAUVIGNON 2005)	111
FIGURA 48- GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA OS EFEITOS NAS RESPOSTAS (CABERNET SAUVIGNON 2006)	112
FIGURA 49- GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA OS EFEITOS NAS RESPOSTAS (BAGA 2005)	113
FIGURA 50- GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA OS EFEITOS NAS RESPOSTAS (TOURIGA NACIONAL 2005)	114
FIGURA 51- RECTA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ETANAL NO CABERNET SAUVIGNON 1996	131
FIGURA 52- RECTA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANAL TOTAL E LIVRE NO CABERNET SAUVIGNON 1996 E CONCENTRAÇÃO DE ETANAL TOTAL (INICIAL) E LIVRE (INICIAL) NO CABERNET SAUVIGNON 2006 E TOURIGA NACIONAL 2005	131
FIGURA 53- RECTA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANAL TOTAL E LIVRE NO CABERNET SAUVIGNON 2005	132
FIGURA 54- RECTA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANAL TOTAL E LIVRE NO CABERNET SAUVIGNON 2006 E CONCENTRAÇÃO DE ETANAL TOTAL (INICIAL) E LIVRE (INICIAL) NO BAGA 2005 E CABERNET SAUVIGNON 2005	132
FIGURA 55- RECTA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANAL TOTAL E LIVRE NO BAGA 2005 (PARTE I)	133
FIGURA 56- RECTA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANAL TOTAL E LIVRE NO BAGA 2005 (PARTE II)	133
FIGURA 57- RECTA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANAL TOTAL E LIVRE NO TOURIGA NACIONAL 2005	134
FIGURA 58- FUNÇÃO ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS	135
FIGURA 59- FUNÇÃO QUE REPRESENTA OS EFEITOS EM PAPEL DE PROBABILIDADE	136

Índice de tabelas

TABELA 1-PRINCIPAIS PRODUTORES DE VINHOS (EM MILHARES DE HL) ^[15]	21
TABELA 2 – PREVISÃO DA PRODUÇÃO EM JULHO DE 2006 (IVV- <i>INSTITUTO DA VINHA E DO VINHO</i>) ^[16]	22
TABELA 3 – EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO E CONSUMO DE VINHO EM PORTUGAL (1000HL) ^[18]	23
TABELA 4 – OS PRINCIPAIS ÁCIDOS ORGÂNICOS PRESENTES NAS UVAS ^[2]	25
TABELA 5 – OS PRINCIPAIS ÁCIDOS ORGÂNICOS PRODUZIDOS NA FERMENTAÇÃO DO MOSTO ^[2]	28
TABELA 6 – ESTADO DE IONIZAÇÃO DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS PRESENTES NOS VINHOS ^[2]	30
TABELA 7- NÍVEIS DE ETANAL PRESENTES EM MÉDIA EM ALGUMAS BEBIDAS ALCOÓLICAS ^[27]	38
TABELA 8 – ÁCIDOS FENÓLICOS NAS UVAS E VINHO ^[2, 3, 20]	42
TABELA 9 – DERIVADOS DE ÁCIDOS CINÂMICOS ESTERIFICADOS COM O ÁCIDO TARTÁRICO ^[2, 3]	43
TABELA 10 – FLAVONÓIDES, FLAVONA (SE R ₃ =H), FLAVONOL (R ₃ =OH) ^[2, 22]	44
TABELA 11 – FLAVONÓIDES, FLAVANONA (SE R ₃ =H), FLAVANONOL (R ₃ =OH) ^[3]	45
TABELA 12 – FLAVONAS ^[3]	46
TABELA 13 – ESTRUTURA DOS FLAVAN-3-OLS PRECURSORES DOS TANINOS E DAS PROCIANIDINAS ^[3, 22]	47
TABELA 14 – ANTOCIANAS ^[3]	48
TABELA 15 – ESTRUTURA DOS ÁCIDOS FENÓLICOS GÁLHICO E ELÁGICO ^[2]	53
TABELA 16 – EVOLUÇÃO DA INTENSIDADE DE UMA SOLUÇÃO DE ANTOCIANINAS E DE UM VINHO JOVEM, EM FUNÇÃO DO PH ^[6]	59
TABELA 17 – PERCENTAGEM DE ANTOCIANINAS NAS SUAS DIFERENTES FORMAS, ENTRE UM PH 3 E 4, E A UMA TEMPERATURA DE 20 °C ^[7]	62
TABELA 18 – COMPARAÇÃO DA PERCENTAGEM DE COR MEDIDA A 520 NM, ENTRE UM PH 3 E 4, CALCULADO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO DE ANTOCIANINAS E UMA SOLUÇÃO DE MALVIDINA ^[7]	62
TABELA 19 – PERCENTAGENS DE DESCOLORAÇÃO DAS ANTOCIANINAS NUMA SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA (12%) E A UM PH 3,2 EM PRESENÇA E AUSÊNCIA DE TANINOS, EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA QUANTIDADE DE SO ₂ ^[7]	66
TABELA 20 – PERCENTAGEM DE DESCOLORAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ANTOCIANINAS A DIFERENTES PH, EM FUNÇÃO DO SO ₂ ACRESCENTADO ^[7]	66
TABELA 21 – PERCENTAGEM DE COLORAÇÃO DE ANTOCIANINAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO, DO PH, E DO SO ₂ ACRESCENTADO, EM RELAÇÃO A COR DESTAS SOLUÇÕES A PH 0, AO QUAL TODAS AS ANTOCIANINAS SE ENCONTRAM NA FORMA DO CATIÃO FLAVÍLIO ^[7]	67
TABELA 22 – EFEITO DO AREJAMENTO E DA TEMPERATURA NAS MUDANÇAS DA COR DO VINHO MERLOT DURANTE UM PERÍODO DE 6 MESES (1986 SAINT-EMILION) ^[2]	75
TABELA 23 – MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO DOS FENÓIS NO VINHO MERLOT DURANTE UM PERÍODO DE 6 MESES, EFEITO DO AREJAMENTO E DA TEMPERATURA ^[2]	75
TABELA 24- DEFINIÇÃO E NÍVEL DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES ^[8]	85
TABELA 25- RESULTADOS INICIAIS PARA OS DIVERSOS VINHOS	85
TABELA 26- PLANEAMENTO EXPERIMENTAL DO CABERNET SAUVIGNON 1996	88
TABELA 27- PLANEAMENTO EXPERIMENTAL DO CABERNET SAUVIGNON 2005	89

TABELA 28- PLANEAMENTO EXPERIMENTAL DO CABERNET SAUVIGNON 2006	89
TABELA 29- PLANEAMENTO EXPERIMENTAL DO BAGA 2005	90
TABELA 30- PLANEAMENTO EXPERIMENTAL DO TOURIGA NACIONAL 2005	90
TABELA 31- RESULTADOS OBTIDOS PARA CADA UMA DAS RÉPLICAS	91
TABELA 32- INTERVALO DE CONFIANÇA PARA O PH, DIÓXIDO DE ENXOFRE E ETANOL.....	91
TABELA 33- PARÂMETROS DA RECTA (A X + B) E RESPECTIVO ERRO PADRÃO (Syx)	91
TABELA 34- INTERVALO DE CONFIANÇA PARA O ETANAL	91
TABELA 35- RESULTADOS OBTIDOS PARA O CABERNET SAUVIGNON 1996.....	94
TABELA 36- RESULTADOS OBTIDOS PARA O CABERNET SAUVIGNON 2005.....	96
TABELA 37- RESULTADOS OBTIDOS PARA O CABERNET SAUVIGNON 2006.....	99
TABELA 38- RESULTADOS OBTIDOS PARA O BAGA 2005	101
TABELA 39- RESULTADOS OBTIDOS PARA O TOURIGA NACIONAL 2005.....	104
TABELA 40- IC, TON, % AMARELO, %VERMELHO, %AZUL NO CABERNET 1996.....	105
TABELA 41- RESULTADOS DA ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS (CABERNET SAUVIGNON 1996).....	105
TABELA 42- IC, TON, % AMARELO, %VERMELHO, %AZUL NO CABERNET 2005.....	105
TABELA 43- RESULTADOS DA ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS (CABERNET SAUVIGNON 2005).....	106
TABELA 44- IC, TON, % AMARELO, %VERMELHO, %AZUL NO CABERNET 2006.....	106
TABELA 45- RESULTADOS DA ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS (CABERNET SAUVIGNON 2006).....	106
TABELA 46- IC, TON, % AMARELO, %VERMELHO, %AZUL NO BAGA 2005	107
TABELA 47- RESULTADOS DA ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS (BAGA 2005)	107
TABELA 48- IC, TON, % AMARELO, %VERMELHO, %AZUL NO TOURIGA NACIONAL 2005	108
TABELA 49- RESULTADOS DA ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS (TOURIGA NACIONAL 2005).....	108
TABELA 50- ANÁLISE DE VARIÂNCIA (CABERNET SAUVIGNON 1996)	110
TABELA 51- ANÁLISE DE VARIÂNCIA (CABERNET SAUVIGNON 2005)	111
TABELA 52- ANÁLISE DE VARIÂNCIA (CABERNET SAUVIGNON 2006)	112
TABELA 53- ANÁLISE DE VARIÂNCIA (BAGA 2005).....	113
TABELA 54- ANÁLISE DE VARIÂNCIA (TOURIGA NACIONAL 2005)	114
TABELA 55- TABELA RESUMO PARA VARIAÇÃO NOS PARÂMETROS PARA CADA UM DOS VINHOS EM ESTUDO	115
TABELA 56- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO CP1 POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 1996)	137
TABELA 57- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO BRILHO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 1996).....	137
TABELA 58- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO TONALIDADE POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 1996).....	138
TABELA 59- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO INTENSIDADE POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 1996).....	138

TABELA 60- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % AMARELO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 1996).....	139
TABELA 61- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % VERMELHO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 1996).....	139
TABELA 62- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % AZUL POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 1996).....	140
TABELA 63- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO CP1 POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2005).....	140
TABELA 64- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO BRILHO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2005).....	141
TABELA 65- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO TONALIDADE POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2005).....	141
TABELA 66- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO INTENSIDADE POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2005).....	142
TABELA 67- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % AMARELO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2005).....	142
TABELA 68- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % VERMELHO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2005).....	143
TABELA 69- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % AZUL POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2005).....	143
TABELA 70- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO CP1 POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2006).....	144
TABELA 71- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO CP2 POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2006).....	144
TABELA 72- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO BRILHO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2006).....	145
TABELA 73- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO TONALIDADE POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2006).....	145
TABELA 74- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO INTENSIDADE POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2006).....	146
TABELA 75- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % AMARELO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2006).....	146
TABELA 76- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % VERMELHO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2006).....	147
TABELA 77- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % AZUL POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (CABERNET SAUVIGNON 2006).....	147
TABELA 78- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO CP1 POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (BAGA2005).....	148

TABELA 79- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO CP2 POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (BAGA2005).....	148
TABELA 80- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO BRILHO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (BAGA 2005)	149
TABELA 81- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO TONALIDADE POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (BAGA 2005)	149
TABELA 82- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO INTENSIDADE POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (BAGA 2005)	150
TABELA 83- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % AMARELO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (BAGA 2005)	150
TABELA 84- DETERMINAÇÃO DOS EFEITOS DOS FACTORES NA % VERMELHO DO BAGA 2005	151
TABELA 85- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % AZUL POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (BAGA 2005)	151
TABELA 86- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO CP1 POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (TOURIGA NACIONAL 2005)	152
TABELA 87- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO CP2 POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (TOURIGA NACIONAL 2005)	152
TABELA 88- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO BRILHO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (TOURIGA NACIONAL 2005)	153
TABELA 89- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO TONALIDADE POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (TOURIGA NACIONAL 2005)	153
TABELA 90- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO INTENSIDADE POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (TOURIGA NACIONAL 2005)	154
TABELA 91- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % AMARELO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (TOURIGA NACIONAL 2005)	154
TABELA 92- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % VERMELHO POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (TOURIGA NACIONAL 2005)	155
TABELA 93- DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO NO PARÂMETRO % AZUL POR APLICAÇÃO DO MÉTODO DE YATES (TOURIGA NACIONAL 2005)	155

Introdução

A cor dos vinhos tintos é um dos parâmetros de análise sensorial que mais caracteriza e qualifica um vinho tinto, e que se espelha no preço final de um dado vinho. O que mais impressiona de imediato o provador e o consumidor é a cor do vinho^[1].

Nos vinhos tintos jovens, a cor é devida principalmente às antocianinas, que são responsáveis por cores que vão do laranja ao violeta, passando pelo vermelho.

Com o decorrer do tempo, não são mais as antocianinas os pigmentos responsáveis pela cor de um dado vinho mas sim os pigmentos poliméricos. Estes pigmentos poliméricos resultam de reacções de condensação com taninos directamente ou através de pontes de etilo^[2-4]. Deste modo a cor do vinho evolui do vermelho vivo para um vermelho acastanhado.

Factores como o álcool, concentração de dióxido de enxofre, pH do vinho, etanal entre outros, influenciam o equilíbrio físico-químico e a estrutura das antocianinas, sendo por isso responsáveis por algumas das modificações ténues na cor dos vinhos^[2, 5-7].

Os estudos até agora realizados referiam-se as variações produzidas na cor pela alteração de um desses factores, utilizando quer vinhos sintéticos, quer vinhos durante a fase de vinificação, mas nunca variando todos os factores ao mesmo tempo^[5-11]. Neste trabalho o objectivo foi o de estudar as alterações que ocorrem na cor original de vinhos tintos (vinhos elaborados a partir da mesma casta mas de anos diferentes e vinhos elaborados a partir de casta diferentes mas do mesmo ano) por modificação dos factores pH, SO₂, álcool e etanal, mantendo-os dentro dos limites legais, num vinho pronto a consumir de forma a observarem-se as alterações na cor do vinho, num período curto, de apenas 5 dias.

A avaliação da alteração da cor foi feita registando-se o espectro no visível (350-700 nm), a partir do qual foram calculados o brilho, tonalidade, intensidade, % amarelo, % vermelho, % azul (parâmetros da cor). Procedeu-se ainda a uma análise em componente principais, tendo sido calculados o(s) componente(s) com uma percentagem de variância de cerca de 95%.

Capítulo I – Importância do vinho

Não se sabe ao certo o local e a época em que se fez vinho pela primeira vez. Sabe-se, no entanto que os homens e as uvas coexistem há cerca de dois milhões de anos e que, por isso, desde desse período que as uvas podem ser colhidas. Assim, será de estranhar que os homens nómadas primitivos não tivessem o conhecimento do vinho. Por exemplo, os povos de Cro-Magnon, possuidores de mentes muito evoluídas pintaram, nas suas cavernas de Lascaux em França, verdadeiras obras-primas de vinhedos que, ainda hoje, crescem de maneira selvagem. Estas evidências fazem-nos supor, embora não de maneira inequívoca, que estes povos tiveram contacto com o vinho, mesmo que tenha sido de maneira accidental. Do ponto de vista arqueológico, a acumulação de sementes de uva, pode ser visto em termos de probabilidade como uma evidência de elaboração de vinhos. Escavações feitas na Turquia (Catal Hüyük), Síria (Damasco), Líbano (Byblos) e na Jordânia revelaram ser sementes de uva da Idade da Pedra (8000 a.C.). Na Geórgia, descobriram-se sementes de uvas cultivadas (7000 – 5000 a.C.) que eram do tipo de transição entre as uvas selvagem e a cultivadas ^[12].

A uva selvagem pertence a subespécie *Sylvestris* enquanto a uva cultivada pertence a subespécie *Sativa*, ambas pertencendo à espécie *Vitis vinifera* (única forma de videira com características ideais para a produção de vinho devido à sua capacidade para acumular açúcar). As sementes encontradas na Geórgia pertencem à espécie *Vitis vinifera*, subespécie *Sativa*, o que constitui um forte indício de que as uvas eram plantadas e o vinho presumivelmente elaborado. Convém ainda realçar que a idade correspondente a estas descobertas coincide com a passagem do tipo de vida nómada para o sedentário, assim como com a passagem da idade da pedra para idade do bronze.

A videira estava presente em vários locais tais como a Geórgia e Arménia, existindo também na Turquia, na Pérsia e no sul da Mesopotâmia assim como em algumas regiões entre o Mar Cáspio e o Golfo Pérsico (no actual Irão)^[13]. A descoberta feita no Irão de uma ânfora com cerca de 3500 anos que no seu interior continha uma mancha residual de vinho, confirma que o homem conhece a arte de fazer vinho desde há muito tempo.

Existem inúmeras lendas sobre a origem da produção de vinhos. No velho testamento, Capítulo 9 do Génesis, vem escrito que “Noé plantou a vinha e tendo bebido do seu vinho, embriagou-se”. Torna-se evidente que a história da vinha se encontra ligada desde da antiguidade à da mitologia oriental, como é o caso da do Baco que a partir da Ásia se propagou para o Egipto, Trácia (sul da Bulgária) e países mediterrânicos. A adoração que Baco tinha pelos iniciados era muito mais do que uma simples veneração devida ao criador e protector da videira. Na sua concepção inicial, Baco apareceu como uma espécie de divindade suprema.



Figura 1 – Baco-quadro de Caravaggio

A descoberta do carácter de Baco, fez com que o seu culto se desenvolvesse por todo o mundo mundano e com isto a celebração da vinha e do vinho. Em Atenas dedicavam a Dionísio (Deus do vinho grego, equivalente ao Deus Baco romano) um dia com a realização de espectáculos dramáticos e procissões. No que concerne os *Bacanaís*, provavelmente tiveram origem no Egipto, passando em seguida para a Grécia e finalmente para Roma com um inusitado carácter de orgia.

A vinha e o vinho correspondem na sua essência a uma divindade para os *Homens* como se pode constatar pela importância que lhe é dada nas escrituras bíblicas, assim como pela presença do vinho nas mais variadas cerimónias religiosas e profanas.

Na Ásia, sabe-se que os vinhedos prosperavam nas margens do golfo Pérsico, na Babilónia, na Assíria, no litoral dos mares Cáspio, Negro e Egeu, na Síria e na

Fenícia. Na Palestina existia uma larga variedade de vinhos de grande reputação, cujo “segredo” estava nas plantas seleccionadas e cultivadas segundo a lei hebraica. A viticultura, em grande desenvolvimento no Egipto, rapidamente se expandiu pela Europa. Primeiro na Grécia, e em seguida acompanhando o crescimento do império Romano. Com o declínio deste império, a igreja tomou em mão a arte de fazer vinho, tendo-se seguido os reis, duques e senhores feudais (a vinha juntava-se ao castelo como o mosteiro à cidade episcopal). A burguesia encarregou-se em seguida de dar seguimento à produção de vinho, permitindo que o mesmo conservasse o seu prestígio. Nesta altura o prestígio do vinho era tanto, que muitas vezes os países nórdicos consumiam mais vinho do que nas regiões produtivas.

O mapa actual do vinhedo europeu praticamente que coincide com o dos tempos do renascimento. Convém ainda referir que a colonização aliada ao cristianismo permitiu que a viticultura se expandisse pelo resto do mundo e, que nalguns casos, como o caso da Argélia, retomasse um novo impulso (o *Corão* proíbe os crentes de consumir bebidas alcoólicas).

O Vinho em Portugal

Como já foi referido no ponto anterior, o vinho tem desempenhado um papel importante ao acompanhar civilizações. O vinho está associado à mitologia, à religião, à literatura e constitui uma fonte de mitos e lendas. Todos nós conhecemos expressões como “dávida de Deuses” ou “sangue de Cristo” e como estas se encontram correlacionadas com o vinho, esse precioso néctar...

Não existem certezas sobre quando se iniciou a plantação da vinha na Península Ibérica, no entanto pensa-se que os *Tartessos*, cerca de 2000 a.C., no vale do Tejo e do Sado, tenham sido os primeiros a cultivar a vinha. Os *Tartessos* faziam trocas comerciais com outros povos, utilizando o vinho entre outros como moeda de troca no comércio de metais. Por volta do século X a.C., os *Tartessos* perderam para os *Fenícios* o comércio, de que eram eles os detentores até então. Julga-se que os *Fenícios* tenham inserido na Lusitânia algumas castas de videiras. Os *Gregos*, ao instalarem-se na Península Ibérica cerca do século VII a.C., trouxeram consigo a arte de fazer vinho.

Os *Celtas*, quando chegaram à Península Ibérica por volta do século VI a.C., terão trazido consigo os diversos tipos de videira que já cultivavam assim como a arte da tanoaria. As culturas dos celtas e dos Iberos fundiram-se dando origem aos *Celtiberos* (precursores dos *Lusitanos*).

Quando os *Romanos* conquistaram a Península Ibérica em 15 a.C., a cultura da vinha expandiu-se devido à inserção de novas espécies de videira bem como ao melhoramento das técnicas de cultivo das mesmas.

Seguiram-se as invasões bárbaras associadas à decadência do império *Romano*. Os *Bárbaros* conquistaram a Península em 585 a.C., mas com a fusão de raças e assimilação de culturas, acaba por ser natural o paganismo passar ao cristianismo. Nos séculos VI e VII d.C., ao mesmo tempo em que o cristianismo se expandia na Península, o vinho começava a fazer parte indispensável do acto sagrado da comunhão.

A invasão da Península por parte dos *Árabes* no século VIII d.C. faz com que se inicie um novo período na Vitivinicultura Ibérica. Embora o Corão proibisse o consumo de bebidas fermentadas, como é o caso do vinho, os *Árabes* mostraram ser tolerantes para com os cristãos, o que permitiu a cultura da vinha e a continuação da produção de vinho, visto que para eles a agricultura era importante.

A fundação de Portugal em 1143 por parte de D. Afonso Henriques e a conquista da totalidade do território português aos mouros em 1249 permitiu a instalação das mais diversas ordens religiosas, militares e monásticas. Estas ordens povoaram extensas regiões e foram responsáveis pelo alargamento de áreas de cultivo agrícola e, deste modo, permitiu que o cultivo da vinha também se intensificasse. O vinho começa a ser parte integrante da ementa do homem medieval ao mesmo tempo que passa a ter significado económico para os senhores feudais. Devido ao facto do vinho desempenhar um papel importante nas mais diversas cerimónias religiosas, os clérigos, as igrejas e os mosteiros dominavam a cultura da vinha.

Nos séculos XV e XVI, período que corresponde à expansão portuguesa, eram as naus e os galeões que transportavam o vinho, sendo que no período áureo que se seguiu aos descobrimentos, os vinhos portugueses constituíam lastro nas

naus e caravelas que comercializavam os produtos trazidos do Brasil e do Oriente. As viagens, por serem longas (cerca de 6 meses), permitiam que o vinho mantido nas barricas sofresse um processo de envelhecimento suave. O calor que se fazia sentir nos porões, já que a viagem incluía passar pelo equador (pelo menos duas vezes), e o permanecimento em tonéis contribuía para o seu envelhecimento suave, o que tornava estes vinhos únicos e preciosos e, como tal eram vendidos a preços fabulosos. Lisboa torna-se o maior centro de consumo e distribuição de vinho do império sendo que os vinhos portugueses adquiriam cada vez mais prestígio, o que se reflectia também no volume das exportações.

Entre os séculos XVIII a XX, a produção de vinhos levou um novo rumo. Em 1703, Portugal e Inglaterra assinam o *tratado de Methweun* (é nesta altura que se fixou o uso da adição de aguardente ao vinho), que regulamentava as trocas comerciais entre ambos e onde se previa um regime especial à entrada de vinhos portugueses em Inglaterra. No século XVIII, a viticultura sofreu a influência da forte personalidade do *Marquês de Pombal*. A criação da *Companhia Geral da Agricultura das Vinhas do Alto Douro* é um exemplo dessa influência. Esta companhia tinha como objectivo disciplinar a produção e o comércio dos vinhos da região, assim como a criação de uma região demarcada. A criação da dita companhia resulta então na primeira região do mundo vitivinícola oficialmente demarcada. De realçar, que nem tudo foi um mar de rosas, é disto um exemplo pragas como a *filoxera*.

A partir de 1907/1908 inicia-se a regulamentação oficial de outras denominações de origem tais como os vinhos da Madeira, Dão, vinhos Verdes, entre outros.

Com a entrada de Portugal na União Europeia dá-se início à harmonização do conceito de *Denominação de Origem*. Neste contexto foram criadas e devidamente protegidas 32 *Denominações de Origem* e 8 *indicações geográficas*^[14].

1.1. Produção/consumo de vinho

O vinho tem um papel activo no mundo dos dias de hoje pois transporta consigo um enorme valor sócio-cultural. Deste modo, compreende-se que

Portugal possui uma herança patrimonial ligada à vinha e ao vinho, que inclusivamente remonta a uma época muito anterior à fundação da nacionalidade. A Tabela 1 reflecte bem a importância do vinho em Portugal. Em 2003, segundo a *O.I.V. (Organisation Internationale de la Vigne et du Vin)*, Portugal é o décimo produtor mundial de vinho, o que mostra a importância desta bebida para um país de dimensões tão reduzidas quando comparadas com as dos países que estão nos nove lugares acima.

Tabela 1-Principais produtores de vinhos (em milhares de hL) ^[15]

Países	2003		2002		2001		2000		1999		1996-00		1991-95		1986-90	
	Anos															
França	46 360	1	50353	1	53 389	1	57 541	1	60 535	1	56 271	1	52 886	2	64 641	2
Itália	44 086	2	44 604	2	52 293	2	51 620	2	56 454	2	54 386	2	60 768	1	65 715	1
Espanha	42 802	3	33478	3	30 500	3	41 692	3	33 723	3	34 162	3	26 438	3	33 519	3
EUA	20770	4	20 300	4	19 200	4	21 500	4	19 050	4	20 386	4	17 619	4	18 167	5
Argentina	13225	5	12 695	5	15 835	5	12 537	5	15 888	5	13 456	5	15 588	5	19 914	4
China	11 600	6	11 200	7	10 800	6	10 500	6	10 261	7	9 581	7	5 140	10	2 734	16
Austrália	10 194	7	11 509	6	10 347	7	8 064	8	8 511	8	7 380	9	4 810	11	4 285	12
África do sul	8853	8	7 189	9	6 471	10	6 949	9	7 968	9	7 837	8	8 228	7	7 742	9
Alemanha	8 191	9	9 885	8	8 891	8	9 852	7	12 123	6	9 989	6	10 391	6	10 012	7
Portugal	7 340	10	6677	10	7 789	9	6 710	10	7 844	10	6 828	10	7 276	8	8 455	8
Chile	6682	11	5 623	11	5 658	11	6 674	11	4 807	12	5 066	12	3 326	16	4 135	14
Roménia	5 555	12	5 461	12	5 090	13	5 456	12	6 054	11	6 173	11	5 529	9	7 133	10
Rússia	4 530	13	4 060	13	3 430	15	3 050	17	2 560	17	2 512	18	3 348	17		
Hungria	3 880	14	3333	14	5 514	12	4 299	13	3 339	14	4 126	13	3 823	13	10 974	6
Grécia	3 799	15	3 085	16	3 477	14	3 558	15	3 680	13	3 832	14	3 668	14	4 244	13
Moldávia	3 215	16	2251	19	1 224	22	2 500	18	1 332	21	2 151	20	4 008	12		
Brasil	2620	17	3 212	15	2 968	16	3 638	14	3 116	15	2 920	15	3 095	18	2 968	15
Áustria	2 526	18	2 599	17	2 531	17	2 338	19	2 803	16	2 351	19	2 485	20	2 733	17
Ucrânia	2 380	19	2 430	18	1 780	20	1 290	22	1 250	22	1 414	22	1 741	22		
Bulgária	2 314	20	1982	21	2 260	18	3 305	16	1 715	19	2 811	16	3 462	15	4 434	11
Croácia	1 768	21	2 095	20	1 951	19	1 891	21	2 094	18	2 096	20	1 954	21		
Jugoslávia	1 734	22	1 620	22	1 666	21	1 973	20	1 366	20	2 686	17	2 615	19		

A evolução da produção de vinho segundo as regiões mais representativas de Portugal, bem como a produção total de vinho em Portugal durante o ano vitivinícola 2005/2006, comparada com a média das últimas 3 campanhas, pode ser vista na Tabela 2. Apesar da produção na maioria das regiões ter diminuído, entre dois anos consecutivos, verifica-se que a produção ronda valores da mesma ordem de grandeza.

Tabela 2 – Previsão da produção em Julho de 2006 (IVV- Instituto da Vinha e do Vinho) ^[16]

Região Vitivinícola	Valores de Referência (1.000 hL)		Previsão Campanha	Variação percentual	
	Campanha 2005/2006	Média das 3 últimas campanhas	2006/2007 (1.000 hL)	Campanha 2005/2006	Média das 3 últimas campanhas
Minho	940	924	890	-5%	-4%
Trás-os-Montes	1.971	1.928	1.775	-10%	-8%
Douro	1.716	1.696	1.530	-11%	-10%
Restantes Regiões de Trás-os-Montes	255	232	245	-4%	5%
Beiras	1.353	1.254	1.330	-2%	6%
Dão	480	430	515	7%	20%
Bairrada	409	365	350	-14%	-4%
Restantes Regiões das Beiras	464	459	465	0%	1%
Ribatejo	686	805	684	0%	-15%
Estremadura	1.181	1.200	1.045	-12%	-13%
Terras de Sado	338	379	360	6%	-5%
Alentejo	693	779	830	20%	7%
Algarve	28	28	28	0%	1%
Madeira	43	44	40	-6%	-8%
Açores	20	17	18	-11%	6%
Total	7.254	7.358	7.000	-3%	-5%

Dos 10 maiores produtores de vinho mundiais, 5 pertencem à União Europeia. Não sendo por isso de estranhar que seja também a própria União Europeia a maior consumidora de vinho, como se pode observar na Figura 2.

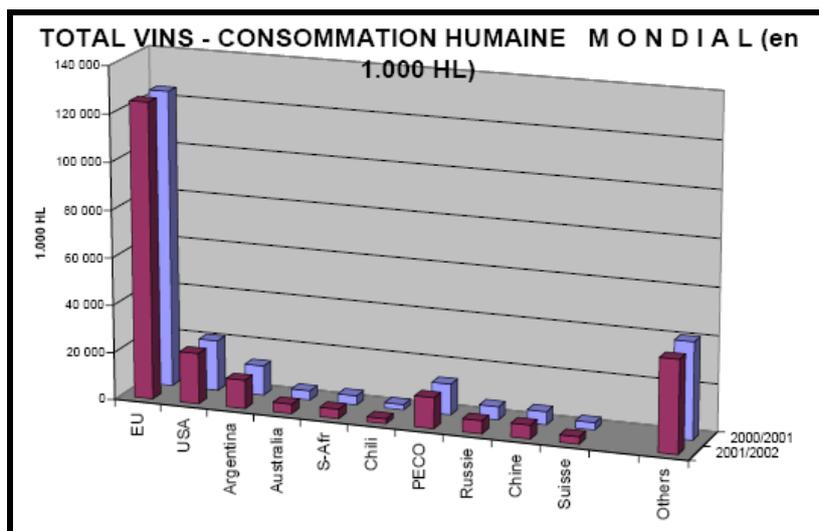


Figura 2-Consumo de vinho no mundo em 2001/2002 [17]

A Tabela 3 indica a evolução da produção e do consumo de vinho em Portugal desde a campanha 1996/1997 à de 2004/2005. Verifica-se que embora haja oscilações da produção, o consumo de vinho mantém-se estável.

Tabela 3 – Evolução da produção e consumo de vinho em Portugal (1000hL) [18]

CAMPANHA	PRODUÇÃO	CONSUMO
1996/1997	9.712	5.443
1997/1998	6.124	5.055
1998/1999	3.750	5.048
1999/2000	7.844	4.595
2000/2001	6.710	4.697
2001/2002	7.790	4.401
2002/2003	6.677	5.315
2003/2004	7.340	4.869
2004/2005	7.481	4.819

1000 hL | Fonte: INE

Capítulo II – Composição do vinho e sua influência na cor

O vinho é caracterizado por ser uma bebida alcoólica que é obtida por fermentação do mosto da uva, e é composto principalmente por água e álcool etílico. Existem outros constituintes desta mistura complexa que são muito importantes para as propriedades de um dado vinho, tais como hidratos de carbono, compostos fenólicos, compostos azotados, minerais, ácidos orgânicos e inorgânicos.

1. Ácidos orgânicos

Os ácidos orgânicos contribuem para a composição, estabilidade e propriedades organolépticas dos vinhos, em especial dos vinhos brancos. As características de defesa que estes apresentam fazem com que aumente a estabilidade microbiológica e físico-química dos vinhos.

Assim, os vinhos brancos secos que não tenham sido sujeitos a uma fermentação maloláctica são mais estáveis no que diz respeito à precipitação do KTH (bitartarato de potássio) e Cat (tartarato neutro de cálcio). Em geral, vinhos brancos novos que possuam uma acidez elevada, possuem também um elevado potencial de envelhecimento^[2].

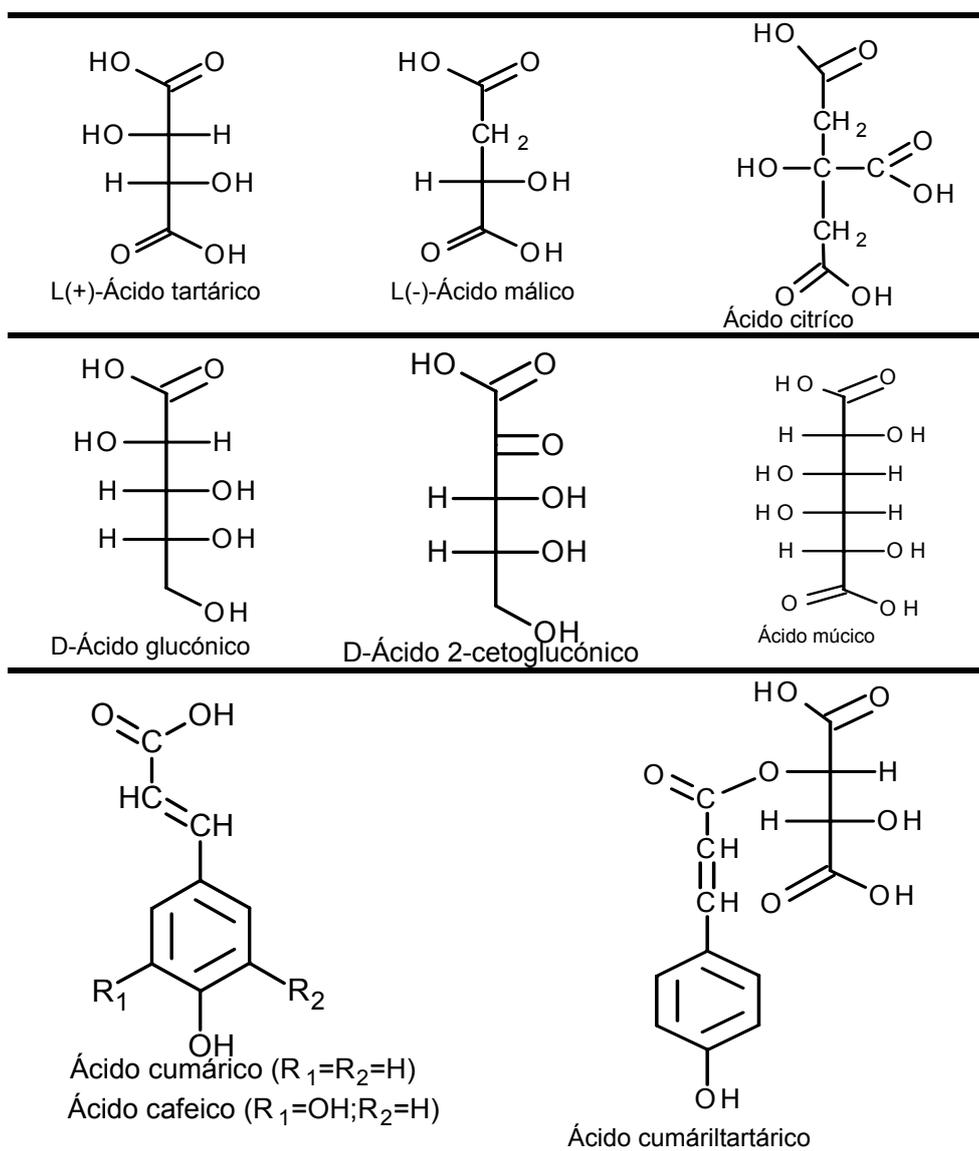
1.1. Ácidos orgânicos nas uvas

Na Tabela 4 descrevem-se os principais ácidos orgânicos que se podem encontrar nas uvas.

O ácido tartárico (produto secundário do metabolismo dos açúcares) é um dos ácidos que predominam quer nas uvas verdes, quer nos mostos podendo atingir concentrações de 15gL^{-1} em uvas que estejam na fase final de crescimento, embora as suas concentrações oscilem normalmente entre $3\text{-}8\text{ gL}^{-1}$. O ácido tartárico é, de todos os ácidos orgânicos presentes no vinho, o mais forte e, por isso é um dos ácidos que mais contribui para o pH (deste modo tem importância na cor do vinho). Em comparação com o ácido cítrico e málico, o ácido tartárico é o que oferece maior resistência à acção de decomposição pelas bactérias. Durante a maturação da uva observa-se um decréscimo bastante grande e progressivo da sua concentração, provavelmente devido a fenómenos de

combustão e diluição. Este fenómeno é ainda muito mais acentuado durante a fermentação alcoólica, em consequência de fenómenos de precipitação sob a forma de bitartarato de potássio ou de tartarato neutro de cálcio. De forma accidental, o ácido tartárico pode ser alvo do ataque das bactérias lácticas, contribuindo deste modo para o aumento da acidez volátil (é a doença da volta). Salienta-se ainda o facto de que o ácido tartárico existe noutras espécies vegetais, embora seja muito mais específico nas uvas.

Tabela 4 – Os Principais ácidos orgânicos presentes nas uvas ^[2]



O L(-)-Ácido Málico pode ser encontrado em todos os organismos vivos, sendo mesmo o ácido mais abundante em muitas frutas. Este ácido é particularmente abundante nas maçãs verdes (os alemães chamam a este tipo de maçãs, a

“maçã ácida”), na grosélha e claro nas uvas. As suas concentrações são muito variáveis nos vinhos, tipicamente 0-9 gL⁻¹. A concentração deste ácido depende do grau de maturação das uvas e do grau de conversão do mesmo em ácido láctico por acção das bactérias lácticas do vinho. De salientar que esta conversão pressupõe o seu total desaparecimento e conseqüentemente, uma subida de pH. Assim, a dosagem deste ácido é muito importante na Enologia devido à sua contribuição para o estado de maturação da uva (a sua concentração diminui à medida que a uva vai amadurecendo) e deste modo, contribuindo para a qualidade do vinho.

O ácido cítrico é um triácido muito abundante na natureza (por exemplo, limões) e é muito importante do ponto de vista bioquímico e metabólico (ciclo de Krebs), embora esteja presente em concentrações muito menos importantes (0,1-1 gL⁻¹) [2]. Este ácido influencia as propriedades organolépticas do vinho. As bactérias lácticas, durante a fermentação maloláctica, podem atacar este ácido levando à formação de ácido acético (aumento da acidez volátil).

Do ponto de vista organoléptico, o ácido cítrico contribui para o gosto ácido puro (mais fresco) nos vinhos e é esta a razão principal pela qual ele é adicionado, em especial aos vinhos brancos secos. Uma outra razão deve-se ao seu poder complexante, isto é, a sua capacidade para complexar com iões Fe³⁺ dando origem a compostos solúveis e evitando o aparecimento da casse férrica. É de se salientar que a adição deste ácido a vinhos tintos não é desejável visto ser um ácido susceptível de ser atacado pelas bactérias lácticas e, conseqüentemente, poder contribuir para um aumento da acidez volátil.

Os três ácidos acima descritos são os que mais contribuem para acidez nas uvas, embora existam ácidos como o ácido cumárico que, quando esterificado se chama ácido cumáricotartárico, contribuam também para a acidez.

Neste ponto refere-se o ácido ascórbico (0,01-0,07 gL⁻¹) pela sua relação com a oxidação dos ácidos fenólicos, como é o caso do ácido p-cumárico e do ácido cumáricotartárico. O ácido ascórbico encontra-se na forma de um éster ciclizado (lactona) protegendo os fenóis da oxidação (Figura 3) nos sumos de fruta. Na produção de vinho, o ácido ascórbico é usado como um “auxiliar” do dióxido de enxofre devido às suas excelentes propriedades antioxidantes [2].

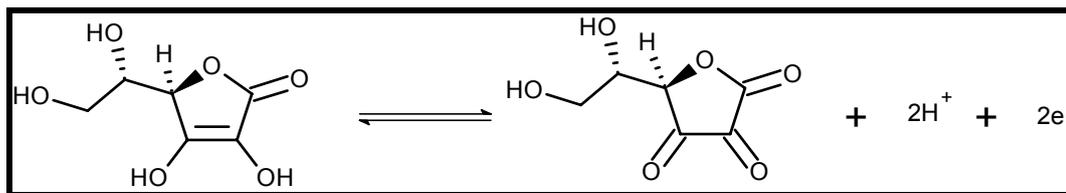


Figura 3 –Equilíbrio de oxidação-redução do ácido ascórbico ^[2].

Tanto o mosto como o vinho, que tenham sido afectados pela *Podridão Nobre* e/ou *Podridão Cinzenta*^a, podem possuir elevadas concentrações de ácidos que resultam da oxidação do grupo aldéido de uma aldose (por exemplo, glucose) ou de um álcool primário de uma cetose (por exemplo, frutose). Medindo-se a concentração do ácido 2,3,4,5,6-penta-hidroxi-hexanóico (ácido glucónico) no vinho sabe-se se o mesmo foi afectado, ou não, pela podridão cinzenta, visto que os vinhos feitos de uvas afectadas pela podridão nobre possuem menores concentrações de ácido glucónico do que os feitos de uvas afectadas pela podridão cinzenta^[2]. O ácido correspondente à frutose é o ácido 2-ceto-glucónico, sendo que o correspondente a glucose é o ácido glucónico (Tabela 4).

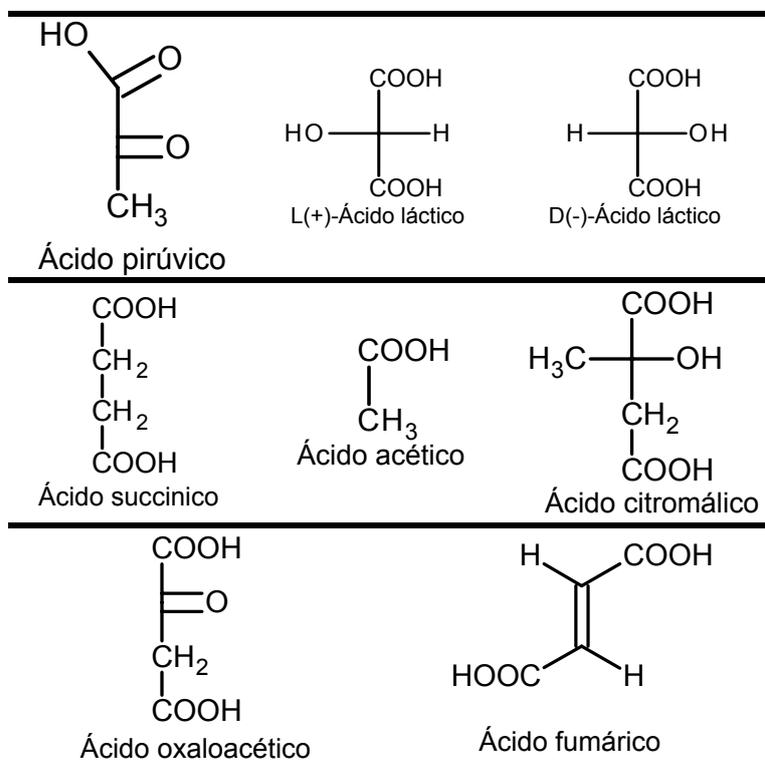
^a A podridão nobre não é mais do que um fungo, **Botrytis cinérea**, que se desenvolve nos bagos das uvas sob certas condições de humidade e de luz. Este fungo perante outras condições climáticas pode dar origem a podridão cinzenta causando prejuízos na vindima e consequentemente na qualidade do vinho.

(19) Wikipédia. Disponível na WWW: <URL: http://fr.wikipedia.org/wiki/Pourriture_noble >, [Cons. 11 Nov. 2006].

1.2. Ácidos orgânicos resultantes da fermentação

Na Tabela 5 mostram-se as estruturas dos principais ácidos orgânicos produzidos durante a fermentação.

Tabela 5 – Os principais ácidos orgânicos produzidos na fermentação do mosto^[2]



O ácido pirúvico desempenha um papel importante no metabolismo celular, não obstante as suas concentrações no vinho serem baixas ou mesmo inexistentes. A redução do ácido pirúvico pelo boro hidreto de sódio ou pela coenzima NADH da L ou D desidrogenases produz dois estereoisômeros, o L(+)-Ácido láctico e o D(-)-Ácido láctico. O L(+)-Ácido láctico tem origem em bactérias enquanto o D(-)-Ácido láctico provém essencialmente de leveduras.

O ácido láctico é típico de bebidas fermentadas, forma-se primeiro na fermentação alcoólica e, em seguida, na fermentação maloláctica. A fermentação alcoólica origina quantidades pequenas de ácido láctico sob a forma dos isômeros referenciados na Tabela 5, sendo que o isômero D se encontra em proporções de 60 a 90%. A fermentação maloláctica dá origem a quantidades superiores de ácido láctico, essencialmente na forma do isômero L. Organolepticamente, o

ácido láctico contribui para o sabor acre, pouco ácido e para a frescura ácida dos vinhos.

A forma enólica activada do ácido pirúvico reage com o dióxido de carbono (Figura 4) produzindo o ácido oxaloacético, que por transaminação, é o precursor do ácido aspártico.

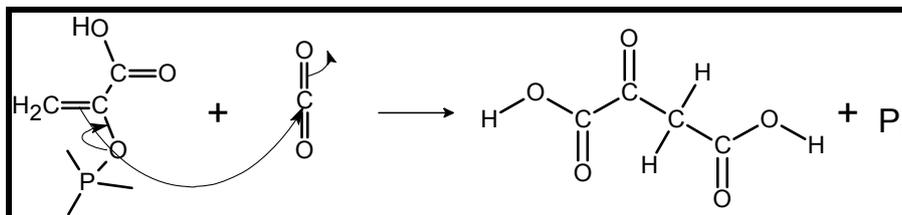


Figura 4 – Biossíntese do ácido oxaloacético [2]

A descarboxilação do ácido pirúvico envolvendo a vitamina B1 produz etanal, que pode ser reduzido a etanol através da fermentação alcoólica. De referir que o etanol pode ser oxidado a ácido acético por acção enzimática, microbial ou mesmo química.

O ácido butanodioico ou ácido succínico é produzido durante a fermentação devido à acção de leveduras, podendo atingir concentrações médias de 1gL^{-1} no vinho. Este ácido é produzido por todos os organismos vivos, estando envolvido no metabolismo dos lípidos e no ciclo de Krebs em conjunto com o ácido fumárico. É um ácido que resulta da fermentação dos açúcares. Os seus teores no vinho são variáveis porque dependem das condições em que ocorrem as fermentações e, também da composição do meio. O ácido succínico possui um elevado pKa (Tabela 6) e, diz-se que acentua o sabor a vinho, dependendo do pH desse mesmo vinho. Assim, do ponto de vista organoléptico, o ácido butanodioico concede ao vinho um gosto ácido intenso com uma mistura de sabores de gosto amargo e salgado.

O ácido citramálico, assim como o ácido succínico, foram durante muitos anos confundidos com o ácido cítrico em cromatografia, sendo que também tem as suas origens na fermentação.

De uma maneira geral, a maioria dos ácidos orgânicos presentes no mosto e no vinho não são mais do que moléculas polifuncionais, visto que muitas delas são ácidos hidroxilados. Estes aspectos conferem-lhes características polares e hidrofílicas, sendo que são também responsáveis pela sua reactividade nos

vinhos. Como se pode ver na Tabela 6, os valores de pK_a fornecem uma indicação sobre a extensão em que estes ácidos estão na forma de sal no vinho. Uma outra característica importante reporta-se ao facto de estas moléculas possuírem carbono(s) assimétrico(s), o que é muito importante nas moléculas biológicas.

Tabela 6 – Estado de ionização de alguns dos principais ácidos orgânicos e inorgânicos presentes nos vinhos^[2].

Categoria	Nome	pK_a	Forma no vinho
Ácidos Inorgânicos fortes	Ácido clorídrico	Less than Approx, 1 1,96	Sais completamente dissociados Fosfato
	Sulfúrico		
	Fosfórico		
Ácidos orgânicos fortes	Salicílico	2,97	Grupos ácidos parcialmente neutralizados e parcialmente livres (não muito dissociados)
	Tartárico	3,01	
	Cítrico	3,09	
	Málico	3,46	
	Fórmico	3,69	
	Láctico	3,81	
Ácidos orgânicos fracos	Benzóico	4,16	Grupos ácidos (não muito dissociados)
	Succínico	4,18	
	Cítrico	4,39	
	Acético	4,73	
Ácidos inorgânicos	Carbónico	6,52	Grupos ácidos (praticamente não dissociados)
Fenóis	Polifenóis (taninos and matéria corante)	7-10	Livres (não dissociados)

1.3. Tipos de acidez presentes no vinho

Os enologistas necessitam de distinguir acidez total, pH e acidez volátil visto que as propriedades organolépticas de um dado vinho dependem destes três tipos de acidez. Em geral, numa prova de degustação vem sempre referenciado a acidez total, volátil e o pH das diversas amostras de vinho em conjunto com o teor em açúcares residuais e álcool.

A Figura 5 ilustra a importância do controlo dos parâmetros acima mencionados. Este equilíbrio ajuda a compreender o facto de que os vinhos brancos secos possuem uma acidez total maior do que os vinhos tintos, onde os fenóis estão combinados com os ácidos de forma a equilibrar o sabor doce dos álcoois.

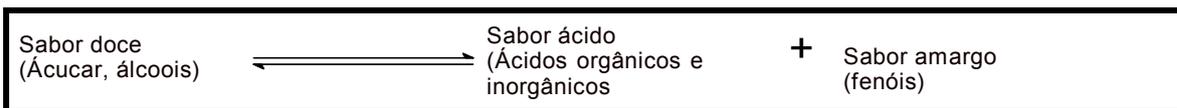


Figura 5 – Equilíbrio sabor doce versus sabor ácido e amargo no vinho^[2].

A acidez volátil representa a possível degradação dos vinhos devido à acção microbiana (“*spoilage*”).

1.3.1. Acidez total

A acidez total no mosto ou no vinho também é conhecida como ácidos tituláveis ou acidez aparente. A acidez total é determinada através de uma reacção de neutralização com hidróxido de sódio de concentração ou normalidade conhecida (titulação ácido/base). Para se detectar o ponto termo utiliza-se uma solução de indicador ou um medidor de pH (recomendado pelas análise oficiais). O ponto termo ideal desta titulação ronda o valor de pH=7, uma vez que neste ponto, a neutralização do segundo grupo funcional dos diácidos (málico e succínico) ainda não está completa, enquanto a um valor de pH=9 já começa a neutralização dos fenóis^[2].

Para à acidez total do mosto e do vinho contribuem todos os ácidos presentes no vinho (orgânicos e inorgânicos) (Tabela 6), excluindo-se o ácido carbónico, o dióxido de enxofre livre assim como os aminoácidos, embora não se conheça ainda muito bem a extensão da sua contribuição para a acidez total.

A contribuição de cada um dos ácidos acima referidos, para a acidez do vinho, depende da força que define o seu estado de ionização (pK_a), assim como a extensão em que esses mesmos ácidos se encontram na forma de sais no vinho. A determinação deste parâmetro é importante porque quer os ácidos que se encontrem no estado molecular como os que se encontram dissociados, em especial os aniões que provenham dos ácidos orgânicos, desempenham um papel muito importante nas propriedades organolépticas dos vinhos. Deles depende, por exemplo se os vinhos são mais ou menos “secos”, mais ou menos “verdes” ou mesmo mais ou menos “frescos”^[20].

A acidez total é também muito importante na conservação dos vinhos, uma vez que contribuem para a resistência de alterações bacterianas, devido à sua relação com o pH.

É de realçar que um mosto, que se encontra em meio aquoso, e um vinho, que por sua vez se encontra num meio de álcool diluído, possuindo a mesma composição ácida e deste modo a mesma acidez total, não tem a mesma curva de titulação. Desta maneira, a capacidade tampão de ambos (mosto e vinho) também é diferente.

1.3.2. Acidez volátil

A acidez volátil é um parâmetro físico-químico muito importante e, por isso deve ser monitorizado ao longo de todo o processo de produção do vinho. Não obstante ser apenas uma parte da acidez total do vinho, este parâmetro deve ser considerado à parte, mesmo quando se sabe que esta quantificação representa apenas uma pequena fracção da acidez total do vinho em termos quantitativos^[2].

Do ponto de vista qualitativo, a acidez volátil está relacionada com a qualidade que um dado vinho ostenta, porque dá indicações sobre o estado de “saúde” actual e anterior de um vinho (por exemplo, marca deixada por uma doença, uma vinificação mal conduzida ou mesmo uma conservação defeituosa)^[20]. A apreciação, que um enologista faça acerca da acidez volátil de um vinho, tem influência sobre o valor de mercado desse mesmo vinho. Uma avaliação negativa (valores de acidez volátil elevados) revela que o vinho possui uma concentração anormal de ácido acético (sabor a vinagre), a maior componente da acidez volátil, bem como outros ácidos carboxílicos homólogos. Se a concentração de ácido acético exceder $0,4 \text{ g L}^{-1}$ significa que as uvas estavam em mau estado, ou então houve um mau processo de vinificação. Mas podem existir outras razões para que a concentração de ácido acético exceda o valor acima referido, tais como problemas de conservação relacionados com bactérias que atacam determinados compostos dos vinhos (açúcares redutores, glicerol, ácido tartárico). Uma razão para que a concentração de ácido acético seja elevada pode ter origem nas bactérias acéticas que são capazes de oxidar o álcool^[20].

Mas em que é que consiste a acidez volátil do vinho? A acidez volátil do vinho consiste em todas as formas livres e combinadas de todos os ácidos orgânicos voláteis presentes num dado vinho. Isto ajuda a explicar o método oficial para determinar acidez volátil. Neste método acidifica-se a amostra de vinho com ácido

tartárico (0,5g de ácido por 20 mL de vinho) procedendo-se de seguida a uma destilação. Como o ácido tartárico é mais forte que os ácidos orgânicos voláteis, estes não vão estar mais na forma de sal, mas sim na forma ácida^[2].

1.3.3. Acidez fixa

À diferença entre acidez total e acidez volátil denomina-se de acidez fixa. A acidez total inclui todas as funções ácidas livres, enquanto a acidez volátil representa todas as formas livres e combinadas das funções ácidas dos ácidos voláteis. Em rigor, a acidez fixa representa as funções ácidas fixas que se encontram livres em conjunto com as funções ácidas voláteis que se encontram combinadas.

2. Conceito de pH e o vinho

Define-se pH como uma função matemática dada pela seguinte expressão: $\text{pH} = -\log_{10}(\text{H}_3\text{O}^+)$. Ao contrário de parâmetros como acidez total ou acidez volátil, que dependem de várias variáveis, e por isso são parâmetros complexos, o pH é um parâmetro que diz respeito a uma única variável, ou seja à concentração de iões hidrónio no mosto e no vinho.

A medição do pH é que nos dá a verdadeira acidez do vinho. A esta medição é frequentemente atribuído termos como frescura (“*freshness*”), verdura (“*greenness*”) e magreza (“*thinness*”), especialmente para vinhos brancos^[2].

2.1. Significado do parâmetro pH no vinho

Os vinhos são constituídos por uma mistura de ácidos fracos (Tabela 6) que em maior ou menor extensão, dependendo do pK_a , se encontram dissociados na forma de sais. A proporção de sais formados no vinho depende também da origem geográfica do vinho, da variedade da uva, da maneira como as vinhas são tratadas e evidentemente, de todo o processo de fabrico do próprio vinho.

Devido à sua composição, tanto os mostos como os vinhos apresentam propriedades tampão. Esta propriedade explica as variações mínimas de pH no mosto durante a fermentação alcoólica e maloláctica. No entanto, sabe-se que o pH influencia o crescimento e desenvolvimento das leveduras. Estas oferecem

uma elevada resistência a grandes variações do pH do meio. Uma acidez baixa, pode fazer com que haja problemas na fermentação no sentido em que quanto menos ácido for o meio e, conseqüentemente mais elevado for o pH, mais facilmente se desenvolvem as bactérias lácticas. Uma vez que o pH desempenha um papel importante no crescimento de microrganismos, como as acetobacterias ou as bactérias lácticas, a “saúde” do próprio vinho depende do seu valor.

A influência do pH no sabor está relacionada com o ácido tartárico porque o pH depende do grau de dissociação deste ácido. Sabe-se que o gosto ácido dos vinhos está relacionado com a presença de ácidos orgânicos e não tanto com a presença de iões H_3O^+ em solução, embora concentrações elevadas de H_3O^+ façam com que o vinho se torne mais “magro” e “seco”.

A solubilidade dos compostos responsáveis pelas casses cúpricas e férricas depende de valores de pH baixos mas, por outro lado, um valor baixo de pH baixa a dissociação dos complexos metálicos formados com os ácidos orgânicos. Deste modo, o pH tem influência directa tanto nas casses como na precipitação do bitartarato de potássio.

Quanto mais baixo for o pH maior é a fracção de dióxido de enxofre livre dissolvido e volátil e, conseqüentemente, maior é o poder anti-séptico e o odor que este composto confere ao vinho.

3. Fermentação alcoólica

O composto mais abundante no vinho é a água, e em seguida o etanol. O etanol é deste modo o composto volátil produzido em maior quantidade pela fermentação alcoólica do açúcar no mosto, ou seja, não é mais do que a degradação biológica na ausência de oxigénio da glucose e frutose obtendo-se como produtos principais dióxido de carbono e álcool, entre outros produtos secundários^[21]. Do ponto de vista bioquímico, a fermentação pode ser vista como uma série de reacções que conduzem a decomposição da glucose a piruvato (glicólise). O piruvato transforma-se em etanal e este, através da fermentação alcoólica, em etanol^[21].

Aliás, a força de um vinho é expressa em termos de conteúdo de etanol, ou de percentagem de álcool por volume. O etanol desempenha um papel fundamental

na percepção olfactiva, tanto pela participação no odor como pela influência que exerce sobre outros compostos do aroma, ao fazer diminuir a polaridade do meio.

Outros constituintes do aroma fermentativo, obtido pelos metabolismos glucídico, azotado, lipídico e sulfurado, pertencem as seguintes famílias químicas: álcoois, ácidos gordos voláteis e respectivos ésteres, compostos carbonilados, sulfurados, azotados, lactonas e fenóis voláteis [22].

4.Fermentação maloláctica

O papel principal da fermentação maloláctica consiste em diminuir a acidez do vinho, de o suavizar e de o estabilizar parcialmente, contribuindo desta forma para um aumento do pH dos vinhos^[23]. As bactérias lácticas, no caso de a fermentação maloláctica ser bem conduzida de modo a bloquear todo o desenvolvimento bacteriano, não afectarão o aroma do vinho negativamente. Do ponto de vista químico, a fermentação maloláctica consiste na transformação de ácido málico em ácido láctico [24].

Na fermentação maloláctica formam-se compostos que podem afectar/modificar o aroma do vinho, como é o caso dos compostos carbonilados, o diacetilo e a acetoína.

As bactérias lácticas produzem outros compostos como o butano-2,3-diol e os seus análogos de 3 átomos de carbono, tais como o piruvaldeído, acetol, e o propano-2-diol. As quantidades destes compostos que são produzidos pelas bactérias lácticas são próximas das de leveduras, mas os teores acumulados, que podem dar origem a notas de manteiga, lácticas e frutadas, são usados como descritores de vinho que tenham sofrido fermentação maloláctica [22].

5. Álcoois e outros compostos voláteis

Neste ponto importa abordar algumas classes de compostos como:

- Álcool etílico;
- Compostos carbonilados.

5.1. Álcool etílico

Como já foi referido acima, o etanol é o composto mais abundante no vinho logo a seguir à água. O etanol resulta da fermentação alcoólica (ver ponto 3) dos açúcares no mosto. São necessários 18gL^{-1} de açúcar para produzir 1% em volume durante a fermentação alcoólica. Para um vinho ter 10% de etanol em volume é necessário que as uvas tenham uma concentração de açúcar de 180 g L^{-1} .

Muitos consumidores inferem da qualidade de um vinho examinando a percentagem de álcool presente no mesmo. Aliás, é possível encontrar no mercado vinhos que são avaliados em função do conteúdo em álcool. Sabe-se que um carácter de um vinho depende da percentagem de álcool no vinho assim como o sabor macio e encorpado do mesmo. A percentagem de álcool no vinho depende ainda das variedades de uva e do clima. No entanto, o álcool é apenas um dos parâmetros da qualidade de um vinho.

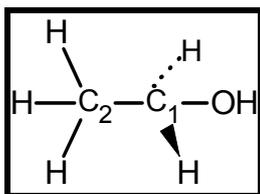


Figura 6 – Estrutura do Etanol^[2].

O álcool etílico que é produzido pela fermentação alcoólica possui átomos de hidrogénio no carbono 1 e 2. Nalgumas moléculas de etanol estes átomos de hidrogénio estão substituídos por deuterio, embora em pequenas quantidades. A proporção exacta de moléculas de etanol deuteradas depende dos açúcares fermentados que lhe deram origem (uvas, açúcar de cana e/ou açúcar de beterraba). O conhecimento desta proporção permite saber se o vinho foi ou não adulterado. O etanol possui uma elevada afinidade e solubilidade por água, formando ligações por ponte de hidrogénio com água. Deste modo, o etanol é um poderoso desidratante e, por isso é útil na floculação de coloides hidrofílicos, proteínas e polisacarídeos. O etanol apresenta propriedades desinfectantes, o que o torna precioso no envelhecimento do vinho.

A combinação do etanol com a acidez faz com que seja uma substância muito importante na conservação do vinho, por períodos de tempo, consideráveis sem que haja problemas de acção microbiana (*spoilage*). A adição de etanol a certos vinhos, como é o caso do vinho do Porto ou de outros vinhos doces, ajuda a estabilização dos mesmos. As propriedades de solvente do etanol são úteis na dissolução de fenóis durante a fermentação da pasta de maçã no fabrico da sidra. Esta capacidade compreende a solubilização de certas moléculas odoríferas no vinho e, deste modo contribui para o aroma do mesmo.

O etanol, sendo um álcool, pode esterificar com o ácido málico, tartárico e láctico. O acetato de etilo concede um odor desagradável ao vinho e, por isso quando detectado é sinal de actividade microbiana no vinho.

O etanol reage com aldéidos e em especial com o etanal dando origem a acetáis (Figura 7). Isto nunca é o caso de vinhos aos quais se tenha adicionado dióxido de enxofre, uma vez que este reage muito mais energeticamente com o etanal do que com o etanol.

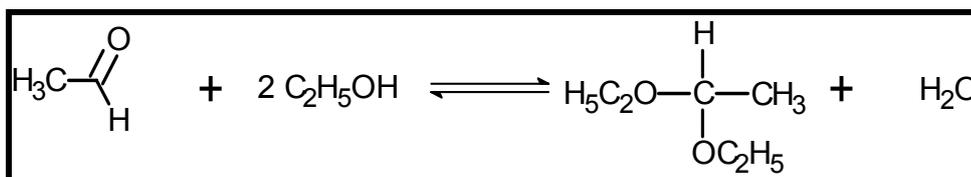


Figura 7 – Formação do acetal^[25].

O sulfureto de hidrogénio produzido pela fermentação de leveduras ou resultante de alguns resíduos de um tipo de tratamento feito ao vinho reage com o etanol dando origem ao etanotiol (Figura 8). O etanotiol é muito menos volátil do que o sulfureto de hidrogénio e muito mais difícil de ser eliminado.

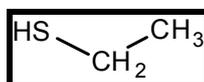


Figura 8 – Etanotiol^[2].

A redução do etanotiol dá origem a um outro composto (dietil-disulfureto) ainda menos volátil e cujo cheiro, bastante desagradável, contribui para o aroma do vinho.

5.4. Aldeídos e cetonas

Um composto como o etanal é muito importante no vinho porque pode ser produzido de muitas maneiras, é muito reactivo, combina-se rapidamente com o SO₂ a baixas temperaturas e, também devido às suas propriedades organolépticas. O etanal é produzido por reacção de auto-oxidação do etanol acoplada à oxidação de vários compostos fenólicos (o peróxido de hidrogénio resultante da oxidação de compostos fenólicos, oxida o etanol a etanal) e está ainda envolvido no mecanismo da fermentação alcoólica (os açúcares são o substrato primário para a formação do etanal)^[2, 26, 27]. O etanal pode ainda ser produzido pelo metabolismo dos aminoácidos (por exemplo, alanina).

De referir que factores como SO₂, temperatura e oxigénio influenciam a produção de etanal pelas leveduras^[27]. Na Tabela 7 sumarizam-se os níveis de etanal presentes em algumas bebidas alcoólicas.

Tabela 7- Níveis de etanal presentes em média em algumas bebidas alcoólicas^[27]

Tipo	Etanal (mg L ⁻¹)
Vinho Tinto	4-212
Vinho Branco	11-493
Vinho doce	188-248
Sherry	90-500
Brandy	63-308
Cognac	105
Cerveja	5-12
Cidra	50
Whisky	10-110
Saké	15-60

O etanal é ainda importante porque contribui para o aumento da intensidade e estabilidade da cor devido a reacções de condensação entre antocianinas e catequinas por pontes de etilo (Figura 16, capítulo II, secção 9.2.3) em vez de reacções de oxidação dos próprios pigmentos. No entanto, a reacção do etanal com polímeros de catequinas e taninos pode conduzir a uma instabilidade da cor, sobretudo devido ao facto dos pigmentos resultantes precipitarem. Técnicas como

a espectrometria de massa e o RMN, permitiram comprovar a existência das reacções de condensação, acima mencionadas, entre antocianinas e taninos bem como o aumento do grau de polimerização de taninos em soluções modelo e no vinho^[2, 26-32].

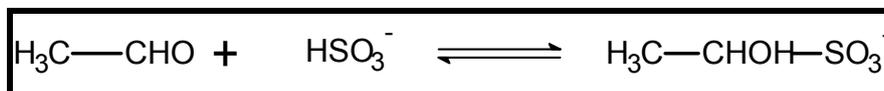


Figura 9 – Reacção do ião bissulfito com o etanal^[33]

O etanal reage com o ião bissulfito (Figura 9), sendo que desta combinação resulta a maior parte do SO₂ combinado^[33] presente no vinho.

A combinação do ião bissulfito com o etanal protege as leveduras das propriedades anti-sépticas do SO₂ (o etanal é um inibidor da fermentação alcoólica porque é nocivo para as leveduras). Por outro lado, se o vinho contiver excesso de etanal, este poderá afectar o aroma dos vinhos, mas com a adição de SO₂, devido à reacção acima referida, consegue-se a resolução deste problema^[2, 27, 33].

Também existem outros aldeídos presentes nos vinhos, sobretudo em quantidades vestígias. Estes aldeídos superiores contribuem para o aroma de alguns vinhos, mas o SO₂ exerce um efeito neutralizante sobre eles^[2].

A vanilina é um aldeído aromático que se encontra presente no vinho, sendo responsável pelo aroma a baunilha.

Algumas cetonas, como a propanona, diacetilo e a pentano-2,3-diona são exemplo de cetonas que podem ser encontradas nos vinhos^[2, 22].

9. Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos podem ser encontrados em todos ou quase todos produtos de origem vegetal (flores, frutos e verduras) estando sempre presentes nas uvas, mostos e vinhos. A estrutura dos compostos fenólicos apresenta alguma complexidade, e muitas bebidas do nosso quotidiano contêm quantidades relevantes deste tipo de compostos. Por exemplo, os polifenóis, que são importantes metabolitos secundários na cidra feita a partir de sumo de maçã,

apresentam características essenciais nas propriedades organolépticas, tais como:

- Cor;
- Aroma;
- Estabilidade coloidal.

Alguns fenóis são mesmo precursores de alguns dos aromas da cidra, sendo o caso de fenóis voláteis um exemplo ^[34].

Sabe-se que nas bebidas alcoólicas, o álcool contribui para a solubilização dos fenóis^[23], e que o álcool e o dióxido de enxofre reforçam consideravelmente as propriedades antioxidantes dos flavonóides ^[35].

No vinho, os fenóis variam desde de compostos com uma estrutura relativamente simples, cuja concentração aumenta com o grau de maturação das uvas, até compostos com estrutura complexa do tipo taninos. A importância dos compostos fenólicos, no vinho, reside no facto de estes contribuírem para a cor (contribuição para a pigmentação vermelha e formação de substratos acastanhados^[13]), para uma certa adstringência (explica-se pelo facto dos taninos interagirem fortemente com as proteínas em geral e em particular com as proteínas salivares, provocando uma certa diminuição nas propriedades lubrificantes da saliva ^[36]), e para o aroma (uvas e vinho), bem como o facto de ser uma reserva para a redução do oxigénio (propriedades antioxidantes). Pensa-se ainda que os compostos fenólicos estão na base de odores picantes que os vinhos podem apresentar ^[21].

Deste modo, os compostos fenólicos desempenham um papel muito importante no vinho, uma vez que são os responsáveis pelas principais diferenças entre o vinho branco e o tinto e em especial na cor e no aroma dos vinhos tintos.

Os compostos fenólicos possuem ainda propriedades bactericidas, antioxidantes (já referido acima) e vitamínicas. Demonstra-se que os compostos fenólicos presentes no vinho têm actividade anticarcinogénica ^[3], admitindo-se mesmo que o consumo moderado de vinho tinto esteja associado à protecção dos consumidores, no que diz respeito a doenças de origem vascular^[2].

Um estudo ^[37] (realizado em França) relaciona o consumo de vinho nalgumas cidades de França, com uma baixa taxa de doenças devido a insuficiências

cardíacas (*paradoxo francês*). Atribui-se esta protecção, à presença de compostos polifenólicos, como é o caso de procianidinas (designação dada actualmente ao que se chamava antes de *taninos condensados* ^[38]), e de outros compostos fenólicos, funcionando assim como uma protecção aparente para os consumidores de vinho. Prova-se deste modo que os flavonóides (os flavonóis, flavan-3-Ols, os oligómeros e polímeros (procianidinas)) possuem uma enorme importância devido ao facto de apresentarem poderosas propriedades antioxidantes ^[39].

Os compostos fenólicos revestem-se de um grande interesse farmacêutico e médico, visto terem a propriedade de neutralizar os radicais livres oxigenados que estão na origem da alteração dos tecidos evitando, desta maneira o seu envelhecimento, o desenvolvimento de cancro e de arterioscleroses ^[40].

Apesar de estes compostos serem ao longo do tempo alvo de muitos estudos e de se verificarem *in vitro* propriedades biológicas relevantes, as conclusões tiradas dependem sempre da assunção de que este tipo de compostos se encontram biodisponíveis na mesma forma que nos estudos *in vitro* ^[41].

Os constituintes primários dos compostos fenólicos são os flavonóis e os não flavonóis. O termo fenólico ou polifenólico é utilizado na descrição de compostos que possuem um anel benzénico substituído por um ou mais grupos hidroxilo (-OH). A reactividade dos compostos fenólicos é explicada por um lado, pela função fenólica, e por outro lado, pelo carácter nucleofílico do anel benzénico (reações características de compostos aromáticos). A classificação dos compostos fenólicos em flavonóides e não flavonóides é baseada no esqueleto de carbono ^[3].

Os flavonóides representam cerca de 85% do total dos compostos fenólicos existentes no vinho, onde se incluem as antocianinas e os 3-flávonois (flavonóis monoméricos ou catequinas^b) e polímeros de taninos. Os não flavonóides correspondem aos ácidos fenólicos onde se incluem os derivados dos ácidos hidroxibenzóicos e dos ácidos cinâmicos^[13].

^b Polímeros de catequinas (3-flavonóis) denominam-se de taninos

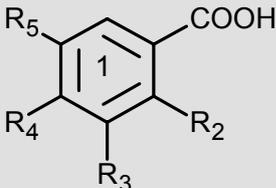
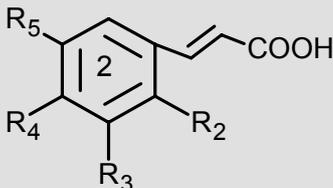
Os compostos fenólicos do tipo não flavonóides são encontrados principalmente na polpa das uvas, enquanto os compostos fenólicos do tipo flavonóides se encontram na sementes, casca e no caule da uva [3].

Deve-se ainda salientar que a composição fenólica de um determinado vinho está condicionada pela variedade das uvas, tipo de solo, localização geográfica e pelo clima. Por outro lado, as técnicas empregues na produção de vinho, desempenham um papel muito importante na extracção e posterior estabilidade dos compostos fenólicos/ polifenólicos, tais como o tempo de maceração e fermentação e maturação das uvas, entre outros [3].

9.1. Ácidos fenólicos e seus derivados

As uvas e os vinhos contêm ácidos benzóicos (estruturas C₇) e cinâmicos (estruturas C₉), como referenciado na Tabela 8.

Tabela 8 – Ácidos fenólicos nas uvas e vinho [2, 3, 20].

					
Ácidos Benzóicos (1)	R₂	R₃	R₄	R₅	Ácidos Cinâmicos (2)
Ácido p-hidroxibenzoico	H	H	OH	H	Ácido p-cumárico
Ácido protocatéquico	H	OH	OH	H	Ácido cafeico
Ácido vanílico	H	OCH ₃	OH	H	Ácido ferúlico
Ácido gálico	H	OH	OH	OH	
Ácido siríngico	H	OCH ₃	OH	OCH ₃	Ácido sinápico
Ácido salicílico	OH	H	H	H	
Ácido gentísico	OH	H	H	OH	

As concentrações dos ácidos fenólicos nos vinhos tintos são da ordem dos 100-200 mg L⁻¹, sendo que nos vinhos brancos as suas concentrações são 10 vezes inferiores, embora se deva destacar que, tanto o ácido salicílico como o ácido gentísico, se encontram em quantidades vestígias no vinho. A substituição no anel aromático 1 ou 2 (Tabela 8) permite diferenciar os vários ácidos fenólicos.

Nas uvas, os ácidos fenólicos estão maioritariamente na forma glicosídica, sendo libertados por hidrólise ácida ou sob a forma de ésteres (por exemplo, gálico e elágico taninos), que são libertados por hidrólise alcalina [2].

No vinho, os ácidos fenólicos encontram-se na forma livre, principalmente no tinto devido às reacções de hidrólise dos ácidos que estão ligados a açúcares e dos ésteres como referido acima, e também devido a reacções de decomposição de moléculas muito mais complexas, especialmente de antocianinas.

Tabela 9 – Derivados de ácidos cinâmicos esterificados com o ácido tartárico ^[2, 3]

Ésteres	R
Hidroxicinâmicos derivados	
Ácido caftárico	OH
Ácido coutárico	H
Ácido fertárico	OCH ₃

Os ácidos cinâmicos estão presentes nas uvas e no vinho. Embora existam em pequenas quantidades na forma livre (Tabela 8), é essencialmente na forma ésterificada, em especial com o ácido tartárico, que se encontram (Tabela 9). Assim, os ácidos coutárico e caftárico (ácidos esterificados) são ácidos integrantes do sumo de uva, sendo que são muito oxidáveis e, por isso mesmo responsáveis pela cor acastanhada do mosto de vinhos brancos. Os ácidos cinâmicos quando combinados com antocianinas monoglucosídeos dão origem a antocianinas aciladas, essencialmente através da esterificação dos ácidos p-cumárico e cafeico, com a glucose do glucosídeo.

Numa solução de álcool diluído, os ácidos fenólicos são incolores, no entanto ao oxidarem-se apresentam uma cor amarelada. Já no que concerne ao aroma e ao cheiro, os ácidos fenólicos não possuem propriedades relevantes para o vinho. Contudo, é de referir que os ácidos fenólicos são os precursores dos fenóis voláteis produzidos por acção de alguns microrganismos, contribuindo assim para o aroma nos vinhos brancos e tintos.

9.2. Flavonóides

Os flavonóides são uma classe de compostos que se encontram presentes tanto nas uvas como no vinho, feito a partir da *Vitis vinifera*. Fazem parte desta

classe de compostos os flavonóis, os flavan-3-ols, as antocianinas e, em menor extensão, os flavonóis e as flavonas [3], como referido acima.

A estrutura dos flavonóides caracteriza-se genericamente por dois anéis benzénicos (A e B), ligados entre si por um heterocíclico oxigenado derivado da estrutura da 2-fenilcromona (flavona e flavonol) ou da estrutura da 2-fenilcromanona (flavonona e flavanonol), diferindo entre si no número e na localização de grupos hidroxilo e metóxilo presentes no anel B (Figura 10). Estas estruturas básicas podem ainda possuir uma ligação O-glicosídica e, por sua vez os glicósidos podem ainda estar esterificados [3].

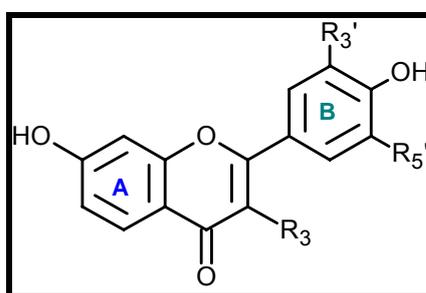
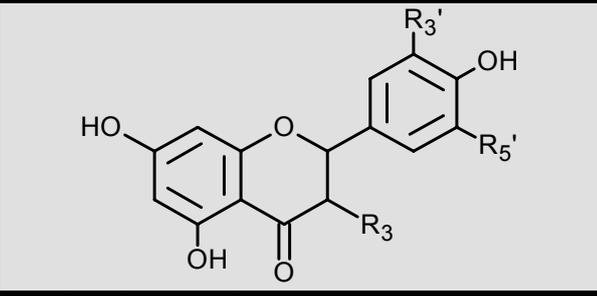


Figura 10 – Estrutura genérica dos flavonoides

Os flavonóis e os flavonóis são pigmentos que apresentam uma cor amarelada, mais ou menos intensa, sendo que os flavonóis mais comuns nas uvas (tintas ou brancas) correspondem aos monoglucósidos do quempferol, quercetina e miricetina cuja pigmentação é amarelada (Tabela 10) e, em menor extensão, os flavonóis que possuem uma cor muito mais pálida [2] (Tabela 11).

Tabela 10 – Flavonóides, flavona (se $R_3=H$), flavonol ($R_3=OH$) [2, 22]

R'_3	R'_5	R_3	Aglicona
H	H	OH	Quempferol
OH	H	OH	Quercetina
OH	OH	OH	Miricetina

Tabela 11 – Flavonóides, flavanona (se $R_3=H$), flavanonol ($R_3=OH$) ^[3]


R'_3	R'_5	R_3	Flavanonol
OH	H	OH	Dihidroxi-quercetina (taxifolina)
H	H	-O-rha*	2,3-Dihidroxi-quempferol

* -O-rha = -O-rhamnose

Os flavonóis protegem os tecidos das plantas da radiação ultravioleta e actuam como copigmentos das antocianinas em uvas, frutas e seus derivados. As uvas, que tenham sido sujeitas a uma elevada exposição ao sol, possuem uma elevada concentração de flavonóis, assim como os vinhos correspondentes. Os flavonóis encontram-se associados em grande extensão ao fenómeno de copigmentação do tipo flavonol-antocianina e, deste modo, à estabilização da cor no vinho tinto ^[3].

Os flavonóis em geral, não se encontram presentes nas plantas que são utilizadas na alimentação, mas sim sob a forma de aglicona na madeira. A dihidroxi-quercetina e o 2,3-dihidroxi-quempferol (Tabela 11) são exemplo de flavonóis que podem ser encontrados nas uvas ^[3].

Nas uvas, os flavonóis estão na forma glicosídica (por exemplo, Figura 11), enquanto nos vinhos encontram-se na forma das respectivas agliconas, visto que as ligações glicosídicas são hidrolisadas durante a fermentação dos mostos, maturação e/ ou com o envelhecimento do vinho ^[3].

Deve-se no entanto referir, que enquanto nos vinhos tintos são encontrados os três tipos de pigmentos que vêm mencionados na Tabela 10, nos vinhos brancos só se encontram os pigmentos quempferol e quercetina^[2].

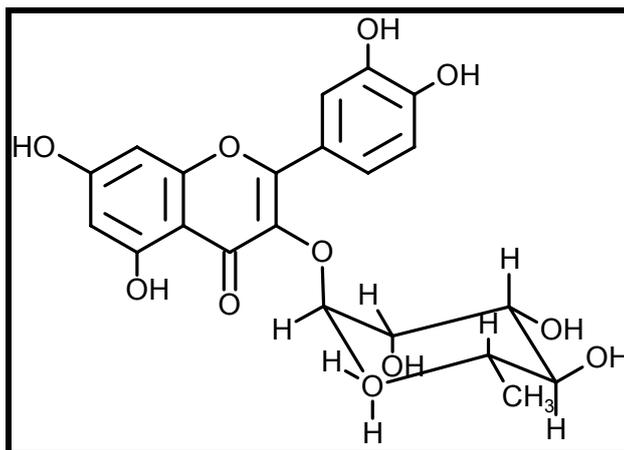


Figura 11 – 3-O-Rhamnosylquercetin [42]

As concentrações dos compostos, acima referidos, nos vinhos tintos situam-se na região dos 100 mg L⁻¹, embora os valores típicos nos vinhos brancos rondem 1-3 mg L⁻¹ (dependendo da variedade da uva), devido ao facto da fermentação ocorrer na ausência da parte sólida das uvas^[2].

Não obstante, o facto de já terem sido identificadas mais de 100 flavonas nas plantas, nos frutos elas não são muito comuns ou nem mesmo muito abundantes. Na Tabela 12 ilustram-se algumas das flavonas que foram identificadas nas folhas da *Vitis vinifera*.

Tabela 12 – Flavonas [3]

R ₁	R ₂	Flavona
H	H	Apigenin
glc*	H	Apigenin-7-O-glucoside
H	OH	Luteolin
glc*	OH	Luteolin-7-o-glucoside

* glc = Glucose

Os flavan-3-Ols (Tabela 13), tal como os flavonóis, encontram-se nas partes sólidas dos bagos (sementes, casca e no caule da uva) na forma de oligómeros e polímeros, formados a partir das formas monoméricas^[43].

Tabela 13 – Estrutura dos Flavan-3-Ols precursores dos taninos e das procianidinas [3, 22]

R₁	C₂	C₃	Flavan-3-Ols		
H	R	S	(+)- Catequina		
OH	R	S	(+)- Galocatequina		
H	R	R	(-)-Epicatequina		
OH	R	R	(-)-Epigalocatequina		

9.2.1. Antocianas

O nome Antocianas designa genericamente as agliconas (antocianidinas) e os respectivos heterósidos (antocianinas), encontrando-se localizadas principalmente na casca das uvas.

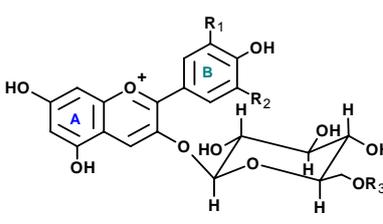
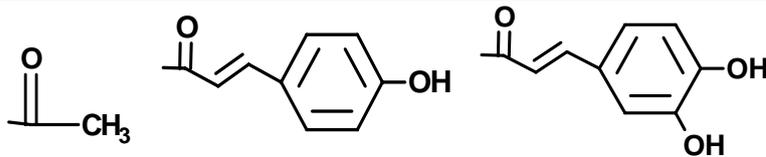
Um critério muito importante nos vinhos tintos, que se reflecte no preço, é a cor que esses mesmos vinhos ostentam [7, 8]. A cor, apesar de ser um dos aspectos reveladores da qualidade dos vinhos (vinho proveniente de um ano de boa colheita possui uma cor muito mais vigorosa [44]), e de ser um critério de fácil acesso, revela-se, no entanto, de elevada complexidade quando se trata de explicar os mais variados factores que a explicam [8].

Sabe-se que, a concentração das antocianas nas uvas depende da variedade das mesmas, assim como do seu grau de maturação e da técnica empregue na produção do vinho. Deste modo, a cor inicial dos vinhos deve-se às antocianas extraídas das uvas ainda que, com o envelhecimento passem a ser os pigmentos poliméricos vermelhos, os principais responsáveis pela cor dos vinhos tintos. Factores como o álcool, temperatura, concentração de dióxido de enxofre, pH do vinho, a presença de outros compostos fenólicos, os quais se relacionam com o fenómeno da copigmentação e com o envelhecimento do vinho, potencial redox, aldéidos, e oxigénio influenciam quer o equilíbrio físico-químico quer a estrutura das antocianas, sendo por isso responsáveis por modificações ténues na cor durante os processos de envelhecimento e armazenamento dos vinhos [2, 8, 44].

A cor rubi, que os vinhos tintos ostentam, tem origem em mais de 20 diferentes antocianinas e antocianidinas, sendo que as proporções das antocianinas e antocianidinas originam variações na cor que determinado vinho apresenta ^[45].

As antocianas, identificadas tanto nas cascas das uvas como no vinho feito a partir da *Vitis vinifera*, são as antocianas 3-O-monoglicosídeos e as 3-O-monoglicosídeos esterificados com o ácido acético, p-cumárico e cafeico (Tabela 14) no carbono C₆ da glucose ^[3].

 Tabela 14 – Antocianas ^[3]

	Nome da Aglicona	R ₁	R ₂
	Cianidina	OH	H
	Delfinidina	OH	OH
	Peonidina	OCH ₃	H
	Petunidina	OCH ₃	OH
	Malvidina	OCH ₃	OCH ₃
R ₃			

* Antocianinas monoglicosídeos combinadas (aciladas em C₆ da molécula de glucose) com o ácido acético, p-cumárico e cafeico.

Em resumo, a coloração dos pigmentos das antocianas depende de factores como as condições do meio (por exemplo, pH, SO₂) e estrutura molecular. Para além destes, os pigmentos antocianas encontram-se rodeados, quer nas uvas quer nos vinhos, por polifenóis (por exemplo, ácidos fenólicos, flavonóides, entre outros), também estes podendo provavelmente afectar a cor dos vinhos^[2].

A copigmentação (a discutir mais a frente) influencia a intensidade da cor dos vinhos jovens, embora factores como reacções de polimerização ganhem especial importância no caso de vinhos mais velhos.

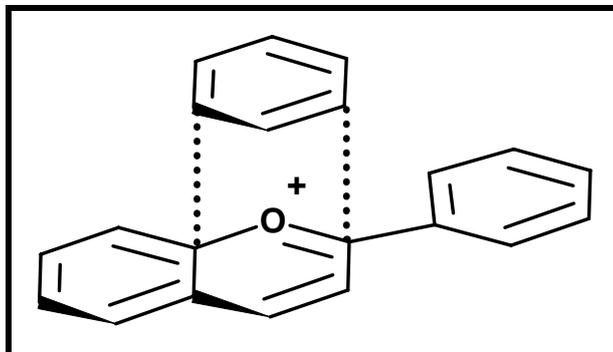


Figura 12 – Fenómeno da copigmentação ^[46]

A copigmentação confere ao vinho uma certa tonalidade violeta^[2], que pode ser definida como sendo um fenómeno pelo qual se formam associações moleculares ou complexos entre os pigmentos e moléculas incolores. Este facto faz com que haja um efeito hiperacrómico (incremento na absorvência) e, em alguns casos, influencia mesmo o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção (efeito hipsocrómico ou batocrómico) ^[46]. A Figura 12 ilustra o fenómeno da copigmentação entre anéis aromáticos.

Nos vinhos feitos a partir da *Vitis vinifera*, a presença de etanol “trabalha” contra a copigmentação, fazendo com que as antocianinas aciladas desapareçam em escassos meses após o vinho ter sido feito e que restem apenas os cinco monoglucósidos da Tabela 14, em especial a malvidina^[2].

Por um lado, as substituições no anel B das antocianinas (Tabela 14) fazem com que ocorra um desvio batocrómico do comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção da antociana (desvio para maiores comprimentos de onda) e, por outro lado, a glicose e a acilação desta, provoca um desvio hipsocrómico no correspondente máximo de absorção (desvio para menores comprimentos de onda). Todos estes factores ajudam a explicar as diferentes cores nas uvas tintas e nos vinhos, pois contribuem para a intensidade e estabilidade da cor.

Todas as variedades de uvas tintas têm a mesma estrutura básica das antocianinas, embora existam umas pequenas variações na composição

presente. Na realidade, a malvidina é a molécula dominante em todo o tipo de uvas tintas e, deste modo, a malvidina monoglucósido pode ser considerada como estando na base da cor das uvas tintas e do vinho tinto. Contudo, deve-se realçar que a quantidade de monoglucósidos acilados se altera bastante com a variedade de uva.

As concentrações das antocianinas variam consoante a variedade das uvas e idade do Vinho. A começar nos 100 mg L⁻¹ no Pinot Noir até aos 1500 mg L⁻¹ (Cabernet Sauvignon, Syrah, entre outros), após a fermentação e nos primeiros cinco anos, durante o estágio nas barricas e garrafas, a concentração de antocianinas decresce até um valor mínimo de 0-50 mg L⁻¹ (valores determinados usando para o efeito técnicas cromatográficas e químicas).

As antocianinas combinam-se e condensam-se com taninos formando uma nova classe de moléculas coloridas (mais estáveis). Uma outra fracção das antocianinas, embora pequena, ora desaparece devido a factores externos (por exemplo, temperatura, luz, oxigénio, entre outros) ora através da precipitação na forma de matéria coloidal colorante. A eliminação destes pigmentos é determinante no que concerne à qualidade do vinho, tanto mais que esta precipitação conduz à perda de cor.

Recentemente (1996) descobriu-se que as antocianinas reagem com compostos que possuem α -carbonilos (por exemplo, CH₃-CO-CO-CH₃). Os polifenóis resultantes destas reacções possuem um esqueleto de carbono denominado de castavinois, não se encontrando nas uvas mas formando-se de maneira espontânea nos vinhos ^[47] (Figura 13).

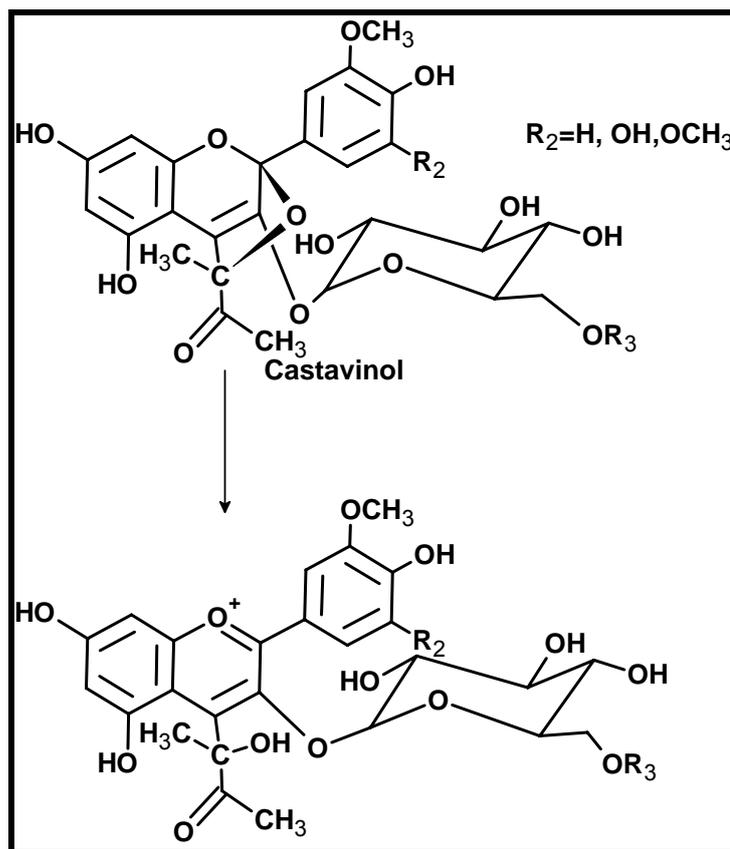


Figura 13 – Estrutura do castavinol resultante da fixação do grupo diacetilo em C₂ e em C₄ da antocianina e sua transformação no catião flavílio por aquecimento em meio ácido (R₃, ver Tabela 14) ^[47]

Os castavinois são compostos incolores, todavia em meio ácido são capazes de se regenerar na forma de antocianinas coloridas por um processo conhecido, a reacção de Bate-Smith. Contudo, nos vinhos, a conversão dos castavinois não requer altas temperaturas nem um meio fortemente ácido. Assim, este processo ocorre de maneira espontânea à medida que se vai dando o envelhecimento do vinho.

A cor das antocianinas, formadas a partir dos castavinois, é estabilizada pela substituição ocorrida em C₄ do esqueleto de carbono das antocianinas. Porém, as concentrações dos castavinois no vinho são da ordem das poucas mgL⁻¹, mas mesmo assim, estas substâncias aparentam constituir um reserva essencial de matéria colorante nos vinhos^[2].

9.2.2. Taninos

Os taninos são compostos que se encontram em numerosos produtos alimentares, e em particular nas uvas e nos vinhos [40]. Os taninos contidos nos vinhos tintos desempenham um papel muito importante nas propriedades do sabor e da cor dos vinhos tintos. Nos vinhos, os taninos podem reagir com as antocianinas formando novos pigmentos que têm cores diferentes e propriedades diferentes das antocianinas nativas. Os taninos também contribuem para o sabor do vinho, é disso exemplo a adstringência (reagem com glicoproteínas da saliva) e o sabor amargo [36].

Quimicamente falando, os taninos são moléculas relativamente volumosas que resultam da polimerização de moléculas elementares com a função fenol (estruturas monoméricas de 2-fenilbenzopiranos em forma de C₆-C₃-C₆) e podem ser classificados em dois grupos, consoante a natureza das referidas moléculas elementares [2, 20, 40, 48]:

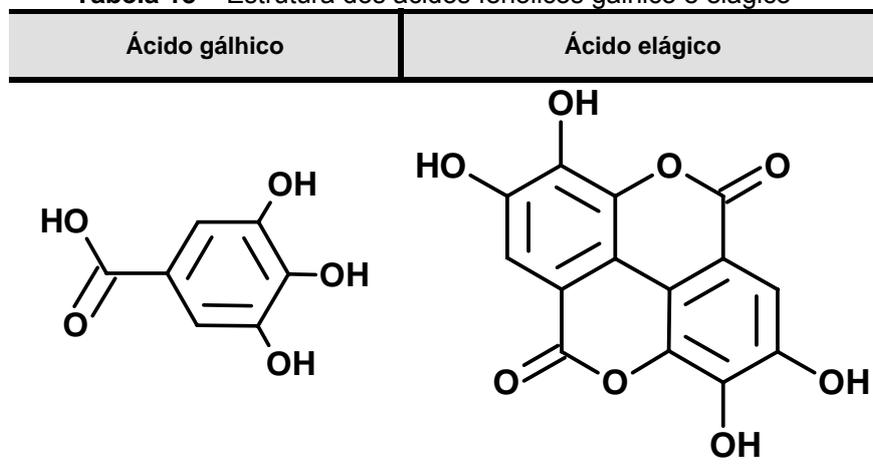
- Taninos condensados ou procianidinas porque são constituídos por uma unidade de flava-3-ol (Tabela 13) e libertam por hidrólise ácida uma antocianina. Os taninos condensados fazem parte da composição natural das uvas e dos vinhos;
- Taninos hidrolisáveis porque libertam por hidrólise ácida uma molécula de açúcar (glucose) e o ácido gálico (galhotaninos) ou o ácido elágico (elágicotaninos) com os quais a molécula de glucose se encontra esterificada (Tabela 15). Os taninos hidrolisáveis não são parte integrante das uvas mas sim da madeira utilizada para fazer as barricas.

As concentrações dos taninos condensados e em especial das procianidinas e das catequinas atingem concentrações variáveis no vinho tinto de acordo com a variedade da uva e método de vinificação, deste modo tem-se concentrações típicas entre 800 a 4000 mg L⁻¹ [2, 5].

Os taninos hidrolisáveis (elágicotaninos e galhotaninos), aparecem nos vinhos sobretudo porque a sua utilização é permitida na Enologia para processos de clarificação [20]. A madeira também fornece ao vinho elágicotaninos (que também podem ser acrescentados aos vinhos aquando do estágio em barricas) que

actuaem como reguladores do processo de oxidação, acelerando a condensação entre antocianinas e taninos [22].

Tabela 15 – Estrutura dos ácidos fenólicos gálgico e elágico [2]



9.2.3. Reacções entre antocianinas e taninos

O vinho tinto é rico em compostos fenólicos, os quais são responsáveis pela cor e adstringência e também contribuem para o aroma, como foi referido.

Durante os processos de armazenamento e envelhecimento do vinho, a cor do vinho muda de um vermelho vivo para uma cor castanha avermelhada, o que pode ser justificado pela formação de novos e mais estáveis pigmentos poliméricos. Estes novos pigmentos poliméricos são o resultado de reacções entre antocianinas e outros compostos fenólicos, como é o caso dos flavan-3-ols. Os novos pigmentos formados são mais resistentes à descoloração, p presença do SO₂, do que os seus precursores, as antocianinas, e também apresentam propriedades diferentes no que diz respeito à cor [4].

Já se tinha provado, no vinho, a existência de produtos resultantes da condensação entre antocianinas, flavan-3-ols e flavan-3,4-diols mediados pelo etanal (Figura 16). No que concerne à condensação directa entre taninos e antocianinas, existiam até ao ano 2000 dois mecanismos propostos para os novos pigmentos resultantes da condensação directa (Figura 14, Figura 15). No entanto, estas condensações directas derivavam de estudos em que eram utilizados sistemas modelo, sendo que no vinho ainda não tinham sido detectados até 2000 [49].

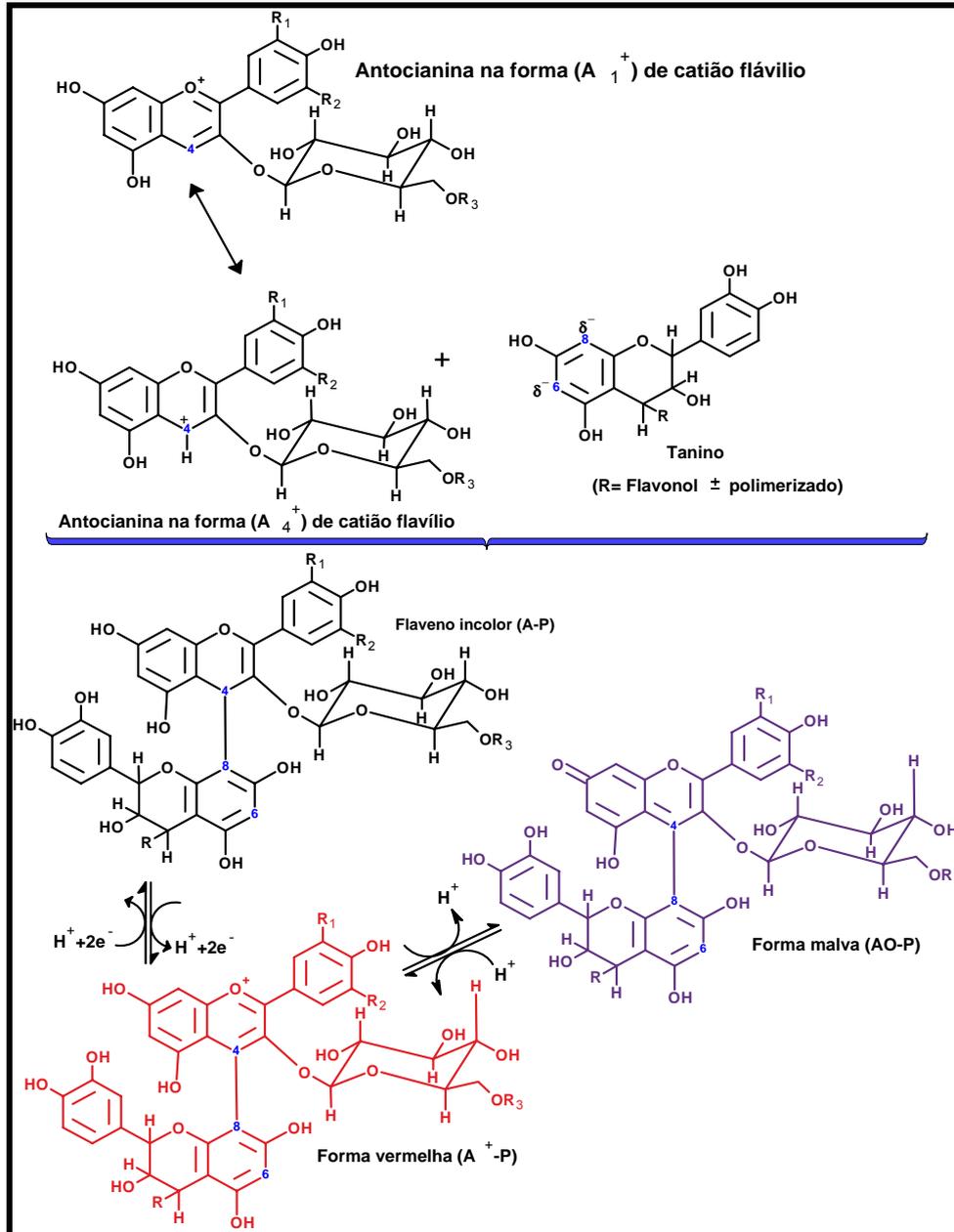


Figura 14 – Condensação directa do tipo A⁺-T entre antocianinas e taninos (R₁, R₂ e R₃ ver Tabela 13)^[2]

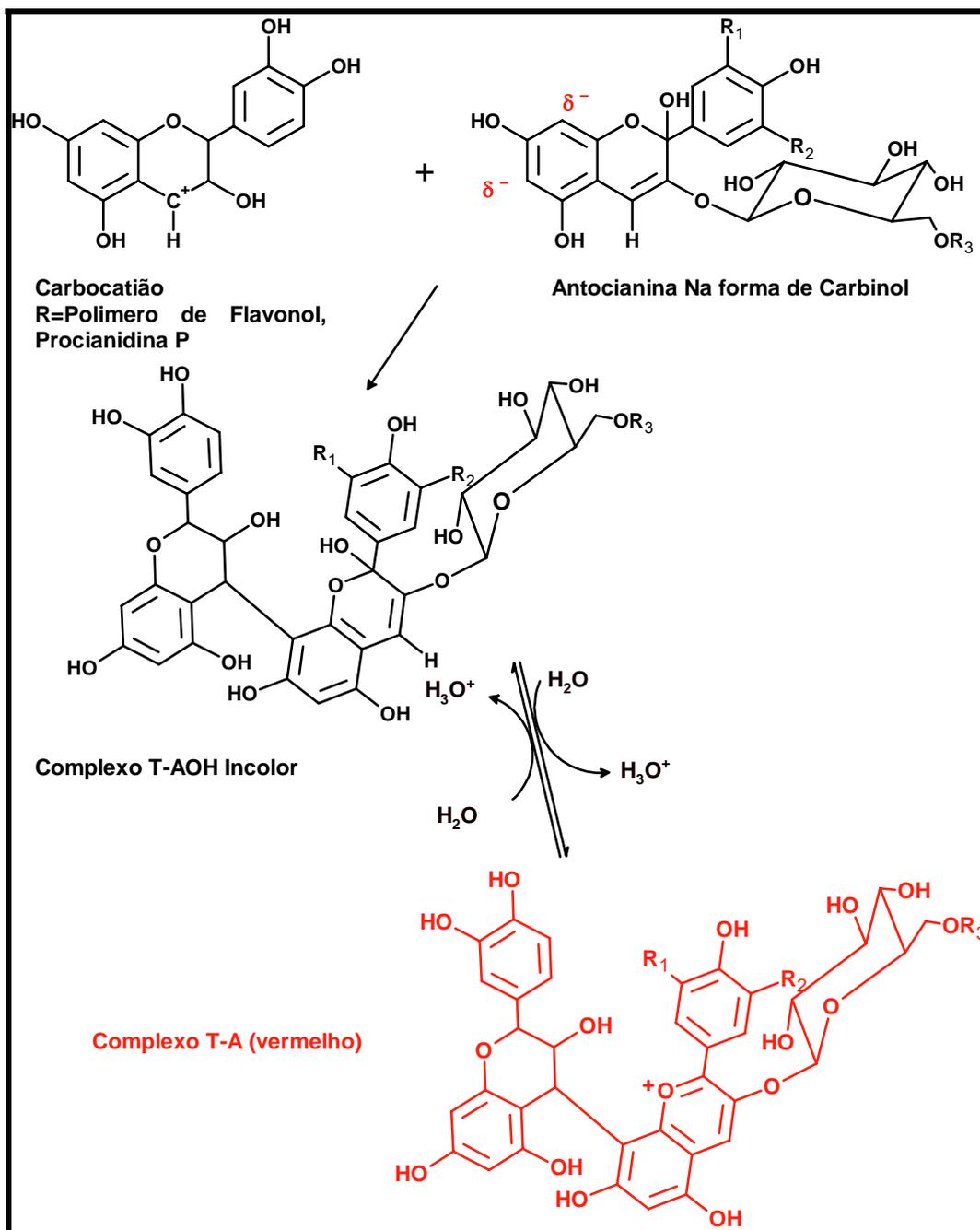


Figura 15 – Condensação directa entre procianidinas e antocianinas do tipo TA⁺ Taninos (R₁ e R₂ e R₃ ver Tabela 14)^[2].

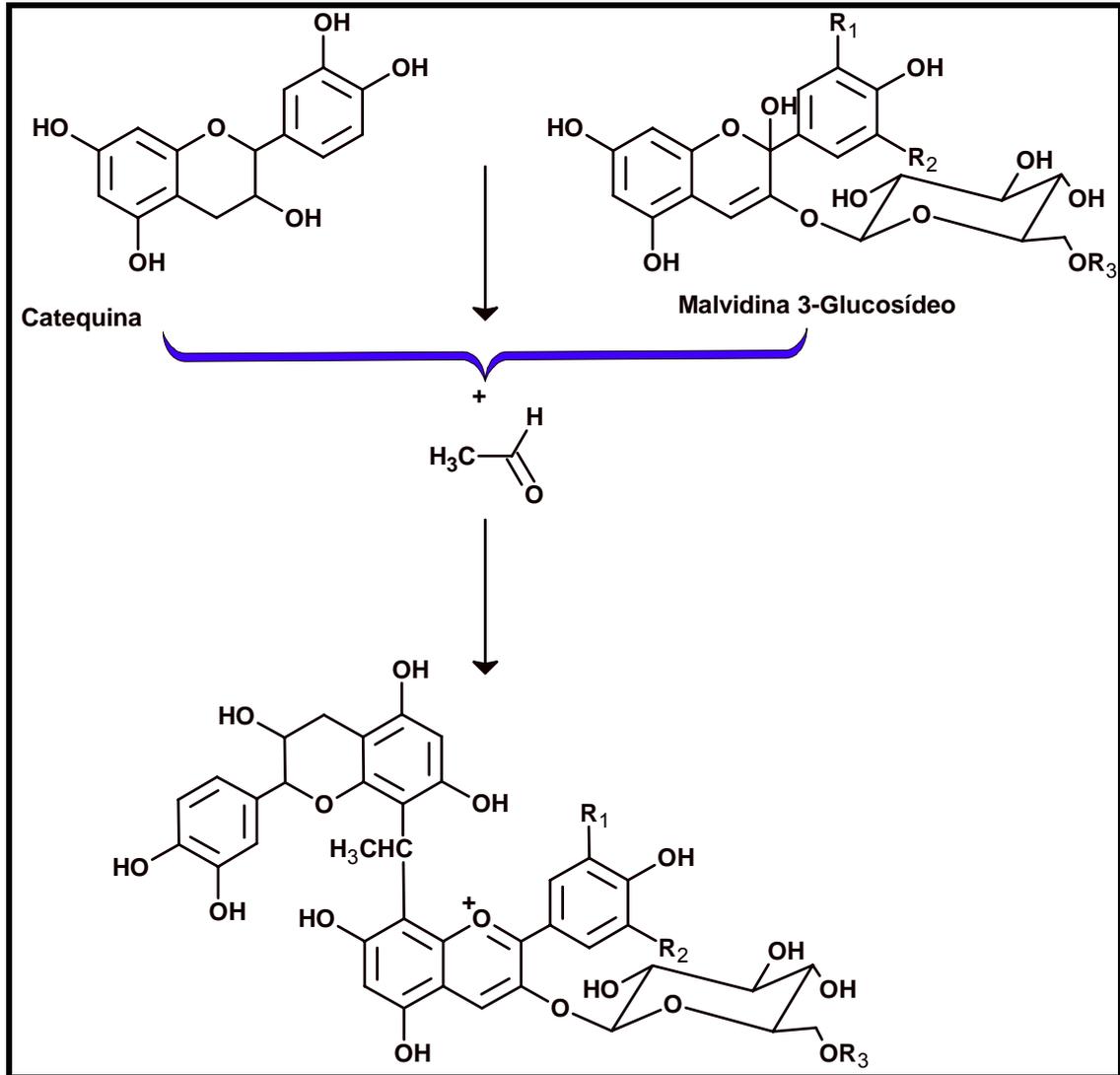


Figura 16 – Reacção entre a catequina e a malvidina-3-glucosídeo na presença do etanal e meio ácido (R_1 e $R_2 = -OCH_3$ e R_3 ver Tabela 14)^[2].

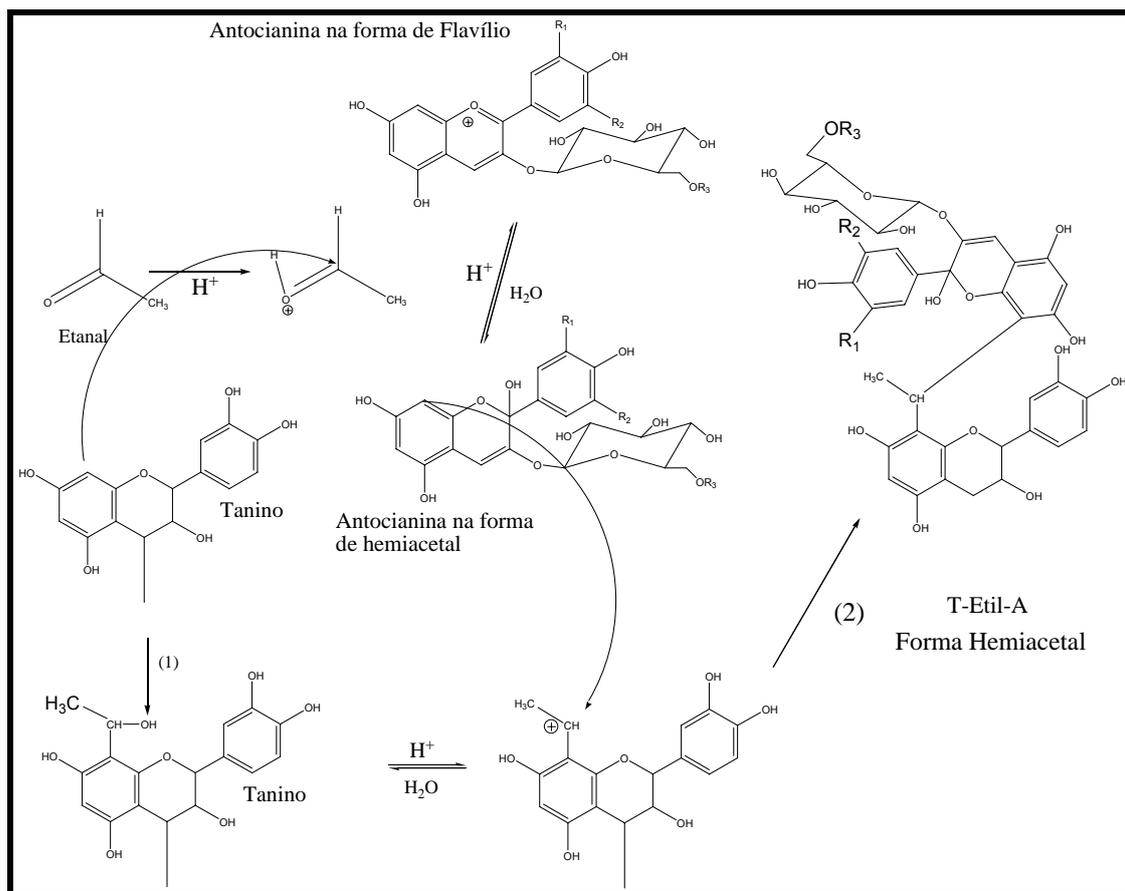


Figura 17 – Mecanismo da condensação tanino-antocianina mediado pelo etanal^[50]

Por outro lado, demonstra-se que a um valor de $\text{pH} = 2$, as antocianinas são mais estáveis que a um $\text{pH} = 3,8$ podendo por isso reagir mais rapidamente com as procianidinas conduzindo à formação de T-A^+ e A^+-T . Na reacção A^+-T (Figura 14) a antocianina encontra-se na forma do catião flavílio e comporta-se como electrófilo. A reacção ocorre nos nodos negativos 6 e 8 das procianidinas (p), formando um flaveno incolor. A presença do oxigénio, ou um meio oxidante, é necessária para que o flaveno recupere a cor na forma de A^+-P e AO-P . Quando as antocianinas são mantidas fora do contacto com o ar, na presença de flavanols e a uma temperatura superior a 20°C , há uma diminuição da cor que pode ser revertida por um simples arejamento^[2, 4].

Na formação das moléculas T-A^+ (Figura 15), as procianidinas (T^-) são afectadas pela clivagem da ligação interflavona catalisada por ácido, a qual é favorecida a um $\text{pH} = 3,2$ e conduz à formação do intermediário T^+ , que se comporta como electrófilo enquanto a antocianina se comporta agora como nucleófilo. A antocianina na forma de carbinol, nos nodos nucleofílicos 6 e 8,

reage então com o intermediário T^+ . O complexo que se forma é incolor, adquirindo uma cor laranja avermelhada através de uma reacção de desidratação. Esta reacção ocorre na ausência de ar (não necessita de atmosfera oxidante), é favorecida pela temperatura e acidez do meio (formação do carbocatião) e depende da quantidade de antocianidinas presentes no meio. A cor varia consoante o tipo de carbocatião formado e do grau de polimerização, sendo que para vinhos mantidos em recipientes herméticos, este tipo de reacções de condensação são favorecidas [2, 4].

Em meio ácido, o etanal forma um carbocatião que reage com os nodos negativos (4 e 8) dos flavan-3-ols e antocianinas neutras (na forma de carbinol (AOH)), o que leva inicialmente à formação de um dímero incolor. A posterior oxidação deste dímero conduz à formação da forma colorida.

Supõem-se que a ligação em C_8 prevalece (Figura 16, Figura 17), mas a reacção depende da proporção de flavan-3-ols e antocianinas presente, assim como do pH do meio. A um valor de pH 3,1, a presença de (+)-Catequina faz variar a cor de violeta avermelhado para laranja à medida que o rácio molar catequina/malvidina aumenta de 1 para 10. Se a reacção for entre a (-)-Epicatequina e malvidina monoglicosídeo, a cor será púrpura. Estas reacções podem continuar, conduzindo à formação de pigmentos volumosos. No vinho, este tipo de reacções, ocorrem ao mesmo tempo que ocorre a polimerização heterogénea das procianidinas, sendo que dependem da oxidação controlada nas barricas, isto é da quantidade de etanal proveniente da oxidação do etanol. A cor do vinho torna-se mais intensa e muda mesmo de tonalidade, tornando-se mais escura após alguns meses nas barricas [2, 28].

A Tabela 16 mostra a importância dos taninos nos vinhos [6]. Assim, à medida que o pH aumenta, a intensidade (IC') da solução das antocianinas diminui muito mais do que a intensidade do vinho jovem, onde existem antocianinas que se já se encontram combinadas com taninos (a formação de pigmentos poliméricos começa com o esmagamento da uva e aumenta consideravelmente com a fermentação [8]).

Tabela 16 – Evolução da intensidade de uma solução de antocianinas e de um vinho jovem, em função do pH ^[6].

Solução de Antocianinas	
pH	IC'
3,2	0,518
3,5	0,365
3,8	0,289
4,0	0,246
Vinho Jovem	
pH	IC'
3,2	1,363
3,5	1,144
3,8	1,045
4,0	1,017

IC' (Intensidade) = $d_{420} + d_{520} + d_{620}$, onde d significa absorvência.

9.2.4. Dependência do equilíbrio das antocianinas em relação ao pH

As antocianinas contêm um núcleo flavílio com uma carga positiva localizada no oxigénio. Esta carga, por sua vez, é estabilizada por ressonância, estabilizando deste modo o catião flavílio, a tal ponto, que este catião pode ser isolado na forma de sal por analogia com sais de amoníaco.

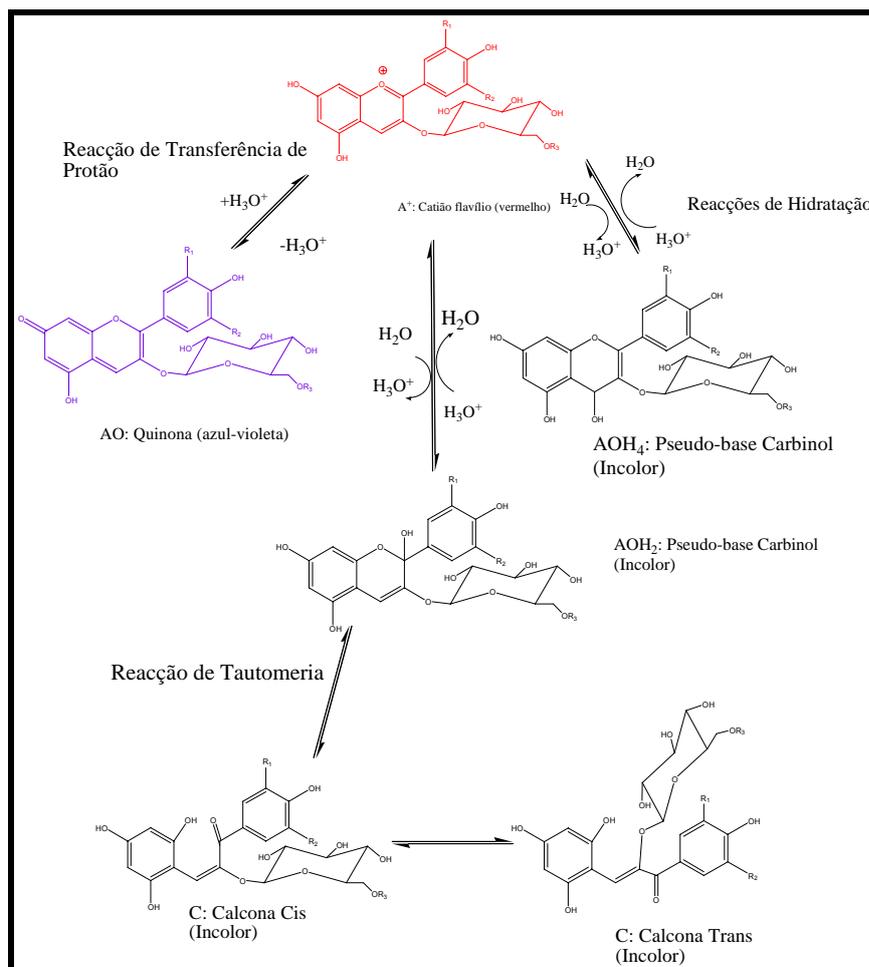


Figura 18 – As várias formas de antocianinas (R_1 e R_2 e R_3 , ver Tabela 14) [2, 51, 52]

Em 1978 [51] e 1979 [52] foi demonstrado, através do método da relaxação química aplicada às mudanças bruscas de pH, que as cores das antocianinas são consequência de quatro estruturas base (Figura 18):

- O cátion flavílio (cor vermelha) possui um déficit em electrões. Este cátion tem seis estruturas de ressonância possíveis que ajudam a estabilizar a carga positiva devido ao déficit em electrões acima mencionado (forma predominante a pH inferior a 2 [53]);
- A base quinoidal que possui uma cetona aromática (cor azul-violeta) formada a partir do fenol;
- A pseudo-base carbinol (AOH₂, AOH₄), que é caracterizada por um grupo álcool (incolor) na posição 2 ou 4, embora só a primeira forma tenha sido identificada [2] (AOH₂);

- A calcona (cor amarela muito pálida ou incolor), onde o heterocíclo pode abrir-se, possuindo um grupo cetónico na posição 2 ou 4, sendo mais provável a presença do grupo cetónico em C₂. Além disso, podem existir na forma isomérica (cis, trans). De realçar que em 1979 foi demonstrado inequivocamente a formação de calconas ^[52] a partir das antocianinas. Contudo, à temperatura ambiente e em meio ligeiramente ácido o equilíbrio entre carbinol e a calcona é lento, demorando mesmo horas a ser atingido, sendo que com o aumento da temperatura os equilíbrios referidos na Figura 18 são deslocados para a forma da calcona ^[53].

A cor das antocianinas em solução depende fortemente do pH e da temperatura, como se pode ver através dos equilíbrios $AO \rightleftharpoons A^+ \rightleftharpoons AOH_2 \rightleftharpoons C$ (Figura 18). Estes equilíbrios, por serem muito diferentes, por causa da velocidade das reacções de equilíbrio entre o catião flavílio, quinona, carbinol e a calcona, podem ser considerados em separado ^[7]:

- O equilíbrio de transferência de protão (equilíbrio ácido-base) que é muito rápido (10^{-4} s);
 - $A^+ \rightleftharpoons AO + H_3O^+$;
- O equilíbrio de solvatação (hidratação) que é rápido (alguns segundos);
 - $A^+ \rightleftharpoons AOH + H_3O^+$;
- O equilíbrio tautomérico que é lento (alguns minutos podendo mesmo atingir algumas horas dependendo da temperatura);
 - $AOH \rightleftharpoons C$.

Em resumo, a cor das antocianinas dependem do pH do meio. Em meio ácido, são vermelhas, embora haja uma perda de cor com uma subida do pH, onde a perda máxima de cor acontece para um intervalo de pH de 3,2-3,5. As cores podem variar da cor malva à cor azul, para valores de pH acima de 4, sendo que em meio neutro ou alcalino apresentam uma cor amarela ténue^[2]. Por outro lado, a estabilidade destes pigmentos coloridos na forma catiónica aumenta com a presença de grupos hidroxilo, nas posições 5 e 7 do anel A, mas diminui com a hidroxilação na posição 3, no caso das antocianidinas ^[54].

Tabela 17 – Percentagem de antocianinas nas suas diferentes formas, entre um pH 3 e 4, e a uma temperatura de 20 °C [7]

pH	A ⁺	AO	A (OH)	C
3,0	30,6	11,9	35,7	21,8
3,1	25,8	12,6	38,2	23,3
3,2	21,7	13,4	40,3	24,6
3,3	18,0	14,0	42,2	25,8
3,4	14,9	14,5	43,9	26,7
3,5	12,2	15,0	45,2	27,6
3,6	8,9	15,4	46,4	28,3
3,7	8,0	15,7	47,4	28,9
3,8	6,5	16,0	48,1	29,4
3,9	5,2	16,2	48,8	29,8
4,0	4,2	16,3	49,4	30,1

Tabela 18 – Comparação da percentagem de cor medida a 520 nm, entre um pH 3 e 4, calculado a partir de uma solução de antocianinas e uma solução de malvidina [7]

pH	Percentagens das Formas Coloridas Calculadas		
	Medidas ^a	Mistura de Antocianinas (A ⁺ + AO) (calculadas) ^b	Solução de Malvidina (A ⁺ + AO) (calculadas) ^c
3,0	36,1	35,2	26,6
3,1	31,0	30,7	22,5
3,2	25,1	26,9	18,9
3,3	22,0	23,5	15,7
3,4	19,6	20,6	13,1
3,5	16,7	18,0	10,8
3,6	14,6	15,9	9,0
3,7	13,1	14,1	7,4
3,8	11,8	12,7	6,2
3,9	11,0	11,5	5,2
4,0	9,6	10,6	4,3

^a Percentagens definidas em relação a cor obtida quando todas as moléculas se encontram sob a forma do íão flavílio pH=0 (HCL N).

^b Valores calculados com base nos seguintes coeficientes :

$\epsilon (A^+)_{520} = 18800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon (AO)_{520} = 7332 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

^c Valores calculados com base nos seguintes coeficientes determinados em 1978 [61] para malvidina monoglucosídeo: $\epsilon (A^+)_{520} = 27000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon (AO)_{520} = 14000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Uma experiência (Tabela 17) realizada em 1984 [7] a um valor de pH entre 3-4 tinha como objectivo o estudo da contribuição para a cor das duas formas coloridas, catião flavílio e a quinona, numa mistura de antocianinas extraídas das uvas e do vinho (malvidina 45%, petunidina 25%, delphinidina 15%, Peonidina 10%, cianidina 5%).

Esta experiência demonstrou que o equilíbrio entre as formas coloridas das antocianinas influencia a cor. Assim, por comparação com uma solução tendo só

malvidina monoglucósido, havia mais cor vermelha e malva. Isto pode ser explicado pelo facto de ser um pouco mais difícil a hidratação dos catiões flavílios e deste modo, a descoloração tornar-se menos importante. Por outro lado, a reacção de transferência de protão, responsável pela cor malva, é facilitada para valores baixos de pH (aparecimento de mais cor malva).

Foi observado ainda que no intervalo de pH estudado, a cor da solução contendo a solução mista de antocianinas era mais vermelha e violeta que a solução contendo só malvidina. Estas diferenças na cor são explicadas pelo tipo de substituição no anel B das antocianinas.

No entanto, estes dois fenómenos (hidratação dos catiões flavílios e de transferência de protão) são atenuados pela reacção de tautomeria da pseudo-base Carbinol, que é uma reacção de descoloração importante e que, por isso, contribui para que haja uma ligeira descoloração do conjunto à medida que o pH vai aumentando.

A Tabela 18 mostra que a percentagem das formas coloridas é superior na mistura de antocianinas do que na solução contendo só malvidina.

9.2.5. Dependência do equilíbrio das antocianinas em relação ao SO₂

Durante o envelhecimento dos vinhos tintos, as formas coloridas e não coloridas dos compostos fenólicos desempenham um papel de tal maneira importante, que a qualidade do vinho pode ser relacionada com a concentração de compostos fenólicos existentes no vinho tinto ^[55].

Factores como pH, temperatura, álcool e SO₂ afectam os equilíbrios físico-químicos e a estrutura dos pigmentos responsáveis pela cor e, deste modo são responsáveis por alterações súbitas na cor dos vinhos durante o envelhecimento e armazenamento dos mesmos ^[8].

A utilização de maneira prudente do dióxido de enxofre (SO₂) é um factor adicional que contribui para a “qualidade final” do vinho e, por isso é usado essencialmente como agente antimicrobiano, além do que o SO₂ poder ter um efeito dissolvente dos compostos fenólicos através da retenção de mais SO₂ na forma livre ^[2, 55].

A extracção das antocianinas depende da natureza da antocianina e das características da casta de onde elas são extraídas. O impacto da aplicação do SO_2 na cor do vinho, durante a maceração/fermentação, mostra que para uma concentração de 75 e 150 mg Kg^{-1} de SO_2 , os valores relativos à densidade da cor aumentam em relação ao vinho onde não foi adicionado SO_2 , durante a fermentação [9].

Por outro lado, quanto maior for a concentração de SO_2 presente durante a maceração/fermentação maior será a concentração total de antocianinas monoméricas, mas menor será a formação de pigmentos poliméricos presentes nesse mesmo vinho^[1, 9].

Assim, para uma maior dose de SO_2 aplicada ao esmagamento das uvas verifica-se uma maior intensidade da cor dos vinhos obtidos, como é referido acima, e um maior teor em compostos fenólicos, principalmente antocianinas e pigmentos totais em geral. A tonalidade desses vinhos é todavia menor, o que é explicado pela maior contribuição da absorvência a 520 nm para a cor do vinho^[1, 9].

O SO_2 influencia a formação de pigmentos poliméricos, visto que vinhos que não contenham SO_2 possuem uma maior percentagem de cor devido à presença de polímeros, do que vinhos que contenham SO_2 , mesmo após 18 meses de maturação. Deve-se ainda referir que, desde que o vinho seja feito de acordo com as técnicas modernas de higiene, o efeito do SO_2 no aroma e no sabor do vinho são negligenciáveis^[1, 9, 55].

As soluções de antocianinas são fortemente descoloridas na presença do dióxido de enxofre (Figura 19). A um valor de pH 3,2 o anidrido sulfuroso ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) reage sob a forma de HSO_3^- (aniões de bissulfito).

O anião bissulfito reage com catião flavílio (por analogia com a reacção de hidratação (Figura 18)) provavelmente na posição 2 do catião flavílio, sendo o produto final desta reacção, o AHSO_3 (incolor).

Com a formação do anião bissulfito, os diversos equilíbrios em que as antocianinas se encontram são deslocados na direcção da formação do catião flavílio, que por sua vez reage com o anião bissulfito (muito mais reactivo que H_2O), dando origem a uma espécie incolor acima referida.

A presença de substituintes na estrutura do catião flavílio influencia a reacção deste com o SO_2 . A hidroxilação das posições 5 e 7 do catião flavílio, assim como a redução da acidez do anel heterocíclico, resulta numa maior resistência do catião flavílio ao ataque de reagentes nucleofílicos, como é o caso do SO_2 . Em contrapartida, a hidroxilação da posição 3 aumenta a acidez do anel heterocíclico, o que favorece a formação de AHSO_3 [56].

Os resultados da Tabela 19 mostram que a descoloração das antocianinas, na presença de doses pequenas de anidrido sulfuroso, não se comporta de maneira linear, sobretudo devido ao papel que o anidrido sulfuroso desempenha na deslocação dos vários equilíbrios representados na Figura 18.

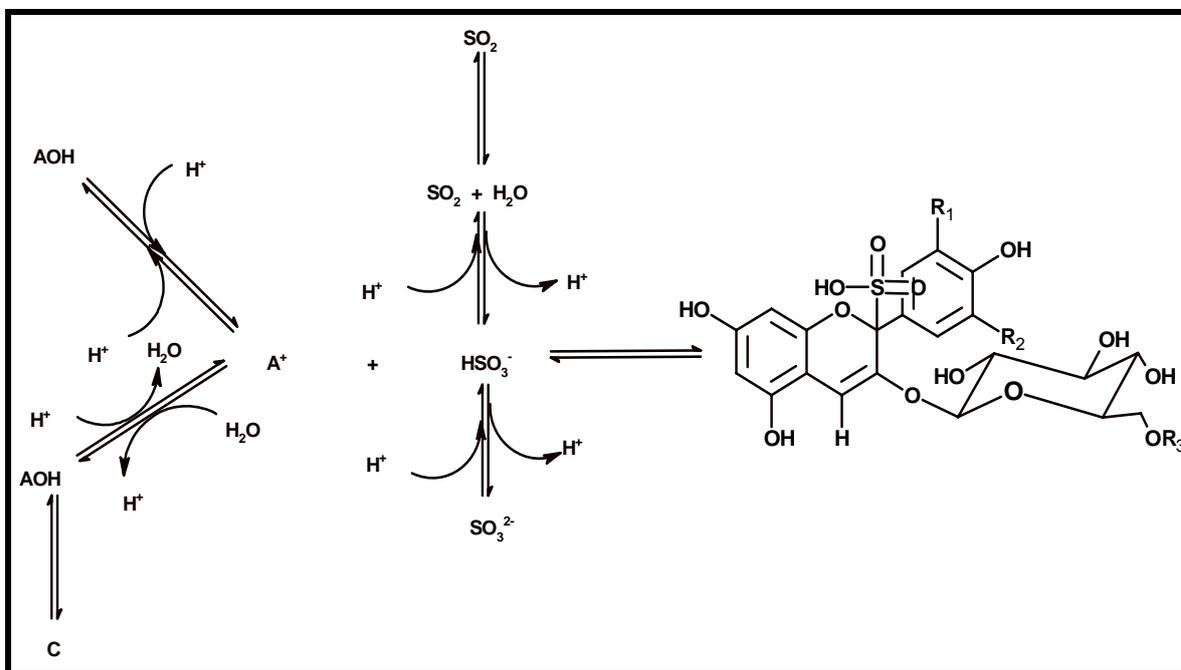


Figura 19 – Equilíbrio das Antocianinas em Função do pH e do SO_2 (R_1 , R_2 e R_3 , ver Tabela 14) [7]

Na presença de taninos, as antocianinas são menos descoloridas pelo anidrido sulfuroso, sendo que ao fim de 48 horas de reacção estas recuperam em grande parte a cor.

Embora numa fase inicial, a solução de antocianinas na presença de taninos seja descolorada pelo anidrido sulfuroso (Tabela 19), com o decorrer do tempo, os taninos (por causa da sua carga) protegem as antocianidinas, opondo-se deste modo à adição de um reagente nucleofílico (HSO_3^-) e assim destabilizando o produto final da reacção de adição (AHSO_3) [7].

Tabela 19 – Percentagens de descoloração das antocianinas numa solução hidroalcoólica (12%) e a um pH 3,2 em presença e ausência de taninos, em função do tempo e da quantidade de SO₂ [7]

Solução	SO ₂ Acrescentado (mg L ⁻¹)	Tempo de Reacção (minutos)						
		3	10	30	60	360	1440	2880
Antocianinas	10	36	36	36	33	29	23	27
	20	58	58	57	55	55	40	38
	30	72	73	71	70	68	59	56
	50	84	85	84	84	82	79	78
Antocianinas + Taninos	10	34	33	28	25	22	6	2
	20	47	45	41	38	34	11	4
	30	59	56	55	55	48	32	14
	50	69	68	68	68	65	54	28

• [Antocianinas] = 270 mg L⁻¹;

• [Taninos] ≈ 3 g L⁻¹

A Tabela 20 mostra que para uma concentração de SO₂ menor ou igual a 50 mgL⁻¹, a percentagem de descoloração é tanto mais elevada quanto menor for a concentração de antocianinas.

Tabela 20 – Percentagem de descoloração das soluções de antocianinas a diferentes pH, em função do SO₂ acrescentado [7].

pH	SO ₂ livre (mg L ⁻¹)	Antocianinas (mg L ⁻¹)			
		50	100	200	400
3,2	10	65	51	32	17,6
	20	83	74	59	34,6
	30	89	86	76	50,5
	50	93	92	89	75,8
3,4	10	58	46,8	30,8	17,5
	20	77	70,9	55,4	34
	30	84,5	81,4	71,7	49,1
	50	91	89,7	86,2	72,8
3,6	10	50,4	41	28,3	16,5
	20	70,1	64	50,7	32,2
	30	79,1	75	66	46,5
	50	87,1	85,5	81,4	68,5
3,8	10	42,2	35,3	25,5	15,7
	20	61,7	56,1	45,4	30,3
	30	71,8	68	59,5	43,3
	50	81,8	79,9	75,4	63,3
4,0	10	33,7	29	22	14,4
	20	52	47,5	39,2	27,5
	30	62,8	59,3	52	39,1
	50	74,6	72,6	67,9	57,2

Do ponto de vista enológico, estes resultados demonstram que um vinho rico em antocianinas, onde estas podem ou não estar combinadas com taninos, é

menos descolorido pelas doses normais de utilização de SO_2 (20-30 mgL^{-1}), em relação a um vinho mais pobre em antocianinas.

Os dados retirados da Tabela 20 evidenciam ainda que para uma dada concentração de antocianinas, a percentagem de descoloração aumenta com o teor em SO_2 e diminui com o aumento do pH (um aumento do pH significa uma diminuição na concentração de antocianinas na forma de catião flavílio).

Tabela 21 – Percentagem de coloração de antocianinas em função da concentração, do pH, e do SO_2 acrescentado, em relação a cor destas soluções a pH 0, ao qual todas as antocianinas se encontram na forma do catião flavílio [7].

pH	SO_2 livre (mg L^{-1})	Antocianinas (mg L^{-1})			
		50	100	200	400
3,2	0	26,9	26,9	26,9	26,9
	10	9,4	13,2	18,3	22,2
	20	4,5	7,0	11,0	17,6
	30	3,0	3,8	6,4	13,3
	50	1,9	2,1	3,0	6,5
3,4	0	20,6	20,6	20,6	20,6
	10	8,6	11,0	14,2	17,0
	20	4,0	6,0	9,2	13,6
	30	3,2	3,8	5,8	10,5
	50	1,8	2,1	2,8	5,6
3,6	0	15,9	15,9	15,9	15,9
	10	7,9	9,4	11,4	13,3
	20	4,7	5,7	7,8	10,8
	30	3,3	4,0	5,4	8,5
	50	2,0	2,3	3,0	5,0
3,8	0	12,7	12,7	12,7	12,7
	10	7,3	8,2	9,5	10,7
	20	4,9	5,6	6,0	8,8
	30	3,6	4,1	5,1	7,2
	50	2,3	2,5	3,1	4,7
4,0	0	10,6	10,6	10,6	10,6
	10	7,0	7,5	8,3	9,1
	20	5,1	5,6	6,4	7,7
	30	3,9	4,3	5,1	6,4
	50	2,7	2,9	3,4	4,5

Os dados da Tabela 21 mostram a percentagem de coloração da solução de antocianinas acima referida em função do pH e SO_2 acrescentado. Por um lado, estes revelam, que se o vinho só tiver antocianinas na forma livre, a cor não será

muita intensa, e por outro, para uma dada concentração de SO₂ livre, a cor será tanto mais intensa quanto maior a concentração de antocianinas.

9.2.6. Reacções de copigmentação envolvendo as antocianinas

As antocianinas são moléculas instáveis e, por isso susceptíveis de se degradarem. A cor destas moléculas é influenciada por factores como pH, temperatura, presença de enzimas, luz, SO₂, estrutura e concentração, tipo de solventes e claro, pela à presença de outros compostos fenólicos (outros flavonóides), ácidos fenólicos e metais [2, 57].

A copigmentação explica-se como sendo um fenómeno de solução, no qual pigmentos e outros componentes orgânicos incolores podem formar associações moleculares ou complexos [57].

A consequência deste fenómeno é um incremento no máximo de absorvência (efeito hiperocrómico) e em alguns casos, um desvio para maiores comprimentos de onda do máximo de absorvência do pigmento (efeito batocrómico) [57, 58].

As reacções de copigmentação podem ocorrer devido a interacções intramoleculares, nas quais os ácidos orgânicos, um grupo acilo aromático ou um flavonóide (ou alguma combinação deste tipo) se ligam covalentemente a um cromóforo (antocianinas). Este tipo de reacções também se podem dever a interacções intermoleculares, nas quais flavonóides incolores ou outro tipo de compostos fenólicos se ligam através de ligações hidrofóbicas fracas com as antocianinas [58].

Os catiões metálicos (Al³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Mg²⁺) formam complexos com as antocianinas, no caso de estas tiverem hidroxilos em posição orto no anel B (Tabela 14). A formação destes complexos é responsável por efeitos batocrómicos de intensidades variáveis e resultam de dois tipos de quelatos, quer com os grupos fenol do catião flavílio, quer com cetona aromática no carbono 4' (AO, base quinoidal). Estes complexos estabilizam as moléculas de antocianinas, impedindo a formação da espécie incolor (AOH), sendo que são responsáveis por uma cor intensamente azul, mesmo a pH 4 (só em meios fortemente ácidos este tipo de ligações se quebram) [2].

Os solventes influenciam a copigmentação na medida em que soluções de álcool diluído, como é caso do vinho, contribuem para a quebra das ligações formadas pela copigmentação (por exemplo, sumo feito a partir da pressão a quente de uvas tintas, apresenta uma cor púrpura intensa, que pode ser explicada pela formação de complexos envolvendo o catião flavílio (A^+) ou a base quinoidal (AO) com as procianidinas), logo que a fermentação comece a produzir etanol, a cor do mosto muda para vermelho resplandecente devido à quebra das ligações formadas pela copigmentação [2].

Por outro lado, o etanol pode ser oxidado a etanal levando à formação de reacções de condensação por ponte de etilo entre as antocianinas e um flavan-3-ol (por exemplo, reacção por ponte de etilo entre a malvidina-3-glucosídeo e a (-)-epicatequina), numa reacção de copigmentação possível de ocorrer durante o envelhecimento do vinho. O vinho de porto tinto novo fortificado contém entre 18-21 % de etanol, apresenta uma cor vermelha-púrpura que resulta dos efeitos de copigmentação do etanol [5, 10].

10. Evolução da cor nos vinhos

O envelhecimento dos vinhos tintos é caracterizado por um desenvolvimento harmonioso dos mais variados componentes que servem para caracterizar a cor, aroma e sabor do vinho.

A cor nos vinhos tintos, à medida que eles vão envelhecendo, vai mudando gradualmente de cor vermelho-cereja para um vermelho escuro e finalmente para um vermelho-tijolo. Os vinhos mais velhos podem mesmo apresentar um certo matiz laranja[2].

O sabor do vinho, do mesmo modo que a cor, também evolui, tornando-se mais suave e, conseqüentemente menos adstringente. Contudo, o grau e a extensão com que estas mudanças ocorrem são diferentes para cada vinho. Estas mudanças dependem da composição específica de cada vinho e das condições de armazenamento[2]:

- Condições externas, que inclui o fenómeno oxidativo (O_2 , SO_2), temperatura e tempo de envelhecimento (a maioria dos estudos realizados são feitos antes do engarrafamento do vinho);

- A forma como um vinho envelhece depende da composição fenólica o que pode ser caracterizado pela quantidade total de fenóis presentes no vinho (A_{280}) e do rácio dos vários tipos de pigmentos (Taninos/Antocianinas). A forma como um vinho envelhece depende ainda do tipo de taninos. Os taninos que são extraídos dos grãos das uvas consistem em taninos que se encontram polimerizados em maior ou menor extensão, enquanto os taninos que são extraídos das películas das uvas possuem estruturas ainda mais complexas. De notar que os polisacarídeos (com origem nas uvas/fermentos) também desempenham um efeito potencial no envelhecimento do vinho.
- As antocianinas e taninos, extraídas das uvas, estão envolvidos em várias reacções que dependem em grande extensão das condições externas, como referido acima, produzindo uma grande variedade de compostos (ex. Figura 14, Figura 18).

As reacções de decomposição, de estabilização da cor, de polimerização de taninos e de condensação com outros componentes presentes nos vinhos encontram-se sumariadas na Figura 20.

A consequência destas reacções envolvendo os fenóis nos vinhos tintos é uma mudança na intensidade da cor, uma tendência para o desenvolvimento de uma tonalidade amarelo-laranja (que é acompanhada em geral por uma perda de cor) e por várias modificações nos taninos, tornando os vinhos gradualmente menos adstringentes.

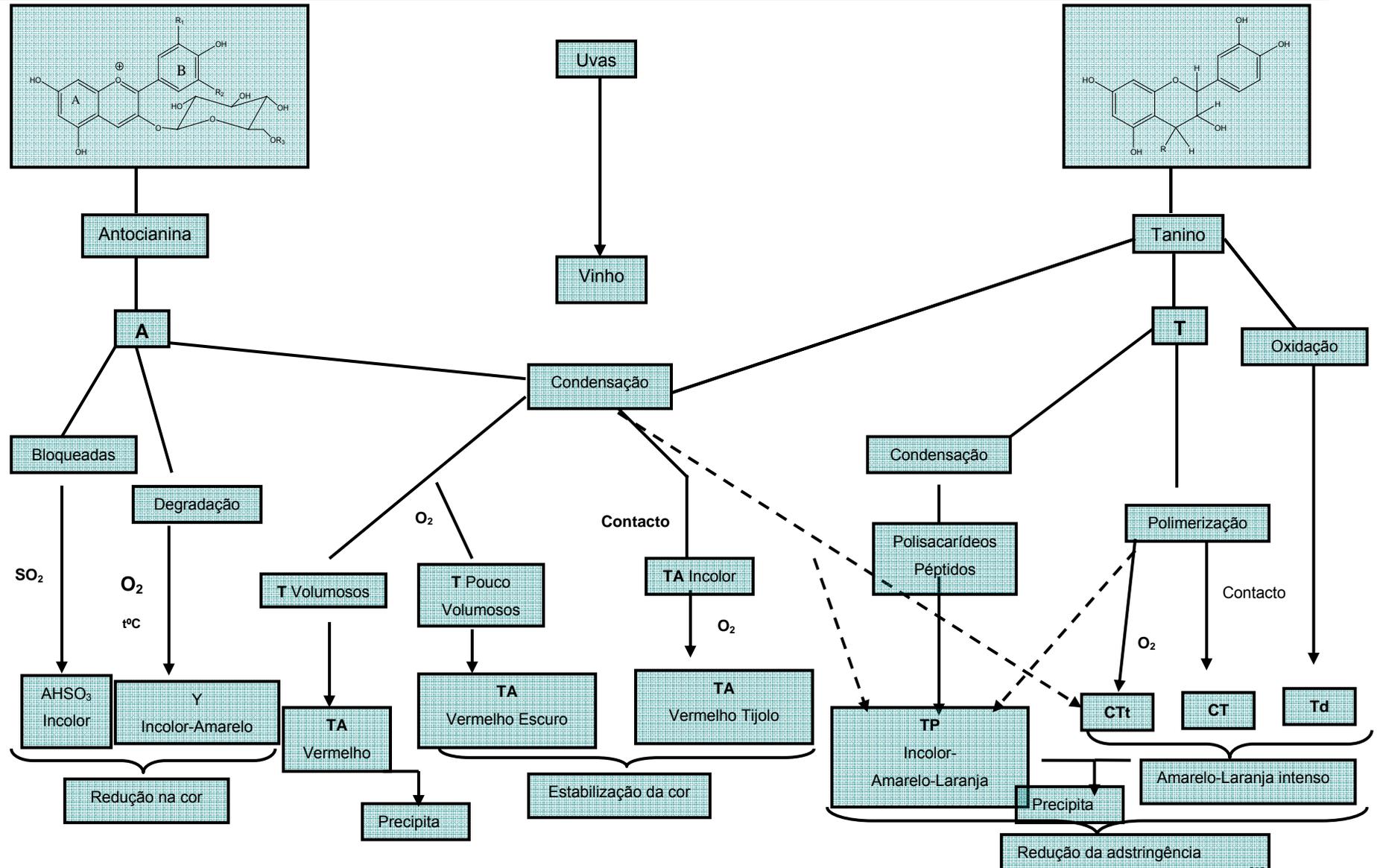


Figura 20 – Evolução dos fenóis durante o envelhecimento do vinho tinto. Influência destas reacções nas características organolépticas^[2]

10.1. Mudanças na intensidade da cor dos vinhos tintos

Nos meses que se seguem à fermentação maloláctica, a cor dos vinhos tintos começa por ser muito intensa, embora isto seja de alguma forma variável de vinho para vinho.

O arejamento dos vinhos revela-se de uma enorme importância, visto que vinhos que não tenham tido nenhum contacto com o ar, a sua intensidade (IC ou IC') permanece constante e, em alguns casos diminui mesmo, enquanto vinhos que tenham tido um arejamento adequado, a sua intensidade é claramente favorecida^[2].

Deste modo, os vinhos tintos novos necessitam de serem arejados, embora se deva proteger os vinhos de uma excessiva oxidação por aplicação de uma dose apropriada de SO₂. A concentração de SO₂ livre não deve ser demasiadamente elevada, senão poderia inibir reacções envolvendo matéria corante^[2].

Sabe-se que a concentração de antocianinas diminui após o arejamento do vinho, porque as antocianinas que não se encontram combinadas com taninos são mais sensíveis a processos de oxidação (decomposição). Verifica-se ainda que para além da concentração das antocianinas combinadas com taninos permanecer constante, a proporção destas moléculas na forma colorida aumenta de forma regular com o arejamento do vinho^[2].

Em suma, verifica-se uma diminuição na concentração total de antocianinas, embora a proporção das mesmas sob a forma colorida aumente. Deste modo a ocorrência destas formas combinadas, taninos-antocianinas, tendem a estabilizar a cor dos vinhos^[2].

As reacções, que estão envolvidas nestas mudanças de cor e nos processos de transformação oxidativa dos fenóis no vinho, envolvem o etanal conduzindo a processos de condensação do tipo taninos-antocianinas por ponte de etilo (Figura 16)^[2].

O etanal pode ser produzido no vinho através da oxidação do etanol na presença de fenóis e dos catiões Fe³⁺ ou Cu²⁺. Por outro lado, o etanal pode ser adicionado ao vinho, desaparecendo durante o fenómeno oxidativo que ocorre durante o envelhecimento do vinho em barricas. Esta reacção é rápida e conduz ao desenvolvimento de uma maior quantidade de cor púrpura. Controlando-se a

temperatura (não deve ser muito elevada), tanto aumenta a intensidade da cor na presença de oxigénio, como também a proporção de nuances azuis. De realçar que estas reacções ocorrem espontaneamente durante o envelhecimento dos vinhos em barricas, embora seja importante controlar a quantidade de oxigénio dissolvido no vinho, verifica-se uma contribuição positiva para a cor e sabor do vinho^[2].

Outras modificações que ocorrem durante o envelhecimento dos vinhos levam a uma intensificação e estabilização da cor. É disto prova a reacção das antocianinas vermelhas sob a forma de catiões flavílio com moléculas de flavonol (catequinas, taninos, entre outros). O complexo flaveno resultante é incolor, no entanto quando oxidado origina um pigmento vermelho (esta reacção é estimulada a um $\text{pH} < 3,5$ e um rácio molar Tanino/Antocianina < 5). Esta reacção provoca inicialmente uma perda da intensidade da cor, mas à medida que a oxidação do complexo flaveno vai ocorrendo, a intensidade da cor do vinho vai progressivamente aumentando (Figura 14)^[2].

Os carbocatiões das procianidinas que se formam em meio ácido podem também reagir com antocianinas incolores, na forma de bases de carbinol. O produto resultante desta reacção é incolor mas após a reacção de desidratação ganha uma cor vermelho-tijolo, com diversas nuances, dependendo da estrutura do tanino envolvido na reacção de condensação. Esta reacção não necessita de um meio oxidante (presença de oxigénio), depende apenas da formação de carbocatiões, promovidos pela temperatura (Figura 15)^[2].

Deve-se no entanto referir que as reacções de condensação possuem uma cinética relativamente lenta, e que ocorrem tanto no envelhecimento em garrafa, como em cubas hermeticamente vedadas^[2].

10.2. Desenvolvimento da cor amarelo-laranja

As transformações acima descritas embora resultem na diminuição da concentração das antocianinas, contrastam com um aumento da cor nos vinhos, visto que os novos pigmentos resultantes possuem um cor mais intensa que as antocianinas^[2].

Algumas reacções de decomposição das antocianinas e taninos podem conduzir a uma perda de cor, em geral acompanhadas de uma tendência para o aparecimento de uma tonalidade amarelo-laranja. Esta situação acontece tipicamente nos vinhos envelhecidos em garrafas. A decomposição das antocianinas envolve a perda da estrutura molecular da matéria vermelha corante, possivelmente acompanhada do aparecimento de uma tonalidade amarela^[2].

Situações como uma oxidação rápida devem ser evitadas de forma a precaver a decomposição das antocianinas, sobretudo quando estas não estão suficientemente protegidas pelos taninos. Um rácio molar Tanino/Antocianina ≥ 2 e uma oxidação controlada ajuda a evitar/diminuir o impacto das reacções de decomposição das antocianinas^[2].

A temperatura também tem uma influência importante na estabilidade da cor do vinho, visto influenciar os diversos equilíbrios onde as antocianinas se encontram envolvidas (deslocando as antocianinas para a forma de uma calcona incolor (Figura 18), que por sua vez é convertida num ácido fenólico). Isto é particularmente perigoso porque afecta a malvidina. Assim, quando os vinhos são envelhecidos a temperaturas elevadas, a cor do vinho tende para uma cor alaranjada, ou seja verifica-se um aumento da proporção do amarelo (A_{420})^[2].

Os taninos também se podem degradar através de reacções de oxidação, embora não sejam tão sensíveis a processos de oxidação, como é o caso das antocianinas. Podem-se formar quinonas resultantes da decomposição de taninos, sendo que por vezes ocorre abertura do anel heterocíclico. Estas reacções são características de vinhos com uma elevada concentração de taninos e uma baixa concentração de Antocianinas^[2].

Alguns factores ajudam a controlar e, deste modo evitam/suavizam as reacções que podem levar à decomposição (oxidação) das antocianinas/taninos^[2]:

- Um rácio molar elevado entre os taninos (T) e as antocianinas (A) ou seja um $T/A \geq 2$;
- Temperatura $< 20^{\circ}\text{C}$.

10.3. Influência das condições externas no desenvolvimento da matéria corante e dos taninos

É aceite, como é referido acima, que factores como a oxidação e temperatura desempenham um papel importante nas diversas reacções responsáveis pelo desenvolvimento da matéria corante e dos taninos^[2]:

- Os flavenos, num meio oxidante (quer seja devido a presença de O₂ ou de elágitotaninos) a temperaturas baixas (12°C) fazem com que a intensidade da cor vermelha dos vinhos tintos jovens aumente. A cor escurece como resultado da formação de complexos do tipo tanino-antocianina ligados por ponte de etilo. Em consequência, verifica-se um aumento da A₆₂₀ e da intensidade (IC'), ver Tabela 22. O risco das antocianinas se degradarem depende da composição do vinho, sendo que esse risco é maior quando as antocianinas se encontram presentes em baixas concentrações. A uma temperatura de 12°C, a estrutura dos taninos é menos afectada que a estrutura das antocianinas, assim como se verifica que a polimerização é relativamente limitada, os valores índice do HCl e da diálise (Tabela 23) são disso a prova;

Tabela 22 – Efeito do arejamento e da temperatura nas mudanças da cor do vinho Merlot durante um período de 6 meses (1986 Saint-Emilion)^[2]

Merlot	t=0 Controlo	12°C		25°C	
		N ₂	O ₂	N ₂	O ₂
$IC' = A_{420} + A_{520} + A_{620}$	0,866	1,058	1,477	0,947	0,891
$Ton = \frac{A_{420}}{A_{520}}$	0,63	0,68	0,64	0,94	0,99
A ₄₂₀ %	34,5	35	32	42,5	44,2
A ₅₂₀ %	54,5	51,6	50	45,5	44,4
A ₆₂₀ %	11	13,4	18	12	11,4
$da \% = \left(1 - \frac{A_{420} + A_{620}}{2 \times A_{520}}\right) \times 100$	58,2	53,1	50	40,1	37,4

Tabela 23 – Mudanças na composição dos fenóis no vinho Merlot durante um período de 6 meses, efeito do arejamento e da temperatura^[2]

Merlot	t=0 Controlo	12°C		25°C	
		N ₂	O ₂	N ₂	O ₂
Fenóis totais (A ₂₈₀ %)	47,5	50	49	52	50
Taninos (g L ⁻¹)	2,68	2,97	2,76	3,19	2,82
HCL índice	14,5	22,5	31	35	47,5
Diálise índice	13	15	20	22	32,5
Antocianinas (mg L ⁻¹)	556	234	116	60	31
PVPP índice	32	58	91	94	100

- Na presença de um meio oxidante e de temperaturas elevadas os vinhos ganham uma tonalidade laranja (a A_{420} aumenta e A_{520} diminui) (Tabela 22). As antocianinas vão desaparecendo devido às reacções de decomposição (oxidação) e às combinações com os taninos. Deste modo, verifica-se que a estrutura dos taninos é muito mais afectada nestas condições que a baixas temperaturas (Tabela 23). Este fenómeno é amplificado ainda mais quando se combina oxigénio com temperaturas elevadas;
- As condições acima referidas têm de ser tomadas em conta durante o processo de envelhecimento de um vinho e claro, devem ser modeladas de acordo com o tipo de vinho. O arejamento do vinho é desejável no princípio para desgaseificar o vinho e promover a estabilidade do mesmo. O arejamento nesta fase contribui para o desenvolvimento da cor púrpura resultante das combinações das antocianinas com taninos (ligeiramente polimerizados) por ponte de etilo. Depois, o arejamento deve ser reduzido de forma a manter um elevado potencial de oxidação-redução do vinho, o que é favorável a evolução dos taninos. Assim, torna-se claro que o arejamento deve ser modulado de acordo com a concentração de fenóis no vinho. Se a concentração de fenóis for baixa, existe o risco de ocorrerem reacções de decomposição que conduzem à precipitação. Se, por outro lado o vinho tiver uma elevada concentração de fenóis, a quantidade total de pigmentos presentes actuam como um tampão, limitando desse modo essas reacções de decomposição.

Temperaturas acima dos 20°C devem ser evitadas durante o envelhecimento em barricas, porque o calor excessivo provoca reacções irreversíveis de decomposição da cor, para além de contribuir para a formação de polímeros de taninos que nem sempre contribuem para a suavização dos vinhos tintos (menor adstringência). Por outro lado, temperaturas elevadas contribuem para o risco do aumento da actividade microbiana nos vinhos, o que pode conduzir a um aumento da acidez volátil.

As mudanças acima referidas fazem-se sentir ainda mais em vinhos pobres em fenóis e num meio oxidante. Deste modo, torna-se importante controlar a temperatura dos locais onde os vinhos são envelhecidos (caves, garrafeiras).

Temperaturas baixas, ao contrário de temperaturas elevadas, facilitam a precipitação de matéria coloidal colorante. O O_2 , nestas condições dissolve-se mais facilmente, contribuindo para a presença de um meio oxidante, e a cinética de algumas reacções é mais lenta. De referir, que embora seja fortemente recomendável manter os vinhos durante algumas semanas a temperaturas baixas, não se deve prolongar o estágio do vinho a essas mesmas temperaturas, visto que a temperatura pode inibir o desenvolvimento das características do vinho.

O físico escocês Maxwell trouxe uma melhoria ao círculo cromático Newton para a determinação da cor. Foi o primeiro a representar a cor num espaço bidimensional, (Figura 22) baseado em medidas psicofísicas.

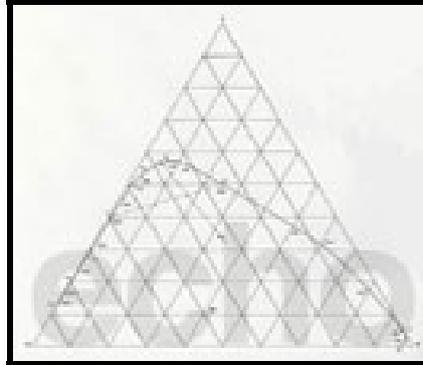


Figura 22 – Triângulo de Maxwell (modificado com uma curva de cores espectrais)^[59]

O desejo e a necessidade de uma determinação mais “objectiva” da cor conduziram ao desenvolvimento de um quadro normalizado de cores, através de um sistema de colorimetria baseado na simulação matemática da percepção da cor, e através de procedimentos padronizados de medida e quantificação desta percepção por parte da CIE (Comission Internationale d’Eclairage). O quadro acima referido foi construído através do método da medição indirecta das cores por comparação (colour matching)^[61]:

- A cor era medida por um observador com um dispositivo especial que lhe permitia variar as proporções de uma mistura aditiva constituída por 3 cores primárias (Red, Green, Blue). Neste contexto “cor” significava comprimento de onda. A vantagem deste sistema consistia no facto que a posição de cada cor poder ser determinada matematicamente em relação a cada cor primária.

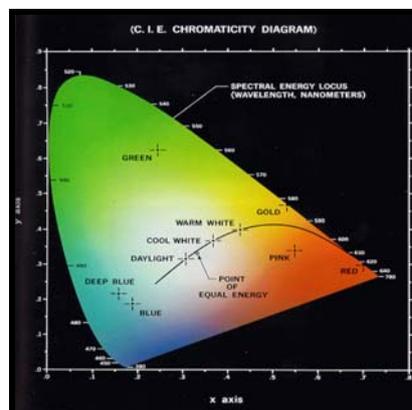


Figura 23 – Diagrama de cromaticidade CIExyz 1931^[62]

O sistema CIExyz^[22, 62] baseia-se então nos valores triestimulares e representa um espaço não uniforme da cor. Como é referido acima, este sistema é aditivo e descreve as cores através dos princípios de natureza tricromática (vermelho, verde e azul) de três cores primárias virtuais X, Y e Z.

A cor C é expressa pela seguinte combinação linear:

- $C = Xx + Yy + Zz$, onde x, y e z especificam as quantidades das cores primárias necessárias para descrever uma cor espectral.

A normalização das cores neste sistema conduz as seguintes equações:

- $x = X/(X+Y+Z)$;
- $y = Y/(X+Y+Z)$;
- $z = Z/(X+Y+Z)$, onde $x+y+z=1$.

Deste modo, qualquer que seja a cor, esta pode ser definida pelas coordenadas x e y (coordenadas de cromaticidade dependem apenas da tonalidade e saturação e são independentes da intensidade).

A luminosidade (significa a intensidade da luz) é dada pelo valor numérico Y.

A saturação significa a pureza da cor, isto é, a quantidade de branco que existe numa dada cor.

A tonalidade significa o comprimento de onda dominante.

As coordenadas x, y e z podem ser aplicadas a qualquer sistema de triestímulos produzido por uma fonte de luz real. A representação de x e y dá-nos o diagrama de cromaticidade (Figura 23), que permite identificar as cores complementares, determinar o comprimento de onda dominante e a saturação de uma cor.

O sistema CIExyz apresenta algumas limitações como o facto deste sistema de colorimetria ter sido desenvolvido mais para especificação da cor e não tanto para a aparência da cor, ou ainda o facto deste sistema, que se baseia nos valores triestimulares não representar um espaço não uniforme de cor, entre outros ^[22, 63].

As aplicações industriais de cores exigem a medida delas, assim como a determinação com precisão da diferença entre elas. Neste contexto, em 1976 a CIE introduziu o sistema CIE L*A*B* (paralelamente ao CIE L*A*B* foi desenvolvido o CIELUV que é mais indicado para fotografia e televisão), que se

baseia num espaço de cor tridimensional onde os eixos a^* e b^* (cromaticidade) formam um plano e L^* (luminosidade) corresponde a um eixo perpendicular a este plano. O $L^*=100$ significa o branco perfeito enquanto $L^*=0$ indica o preto. A coordenada a^* correlaciona o vermelho ($+a^*$) e o verde ($-a^*$) enquanto a coordenada b^* correlaciona por sua vez o amarelo ($+b^*$) com o azul ($-b^*$) (Figura 24)^[22, 63].

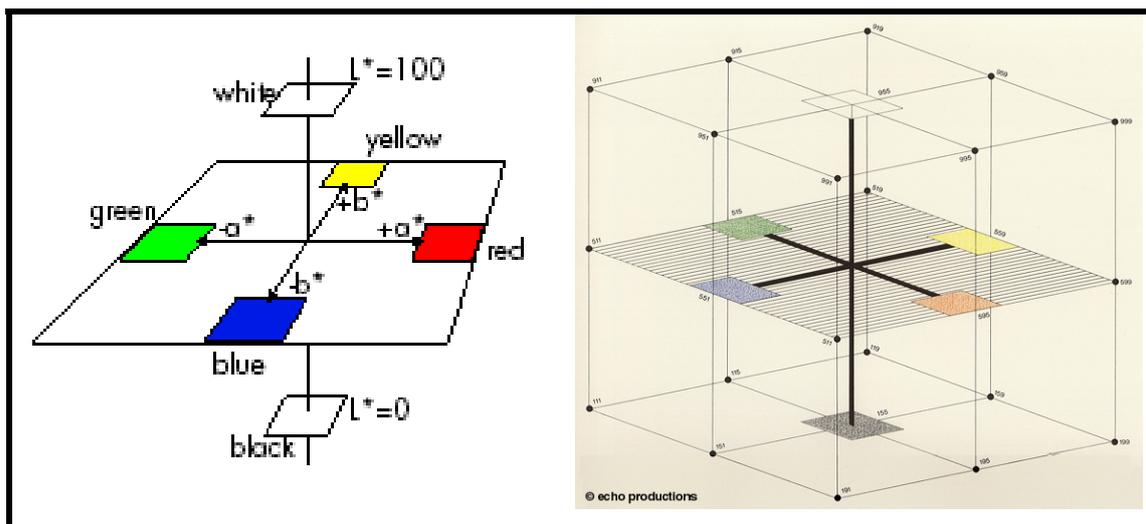


Figura 24 – CIE $L^*A^*B^*$ System^[62, 64]

A transformação dos valores triestimulares para as coordenadas $L^*a^*b^*$ é dada por^[22, 63]:

- $L^*=116 (Y/Y_n)^{1/3}-16$ se $Y/Y_n > 0,008856$;
- $L^*=903.3(Y/Y_n)$ se $Y/Y_n \leq 0,008856$;
- $a^*=500[f(X/X_n)-f(Y/Y_n)]$ se $l \leq 0,008856$ então $f(l)=7,787(l)+16/116$, se $l > 0,008856$ então $f(l)=(l)^{1/3}$;
- $b^*=200[f(Y/Y_n)^{1/3}-f(Z/Z_n)^{1/3}]$ se $l \leq 0,008856$ então $f(l)=7,787(l)+16/116$, se $l > 0,008856$ então $f(l)=(l)^{1/3}$ e onde X_n, Y_n, Z_n são os valores triestimulares do iluminante.

Os valores de cromaticidade (C^*_{ab}) e o ângulo de tonalidade (h_{ab}) para o espaço CIE $L^*A^*B^*$ são definidos por^[22, 63]:

- $C^*_{ab}=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$;
- $h_{ab}=\tan^{-1}(b^*/a^*)$.

Uma das razões para que o espaço CIE $L^*A^*B^*$ se tornasse tão popular foi a possibilidade de se poder medir a diferença entre as cores, o que é feito através

do cálculo das distâncias euclidianas entre dois pontos no espaço CIE $L^*A^*B^*$ [22, 63].

- $\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$, onde $\Delta L^* = L^*_T - L^*_S$, $\Delta a^* = a^*_T - a^*_S$, $\Delta b^* = b^*_T - b^*_S$; as letras em índice S e T significam padrão e ensaio respectivamente.

O significado de ΔE^*_{ab} pode ser compreendido através da diferença entre o branco perfeito ($L^*=100, a^*=b^*=0$) e o perfeito preto ($L^*=a^*=b^*=0$) que é de 100 unidades ΔE^*_{ab} ao passo que na indústria as tolerâncias rondam 1,0 unidades CIE $L^*A^*B^*$.

1.1. Índice de Sudraud

As características cromáticas de um vinho podem ser definidas em termos de luminosidade e cromaticidade. A luminosidade define-se como sendo a transmitância e varia na razão inversa da intensidade da cor do vinho enquanto a cromaticidade corresponde ao comprimento de onda dominante (caracteriza a tonalidade) e a pureza. Convencionalmente e também por razões de comodidade, as características cromáticas dos vinhos tintos e rosés são definidos em termos de intensidade (representa a totalidade da cor como um todo) e tonalidade (é um indicador da evolução da cor em direcção ao laranja) [65].

Um espectro de um vinho jovem apresenta por um lado, um máximo aos 520 nm devido às antocianas e às suas combinações sob a forma de catião flavílio e, por outro lado um mínimo por volta dos 420 nm. Sudraud propôs em 1958 que a intensidade (IC) e a tonalidade (Ton) eram dadas pelas seguintes fórmulas [6, 13, 22]:

- $IC = A_{420} + A_{520}$;
- $Ton = A_{420} / A_{520}$

1.2. Índice de Glories (método usual)

As medições acima referidas levavam em conta apenas as contribuições da cor vermelha e amarela para a cor global. Embora o conhecimento destes valores (IC) expressasse bem a cor dos vinhos mais velhos (mais do que um ano) não traduziam bem o aspecto mais ou menos “sombreado” dos vinhos mais novos [6]. Por outro lado, a componente azul atribuída as formas quinónicas das antocianas

livres e combinadas está longe de ser negligenciável, em especial quando o pH dos vinhos se aproxima de 4^[2, 6, 65].

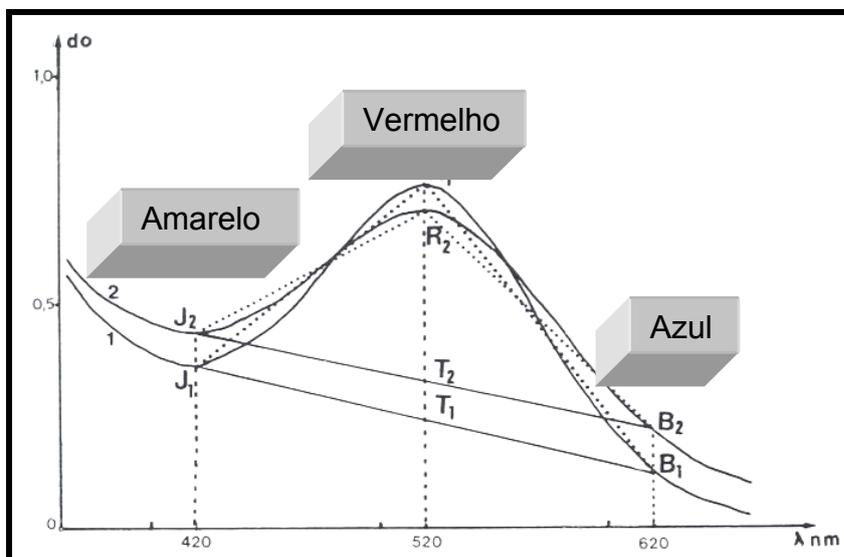


Figura 25 – Espectro de dois vinhos novos com cores diferentes. (1) vermelho vivo; (2) vermelho sombreado^[6].

Glories propôs que se medisse a absorvência a 420, 520 e 620, através de uma cuvete com 1mm de percurso óptico (Figura 25):

- $IC' = A_{420} + A_{520} + A_{620}$, onde IC' é a Intensidade;
- A composição da cor, isto é a contribuição (sob a forma de percentagem) de cada um dos componentes da cor para a cor global pode ser determinada da seguinte forma:
 - $\%amarelo = \frac{A_{420}}{(A_{420} + A_{520} + A_{620})} \times 100$;
 - $\%vermelho = \frac{A_{520}}{(A_{420} + A_{520} + A_{620})} \times 100$;
 - $\%azul = \frac{A_{620}}{(A_{420} + A_{520} + A_{620})} \times 100$, a cor do vinho será tanto mais escura quanto maior for a percentagem da cor devido ao azul;
- A percentagem de cor vermelha dA (% Brilho), devido aos catiões flavílio das antocianinas livres e combinadas pode ser inferida do espectro através da mediana RT do triângulo JRB a absorvência 520 (Figura 25):
 - $da \% = (1 - \frac{A_{420} + A_{620}}{2 \times A_{520}}) \times 100$, Percentagens dA de 60-80%, correspondem a um espectro bem definido e com um máximo estreito (Figura 25), indicando que o vinho é caracterizado por um vermelho

vivo. Quando o espectro é caracterizado por um máximo mais achatado e conseqüentemente com um espectro menos bem definido (dA corresponde a uma percentagem inferior a 40%), a cor vermelha do vinho é mais fraca em relação as outras cores (amarelo, azul) e o vinho possui uma cor vermelho tijolo ou vermelho escuro. Os valores de dA situam-se entre os 40-60 no caso de vinhos novos, sendo que quanto maior for o valor dA , mais dominante é a cor vermelha do vinho.

Capítulo IV- Experimental

1. Planeamento experimental

O objectivo do trabalho é o estudo da influência dos efeitos do pH, dióxido de enxofre (SO₂), etanal e etanol na cor de vinhos tintos. Para a realização desse estudo escolheu-se 3 vinhos monocasta (um deles de anos diferentes) fornecidos gentilmente pela Estação Vitivinícola da Bairrada:

- Cabernet Sauvignon (1996, 2005, 2006);
- Baga (2005);
- Touriga Nacional (2005).

Para se estudar os efeitos de cada um dos parâmetros anteriormente mencionados na cor dos vinhos tintos, foi necessário realizar um planeamento experimental (2^k experiências e $k=4$, Tabela 24) de 4 factores (pH, SO₂, Etanol e Etanal) e dois níveis (os níveis escolhidos foram o nível médio 0 (Inferior) e o nível extremo (Superior) que se encontra a distância + 2,3784 da origem)^[8].

Tabela 24- Definição e nível das variáveis independentes ^[8]

Variável	Símbolo	Níveis			
		-2,3784	-1	0	+1 + 2,3784
pH ^[43,53]	P	3		pH inicial do vinho	4
SO ₂ ^[75]	S	[SO ₂] _{total} Inicial mg L ⁻¹		[SO ₂] _{total} intermédia	160 mg L ⁻¹
Etanol ^[75]	A	Etanol inicial (%v/v)		Etanol intermédio (%v/v)	15 (% v/v)
Etanal ^[22]	E	[Etanal] _{total} Inicial mg L ⁻¹		[Etanal] _{total} intermédia	160 mg L ⁻¹

Os planeamentos experimentais foram realizados levando em conta os valores limites referidos acima na Tabela 24 e tendo por base os valores iniciais de cada um dos parâmetros presentes em cada um dos vinhos (Tabela 25).

Tabela 25- Resultados iniciais para os diversos vinhos

	pH	SO ₂ total mg L ⁻¹	Etanol %v/v	Etanal mg L ⁻¹
Cabernet 1996	3,38	77	11,1	39,83
Cabernet 2005	3,32	50	13,8	34,39
Cabernet 2006	3,56	27	13,1	26,77
Touriga Nacional 2005	3,56	52	14,3	30,02
Baga 2005	3,06	66	12,1	56,63

Entre a adição de todos os constituintes, nas quantidades definidas pelo planeamento, e as análises decorreram sempre 5 dias úteis.

O SO₂ foi adicionado a cada vinho sob a forma de metabissulfito de sódio sólido (100g metabissulfito correspondem aproximadamente a 67,1g de SO₂).

O acetaldeído foi adicionado a cada vinho sob a forma de trímero acetaldeído-amoníaco purificado no estado sólido (1g do trímero acetaldeído-amoníaco corresponde a 0,7212g de acetaldeído).

Para ajustar o etanol (% v/v) ao grau alcoólico pretendido utilizou-se etanol absoluto.

O medidor de pH (pH METER 538 WTW) utilizado para se fazer o ajuste do pH foi calibrado com soluções tampão 2 e 4.

O ajustamento ao valor desejado de pH foi feito recorrendo-se a soluções de concentração variadas de NaOH e HCl para que o volume adicionado destas soluções fossem na ordem dos µL.

O volume de cada amostra preparada foi de 140 mL. Após a adição de trímero acetaldeído-amoníaco, ajuste de pH e adição de metabissulfito de sódio, a amostra era então dividida por 3 frascos (um com capacidade de levar ≈ 110 mL e outros 2 frascos com capacidade ≈ 15 mL cada. O frasco maior era enviado para análise na estação vitivinícola enquanto que os frascos mais pequenos ficavam para análise no laboratório de química analítica.

2. Reagentes e soluções

2.1. Reagentes

- Trímero acetaldeído-amoníaco, C₆H₁₅N₃·3H₂O (Fluka);
- Nitroprussiato de sódio dihidratado, Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O (Sigma Aldrich);
- Piperidina, (Riedel-de Haan);
- Etanol absoluto, C₂H₆O (Sigma Aldrich);
- Metabissulfito de Sódio, Na₂S₂O₅ (PRONALAB);
- Éter dietílico, (C₂H₅)₂O (LAB-SCAN Analytical Sciences).

2.2. Soluções preparadas

- Solução de Metabissulfito de Sódio (5% SO₂);
- Solução de Nitroprussiato de Sódio (4 g/dm³);
- Solução Mãe de trímero acetaldeído-amoniaco 1400 mg/dm³ (1000,97 mg/dm³ em acetaldeído);
- Solução piperidina (10% (v/v)).

3. Metodologias de análise

3.1. Obtenção dos espectros do visível para cada um dos vinhos

Para se traçar os espectros dos vinhos procedeu-se a um varrimento entre os 350-700 nm, utilizando para o efeito células com 1mm de percurso óptico, num Espectrofotómetro SCHIMADZU (UV-2101 PC).

3.2. Análise do acetaldeído total e combinado por espectrofotometria para cada uma das amostras

O acetaldeído foi determinado pelo método proposto pela O.I.V., que vem descrito em detalhe no anexo I. O método foi modificado no que concerne à adição do acetaldeído^[66], tendo sido usado o trímero acetaldeído-amoniaco evitando-se deste modo a necessidade de se proceder a uma destilação de acetaldeído como era referido pelo método proposto pela O.I.V..

O vinho é previamente descorado por contacto com carvão activado e filtrado. O princípio básico do método baseia-se numa reacção corada que vai do violeta ao verde por adição de nitroprussiato de sódio (5 mL) e piperidina (5 mL) a 2 mL de filtrado incolor.

O espectrofotómetro é utilizado em modo cinético, sendo que a absorvência é medida a 570 nm. Regista-se o valor máximo de absorvência, que vai aumentando até atingir um valor máximo por volta dos 50 – 60 s após o início da reacção, diminuindo depois. O método permite obter o acetaldeído combinado e total por adição de um excesso de dióxido de enxofre.

3.3. Determinação do pH, SO₂ livre e total e grau alcoólico para cada uma das amostras

As análises ao SO₂ total e livre foram realizadas pelo método de Ripper simples. As determinações do teor alcoométrico foram realizadas por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Tanto as análises ao SO₂ total e livre como teor alcoométrico foram realizadas na estação vitivinícola da Bairrada.

As leituras de pH foram realizadas no laboratório de química analítica da universidade de Aveiro.

4. Variação dos factores

4.1. Planeamento experimental do Cabernet Sauvignon 1996

Tabela 26- Planeamento experimental do Cabernet Sauvignon 1996

Amostras	pH	Na ₂ S ₂ O ₅ mg	Etanol mL	Trímero acetaldeído- amoníaco mg	Níveis			
A1	4,00	17,306	5,46	23,307	+	+	+	+
A2	4,00	17,302	5,46	11,652	+	+	+	-
A3	4,00	17,305	2,73	23,307	+	+	-	+
A4	4,01	17,304	2,73	11,650	+	+	-	-
A5	4,01	8,708	5,46	23,309	+	-	+	+
A6	3,99	8,706	5,46	11,650	+	-	+	-
A7	4,00	8,708	2,73	23,309	+	-	-	+
A8	4,00	8,700	2,73	11,658	+	-	-	-
A9	3,37	17,309	5,46	23,308	-	+	+	+
A10	3,38	17,308	5,46	11,654	-	+	+	-
A11	3,38	17,309	2,73	23,300	-	+	-	+
A12	3,38	17,305	2,73	11,659	-	+	-	-
A13	3,37	8,700	5,46	23,303	-	-	+	+
A14	3,39	8,700	5,46	11,652	-	-	+	-
A15	3,38	8,709	2,73	23,300	-	-	-	+
A16	3,38	8,707	2,73	11,659	-	-	-	-

4.2. Planejamento experimental do Cabernet Sauvignon 2005

Tabela 27- Planejamento experimental do Cabernet Sauvignon 2005

Amostras	pH	Na ₂ S ₂ O ₅ mg	Etanol mL	Trímero acetaldéido- amoníaco mg	Níveis			
A1	4,01	27,759	1,624	24,397	+	+	+	+
A2	4,01	27,752	1,624	12,196	+	+	+	-
A3	4,00	27,751	0,812	24,395	+	+	-	+
A4	4,00	27,750	0,812	12,193	+	+	-	-
A5	4,00	13,871	1,624	24,399	+	-	+	+
A6	4,01	13,874	1,624	12,190	+	-	+	-
A7	4,01	13,873	0,812	24,399	+	-	-	+
A8	4,00	13,872	0,812	12,190	+	-	-	-
A9	3,32	27,754	1,624	24,390	-	+	+	+
A10	3,32	27,752	1,624	12,190	-	+	+	-
A11	3,33	27,751	0,812	24,391	-	+	-	+
A12	3,33	27,756	0,812	12,196	-	+	-	-
A13	3,31	13,871	1,624	24,398	-	-	+	+
A14	3,32	13,872	1,624	12,199	-	-	+	-
A15	3,33	13,875	0,812	24,390	-	-	-	+
A16	3,32	13,872	0,812	12,199	-	-	-	-

4.3. Planejamento experimental do Cabernet Sauvignon 2006

Tabela 28- Planejamento experimental do Cabernet Sauvignon 2006

Amostras	pH	Na ₂ S ₂ O ₅ mg	Etanol mL	Trímero acetaldéido- amoníaco mg	Níveis			
A1	4,00	27,759	2,730	25,861	+	+	+	+
A2	4,01	27,752	2,730	12,934	+	+	+	-
A3	4,01	27,75	1,365	25,860	+	+	-	+
A4	4,00	27,756	1,365	12,933	+	+	-	-
A5	4,01	13,876	2,730	25,869	+	-	+	+
A6	4,00	13,87	2,730	12,933	+	-	+	-
A7	4,01	13,875	1,365	25,868	+	-	-	+
A8	3,99	13,876	1,365	12,932	+	-	-	-
A9	3,56	27,754	2,730	25,862	-	+	+	+
A10	3,55	27,750	2,730	12,931	-	+	+	-
A11	3,56	27,755	1,365	25,862	-	+	-	+
A12	3,56	27,75	1,365	12,932	-	+	-	-
A13	3,57	13,87	2,730	25,863	-	-	+	+
A14	3,56	13,876	2,730	12,934	-	-	+	-
A15	3,56	13,871	1,365	25,862	-	-	-	+
A16	3,56	13,877	1,365	12,930	-	-	-	-

4.4. Planeamento experimental do Baga 2005

Tabela 29- Planeamento experimental do Baga 2005

Amostras	pH	Na ₂ S ₂ O ₅ mg	Etanol mL	Trímero acetaldéido- amoníaco mg	Níveis			
A1	4,01	19,610	4,120	20,061	+	+	+	+
A2	3,99	19,610	4,120	10,049	+	+	+	-
A3	4,01	19,616	2,060	20,060	+	+	-	+
A4	4,01	19,619	2,060	10,042	+	+	-	-
A5	3,99	9,811	4,120	20,060	+	-	+	+
A6	4,01	9,819	4,120	10,040	+	-	+	-
A7	4,01	9,818	2,060	20,069	+	-	-	+
A8	4,00	9,818	2,060	10,049	+	-	-	-
A9	3,07	19,617	4,120	20,060	-	+	+	+
A10	3,05	19,618	4,120	10,049	-	+	+	-
A11	3,06	19,610	2,060	20,069	-	+	-	+
A12	3,06	19,611	2,060	10,042	-	+	-	-
A13	3,07	9,818	4,120	20,068	-	-	+	+
A14	3,07	9,818	4,120	10,040	-	-	+	-
A15	3,05	9,818	2,060	20,060	-	-	-	+
A16	3,06	9,815	2,060	10,041	-	-	-	-

4.5. Planeamento experimental do Touriga Nacional 2005

Tabela 30- Planeamento experimental do Touriga Nacional 2005

Amostras	pH	Na ₂ S ₂ O ₅ mg	Etanol mL	Trímero acetaldéido- amoníaco mg	Níveis			
A1	3,99	22,530	0,924	25,220	+	+	+	+
A2	3,99	22,537	0,924	12,619	+	+	+	-
A3	3,99	22,539	0,462	25,220	+	+	-	+
A4	3,99	22,533	0,462	12,617	+	+	-	-
A5	3,99	11,275	0,924	25,220	+	-	+	+
A6	4,00	11,276	0,924	12,610	+	-	+	-
A7	3,99	11,270	0,462	25,221	+	-	-	+
A8	3,99	11,279	0,462	12,618	+	-	-	-
A9	3,55	22,530	0,924	25,223	-	+	+	+
A10	3,56	22,539	0,924	12,619	-	+	+	-
A11	3,56	22,532	0,462	25,220	-	+	-	+
A12	3,57	22,539	0,462	12,611	-	+	-	-
A13	3,56	11,270	0,924	25,227	-	-	+	+
A14	3,57	11,270	0,924	12,617	-	-	+	-
A15	3,55	11,270	0,462	25,220	-	-	-	+
A16	3,55	11,271	0,462	12,617	-	-	-	-

Capítulo V – Resultados e Discussão

1. Incertezas dos métodos

Na impossibilidade de se fazer 5 réplicas para cada uma das experiências (foram sempre feitas duas réplicas), fez-se 5 réplicas para um dos vinhos. Estes foram os intervalos de confiança admitidos para todas as análises.

Tabela 31- Resultados obtidos para cada uma das réplicas

Análises Réplicas	pH	SO ₂ Total	SO ₂ Livre	Etanal Total	Etanal Combinado	Etanol
Réplica 1	3,35	77	6	40	22	11,21
Réplica 2	3,33	77	6	41	22	11,22
Réplica 3	3,32	86	7	41	22	11,19
Réplica 4	3,32	72	5	41	22	11,20
Réplica 5	3,32	74	6	39	21	11,22

Tabela 32- Intervalo de confiança para o pH, dióxido de enxofre e etanol

Análises Réplicas	pH	SO ₂ Total	SO ₂ Livre	Etanol	t _{5-1;0,05}
Desvio Padrão (dp)	0.01	5	1	0.01	2,78
Intervalo de confiança *	3,33±0,01	77±7	6±1	11,21±0,02	

$$* \bar{X} \pm t_{n-1} \times dp / \sqrt{n}$$

Tabela 33- Parâmetros da recta (a x + b) e respectivo erro padrão (Syx)

Parâmetros	a	b	Syx
	0,0050	0,059	0,0069

Tabela 34- Intervalo de confiança para o etanal

Análises Réplicas	Etanal total	Etanal combinado	t _{6-2;0,05}
Desvio Padrão (S _{x0}) *	1	1	2,78
Intervalo de confiança *	41±2	22±3	

$$* S_{x0} = s_{yx} / a \times \sqrt{1/r + 1/n \times (y_0 - \bar{y})^2 / (a^2 \times \sum_i (x_i - \bar{x})^2)}$$

$$* \bar{X} \pm t_{n-1} \times S_{x0}$$

2. Espectros no visível e resultados para cada um dos vinhos

Abaixo apresentam-se os espectros e os resultados das análises do vinho inicial (A0) e das respectivas amostras com adições (A1, A2, ..., A16), para cada um dos vinhos.

2.1. Vinho Cabernet Sauvignon 1996

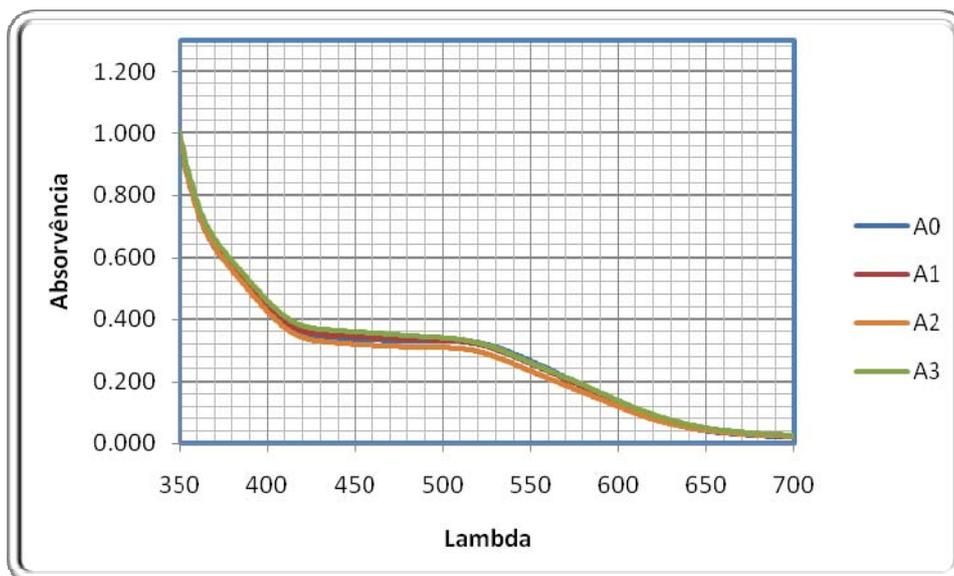


Figura 26 – Espectro de Absorção do Cabernet 1996 (A0-A3)

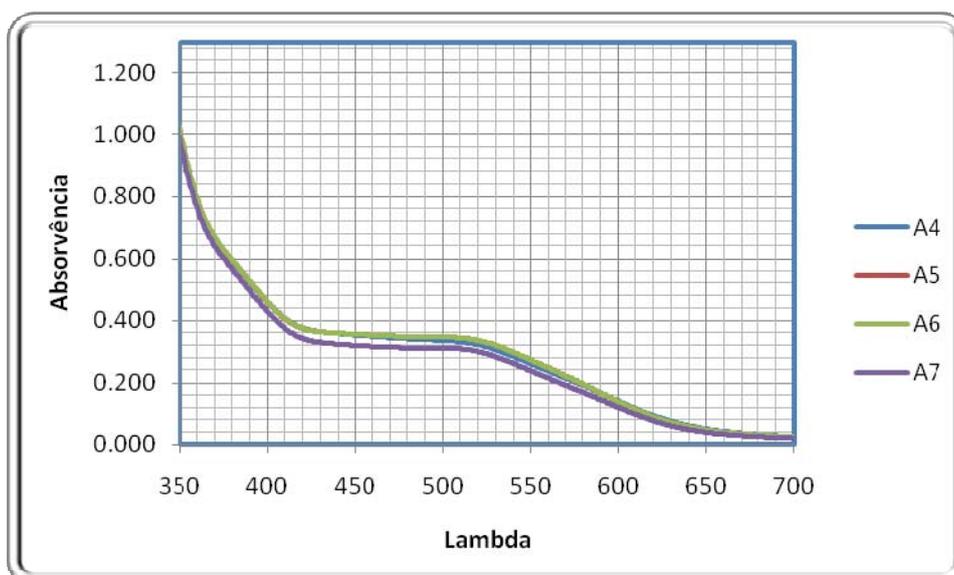


Figura 27- Espectro de Absorção do Cabernet 1996 (A4-A7)

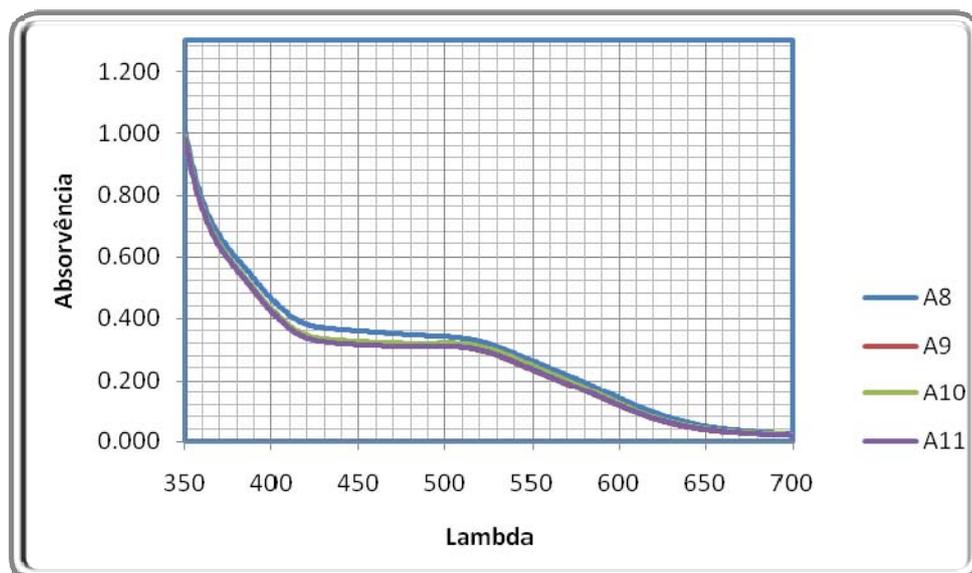


Figura 28- Espectro de Absorção do Cabernet 1996 (A8-A11)

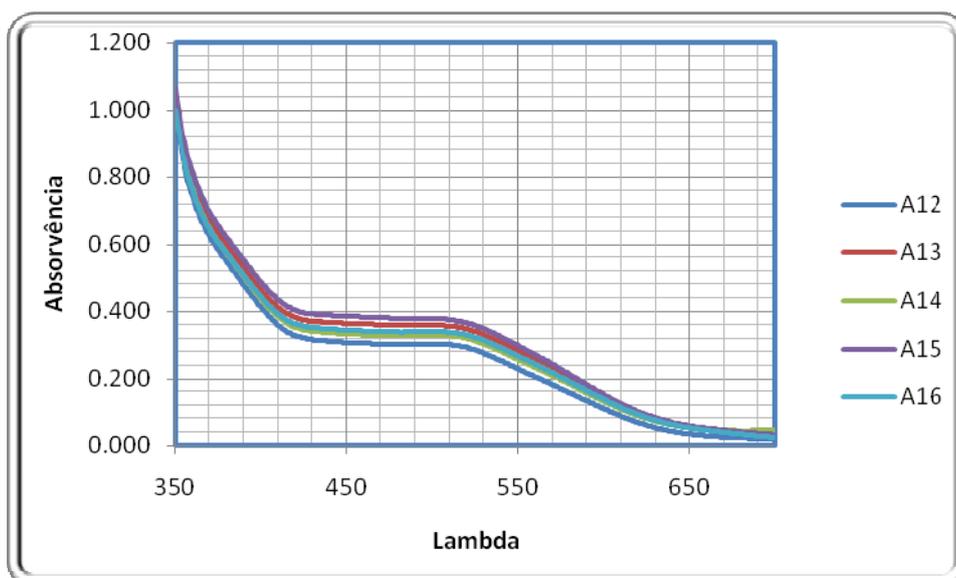


Figura 29- Espectro de Absorção do Cabernet 1996 (A12-A16)

Tabela 35- Resultados obtidos para o Cabernet Sauvignon 1996

AMOSTRAS	pH	SO ₂ TOTAL (mg L ⁻¹)	SO ₂ LIVRE (mgL ⁻¹)	ETANAL TOTAL (mg L ⁻¹)	ETANAL Livre (mg L ⁻¹)	ETANOL (%v/v)
A1	3,62	92	6	149	34	14,88
A2	3,57	70	5	94	16	14,83
A3	3,96	117	6	132	27	12,70
A4	3,97	129	8	111	31	12,77
A5	3,49	96	6	80	17	14,82
A6	3,51	70	7	54	13	14,89
A7	3,95	91	6	121	47	12,77
A8	3,95	98	7	65	24	12,75
A9	3,39	78	6	92	17	14,73
A10	3,35	83	7	66	24	14,77
A11	3,33	88	6	129	27	12,79
A12	3,34	94	6	69	11	12,81
A13	3,40	83	6	150	14	14,72
A14	3,36	63	7	74	9	14,83
A15	3,32	75	6	134	54	12,80
A16	3,34	85	6	91	28	12,76

2.2. Cabernet Sauvignon 2005

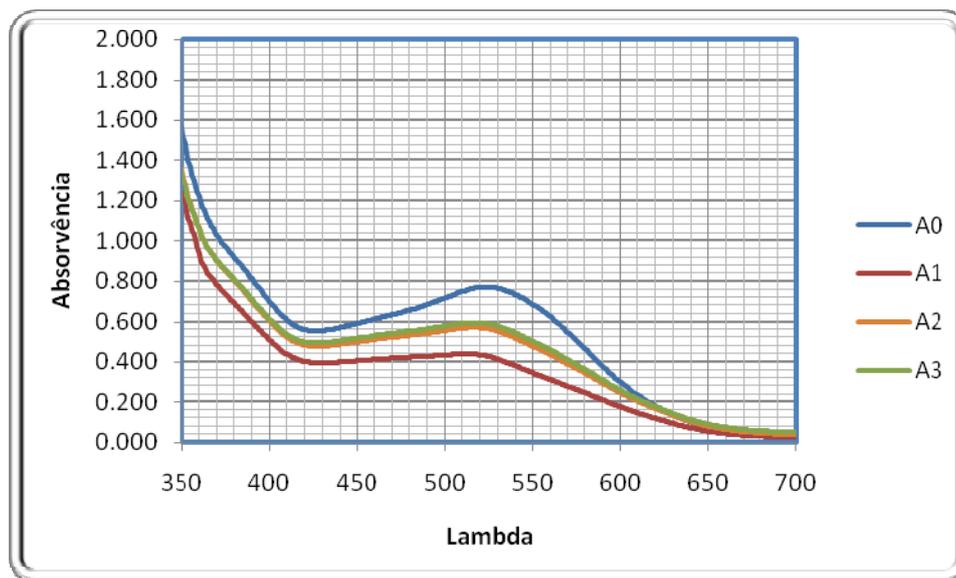


Figura 30- Espectro de Absorção do Cabernet 2005 (A0-A3)

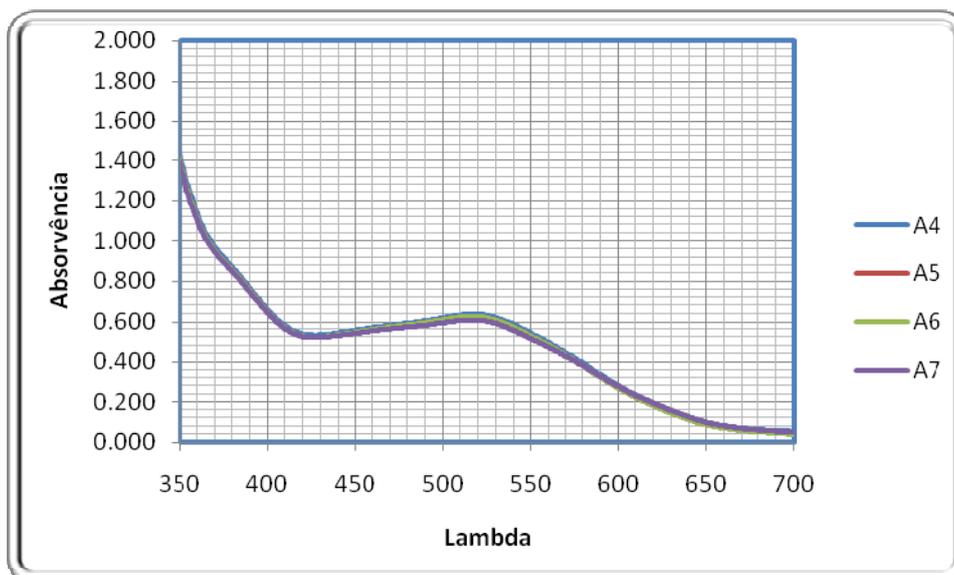


Figura 31- Espectro de Absorção do Cabernet 2005 (A4-A7)

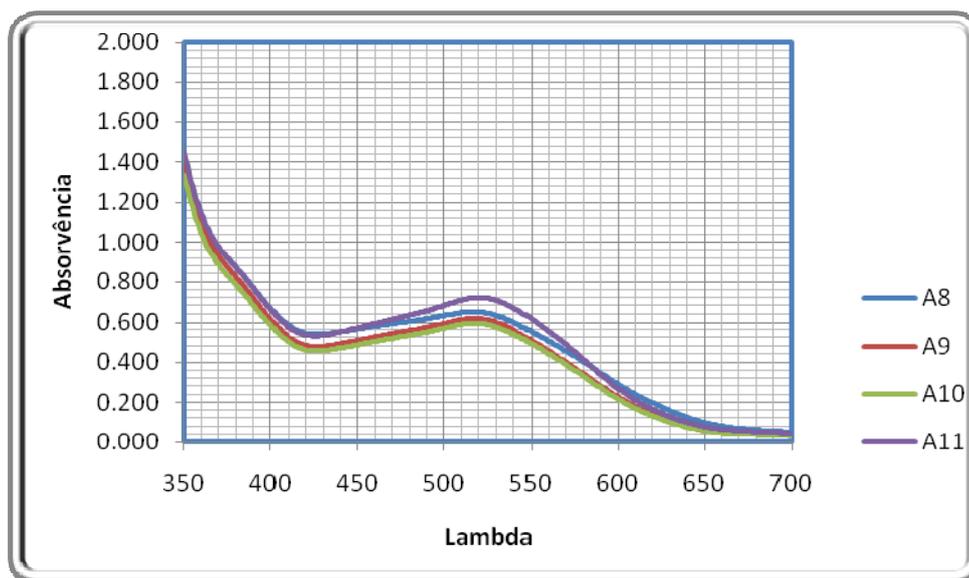


Figura 32- Espectro de Absorção do Cabernet 2005 (A8-A11)

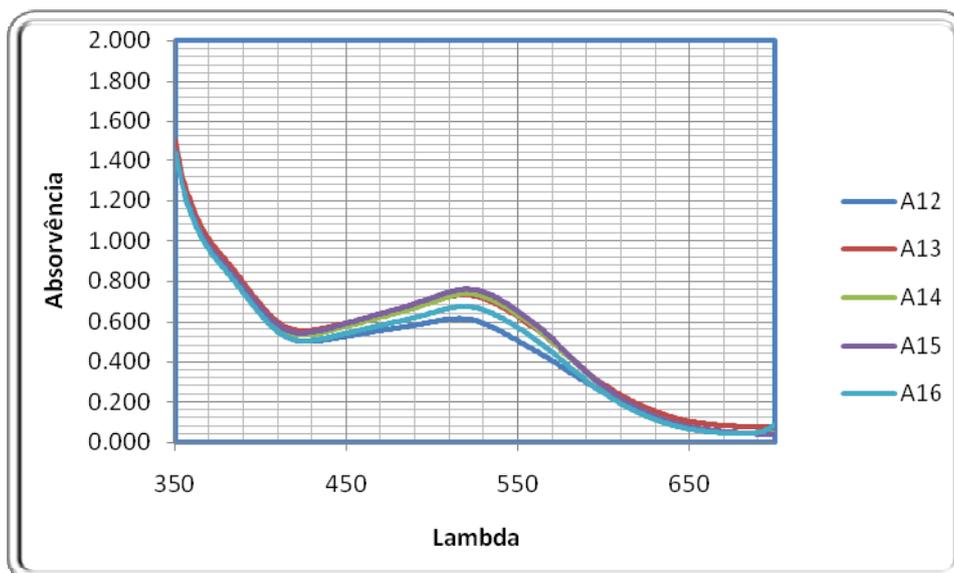


Figura 33- Espectro de Absorção do Cabernet 2005 (A12-A16)

Tabela 36- Resultados obtidos para o Cabernet Sauvignon 2005

Amostras	pH	SO ₂ Total (mg L ⁻¹)	SO ₂ Livre (mg L ⁻¹)	Etanal Total (mg L ⁻¹)	Etanal Livre (mg L ⁻¹)	Etanol (%v/v)
A1	4,22	72	5	151	9	14,88
A2	4,04	80	5	87	7	14,81
A3	4,03	95	5	151	6	14,31
A4	4,06	109	6	85	3	13,87
A5	4,13	65	5	154	9	14,82
A6	4,30	62	5	95	26	14,74
A7	4,07	69	5	157	13	14,33
A8	4,07	70	5	96	22	14,37
A9	3,37	85	5	153	19	14,74
A10	3,32	101	6	89	7	14,76
A11	3,36	73	5	151	20	14,30
A12	3,35	91	6	89	7	14,29
A13	3,36	67	5	148	9	14,78
A14	3,35	70	5	95	15	14,68
A15	3,33	71	4	149	30	14,30
A16	3,31	63	4	93	15	14,29

2.3. Cabernet Sauvignon 2006

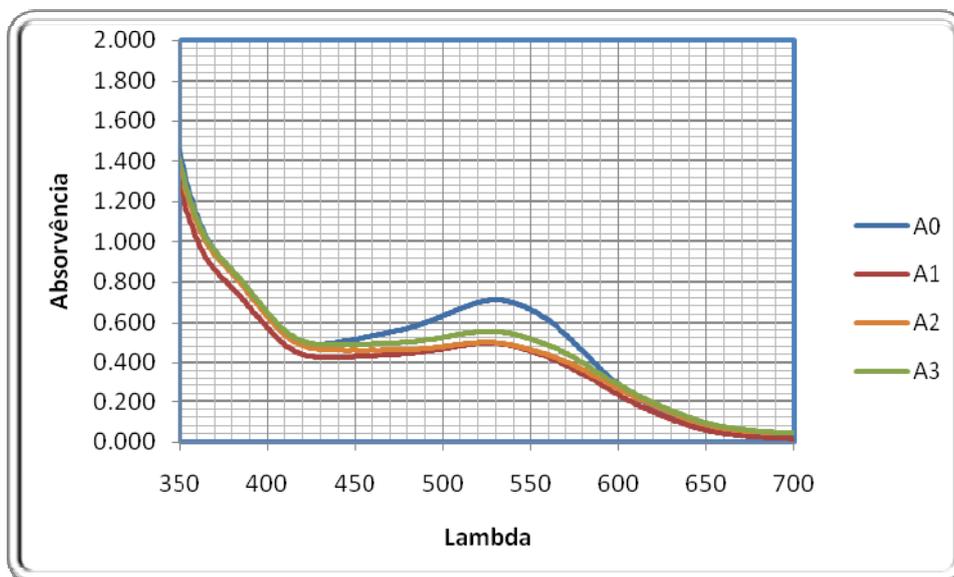


Figura 34- Espectro de Absorção do Cabernet 2006 (A0-A3)

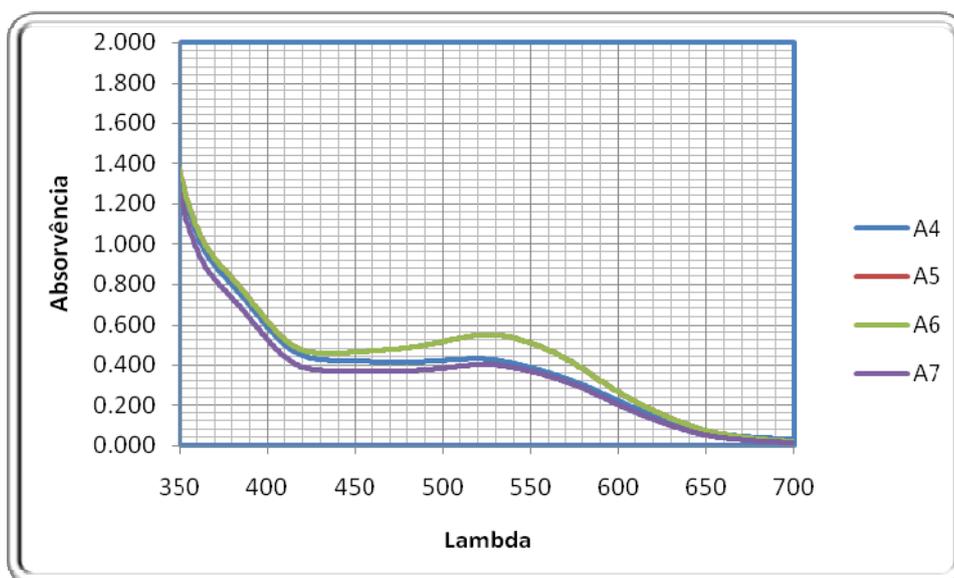


Figura 35- Espectro de Absorção do Cabernet 2006 (A4-A7)

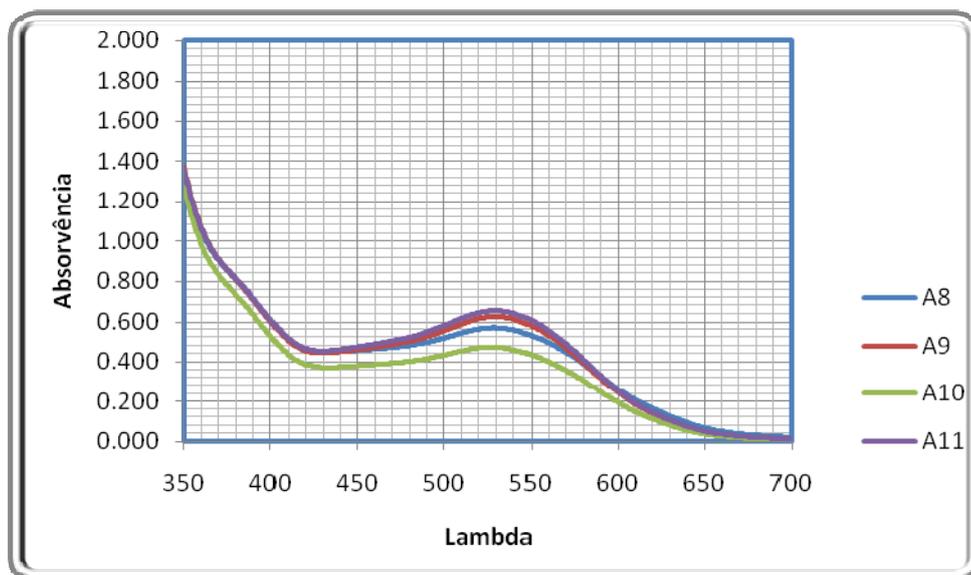


Figura 36- Espectro de Absorção do Cabernet 2006 (A8-A11)

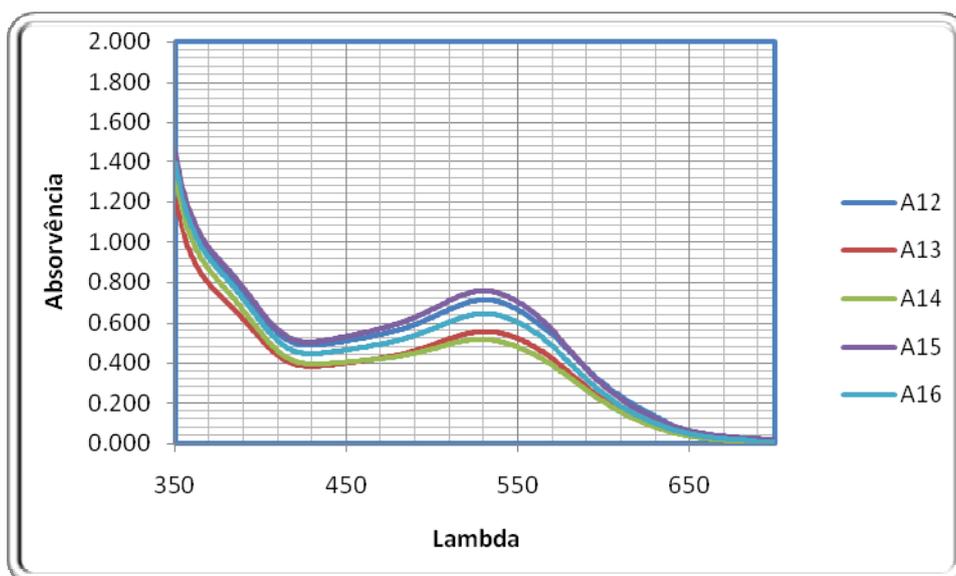
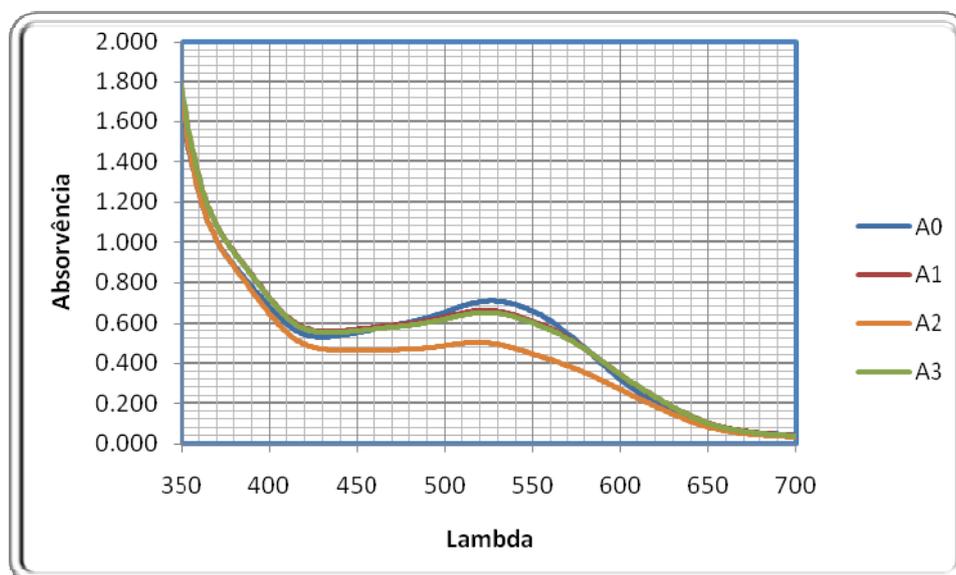


Figura 37- Espectro de Absorção do Cabernet 2006 (A12-A16)

Tabela 37- Resultados obtidos para o Cabernet Sauvignon 2006

Amostras	pH	SO ₂ Total (mg L ⁻¹)	SO ₂ Livre (mg L ⁻¹)	Etanal Total (mg L ⁻¹)	Etanal Livre (mg L ⁻¹)	Etanol (%v/v)
A1	4,08	86	6	155	46	14,69
A2	4,21	78	8	91	5	14,69
A3	4,13	70	6	135	29	13,70
A4	4,24	97	9	91	7	13,75
A5	4,08	51	6	156	53	14,72
A6	4,24	29	6	88	7	14,78
A7	4,20	66	6	148	35	13,89
A8	3,99	61	7	89	11	13,93
A9	3,55	45	6	156	14	14,74
A10	3,59	98	11	88	6	14,64
A11	3,56	122	8	146	27	13,84
A12	3,52	74	7	86	11	13,84
A13	3,54	56	6	138	26	14,76
A14	3,53	41	6	88	5	14,72
A15	3,50	62	6	156	33	13,94
A16	3,53	55	6	89	9	13,82

2.4. Baga 2005

**Figura 38-** Espectro de Absorção do Baga 2005 (A0-A3)

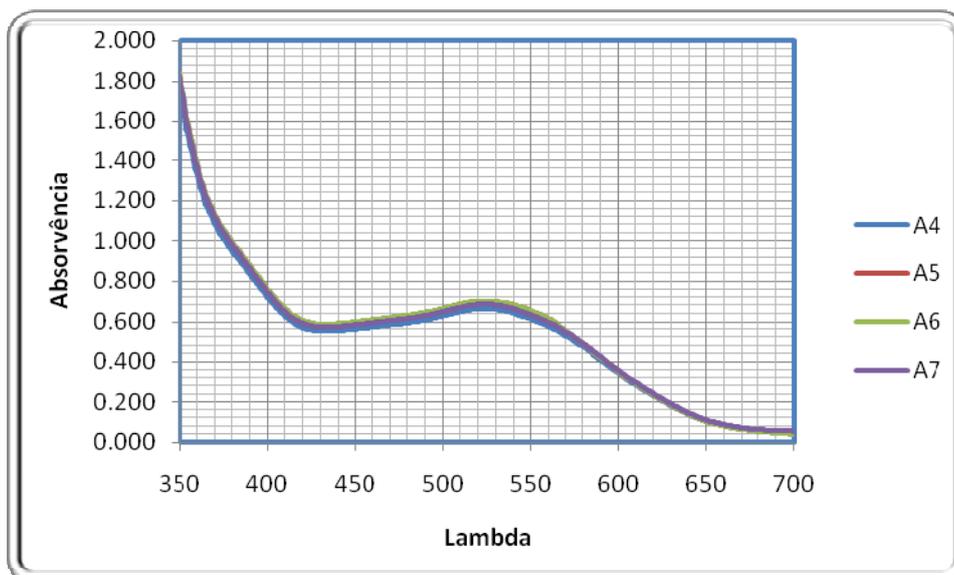


Figura 39- Espectro de Absorção do Baga 2005 (A4-A7)

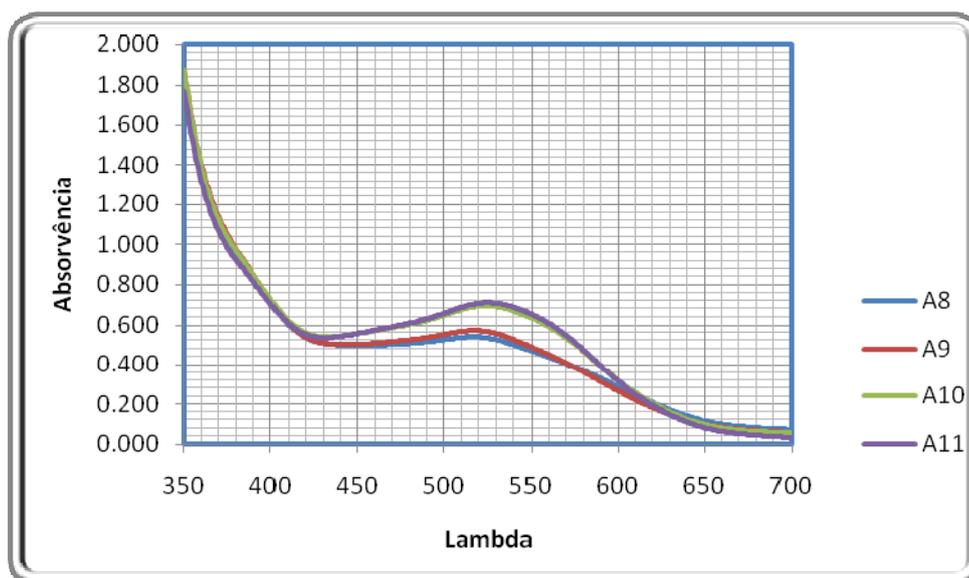


Figura 40- Espectro de Absorção do Baga 2005 (A8-A11)

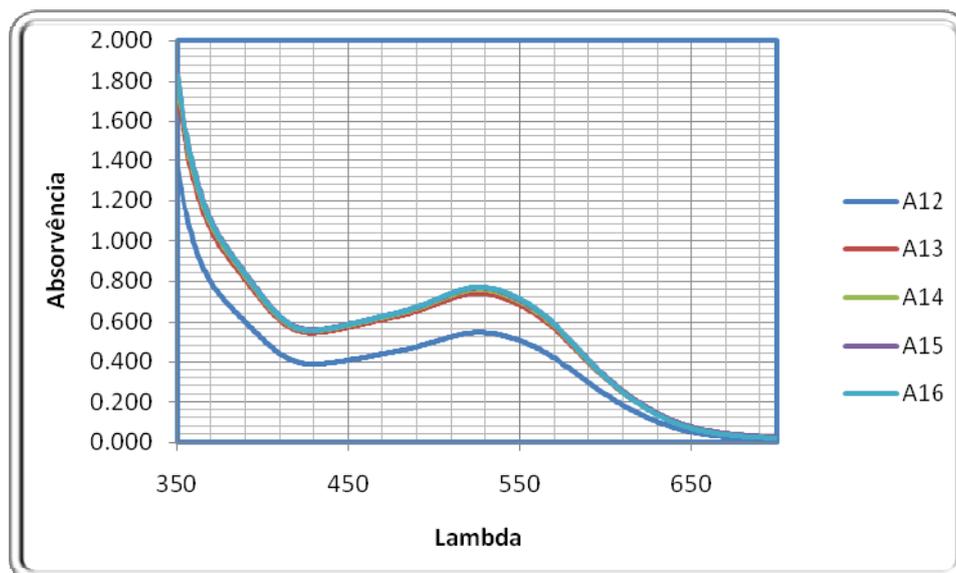


Figura 41- Espectro de Absorção do Baga 2005 (A12-A16)

Tabela 38- Resultados obtidos para o Baga 2005

Amostras	pH	SO ₂ Total (mg L ⁻¹)	SO ₂ Livre (mg L ⁻¹)	Etanal Total (mg L ⁻¹)	Etanal Livre (mg L ⁻¹)	Etanol (%v/v)
A1	4,14	91	5	155	46	14,50
A2	4,57	94	5	91	5	14,43
A3	4,18	107	6	135	29	13,19
A4	4,06	106	6	91	7	13,15
A5	4,05	90	6	156	53	14,46
A6	4,05	93	6	88	7	14,51
A7	4,18	104	6	148	35	13,22
A8	4,13	89	6	89	11	13,22
A9	3,25	112	5	156	14	14,47
A10	3,09	116	7	88	6	14,54
A11	3,15	96	5	146	27	13,24
A12	3,10	105	6	86	11	13,09
A13	3,14	93	5	138	26	14,63
A14	3,09	93	6	88	5	14,36
A15	3,11	83	5	156	33	13,26
A16	3,11	84	6	89	9	13,15

2.5. Touriga Nacional 2005

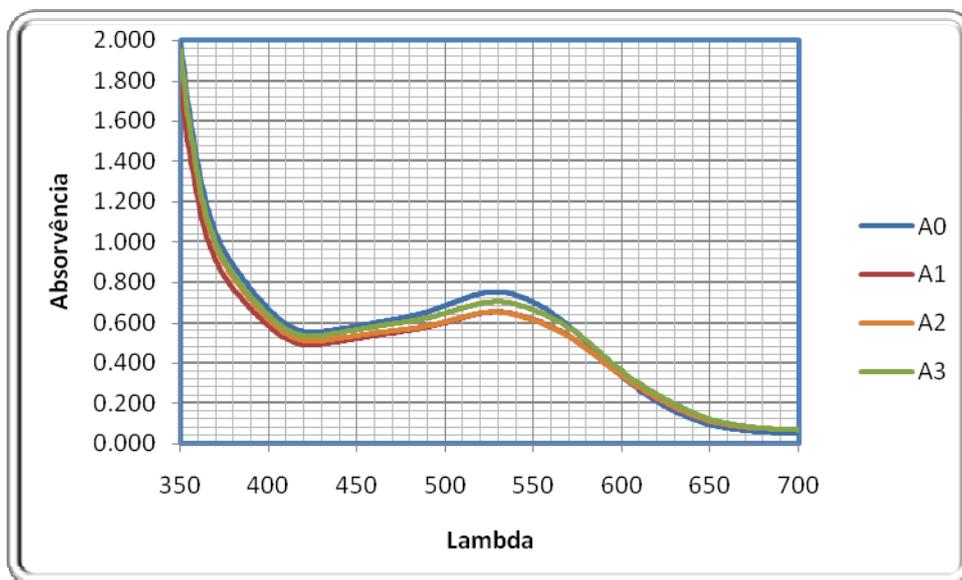


Figura 42- Espectro de Absorção do Touriga 2005 (A0-A3)

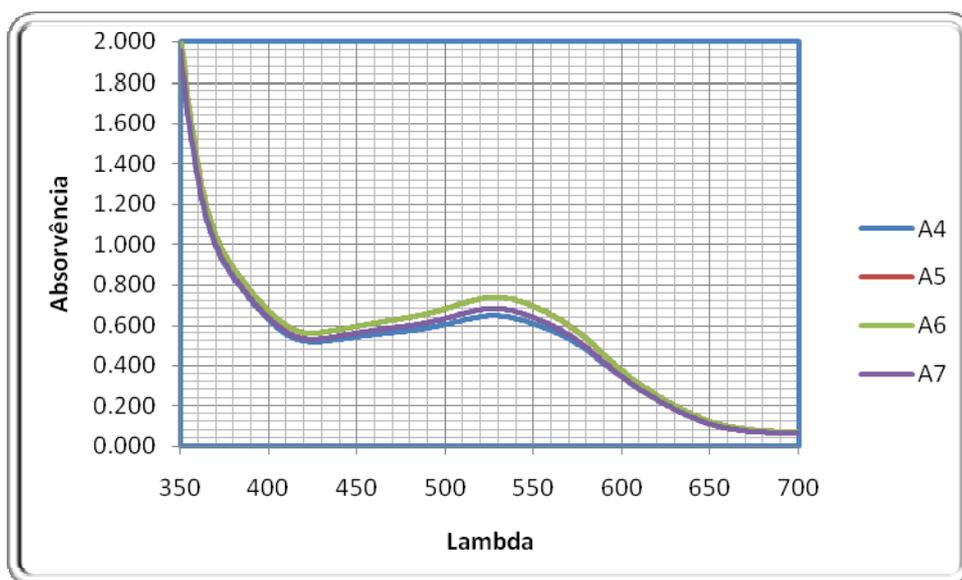


Figura 43- Espectro de Absorção do Touriga 2005 (A4-A7)

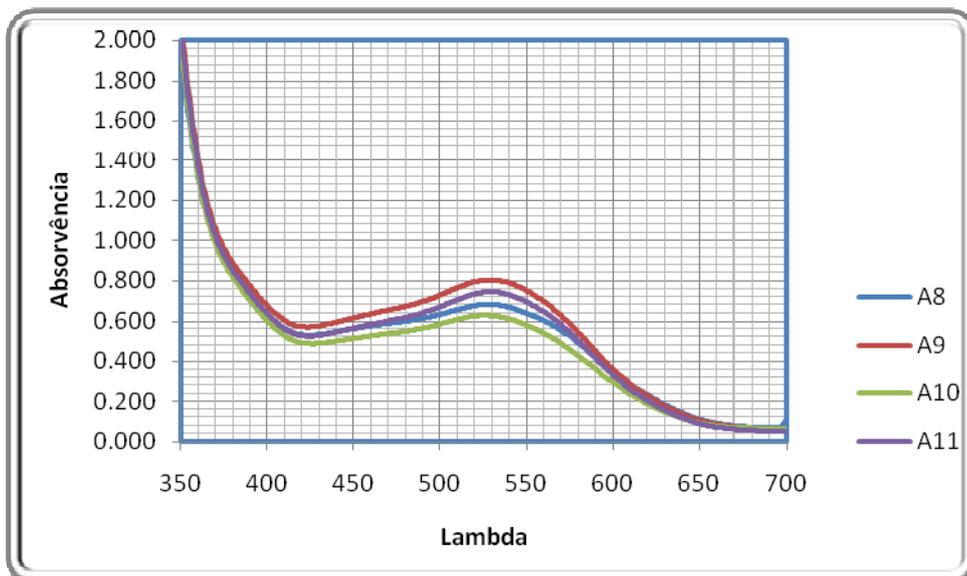


Figura 44- Espectro de Absorção do Touriga 2005 (A8-A11)

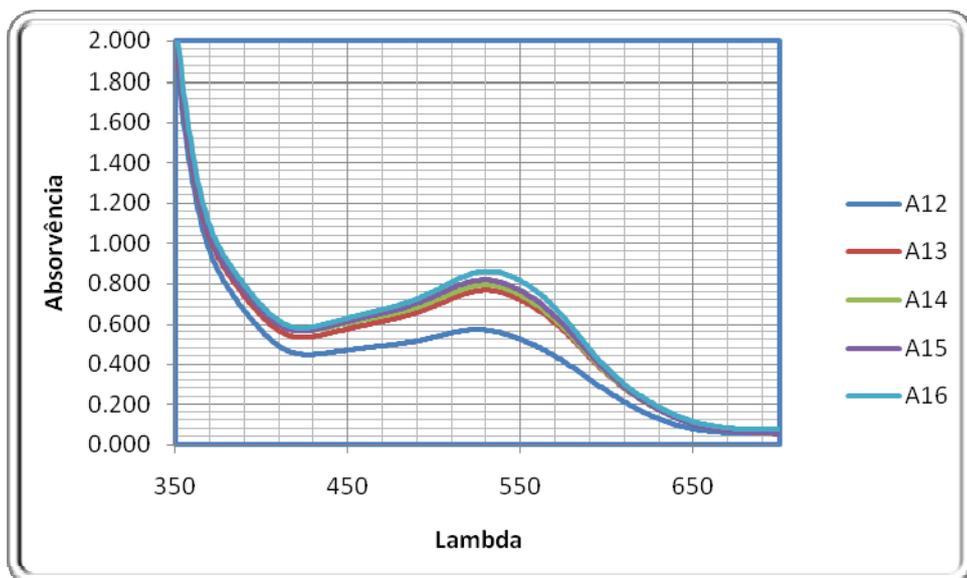


Figura 45- Espectro de Absorção do Touriga 2005 (A12-A16)

Tabela 39- Resultados obtidos para o Touriga Nacional 2005

Amostras	pH	SO ₂ Total (mg L ⁻¹)	SO ₂ Livre (mg L ⁻¹)	Etanal Total (mg L ⁻¹)	Etanal Livre (mg L ⁻¹)	Etanol (%v/v)
A1	3,99	84	8	157	12	14,98
A2	4,03	61	5	87	32	14,91
A3	4,05	99	8	143	32	14,58
A4	4,06	90	15	71	12	14,64
A5	3,99	84	5	153	34	14,97
A6	3,99	62	7	87	26	14,93
A7	4,03	83	5	143	21	14,68
A8	4,04	90	8	93	29	14,59
A9	3,62	70	9	137	19	14,78
A10	3,58	75	6	85	8	14,97
A11	3,62	96	7	158	54	14,51
A12	3,53	85	8	84	30	14,56
A13	3,58	75	7	134	25	14,91
A14	3,57	54	8	72	13	14,93
A15	3,58	67	7	144	29	14,60
A16	3,55	77	6	76	29	14,64

3. Índices de Sudraud/ Glories e análise em componentes principais

A partir dos espectros no VISÍVEL para cada um dos vinhos foram calculados os parâmetros que definem a cor segundo Sudraud/ Glories e acima definidos (Ver Capítulo III, 1.2) (brilho, tonalidade, %amarelo, %vermelho, % azul e intensidade).

Procedeu-se uma análise em componentes principais^c (ACP) (análise do tipo R), tendo sido calculados os componentes com percentagem de variância de cerca de 95% dos vários espectros obtidos (17 Amostras × 350 absorvências entre os 350 aos 700 nm).

^c Todos os cálculos foram efectuados utilizando o programa desenvolvido em software Matlab® desenvolvido ao longo deste trabalho

3.1. Cabernet Sauvignon 1996

Tabela 40- IC, Ton, % amarelo, %vermelho, %azul no Cabernet 1996

Amostras	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
IC	0,76	0,77	0,72	0,80	0,79	0,80	0,72	0,80	0,80
Ton	1,08	1,13	1,15	1,17	1,17	1,12	1,14	1,16	1,17
%amarelo	46,43	47,32	47,75	47,66	47,51	46,87	47,64	47,52	47,53
%vermelho	42,89	41,80	41,45	40,75	40,75	42,00	41,78	40,84	40,79
%azul	10,68	10,87	10,81	11,59	11,74	11,13	10,58	11,64	11,68
%da	33,43	30,39	29,36	27,30	27,30	30,96	30,31	27,58	27,43
Amostras	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	
IC	0,71	0,74	0,71	0,69	0,83	0,76	0,87	0,78	
Ton	1,13	1,11	1,12	1,12	1,10	1,10	1,10	1,10	
%amarelo	47,49	47,01	47,36	47,65	46,16	46,33	46,37	46,20	
%vermelho	42,07	42,26	42,11	42,40	41,97	42,02	41,97	42,04	
%azul	10,44	10,73	10,53	9,95	11,87	11,65	11,66	11,75	
%da	31,15	31,67	31,28	32,09	30,86	31,01	30,87	31,08	

Tabela 41- Resultados da análise em componentes principais (Cabernet Sauvignon 1996)

CP1 (94,92%)	Amostra							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
	5,918	5,587	6,096	6,067	6,151	5,624	6,150	6,139
	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
	5,566	5,726	5,571	5,444	6,312	5,884	6,613	6,002

3.2. Cabernet Sauvignon 2005

Tabela 42- IC, Ton, % amarelo, %vermelho, %azul no Cabernet 2005

Amostras	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
IC	1,51	0,95	1,22	1,27	1,37	1,33	1,32	1,37	1,39
Ton	0,73	0,92	0,85	0,84	0,84	0,84	0,87	0,84	0,84
%amarelo	37,07	42,02	39,56	39,24	39,30	39,46	39,60	39,27	39,01
%vermelho	51,02	45,53	46,65	46,82	46,54	46,81	45,73	46,89	46,70
%azul	11,91	12,45	13,80	13,94	14,15	13,72	14,67	13,84	14,29
%da	52,01	40,19	42,81	43,21	42,57	43,19	40,66	43,36	42,92
Amostras	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	
IC	1,24	1,19	1,42	1,29	1,48	1,44	1,48	1,33	
Ton	0,78	0,78	0,74	0,83	0,76	0,72	0,72	0,75	
%amarelo	38,88	38,80	37,55	39,24	37,67	37,13	36,92	38,15	
%vermelho	49,59	49,94	50,66	47,34	49,45	51,24	51,50	50,64	
%azul	11,54	11,27	11,78	13,42	12,88	11,63	11,58	11,21	
%da	49,16	49,87	51,30	44,38	48,89	52,41	52,91	51,26	

Tabela 43- Resultados da análise em componentes principais (Cabernet Sauvignon 2005)

CP1 (93,22%)	Amostra							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
	7,082	8,840	9,115	9,793	9,588	9,456	9,818	9,947
	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
	9,192	8,810	10,388	9,425	10,677	10,508	10,730	9,837

3.3. Cabernet Sauvignon 2006

Tabela 44- IC, Ton, % amarelo, %vermelho, %azul no Cabernet 2006

Amostras	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
IC	1,37	1,08	1,17	1,26	1,02	1,19	0,92	1,19	1,19
Ton	0,72	0,89	0,97	0,92	1,03	0,86	0,97	0,88	0,82
%amarelo	36,56	40,59	41,54	40,37	43,47	39,60	42,25	39,79	38,82
%vermelho	50,99	45,70	42,83	44,06	42,01	45,90	43,60	45,07	47,21
%azul	12,45	13,71	15,63	15,57	14,52	14,50	14,14	15,13	13,97
%da	51,95	40,59	33,26	36,52	30,99	41,08	35,33	39,07	44,09
Amostras	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	
IC	1,21	0,97	1,25	1,38	1,06	1,04	1,42	1,23	
Ton	0,74	0,82	0,72	0,71	0,72	0,80	0,69	0,72	
%amarelo	37,57	39,88	37,01	36,15	37,12	39,41	36,01	37,19	
%vermelho	50,75	48,47	51,30	50,70	51,32	49,39	52,24	51,46	
%azul	11,67	11,65	11,69	13,15	11,57	11,21	11,75	11,35	
%da	51,48	46,85	52,54	51,38	52,56	48,76	54,29	52,83	

Tabela 45- Resultados da análise em componentes principais (Cabernet Sauvignon 2006)

CP1 (88,51%)	Amostra							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
	7,569	7,967	8,548	7,081	8,271	6,502	8,181	8,316
	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
	8,669	7,028	8,946	9,657	7,646	7,539	10,095	8,863
CP2 (10,41%)	Amostra							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
	3,849	4,411	4,431	4,261	4,117	3,778	4,161	3,899
	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
	3,647	3,507	3,600	3,776	3,129	3,576	3,761	3,625

3.4. Baga 2005

Tabela 46- IC, Ton, % amarelo, %vermelho, %azul no Baga 2005

Amostras	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
IC	1,45	1,47	1,18	1,45	1,46	1,54	1,51	1,53	1,28
Ton	0,77	0,87	0,98	0,88	0,86	0,86	0,86	0,89	1,00
%amarelo	37,45	39,15	41,71	39,22	38,87	39,16	38,88	39,37	41,79
%vermelho	48,68	45,07	42,57	44,81	45,29	45,50	45,19	44,32	41,98
%azul	13,88	15,78	15,72	15,98	15,84	15,34	15,94	16,31	16,23
%da	47,28	39,07	32,55	38,41	39,60	40,11	39,35	37,20	30,90
Amostras	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	
IC	1,29	1,46	1,45	1,08	1,48	1,51	1,53	1,52	
Ton	0,94	0,81	0,78	0,74	0,75	0,75	0,75	0,74	
%amarelo	41,64	38,33	37,92	36,90	37,46	37,35	37,35	37,29	
%vermelho	44,15	47,55	48,63	50,09	49,64	49,89	49,88	50,26	
%azul	14,21	14,12	13,45	13,01	12,91	12,76	12,77	12,45	
%da	36,75	44,84	47,18	50,18	49,27	49,78	49,76	50,52	

Tabela 47- Resultados da análise em componentes principais (Baga 2005)

CP1 (74,83%)	Amostra							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
	10,973	9,099	10,876	10,963	11,533	11,332	11,332	9,782
CP2 (21,82%)	Amostra							
	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
	10,064	11,199	11,099	8,361	11,313	11,571	11,714	11,701
CP2 (21,82%)	Amostra							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
	3,683	3,955	3,721	3,684	3,771	3,791	3,856	4,409
CP2 (21,82%)	Amostra							
	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
	4,457	3,754	3,320	2,401	3,129	3,205	3,270	3,213

3.5. Touriga Nacional 2005

Tabela 48- IC, Ton, % amarelo, %vermelho, %azul no Touriga Nacional 2005

Amostras	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
IC	1,51	1,36	1,38	1,47	1,40	1,54	1,44	1,52	1,44
Ton	0,75	0,76	0,79	0,77	0,81	0,77	0,79	0,79	0,79
%amarelo	36,86	36,07	36,92	36,32	37,32	36,44	37,02	36,94	36,92
%vermelho	49,37	47,34	46,73	47,18	45,96	47,35	47,05	47,00	46,90
%azul	13,78	16,58	16,34	16,49	16,72	16,21	15,92	16,06	16,18
%da	48,72	44,39	43,01	44,03	41,20	44,41	43,74	43,63	43,39

Amostras	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
IC	1,59	1,30	1,47	1,19	1,51	1,57	1,60	1,67
Ton	0,72	0,79	0,72	0,80	0,71	0,73	0,70	0,69
%amarelo	35,83	37,62	35,97	38,11	35,27	36,05	35,35	34,93
%vermelho	49,82	47,85	50,02	47,89	49,93	49,71	50,49	50,70
%azul	14,35	14,53	14,01	14,00	14,80	14,24	14,16	14,37
%da	49,64	45,51	50,03	45,59	49,87	49,42	50,98	51,37

Tabela 49- Resultados da análise em componentes principais (Touriga Nacional 2005)

	Amostra							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
CP1 (90,75%)	9,880	10,158	10,707	10,200	11,238	10,514	11,060	10,508
	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
	11,748	9,826	10,985	9,142	11,229	11,680	11,789	12,314

	Amostra							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
CP2 (5,82%)	-2,479	-2,918	-2,778	-2,946	-2,944	-2,911	-2,997	-2,863
	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
	-3,057	-3,260	-3,164	-3,439	-3,011	-3,208	-2,968	3,056

4. Método de Yates – Variação nos parâmetros

Os cálculos dos efeitos de cada um dos factores e respectivas interacções foram obtidos por aplicação do algoritmo de Yates^d (Anexo IV). Estes valores

^d Todos os cálculos foram realizados utilizando software Microsoft Office Excel®

foram representados num gráfico de papel de probabilidade normal^e a fim de se conhecerem aqueles realmente importantes para cada um dos parâmetros relacionados com a cor do vinho.

Nos vários gráficos de papel probabilidade abaixo representados existem efeitos nos parâmetros que definem a cor que por se encontrarem afastados da recta que une o 1º e 3º quartis se terá de colocar a hipótese de poderem ser importantes. Para resolver este problema por análise variância seria necessário estimar a variância devida a efeitos aleatórios. Na ausência de réplicas procurou-se avaliar qual o factor e respectivas interacções sem efeito nas respostas e considerar que em vez de se ter um planeamento com 2^4 experiências se tinha um planeamento com 2^{4-1} experiências. Nesta situação era como se tivéssemos um planeamento 2^3 com 2 réplicas e consultando a tabela F para 1 grau de liberdade para o numerador e 8 graus liberdade para o denominador, para um grau de significância de 5%, poder-se-ia determinar se um dado efeito era ou não significativo.

^e Programa desenvolvido em software Matlab®

4.1. Cabernet Sauvignon 1996

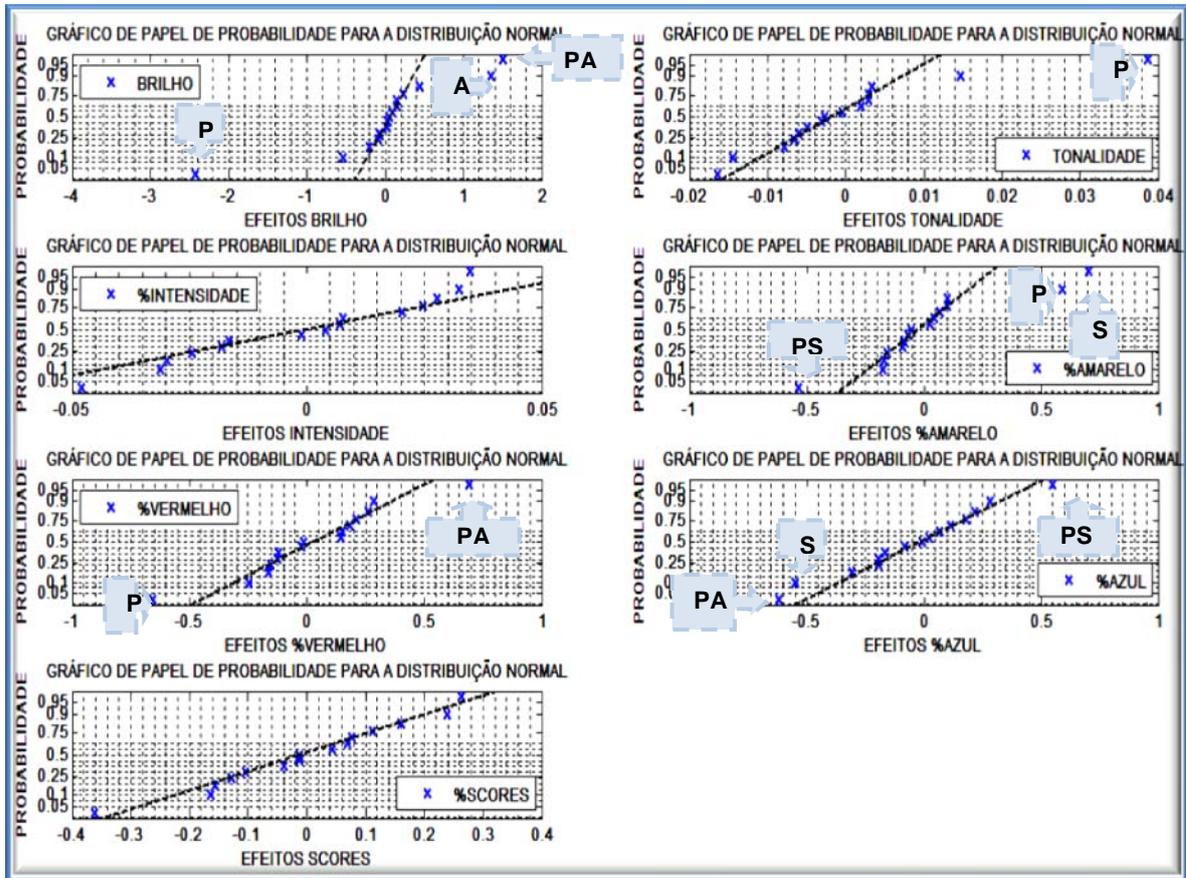


Figura 46- Gráfico de Papel de Probabilidade Para os Efeitos Nas Respostas (Cabernet Sauvignon 1996)

Tabela 50- Análise de variância (Cabernet Sauvignon 1996)

Factores	Parâmetros																F- Valor Crítico (0,05;1; 8)
	E	A	AE	S	SE	SA	SAE	P	PE	PA	PAE	PS	PSE	PSA	PSAE		
Brilho ¹	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tonalidade	-	-	-	2,50	-	-	-	17,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
intensidade	-	-	-	28,92	-	-	-	20,36	-	-	-	1,16	-	-	-	-	-
%amarelo	-	-	-	-	-	-	-	8,49	-	9,31	-	16,76	-	-	-	-	5,318
%vermelho	-	-	-	6,28	-	-	-	-	-	8,05	-	6,27	-	-	-	-	-
%azul	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CP1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ Não é possível proceder a análise estatística para este caso

4.2. Cabernet Sauvignon 2005

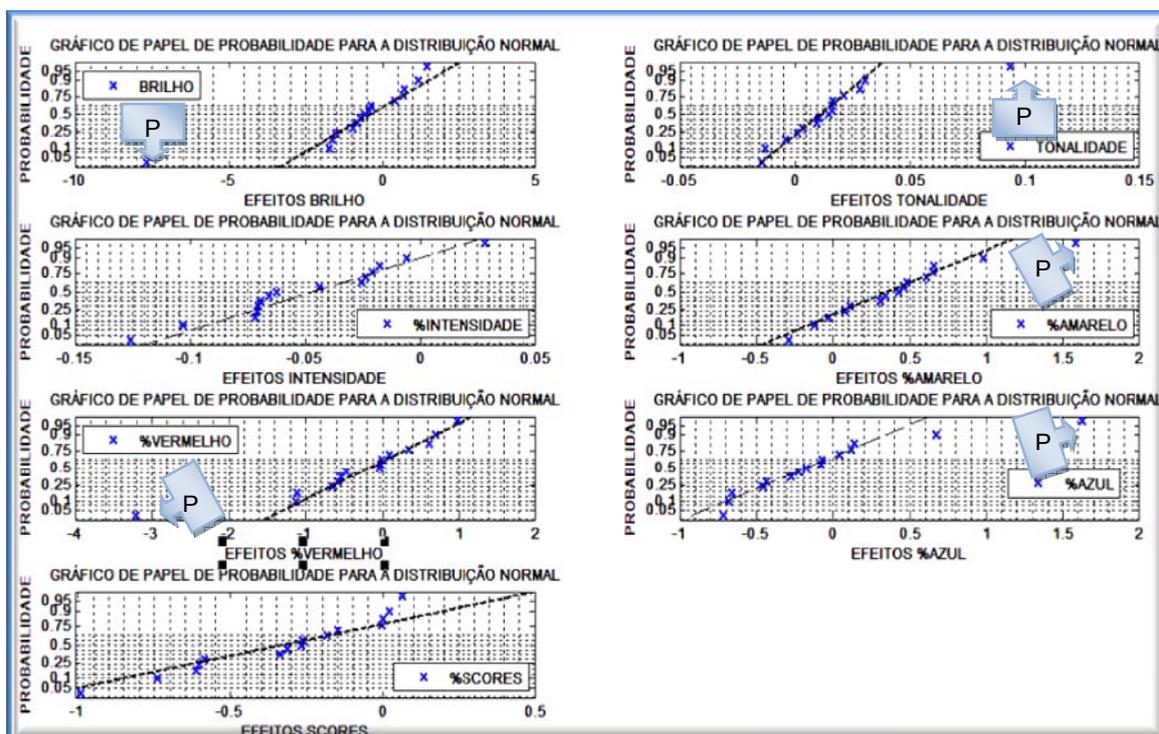


Figura 47- Gráfico de papel de probabilidade para os efeitos nas respostas (Cabernet Sauvignon 2005)

Tabela 51- Análise de variância (Cabernet Sauvignon 2005)

Factores																	F- Valor Crítico (0,05;1; 8)
	E	A	AE	S	SE	SA	SAE	P	PE	PA	PAE	PS	PSE	PSA	PSAE		
Parâmetros																	
Brilho	-	-	-	-	-	-	-	30,44	-	-	-	-	-	-	-	-	
Tonalidade	-	-	-	-	-	-	-	18,50	-	-	-	-	-	-	-	-	
Intensidade	-	-	-	-	-	-	-	.	-	-	-	-	-	-	-	-	
%amarelo	-	-	-	-	-	-	-	6,38	-	-	-	-	-	-	-	-	5,318
%vermelho	-	-	-	-	-	-	-	14,36	-	-	-	-	-	-	-	-	
%azul	-	-	-	-	2,72	-	-	14,01	-	-	-	-	2,40	-	-	-	
CP1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1	-	-	-	-	-	

4.3. Cabernet Sauvignon 2006

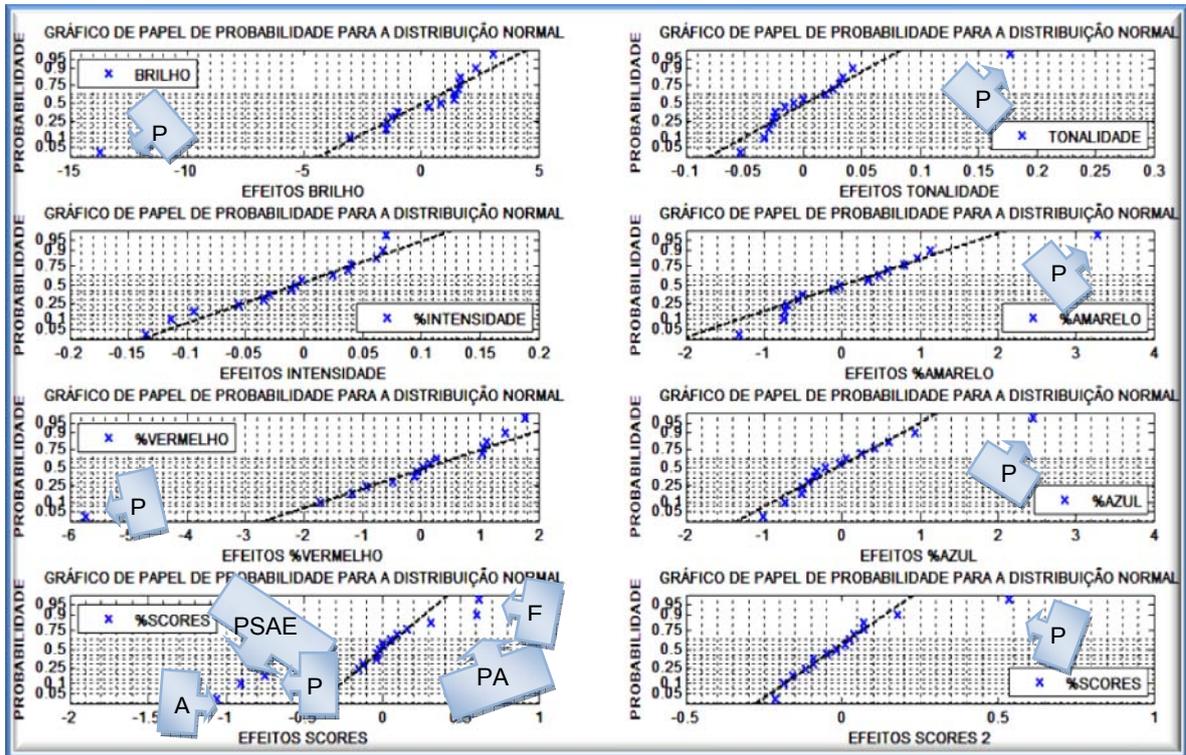


Figura 48- Gráfico de papel de probabilidade para os efeitos nas respostas (Cabernet Sauvignon 2006)

Tabela 52- Análise de variância (Cabernet Sauvignon 2006)

Factores																	F- Valor Crítico (0,05;1; 8)
	E	A	AE	S	SE	SA	SAE	P	PE	PA	PAE	PS	PSE	PSA	PSAE		
Parâmetros																	
Brilho	-	-	-	-	-	-	-	34,44	-	-	-	-	-	-	-	-	
Tonalidade	-	-	-	-	-	-	-	20,99	-	-	-	-	-	-	-	-	
Intensidade	-	-	-	-	-	<1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
%amarelo	2,70	-	-	-	-	-	-	16,62	-	<1	-	-	-	-	-	-	5,318
%vermelho	2,24	-	-	-	-	-	-	23,71	-	-	-	-	-	-	-	-	
%azul	-	-	-	-	-	-	-	12,04	-	-	-	-	-	-	-	-	
CP1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
CP2	-	-	-	-	-	-	-	18,36	-	-	-	-	-	-	-	-	

4.4. Baga 2005

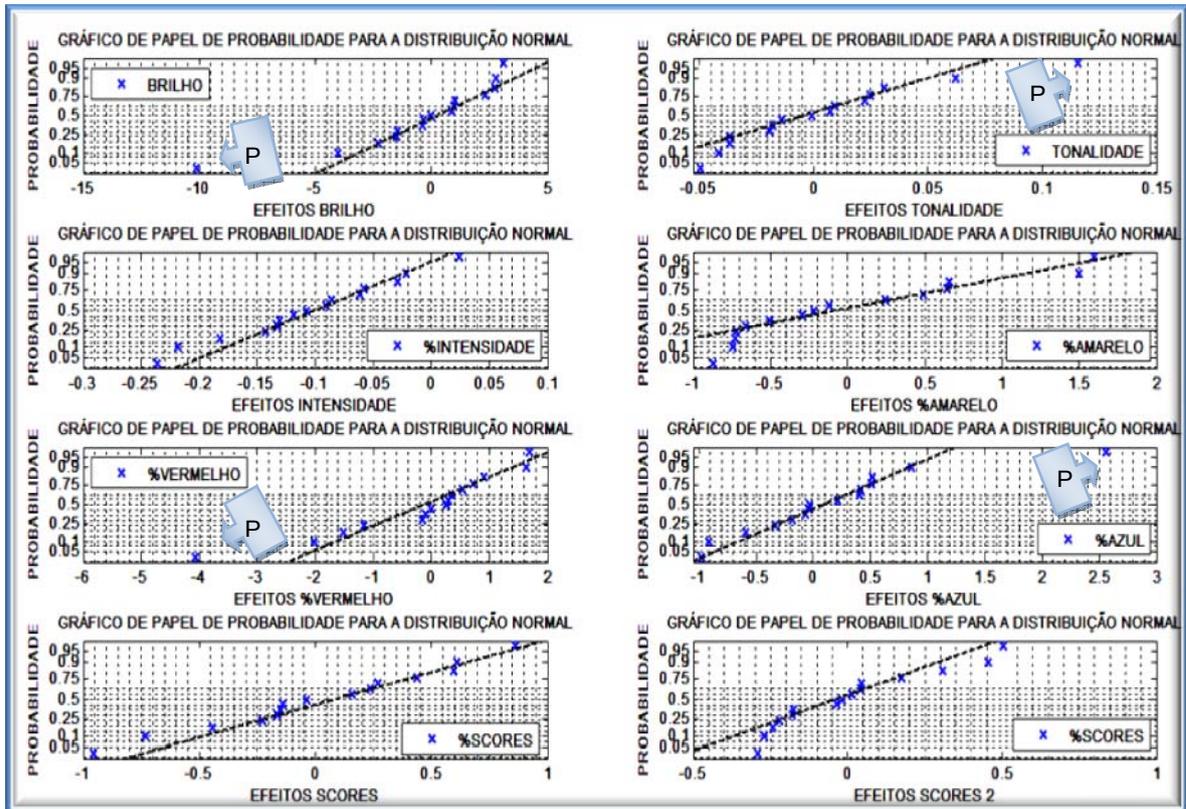


Figura 49- Gráfico de papel de probabilidade para os efeitos nas respostas (Baga 2005)

Tabela 53- Análise de variância (Baga 2005)

Factores																F- Valor Crítico (0,05;1; 8)	
	E	A	AE	S	SE	SA	SAE	P	PE	PA	PAE	PS	PSE	PSA	PSAE		
Parâmetros																	
Brilho	-	-	-	-	-	-	-	16,53	1,54	-	-	-	-	-	-	-	-
Tonalidade	-	-	-	-	-	-	-	9,42	1,71	-	-	-	-	-	-	-	-
Intensidade	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,96	-	-	-
%amarelo	-	-	-	-	-	-	-	-	<1	-	-	-	-	-	-	-	-
%vermelho	-	-	-	-	-	-	-	8,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-
%azul	-	-	-	-	-	-	-	13,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CP1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CP2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1	-	-	-	-	-	-	-

4.5. Touriga Nacional 2005

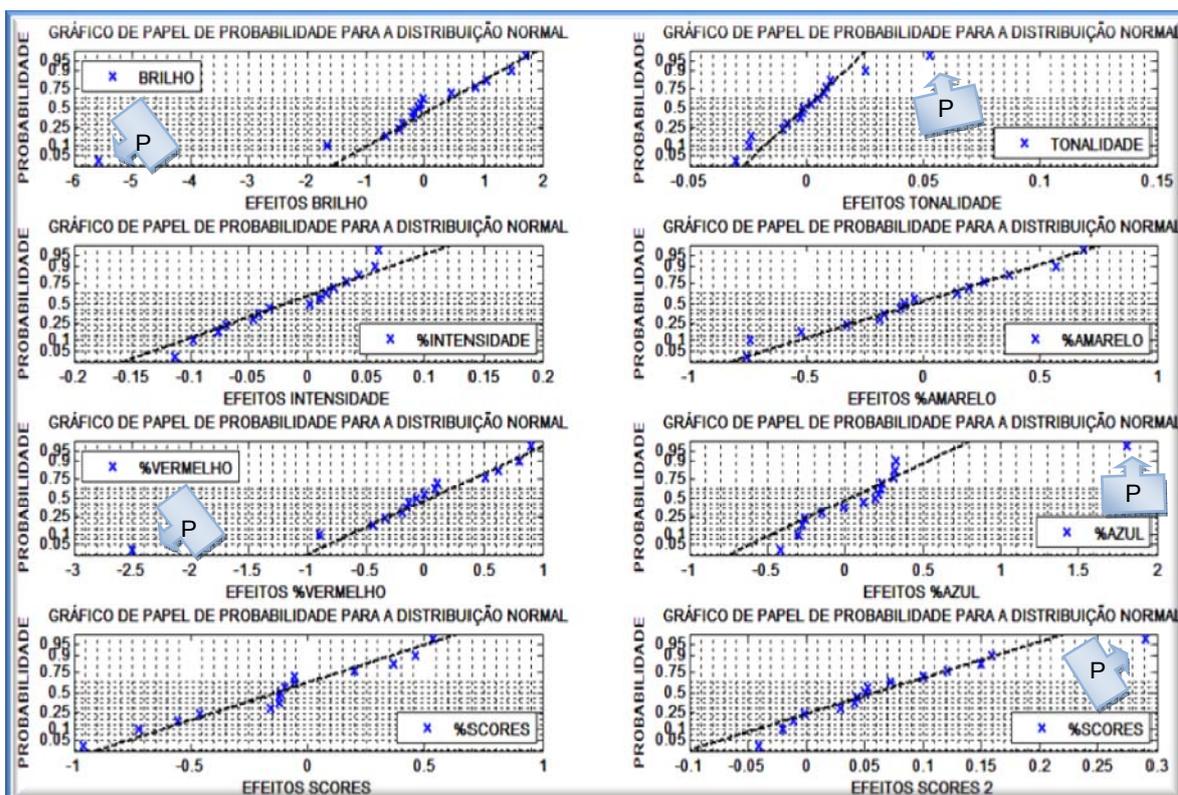


Figura 50- Gráfico de papel de probabilidade para os efeitos nas respostas (Touriga Nacional 2005)

Tabela 54- Análise de variância (Touriga Nacional 2005)

Factores	Parâmetros															F-Valor Crítico (0,05;1; 8)	
	E	A	AE	S	SE	SA	SAE	P	PE	PA	PAE	PS	PSE	PSA	PSAE		
Brilho	-	-	-	2,79	-	-	-	31,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tonalidade	-	-	-	2,66	2,26	-	-	11,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Intensidade	-	-	-	3,16	-	<1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
%amarelo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,11	-	-	-	-	-
%vermelho	-	-	-	-	-	-	-	15,15	-	-	-	-	-	-	-	-	5,318
%azul	-	-	-	-	-	-	-	34,35	-	1,79	-	-	-	-	-	-	-
CP1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CP2	-	-	-	-	-	-	-	7,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-

5. Discussão

A fim de se avaliarem os efeitos (variações nos parâmetros), produzidos factores pH, SO₂, etanol e etanal e eventuais interações, realizou-se um planeamento experimental tipo 2^k (K= nº factores) tendo os parâmetros (brilho, tonalidade, intensidade, % amarelo, % vermelho, % azul e componentes

principais (cp)), foram tratadas pelo algoritmo de Yates. Os resultados encontram-se resumidos abaixo na Tabela 55.

Tabela 55- Tabela resumo para variação nos parâmetros para cada um dos vinhos em estudo

Vinho	Factores Parâmetros	E	A	AE	S	SE	SA	SAE	P	PE	PA	PAE	PS	PSE	PSA	PSAE
		Cabernet 1996	Brilho		1,35						-2,42		1,50			
Tonalidade									0,04							
Intensidade																
% amarelo					0,70				0,59				-0,54			
% vermelho									-0,66		0,69					
% azul					-0,55						-0,62		0,55			
Cp 1																
Cp 2																
Cabernet 2005	Brilho								-7,67							
	Tonalidade								0,094							
	Intensidade															
	% amarelo								1,58							
	% vermelho								-3,20							
	% azul								1,62							
	Cp 1															
	Cp 2															
Cabernet 2006	Brilho								-13,72							
	Tonalidade								0,18							
	Intensidade															
	% amarelo								3,27							
	% vermelho								-5,73							
	% azul								2,46							
	Cp 1	0,62	-1,06						-0,75							-0,91
	Cp 2								0,54							
Baga 2005	Brilho								-10,14							
	Tonalidade								0,12							
	Intensidade															
	% amarelo															
	% vermelho								-4,06							
	% azul								2,56							
	CP1															
	Cp 2															
Touriga Nacional 2005	Brilho								-5,58							
	Tonalidade								0,053							
	Intensidade															
	% amarelo															
	% vermelho								-2,50							
	% azul								1,81							
	Cp 1															
	Cp 2								0,29							

Da análise da Tabela 55 verifica-se que para todas as castas, o pH influencia praticamente todos os parâmetros da cor estudados com excepção da intensidade.

No que concerne à variação no brilho devido aos factores verifica-se que em média quando o pH passa do nível inferior para o nível superior o brilho diminui menos a medida que o vinho em análise (Cabernet Sauvignon) vai sendo progressivamente mais velho. Assim, para o Cabernet 2006 o pH faz diminuir o

brilho em média 13,72, enquanto o brilho para Cabernet 2005 diminui em média 7,57 apesar das variações no pH terem sido progressivamente maiores. O Cabernet 1996 é o vinho, no que diz respeito ao brilho, que é menos influenciado pelo pH embora se verifique ainda uma contribuição negativa do pH, embora menor do que em relação ao Cabernet Sauvignon 2005/6.

De acordo com a literatura^[2, 6] sabe-se que o brilho dos vinhos tintos está directamente relacionado com a forma do espectro desse mesmo vinho. Assim, para um vinho que possua um vermelho vivo o máximo a 520 nm é estreito e bem definido. Por outro lado, um vinho que possua uma cor vermelho tijolo ou um vermelho muito escuro terá um espectro cujo máximo a 520 nm é menos estreito e menos bem definido.

Para vinhos novos tintos, os resultados para o brilho ($\alpha\% = \left(1 - \frac{A_{420} + A_{520}}{2 \times A_{520}}\right) \times 100$) situam-se entre os 40-60 % (quanto maior este valor maior será a predominância do vermelho no vinho). O máximo a 520 nm deve-se à presença das antocianinas e todas as combinações possíveis sob a forma de catião flavílio. Sabe-se ainda que as antocianinas são moléculas instáveis sendo que a sua concentração diminui drasticamente nos primeiros meses de envelhecimento do vinho^[2].

A diminuição verificada no Brilho, ocorrida aquando da passagem do nível inferior para o nível superior, para o Cabernet Sauvignon está directamente ligada a variação ocorrida na % vermelho (Cabernet Sauvignon 2006 (-5,73) > Cabernet Sauvignon 2005 (-3,20) > Cabernet Sauvignon 1996 (-0,66)) e pode ser explicada pelo facto dos vários equilíbrios em que as antocianinas se encontram envolvidas (Figura 18) dependerem do pH. Em meio ácido as antocianinas são vermelhas verificando-se uma perda de cor com aumento do pH^[2, 6].

O facto de o pH possuir uma menor contribuição na diminuição da variação do parâmetro % vermelho, e conseqüentemente na variação do brilho, à medida que o vinho (Cabernet Sauvignon) é progressivamente mais velho deve-se provavelmente também ao facto de, com a idade, as antocianinas reagirem com outros compostos (ex. Figura 16) e desta forma responderem cada vez menos ao

pH, uma vez que os pigmentos resultantes destas reacções são mais resistentes ao pH^[67].

Deve-se ainda realçar que a variação do pH para os vinhos Cabernet Sauvignon ($\Delta\text{pH Cabernet 1996} > \Delta\text{pH Cabernet 2005} > \Delta\text{pH Cabernet 2006}$) seguiu a ordem inversa das variações ocorridas no brilho e % vermelho. Assim, verifica-se que o pH influencia menos a contribuição de vermelho para a cor global a medida que o vinho Cabernet Sauvignon é progressivamente mais velho apesar da maior variação de pH ocorrida.

A contribuição do pH para o brilho dos 3 vinhos do mesmo ano mas de castas diferentes (Cabernet Sauvignon 2005, Baga 2005, Touriga Nacional 2005) é significativa também. Para estes 3 vinhos verifica-se que o pH faz diminuir em média o Brilho mais para o Baga 2005 (-10,14) do que para o Cabernet 2005 (-7,67) e Touriga Nacional (-5,58). Verifica-se a mesma ordem para a variação de % vermelho devido ao pH (Baga 2005 (-4,06) > Cabernet Sauvignon 2005 (-3,20) > Touriga Nacional 2005 (-2,50)).

Como é referido acima, o pH influencia os vários equilíbrios em que as antocianinas se encontram envolvidas, o que explica a ocorrência da variação negativa quer brilho quer na % vermelho. No entanto, a ordem de variação dos parâmetros brilho e % vermelho observada para estes 3 vinhos segue também a variação de pH ($\Delta\text{pH Baga 2005} > \Delta\text{pH Cabernet 2005} > \Delta\text{pH Touriga Nacional 2005}$). Por isso, não se tendo mais informação acerca da composição dos vinhos elaborados a partir de castas diferentes, mas do mesmo ano, só se pode afirmar que o aumento do pH contribui para a diminuição da % vermelho e brilho para cada um destes vinhos mesmo sabendo que os pigmentos presentes em cada um dos vinhos dependem também das castas que lhe deram origem.

A interacção PA fez aumentar em média o parâmetro % vermelho em 0,69 e o brilho em 1,50 para o vinho Cabernet Sauvignon 1996. Verifica-se ainda para o mesmo vinho que o álcool contribui positivamente para um aumento do brilho. O vinho Cabernet Sauvignon 1996 é o vinho cujo teor alcoólico é o mais pequeno de base (significativamente inferior aos outros vinhos em estudo), e por isso foi o vinho cuja adição de etanol (v/v) foi significativamente superior aos outros vinhos em estudo. O etanol, pode neste caso ter tido uma contribuição positiva para

resposta brilho ao nível da copigmentação, pois demonstra-se que os meios alcoólicos favorecem o efeito hipercrómico (aumento da absorvência) dos copigmentos^[5].

A tonalidade ($ton = \frac{A_{420}}{A_{520}}$) é um indicador do desenvolvimento da cor global em direcção ao laranja. Deste modo vinhos tintos novos possuem valores de tonalidade que variam entre 0,5-0,7, valor este que aumenta, atingindo valores limites 1,2-1,3 em vinhos mais velhos (indicador da perda da contribuição do vermelho).

Na Tabela 55 verifica-se que o pH exerce uma contribuição positiva no parâmetro tonalidade. A contribuição para o parâmetro tonalidade devido ao pH varia da seguinte forma: Cabernet Sauvignon 2006 (0,18)> Cabernet Sauvignon 2005 (0,094)> Cabernet Sauvignon 1996 (0,04). Esta contribuição positiva para o parâmetro tonalidade pode ser explicada pelo facto do nível inferior do planeamento, no que concerne o parâmetro pH, corresponder ao valor inicial de pH cada vinho, pouco acima de 3, enquanto o nível superior desse mesmo planeamento corresponde a um aumento brusco de pH (pH=4). A variação ocorrida neste parâmetro devida ao factor pH está de acordo com o que vem descrito na literatura^[2, 6], visto que o aumento do pH faz diminuir a contribuição da cor vermelha.

Por outro lado, quanto mais novo o vinho maior será a concentração de antocianinas cujas estruturas respondem mais ao pH (são menos resistentes ao pH). A medida que o vinho vai envelhecendo, ocorrerão reacções de condensação entre as antocianinas e taninos por ponte de etilo entre outras. Estes pigmentos coloridos são mais resistentes ao pH ^[2, 67]. Assim, é de esperar que o efeito do pH no parâmetro tonalidade obedecesse à ordem acima mencionada para o caso do vinho feito a partir da mesma casta mas de anos diferentes, apesar da variação do pH feita no planeamento ter sido maior para o Cabernet Sauvignon 1996 do que para o Cabernet Sauvignon 2005 e 2006.

Para o caso dos vinhos do mesmo ano mas elaborados a partir de castas diferentes, pH influenciou de maneira diferente a resposta tonalidade (Baga 2005 (0,12)> Cabernet Sauvignon 2005 (0,094)> Touriga Nacional 2005 (0,053)). Esta

variação segue ordem de variação de pH acima referida. Assim a tonalidade seguiu a ordem de diminuição de % vermelho.

O factor que mais influenciou o parâmetro % amarelo nos vinhos Cabernet Sauvignon (2006, 2005,1996) foi o pH. Quer no Baga 2005, quer no Touriga Nacional 2005, a análise feita pelo algoritmo de Yates, para o parâmetro % amarelo não revelou nenhum factor significativamente importante que tivesse influência significativa nesse mesmo parâmetro.

A contribuição do factor pH foi positiva e aumentou em média o parâmetro % amarelo da seguinte forma: Cabernet Sauvignon 2006 (3,27)> Cabernet Sauvignon 2005 (1,58)> Cabernet Sauvignon 1996 (0,59).

A análise estatística revelou ainda que o Cabernet Sauvignon 1996 foi o único vinho para o qual o factor dióxido de enxofre (S) aumentou em média o parâmetro % amarelo em 0,70, sendo que a interacção pH-dióxido de enxofre (PS) fez diminuir em média o parâmetro % amarelo em -0,54.

Tanto o dióxido de enxofre como a interacção pH-álcool diminuíram em média o parâmetro % azul em -0,55 e -0,621 respectivamente. Para valores de pH próximos de 4 a contribuição do azul para a cor global não é de todo negligenciável, sobretudo quanto mais novo for o vinho^[2, 6]. Assim para o caso do parâmetro % azul, para todos os vinhos (excepto no Cabernet Sauvignon 1996, no qual o dióxido de enxofre, interacção pH- dióxido de enxofre, e a interacção pH-álcool (PA) revelaram-se também importantes) em estudo o factor pH foi o único que teve influência significativa na variação desse mesmo parâmetro

Assim, para os vinhos Cabernet Sauvignon o pH provocou uma variação média do parâmetro % azul: Cabernet Sauvignon 2006 (2,46)> Cabernet Sauvignon 2005 (1,62). Esta relação justifica-se pelo facto das formas quinónicas (responsáveis pela cor azul, que são atribuídas as antocianinas livres e combinadas sobretudo para pH próximo de 4) serem favorecidas pelo aumento do pH, sendo que as formas quinónicas têm tanto mais importância na cor quanto mais novo é o vinho^[6].

Em relação aos vinhos Baga 2005, Touriga Nacional 2005 e Cabernet Sauvignon 2005 o factor pH originou uma variação no parâmetro % azul: Baga 2005 (2,56)> Touriga Nacional 2005 (1,81)> Cabernet Sauvignon 2005 (1,62). Ao

contrário da % vermelho, tonalidade, brilho, a % azul não segue a ordem de variação de pH acima referida ($\Delta\text{pH Baga 2005} > \Delta\text{pH Cabernet 2005} > \Delta\text{pH Touriga Nacional 2005}$).

A análise em componentes principais feita ao espectro total dos vários vinhos em estudo só revelou factores, e interacções importantes de factores, para os vinhos Cabernet Sauvignon 2006 e Touriga nacional 2005.

Os factores que contribuíram positiva ou negativamente para os componentes principais (Cp's) do Cabernet Sauvignon 2006 foram: Etanal (CP1:0,62), Álcool (CP1:-1,06), pH (CP1: -0,75, CP2:0,54) e por último a interacção de todos os factores (PSAE) (CP1:-0,91). O CP 1 mostra que o pH (-0,75) contribui para uma variação negativa para o espectro total e por isso parece estar relacionado com o brilho, % vermelho. O CP 2 mostra que o pH (0,54) contribui para uma variação positiva do espectro total do vinho no visível, o que parece estar relacionado com os parâmetros tonalidade, % amarelo e % azul. O CP1 mostra ainda um contributo positivo por parte do factor etanal (0,52) e um contributo negativo por parte do factor álcool (-1,06) e da interacção pH- dióxido de enxofre- álcool- etanal (-0,91).

No caso do Touriga Nacional 2005, o pH contribuiu em média para um aumento do CP 2 em 0,29, o que se relaciona com a variação dos parâmetros da cor tonalidade e % azul.

Capítulo VI - Conclusão

A cor é um dos parâmetros de qualidade nos vinhos tintos, que se reflecte no preço^[7, 8]. Apesar de ser um dos aspectos reveladores da qualidade dos vinhos e de ser um critério de fácil acesso, mostra-se, no entanto, de elevada complexidade no que diz respeito a compreensão dos mais variados factores que a explicam^[8].

A cor inicial dos vinhos depende da casta que lhe deu origem, do ano, da variedade das uvas, assim como do seu grau de maturação e da técnica empregue na produção do vinho. Factores como o álcool, etanal, concentração de dióxido de enxofre, pH do vinho, a presença de outros compostos fenólicos (por exemplo taninos), os quais se relacionam com o fenómeno da copigmentação e com o envelhecimento do vinho, entre outros, tem influência no equilíbrio físico-químico na estrutura das antocianinas, sendo por isso responsáveis por modificações na cor durante os processos de envelhecimento e armazenamento dos vinhos^[2, 8, 44].

Neste trabalho após a realização de um planeamento experimental (2^4 , 2 níveis, 4 factores) e tratamento da variação dos parâmetros da cor (previamente calculados a partir do índice de Sudraud/Glories) pelo algoritmo de Yates concluiu-se que o pH é o factor que mais influenciou os mais variados parâmetros (tonalidade, %amarelo, %vermelho, %azul e brilho). Conclui-se ainda que essa influência varia com a idade (com a excepção % azul no Cabernet Sauvignon 1996). Por outro lado o pH influenciou os vários vinhos elaborados a partir de castas diferentes, mas do mesmo ano, mas não se tendo mais informação acerca da composição dos vinhos, só se pode afirmar que o aumento do pH contribui para a diminuição da % vermelho e brilho e aumento da % azul e tonalidade.

O pH contribuiu para que o parâmetro % vermelho em média diminuísse quer para os vinhos elaborados a partir da mesma casta quer para os vinhos elaborados a partir de castas diferentes mas do mesmo ano. Assim para os vinhos Cabernet conclui-se que a variação no parâmetro % vermelho diminui em função da idade do vinho devido ao facto das antocianinas responderem menos ao pH a medida que o vinho vai progressivamente envelhecendo.

Para os vinhos feitos a partir de castas diferentes mas do mesmo ano, o pH influenciou de maneira diferente o parâmetro % vermelho.

Por outro lado, o pH contribuiu para que o parâmetro % amarelo aumentasse em média mais a medida que o vinho Cabernet era progressivamente mais novo porque a variação (negativa) no parâmetro % vermelho devido ao factor pH tem maior peso para a cor global que o acréscimo (positivo) no parâmetro % azul fomentado para esse mesmo factor. Para os vinhos elaborados no mesmo ano, a análise feita pelo algoritmo de Yates não revelou nenhum factor ou interacção entre factores que influenciasse significativamente o parâmetro % amarelo, sendo isso o caso dos Vinhos Baga 2005 e Touriga Nacional 2005.

O pH também provocou um incremento positivo no parâmetro % azul, para os vinhos Cabernet 2006 e 2005, sendo que o incremento foi gradualmente aumentando a medida que o vinho Cabernet era mais novo. Também para os vinhos produzidos a partir de castas diferentes mas do mesmo ano se verificou um incremento positivo no parâmetro % azul. Este incremento é justificado pelo deslocamento dos equilíbrios em que as antocianinas se encontram envolvidas em direcção as respectivas formas quinónicas. Conclui-se assim que a contribuição da cor azul para a cor global do vinho é tanto maior quanto mais novo for o vinho e o pH seja próximo de 4.

A variação no parâmetro tonalidade, para o caso dos vinhos Cabernet Sauvignon é menor a medida que o vinho vai sendo progressivamente mais velho devido ao pH porque a diminuição da absorvência a 520 nm tem menor peso à medida que o vinho é progressivamente mais velho. Assim conclui-se, que o pH influencia menos os pigmentos à medida que vinho vai sendo mais velho.

Conclui-se que a resposta brilho diminui em função da idade do vinho, isto é, diminui mais para os vinhos que possuam pigmentos mais dependentes do pH. Isto é tanto mais verdade quanto mais novo for o vinho. Para vinhos do mesmo ano mas de castas diferentes a resposta brilho diminui em função do tipo de pigmentos presentes em cada um desses mesmos vinhos.

A análise em componentes principais feita ao espectro total dos vários vinhos em estudo só revelou factores e interacções importantes de factores para os vinhos Cabernet Sauvignon 2006 e Touriga nacional 2005.

Bibliografia

- (1) Ricardo-da-silva, J.; Sousa, I.; Laureano, O.; "**Factores condicionantes dos processos de vinificação e conservação na cor de vinhos portugueses**"; Disponível na WWW: <URL: <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/anais/cbve10/cbve10-cyted5.pdf> > ,
- (2) Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D.; "**Handbook of enology: <<The>> chemistry of wine stabilization and treatments**", ed.; John Wiley & Sons: Chichester; 2000, 404.
- (3) Monagas, M.; Bartolome, B.; Gomez-Cordoves, C.; "Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine", **Critical Reviews in Food Science and Nutrition** **2005**, *45*, 85-118.
- (4) Salas, E.; Fulcrand, H.; Meudec, E.; Cheynier, V.; "Reactions of anthocyanins and tannins in model solutions", **Journal of Agricultural and Food Chemistry** **2003**, *51*, 7951-7961.
- (5) Mirabel, M.; Saucier, C.; Guerra, C.; Glories, Y.; "Copolymerization in model wine solutions: Occurrence and relation to wine aging", **American Journal of Enology and Viticulture** **1999**, *50*, 211-218.
- (6) Glories, Y.; "LA COULEUR DES VINS ROUGES, 2^e Partie MESURE, ORIGINE ET INTERPRETATION", **Journal International Des Sciences De La Vigne Et Du Vin** **1984**, *18*, 253-271.
- (7) Glories, Y.; "LA COULEUR DES VINS ROUGES", **Journal International Des Sciences De La Vigne Et Du Vin** **1984**, *18*, 195-217.
- (8) Dallas, C.; Laureano, O.; "Effects of Ph, Sulfur-Dioxide, Alcohol Content, Temperature and Storage Time on Color Composition of a Young Portuguese Red Table Wine", **Journal of the Science of Food and Agriculture** **1994**, *65*, 477-485.
- (9) Dallas, C.; Laureano, O.; "Effect of So2 on the Extraction of Individual Anthocyanins and Colored Matter of 3 Portuguese Grape Varieties During Winemaking", **Vitis** **1994**, *33*, 41-47.
- (10) Hermosín Gutiérrez, I.; "Influence of ethanol content on the extent of copigmentation in a cencibel young red wine", **Journal of Agricultural and Food Chemistry** **2003**, *51*, 4079-4083.
- (11) Gagne, S.; Saucier, C.; Geny, L.; "Composition and cellular localization of tannins in Cabernet Sauvignon skins during growth", **Journal of Agricultural and Food Chemistry** **2006**, *54*, 9465-9471.
- (12) Academia do Vinho. Disponível na WWW: <URL: <http://www.academiadovinho.com.br/biblioteca/historia.htm> >, [Cons. 9 Nov. 2006].
- (13) Jacobson, J. L.; "**Introduction to wine laboratory practices and procedures**", ed.; Springer: New York (NY); 2006, XVII, 375.
- (14) WWW. e-Mercatura. net. Disponível na WWW: <URL: <http://www.e-mercatura.net/html/pt/historiavinho.asp> >, [Cons. 12 Nov. 2006].
- (15) Enciclopédia do vinho. Disponível na WWW: <URL: http://news.reseau-concept.net/images/oiv/Client/Stat_2003_FR.pdf >, [Cons. 11 Nov. 2006].
- (16) Instituto da Vinha e do Vinho. Disponível na WWW: <URL: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/estatistica/index.html> >, [Cons. 12 Nov. 2006].
- (17) European Commission. Disponível na WWW: <URL: <http://ec.europa.eu/agriculture/markets/wine/facts/consump.pdf> >, [Cons. 12 Nov. 2006].

-
- (18) Instituto da Vinha e do Vinho. Disponível na WWW: <URL: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/estatistica/files/indexCat.jsp?action=expand&pkid=5> >, [Cons. 13 Nov. 2006].
- (19) Wikipédia. Disponível na WWW: <URL: http://fr.wikipedia.org/wiki/Pourriture_noble >, [Cons. 11 Nov. 2006].
- (20) Lima, M. T. R. d.; Tese Mestrado: "**Caracterização físico-química do vinho "Verdelho do Pico" tipo aperitivo**", M. T. R. Lima, Angra do Heroísmo; 1992
- (21) Amerine, M. A.; Ough, C. S.; "**Análisis de vinos y mostos**", ed.; Acribia: Zaragoza; 1976, 158.
- (22) Araújo, I. M. M.; Tese Mestrado: "**Características Aromáticas e Cromáticas das Castas Amarel e Vinhão**", Universidade do Porto, Universidade Técnica de Lisboa, Porto; 2004
- (23) Girard, G.; "**Bases científicas y tecnológicas de la enología**", ed.; Editorial Acribia: Zaragoza; 2004, XV, 238.
- (24) Wikipédia. Disponível na WWW: <URL: http://fr.wikipedia.org/wiki/Fermentation_malolactique >, [Cons. 12 Nov. 2006].
- (25) Carey, F. A.; "**Organic chemistry**", 3rd ed ed.; McGraw-Hill: New York; 1996, XXXII, 1269 , pag. var.
- (26) Sims, C. A.; Morris, J. R.; "Effects of acetaldehyde and tannins on the colour and chemical age of red muscadinne (*vitis rotundifolia*) wine", **JEV** **1986**, *37*, 163-165.
- (27) Liu, S. Q.; Pilone, G. J.; "An overview of formation and roles of acetaldehyde in winemaking with emphasis on microbiological implications", **International Journal of Food Science and Technology** **2000**, *35*, 49-61.
- (28) Drinkine, J.; Glories, Y.; Saucier, C.; "(+)-Catechin-aldehyde condensations: Competition between acetaldehyde and glyoxylic acid", **Journal of Agricultural and Food Chemistry** **2005**, *53*, 7552-7558.
- (29) Joslyn, M. A.; Comar, C. L.; "Role of acetaldehyde in red wines", **Industrial and Engineering Chemistry** **1941**, *33*, 919-928.
- (30) Romero, C.; Bakker, J.; "Effect of acetaldehyde and several acids on the formation of vitisin A in model wine anthocyanin and colour evolution", **International Journal of Food Science and Technology** **2000**, *35*, 129-140.
- (31) Saucier, C.; Guerra, C.; Pianet, I.; Laguerre, M.; Glories, Y.; "(+)-Catechin-acetaldehyde condensation products in relation to wine-ageing", **Phytochemistry** **1997**, *46*, 229-234.
- (32) ACS Symposium series 886. "**Red wine color: revealing the mysteries**", Waterhouse, A. L. & Kennedy, James A. ed.; ACS Division of Agricultural and Food Chemistry: Washington; 2004
- (33) Ribéreau-Gayon, P.; Dubourdieu, D.; Donèche, B.; Lonvaud, A.; "**Handbook of enology: Microbiology of Wine (Hardcover)**", ed.; John Wiley & Sons: Chichester; 2000, XI, 454.
- (34) Guyot, S.; Marnet, N.; Sanoner, P.; Drilleau, J. F.; "Variability of the polyphenolic composition of cider apple (*Malus domestica*) fruits and juices", **Journal of Agricultural and Food Chemistry** **2003**, *51*, 6240-6247.
- (35) Saucier, C. T.; Waterhouse, A. L.; "Synergetic activity of catechin and other antioxidants", **Journal of Agricultural and Food Chemistry** **1999**, *47*, 4491-4494.
- (36) Saucier, C.; Jourdes, M.; Glories, Y.; Quideau, S.; "Extraction, detection, and quantification of flavano-ellagitannins and ethylvescalagin in a Bordeaux red wine aged in oak barrels", **Journal of Agricultural and Food Chemistry** **2006**, *54*, 7349-7354.

- (37) Renaud, S.; de Lorgeril, M.; "Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease", **Lancet** **1992**, 339, 1523.
- (38) Instituto Politécnico de Viseu. Disponível na WWW: <URL: http://www.ipv.pt/millennium/19_spec8.htm>, [Cons. 9 Jan. 2007].
- (39) Guendez, R.; Kallithraka, S.; Makris, D. P.; Kefalas, P.; "Determination of low molecular weight polyphenolic constituents in grape (*Vitis vinifera* sp.) seed extracts: Correlation with antiradical activity", **Food Chemistry** **2005**, 89, 1-9.
- (40) Vivas, N.; DeGaulejac, N. S.; Glories, Y.; "Influence of SO₂ and ascorbic acid on the scavenger effect of tannins, measured on superoxide anion. Application to red wines", **Vitis** **1997**, 36, 91-96.
- (41) Dell'Agli, M.; Busciala, A.; Bosisio, E.; "Vascular effects of wine polyphenols", **Cardiovascular Research** **2004**, 63, 593-602.
- (42) PHENOLIC METABOLISM IN HIGHER PLANTS. Disponível na WWW: <URL: <http://people.ok.ubc.ca/negggers/Chem422A/Plant%20Phenolic%20Metabolism.pdf>>, [Cons. 12 Jan. 2007].
- (43) Gurbuz, O.; Gocmen, D.; Dagdelen, F.; Gursoy, M.; Aydin, S.; Sahin, I.; Buyukuysal, L.; Usta, M.; "Determination of flavan-3-ols and trans-resveratrol in grapes and wine using HPLC with fluorescence detection", **Food Chemistry** **2007**, 100, 518-525.
- (44) Jackson, M. G.; Timberlake, C. F.; Bridle, P.; Vallis, L.; "Red Wine Quality - Correlations between Color, Aroma and Flavor and Pigment and Other Parameters of Young Beaujolais", **Journal of the Science of Food and Agriculture** **1978**, 29, 715-727.
- (45) Datzberger, K.; Steiner, I.; Washuttl, J.; Kroyer, G.; "The Influence of Wine Additives on Color and Color Quality of Young Red Wine", **Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung** **1992**, 194, 524-526.
- (46) Fonayet, J. V.; TESI DOCTORAL: "**COMPOSICIÓ FENÒLICA EN VARIETATS NEGRES DE VITIS VINIFERA. ESTUDI DE LA INFLUÈNCIA DE DIFERENTS FACTORS**", Universitat Rovira i Virgili, Tarragona; 2004
- (47) Castagnino, C.; Vercauteren, J.; "Castavinol, a new series of polyphenols from Bordeaux red wines", **Tetrahedron Letters** **1996**, 37, 7739-7742.
- (48) Instituto Politécnico de Viseu. Disponível na WWW: <URL: <http://www.ipv.pt/millennium/19spec8.htm>>, [Cons. 9 Jan. 2007].
- (49) Remy, S.; Fulcrand, H.; Labarbe, B.; Cheynier, V.; Moutounet, M.; "First confirmation in red wine of products resulting from direct anthocyanin-tannin reactions", **Journal of the Science of Food and Agriculture** **2000**, 80, 745-751.
- (50) Cordovés, C. G.; "New pigments produced in red wines via different enological processes", **Journal of the American Chemical Society** **2004**, 89-124.
- (51) Brouillard, R.; Delaporte, B.; Dubois, J. E.; "Chemistry of Anthocyanin Pigments .3. Relaxation Amplitudes in Ph-Jump Experiments", **Journal of the American Chemical Society** **1978**, 100, 6202-6205.
- (52) Brouillard, R.; Delaporte, B.; Elhagechahine, J. M.; Dubois, J. E.; "Chemistry of Anthocyanin Pigments .4. Absorption-Spectrum of the Chalcone Form of Malvidin 3-Glucoside", **Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique** **1979**, 76, 273-276.
- (53) Heredia, F. J.; Francia-Aricha, E. M.; Rivas-Gonzalo, J. C.; Vicario, I. M.; Santos-Buelga, C.; "Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes - I. pH effect", **Food Chemistry** **1998**, 63, 491-498.

- (54) Timberlake, C. F.; Bridle, P.; "FLAVYLIUM SALTS, ANTHOCYANIDINS AND ANTHOCYANINS- 1.- Structural transformations in acid solutions", **Journal of the Science of Food and Agriculture** **1967**, *18*, 473-478.
- (55) Bakker, J.; Bridle, P.; Bellworthy, S. J.; Garcia-Viguera, C.; Reader, H. P.; Watkins, S. J.; "Effect of sulphur dioxide and must extraction on colour, phenolic composition and sensory quality of red table wine", **Journal of the Science of Food and Agriculture** **1998**, *78*, 297-307.
- (56) Timberlake, C. F.; Bridle, P.; "FLAVYLIUM SALTS, ANTHOCYANIDINS AND ANTHOCYANINS, II.*- REACTIONS WITH SULPHUR DIOXIDE", **Journal of the Science of Food and Agriculture** **1967**, *18*, 479-485.
- (57) Boulton, R.; "The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review", **American Journal of Enology and Viticulture** **2001**, *52*, 67-87.
- (58) Eiro, M. J.; Heinonen, M.; "Anthocyanin color behavior and stability during storage: Effect of intermolecular copigmentation", **Journal of Agricultural and Food Chemistry** **2002**, *50*, 7461-7466.
- (59) Virtual colour museum. Disponível na WWW: <URL: <http://www.colorsystm.com> >, [Cons. Fev. 2007].
- (60) Morrot, G.; Brochet, F.; Dubourdieu, D.; "The color of odors", **Brain and Language** **2001**, *79*, 309-320.
- (61) Virtual colour museum. Disponível na WWW: <URL: <http://www.colorsystm.com> >, [Cons. 1 Fev. 2007].
- (62) The Color Space. Disponível na WWW: <URL: <http://fourier.eng.hmc.edu/e180/handouts/color1/node27.html> >, [Cons. 1 Fev. 2007].
- (63) Westland, S.; Ripamonti, C.; "**Computational colour science using MATLAB**", ed.; John Wiley & Sons: England; 2004, 220.
- (64) Pusan National University. Disponível na WWW: <URL: <http://home.pusan.ac.kr/> >, [Cons. 5 Fev. 2007].
- (65) Vicente, A. M.; "**Metodos de analisis comunitarios aplicables en el sector del vino**", ed.; A. Madrid Vicent Ediciones: Madrid; 1991, 277.
- (66) Manuel suisse des denrées alimentaires. Disponível na WWW: <URL: www.slmb.admin.ch/slmb/slmbarchiv/2005/fr/30_Vins.pdf;jsessionid=A1EF70B1D6535BC9B0140D95877DA5FD >, [Cons. 1 Marc. 2007].
- (67) Berg, H. W.; Akiyoshi, M. A.; "Nature of Reactions Responsible for Color Behavior in Red Wine - Hypothesis", **American Journal of Enology and Viticulture** **1975**, *26*, 134-143.

Anexo I

1. Doseamento do Etanal^[66]

1.1. Princípio do método

O acetaldeído é doseado no vinho previamente descorado em carvão activado. Após a adição de nitroprussiato de sódio e piperidina, ocorre uma reacção com a formação de um produto cuja cor varia do verde ao violeta. Prepara-se uma recta de calibração e o teor de acetaldeído presente na amostra é retirado de uma curva de calibração medindo-se a absorvência à 570 nm.

1.2. Reagentes

- Solução aquosa de piperidina (C₅H₁₁N) 10%(v/v).
- Solução de nitroprussiato de sódio (4 g dm⁻³): dissolve-se 1g de nitroprussiato de sódio (Na₂[Fe(CN)₅].H₂O) em água; transvazas-se esta solução para um balão de 250 mL e prefaz-se com água destilada até a marca.
- Solução aquosa de ácido sulfuroso a 5% SO₂.
- Carvão activo.
- Trímero acetaldeído-amoníaco, purum (FLuka): Composto purificado da seguinte maneira:
 - Dissolve-se o trímero acetaldeído-amoníaco num pequena quantidade de etanol e filtra-se num filtro de papel.
 - Precipita-se o trímero acetaldeído-amoníaco por adição de 2 volumes de éter dietílico.
 - Filtra-se e lava-se os cristais com éter dietílico. Seca-se os cristais ao ar.
 - Controla-se o ponto de fusão (deve ser pelo menos de 96 °C. 1 g de trimero acetaldeído-amoníaco corresponde a 0,7212 g de acetaldeído.
- A solução mãe de acetaldeído: pesar com exactidão cerca de 1400mg de acetaldeído-amoníaco trimero recristalizado (a mg), dissolver num pouco de água e acrescentar 40 mL de solução de ácido sulfuroso a 5% e prefaz-se a 1 L com água destilada. 1 mL desta solução contém: $\frac{a \times 0,7112}{1000}$ mg de acetaldeído.

1.3. Equipamento

- Espectrofotómetro.
- Células de 1cm

1.4. Procedimento

- Curva de calibração: A partir da solução mãe preparam-se padrões 10, 15, 40, 60, 100, 150 mg L⁻¹. O teor exacto em acetaldeído dos padrões é calculado tendo por base a concentração da solução mãe.
- Procede-se ao doseamento do acetaldeído como é indicado mais abaixo, no ponto 2 (o tratamento com carvão activado neste ponto não é necessário).
- A representação gráfica das absorvências em função da concentração de acetaldeído é uma recta que não passa pela origem.

2. Doseamento do acetaldeído no vinho

- Introduzir 25 mL do vinho a analisar num erlenmeyer de 100mL e acrescentar cerca de 2 g de carvão activado e agitar energeticamente durante alguns segundos.
- Deixar repousar durante 2 minutos, filtrando em seguida com um filtro de pregas de forma a obter um filtrado incolor^f.
- Introduzir 2 mL do filtrado incolor num erlenmeyer de 100 mL, acrescentando-se de seguida, e sempre com agitação permanente, 5 mL de nitroprussiato de sódio e 5 mL de piperidina.
- Mede-se absorvência a 570 nm numa célula de 1 cm, contra o ar. A intensidade da cor vária do verde ao violeta aumenta rapidamente, diminuindo depois. Escolher como valor máximo de absorvência, o valor que é obtido 40-50 segundos após o início da reacção.

^f Caso se pretenda determinar o acetaldeído total e o teor de ácido sulfuroso livre seja inferior a 20 mg L⁻¹ deve-se adicionar um excesso de ácido sulfuroso para que todo o acetaldeído livre passe ao estado combinado.

3. Cálculo e expressão dos resultados

A concentração do acetaldeído da amostra é lido na curva de calibração. Os resultados são expressos em mg L^{-1} , sem casas decimais.

Anexo II

1. Rectas de calibração obtidas na determinação do etanal

1.1. Cabernet Sauvignon 1996

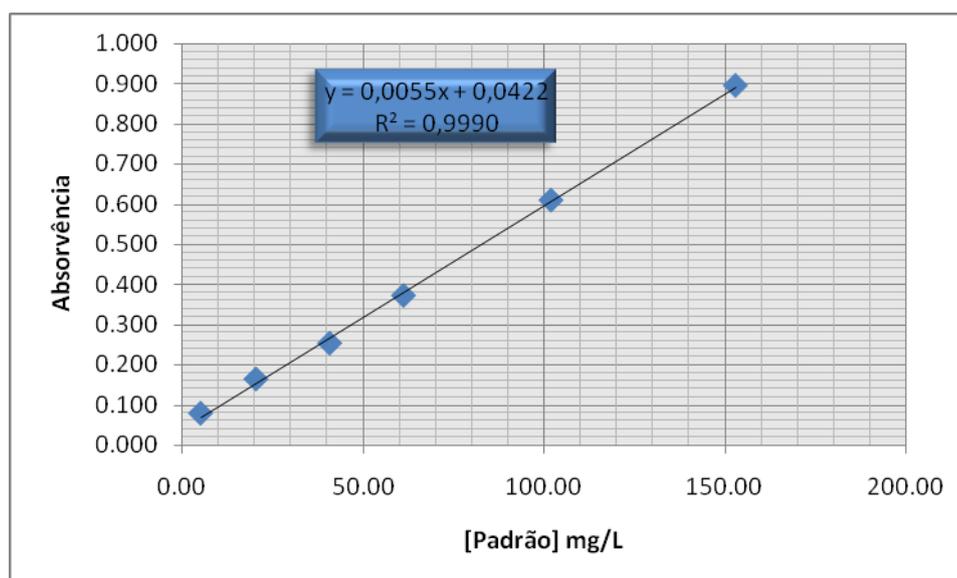


Figura 51- recta de calibração obtida para a determinação da concentração inicial de etanal no Cabernet Sauvignon 1996

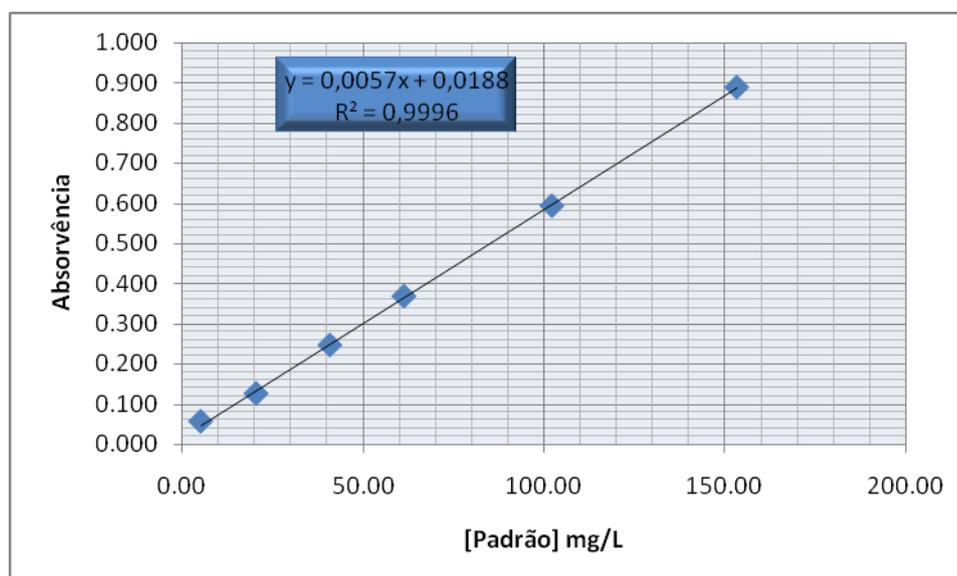


Figura 52- Recta de calibração obtida para a determinação da concentração de etanal total e livre no Cabernet Sauvignon 1996 e concentração de etanal total (inicial) e livre (inicial) no Cabernet Sauvignon 2006 e Touriga Nacional 2005

1.2. Cabernet Sauvignon 2005

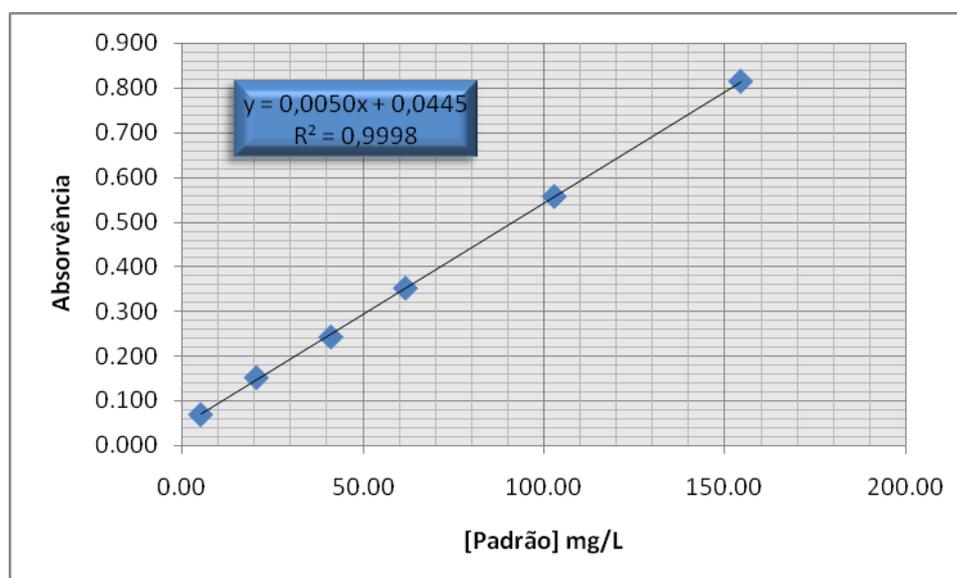


Figura 53- Recta de Calibração Obtida Para a Determinação da Concentração de Etanal Total e Livre No Cabernet Sauvignon 2005

1.3. Cabernet Sauvignon 2006

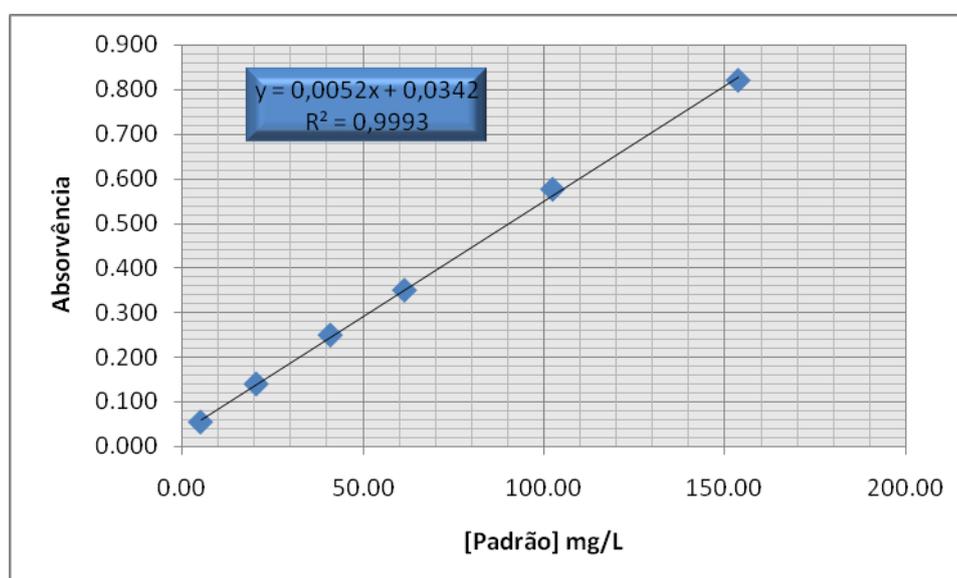


Figura 54- Recta de calibração obtida para a determinação da concentração de etanal total e livre no Cabernet Sauvignon 2006 e concentração de etanal total (inicial) e livre (inicial) no Baga 2005 e Cabernet Sauvignon 2005.

1.4. Baga 2005

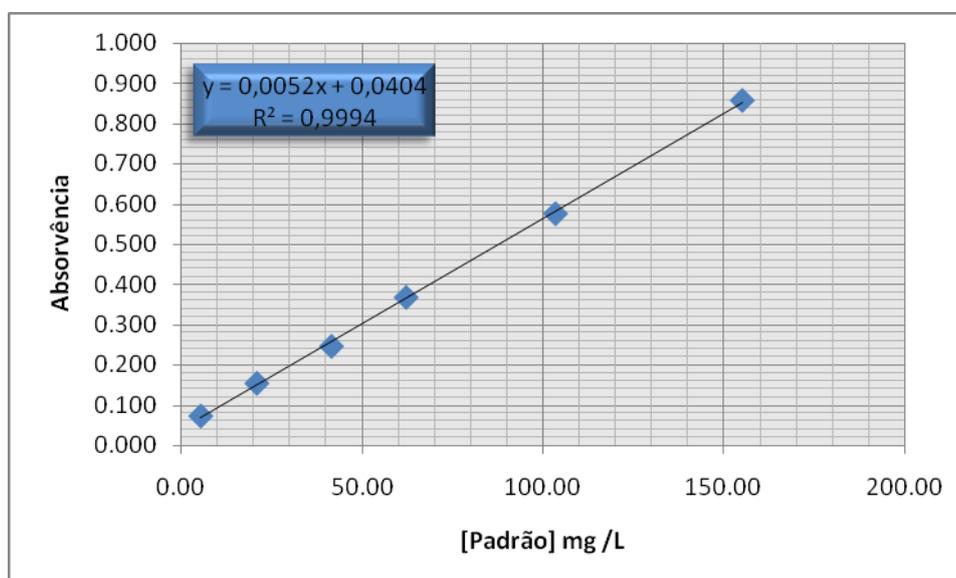


Figura 55- Recta de calibração obtida para a determinação da concentração de etanal total e livre no Baga 2005 (Parte I)

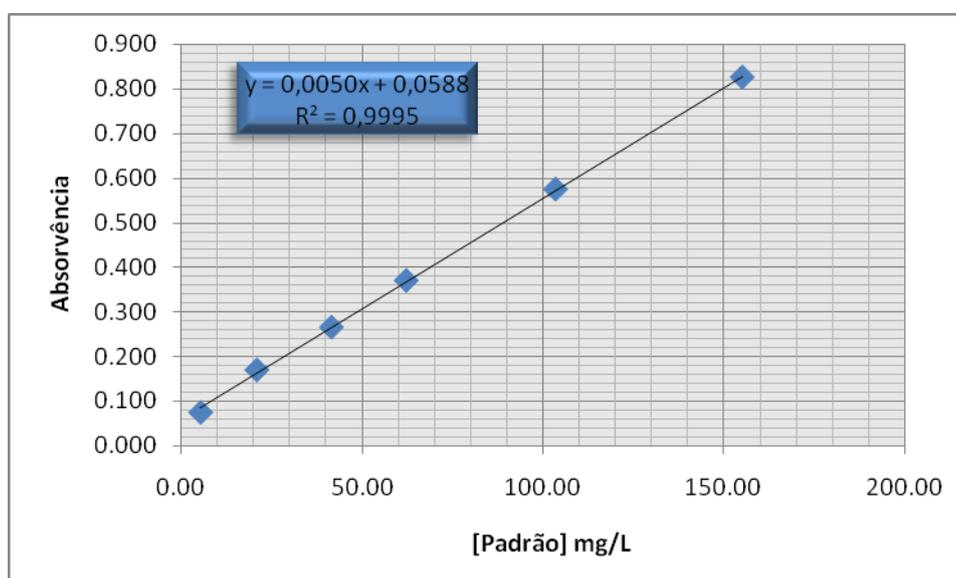


Figura 56- Recta de calibração obtida para a determinação da concentração de etanal total e livre no Baga 2005 (Parte II)

1.5. Touriga Nacional 2005

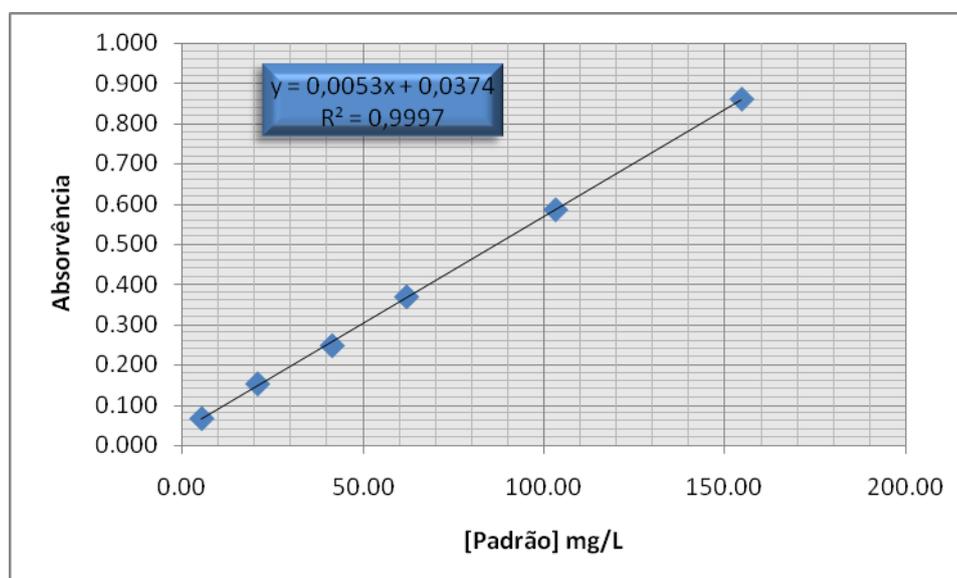


Figura 57- Recta de calibração obtida para a determinação da concentração de etanal total e livre no Touriga Nacional 2005

Anexo III

1. Funções elaboradas em software Matlab

1.1. Análise em componentes principais

```
function [variances,PC,scores]=componentes_principais_nnormalizado(x)
%-----
%-----
%ESTA FUNÇÃO PERMITE CALCULAR AS COMPONENTES PRINCIPAIS,AS VARIÂNCIAS
%EXPLICADAS POR CADA UMA DAS COMPONENTES DE UMA DADA MATRIZ DE DADOS.
% [PC,variances,explained,scores]=componentes_principais_nnormalizado(x)
% X==> MATRIZ ORIGINAL DE DADOS (MATRIZ DO TIPO R, LINHAS ==>AMOSTRAS
%                                     COLONAS ==>PARÂMETROS)
% PC==> [PARÂMETROS VECTORES PRÓPRIOS VARIÂNCIA EXPLICADA POR CADA...
% ...COMPONENTE]
%SCORES==>[AMOSTRAS RESULTADOS]
% COV ==> CALCULA A COVARIANCIA
% eig ==> CALCULA OS VECTORES PRÓPRIOS E VALORES PRÓPRIOS
%-----
%-----
format short g
[PC,variances]=eig(cov(x));
PC=flipr(PC);% TROCA DE COLUNAS
variances=flipud(diag(abs(variances)));%TROCA DE LINHAS
[nl,nc]=size(variances);
    for i=1:nl
        explained(i)=variances(i)./sum(variances)*100;
    end
explained=explained';%VARIÂNCIA EXPLICADA
scores=x*PC;% RESULTADOS
lambda=700:-1:350;
lambda=lambda(:);
PC=[lambda,PC(:,1),explained];
amos=1:1:17;
amos=amos(:);
%scores=[amos,scores(:,1)];
scores=[amos,scores(:,1:2)];
```

Figura 58- Função análise em componentes principais

1.2. Gráfico em Papel de Probabilidade

```

function papel_probabilidade_brilho_ton_IC_420_520_620_scores(x)
-----
%X1=[EFEITOS BRILHO],%X2=[EFEITOS TONALIDADE],%X3=[EFEITOS IC]
%X4=[EFEITOS %420],%X5=[EFEITOS %520],%X6=[EFEITOS %620],%X7=[EFEITOS Scores]
-----
x1 = x(:,1);x2 = x(:,2);x3 = x(:,3);x4 = x(:,4);x5 = x(:,5);x6 = x(:,6);x7 = x(:,7);x8 = x(:,8);
figure(1),probplot('normal',[x1]),legend('% BRILHO','Location','best'),grid minor
figure(2),probplot('normal',[x2]),legend('TONALIDADE','Location','best'),grid minor
figure(3),probplot('normal',[x3]),legend('% INTENSIDADE','Location','best'),grid minor
figure(4),probplot('normal',[x4]),legend('% AMARELO','Location','best'),grid minor
figure(5),probplot('normal',[x5]),legend('%VERMELHO','Location','best'),grid minor
figure(6),probplot('normal',[x6]),legend('%AZUL','Location','best'),grid minor
figure(7),probplot('normal',[x7]),legend('%SCORES','Location','best'),grid minor
figure(8),subplot(4,2,1), probplot('normal',[x1]),legend('BRILHO','Location','best')
title('GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA A DISTRIBUIÇÃO NORMAL'),xlabel('EFEITOS BRILHO')
ylabel('PROBABILIDADE'), grid minor, box on
subplot(4,2,2),probplot('normal',[x2]),legend('TONALIDADE','Location','best')
title('GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA A DISTRIBUIÇÃO NORMAL'),xlabel('EFEITOS TONALIDADE')
ylabel('PROBABILIDADE'), grid minor,box on
subplot(4,2,3),probplot('normal',[x3]),legend('%INTENSIDADE','Location','best')
title('GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA A DISTRIBUIÇÃO NORMAL'),xlabel('EFEITOS INTENSIDADE')
ylabel('PROBABILIDADE'), grid minor,box on
subplot(4,2,4), probplot('normal',[x4]),legend('%AMARELO','Location','best')
title('GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA A DISTRIBUIÇÃO NORMAL'),xlabel('EFEITOS %AMARELO')
ylabel('PROBABILIDADE'), grid minor,box on
subplot(4,2,5), probplot('normal',[x5]),legend('%VERMELHO','Location','best')
title('GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA A DISTRIBUIÇÃO NORMAL'),xlabel('EFEITOS %VERMELHO')
ylabel('PROBABILIDADE'), grid minor,box on
subplot(4,2,6), probplot('normal',[x6]),legend('%AZUL','Location','best')
title('GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA A DISTRIBUIÇÃO NORMAL'),xlabel('EFEITOS %AZUL')
ylabel('PROBABILIDADE'), grid minor,box on
subplot(4,2,7), probplot('normal',[x7]),legend('%SCORES','Location','best')
title('GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA A DISTRIBUIÇÃO NORMAL'),xlabel('EFEITOS SCORES')
ylabel('PROBABILIDADE'), grid minor,box on,subplot(4,2,8), probplot('normal',[x8]),legend('%SCORES','Location','best')
title('GRÁFICO DE PAPEL DE PROBABILIDADE PARA A DISTRIBUIÇÃO NORMAL'),xlabel('EFEITOS SCORES 2')
ylabel('PROBABILIDADE'), grid minor,box on

```

Figura 59- Função que representa os efeitos em papel de probabilidade

Anexo IV

1. Determinação da variação nos parâmetros por aplicação do método de Yates para os diversos vinhos em estudo

1.1. Cabernet Sauvignon 1996

Tabela 56- Determinação da variação no parâmetro CP1 por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 1996)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	6,0016	12,6147	24,8104	47,1177	94,8491	16	5,9281	
A15	6,6131	12,1957	22,3073	47,7314	1,9023	8	0,2378	E
A14	5,8839	11,0149	24,0637	1,0053	-1,3129	8	-0,1641	A
A13	6,3118	11,2924	23,6677	0,8970	0,3483	8	0,0435	AE
A12	5,4444	12,2892	1,0394	-0,1415	-2,8991	8	-0,3624	S
A11	5,5705	11,7745	-0,0341	-1,1714	-1,2511	8	-0,1564	SE
A10	5,7263	12,1622	0,5373	-0,4699	0,5545	8	0,0693	SA
A9	5,5661	11,5055	0,3597	0,8182	-0,3167	8	-0,0396	SAE
A8	6,1393	0,6115	-0,4190	-2,5031	0,6137	8	0,0767	P
A7	6,1499	0,4279	0,2775	-0,3960	-0,1083	8	-0,0135	PE
A6	5,6239	0,1261	-0,5147	-1,0735	-1,0299	8	-0,1287	PA
A5	6,1506	-0,1602	-0,6567	-0,1776	1,2881	8	0,1610	PAE
A4	6,0667	0,0106	-0,1836	0,6965	2,1071	8	0,2634	PS
A3	6,0955	0,5267	-0,2863	-0,1420	0,8959	8	0,1120	PSE
A2	5,5873	0,0288	0,5161	-0,1027	-0,8385	8	-0,1048	PSA
A1	5,9182	0,3309	0,3021	-0,2140	-0,1113	8	-0,0139	PSAE

Tabela 57- Determinação da variação no parâmetro brilho por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 1996)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	31,0794	61,9445	123,8153	250,0031	480,6263	16	30,0391	
A15	30,8650	61,8708	126,1878	230,6232	0,1259	8	0,0157	E
A14	31,0075	63,3641	116,2821	-1,6930	10,8018	8	1,3502	A
A13	30,8633	62,8237	114,3411	1,8189	1,8927	8	0,2366	AE
A12	32,0890	55,0090	-0,3586	-0,6141	0,4315	8	0,0539	S
A11	31,2750	61,2731	-1,3344	11,4159	-0,7417	8	-0,0927	SE
A10	31,6720	54,5947	0,7924	0,3638	-1,5791	8	-0,1974	SA
A9	31,1517	59,7464	1,0265	1,5289	0,7539	8	0,0942	SAE
A8	27,4312	-0,2144	-0,0737	2,3725	-19,3798	8	-2,4225	P
A7	27,5778	-0,1442	-0,5404	-1,9410	3,5119	8	0,4390	PE
A6	30,3136	-0,8140	6,2641	-0,9758	12,0300	8	1,5037	PA
A5	30,9595	-0,5204	5,1518	0,2341	1,1650	8	0,1456	PAE
A4	27,2981	0,1466	0,0702	-0,4667	-4,3134	8	-0,5392	PS
A3	27,2965	0,6458	0,2936	-1,1124	1,2098	8	0,1512	PSE
A2	29,3592	-0,0016	0,4992	0,2234	-0,6456	8	-0,0807	PSA
A1	30,3873	1,0281	1,0297	0,5304	0,3070	8	0,0384	PSAE

Tabela 58- Determinação da variação no parâmetro tonalidade por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 1996)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	1,0988	2,2037	4,4062	8,8957	18,1004	16	1,1313	
A15	1,1048	2,2025	4,4896	9,2046	-0,0220	8	-0,0028	E
A14	1,1026	2,2481	4,5850	0,0204	-0,1313	8	-0,0164	A
A13	1,0999	2,2414	4,6196	-0,0425	-0,0399	8	-0,0050	AE
A12	1,1236	2,3287	0,0032	-0,0079	0,1179	8	0,0147	S
A11	1,1245	2,2564	0,0172	-0,1234	0,0239	8	0,0030	SE
A10	1,1125	2,3354	-0,0262	0,0067	0,0156	8	0,0020	SA
A9	1,1289	2,2842	-0,0163	-0,0466	0,0235	8	0,0029	SAE
A8	1,1651	0,0060	-0,0012	0,0834	0,3089	8	0,0386	P
A7	1,1635	-0,0028	-0,0067	0,0346	-0,0629	8	-0,0079	PE
A6	1,1405	0,0009	-0,0723	0,0140	-0,1155	8	-0,0144	PA
A5	1,1159	0,0164	-0,0512	0,0099	-0,0534	8	-0,0067	PAE
A4	1,1658	-0,0016	-0,0088	-0,0055	-0,0488	8	-0,0061	PS
A3	1,1695	-0,0246	0,0155	0,0211	-0,0041	8	-0,0005	PSE
A2	1,1521	0,0037	-0,0229	0,0243	0,0266	8	0,0033	PSA
A1	1,1321	-0,0200	-0,0237	-0,0008	-0,0250	8	-0,0031	PSAE

Tabela 59- Determinação da variação no parâmetro intensidade por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 1996)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	0,7844	1,6548	3,2434	6,1560	12,3443	16	0,7715	
A15	0,8704	1,5886	2,9126	6,1883	0,2227	8	0,0278	E
A14	0,7606	1,4000	3,1206	0,0836	-0,1463	8	-0,0183	A
A13	0,8280	1,5126	3,0677	0,1391	-0,0087	8	-0,0011	AE
A12	0,6886	1,6042	0,1534	0,0464	-0,3837	8	-0,0480	S
A11	0,7114	1,5164	-0,0698	-0,1927	-0,2493	8	-0,0312	SE
A10	0,8026	1,5863	0,0826	-0,1340	0,1617	8	0,0202	SA
A9	0,7100	1,4814	0,0565	0,1253	-0,1327	8	-0,0166	SAE
A8	0,8016	0,0860	-0,0662	-0,3308	0,0323	8	0,0040	P
A7	0,8026	0,0674	0,1126	-0,0529	0,0555	8	0,0069	PE
A6	0,7174	0,0228	-0,0878	-0,2232	-0,2391	8	-0,0299	PA
A5	0,7990	-0,0926	-0,1049	-0,0261	0,2593	8	0,0324	PAE
A4	0,7902	0,0010	-0,0186	0,1788	0,2779	8	0,0347	PS
A3	0,7961	0,0816	-0,1154	-0,0171	0,1971	8	0,0246	PSE
A2	0,7154	0,0059	0,0806	-0,0968	-0,1959	8	-0,0245	PSA
A1	0,7660	0,0506	0,0447	-0,0359	0,0609	8	0,0076	PSAE

Tabela 60- Determinação da variação no parâmetro % amarelo por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 1996)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	46.2009	92.5704	185.0617	375.0799	754.8833	16	47.1802	
A15	46.3695	92.4913	190.0182	379.8034	-1.3795	8	-0.1724	E
A14	46.3318	95.0047	189.5659	-0.3215	-0.6965	8	-0.0871	A
A13	46.1594	95.0135	190.2376	-1.0579	-1.4184	8	-0.1773	AE
A12	47.6474	95.0505	-0.0039	-0.0703	5.6283	8	0.7035	S
A11	47.3573	94.5154	-0.3177	-0.6262	0.1934	8	0.0242	SE
A10	47.5206	95.1643	-0.7826	-0.0785	0.5321	8	0.0665	SA
A9	47.4930	95.0733	-0.2754	-1.3399	0.7911	8	0.0989	SAE
A8	47.5299	0.1686	-0.0791	4.9566	4.7235	8	0.5904	P
A7	47.5206	-0.1724	0.0088	0.6717	-0.7364	8	-0.0921	PE
A6	47.6443	-0.2901	-0.5351	-0.3138	-0.5558	8	-0.0695	PA
A5	46.8711	-0.0276	-0.0910	0.5072	-1.2614	8	-0.1577	PAE
A4	47.5070	-0.0094	-0.3410	0.0879	-4.2849	8	-0.5356	PS
A3	47.6573	-0.7732	0.2625	0.4441	0.8210	8	0.1026	PSE
A2	47.7495	0.1504	-0.7638	0.6035	0.3562	8	0.0445	PSA
A1	47.3238	-0.4258	-0.5761	0.1877	-0.4158	8	-0.0520	PSAE

Tabela 61- Determinação da variação no parâmetro % vermelho por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 1996)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	42.0449	84.0141	168.0021	335.4338	665.5926	16	41.5995	
A15	41.9692	83.9881	167.4317	330.1588	1.4421	8	0.1803	E
A14	42.0195	84.5190	165.4140	0.8109	2.2594	8	0.2824	A
A13	41.9686	82.9127	164.7447	0.6312	2.0782	8	0.2598	AE
A12	42.4049	81.6357	-0.1265	-1.6324	-1.2397	8	-0.1550	S
A11	42.1141	83.7784	0.9374	3.8918	1.1441	8	0.1430	SE
A10	40.8423	81.4978	0.2755	1.5437	-1.9739	8	-0.2467	SA
A9	42.0704	83.2469	0.3557	0.5345	1.6730	8	0.2091	SAE
A8	40.7934	-0.0757	-0.0260	-0.5704	-5.2751	8	-0.6594	P
A7	40.8423	-0.0509	-1.6063	-0.6693	-0.1797	8	-0.0225	PE
A6	41.7759	-0.2907	2.1427	1.0639	5.5241	8	0.6905	PA
A5	42.0025	1.2282	1.7491	0.0802	-1.0092	8	-0.1261	PAE
A4	40.7492	0.0488	0.0248	-1.5803	-0.0989	8	-0.0124	PS
A3	40.7486	0.2266	1.5189	-0.3936	-0.9837	8	-0.1230	PSE
A2	41.4453	-0.0005	0.1778	1.4941	1.1867	8	0.1483	PSA
A1	41.8016	0.3562	0.3567	0.1790	-1.3151	8	-0.1644	PSAE

Tabela 62- Determinação da variação no parâmetro % azul por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 1996)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	6,0016	12,6147	24,8104	47,1177	94,8491	16	5,9281	
A15	6,6131	12,1957	22,3073	47,7314	1,9023	8	0,2378	E
A14	5,8839	11,0149	24,0637	1,0053	-1,3129	8	-0,1641	A
A13	6,3118	11,2924	23,6677	0,8970	0,3483	8	0,0435	AE
A12	5,4444	12,2892	1,0394	-0,1415	-2,8991	8	-0,3624	S
A11	5,5705	11,7745	-0,0341	-1,1714	-1,2511	8	-0,1564	SE
A10	5,7263	12,1622	0,5373	-0,4699	0,5545	8	0,0693	SA
A9	5,5661	11,5055	0,3597	0,8182	-0,3167	8	-0,0396	SAE
A8	6,1393	0,6115	-0,4190	-2,5031	0,6137	8	0,0767	P
A7	6,1499	0,4279	0,2775	-0,3960	-0,1083	8	-0,0135	PE
A6	5,6239	0,1261	-0,5147	-1,0735	-1,0299	8	-0,1287	PA
A5	6,1506	-0,1602	-0,6567	-0,1776	1,2881	8	0,1610	PAE
A4	6,0667	0,0106	-0,1836	0,6965	2,1071	8	0,2634	PS
A3	6,0955	0,5267	-0,2863	-0,1420	0,8959	8	0,1120	PSE
A2	5,5873	0,0288	0,5161	-0,1027	-0,8385	8	-0,1048	PSA
A1	5,9182	0,3309	0,3021	-0,2140	-0,1113	8	-0,0139	PSAE

1.2. Cabernet Sauvignon 2005

Tabela 63- Determinação da variação no parâmetro CP1 por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	9,8371	20,5671	41,7521	79,5674	153,2073	16	9,5755	
A15	10,7300	21,1850	37,8153	73,6399	-0,0255	8	-0,0032	E
A14	10,5080	19,8134	38,8093	2,4072	-4,9017	8	-0,6127	A
A13	10,6770	18,0019	34,8306	-2,4327	-2,1221	8	-0,2653	AE
A12	9,4254	19,7653	1,0619	-1,1936	-7,9155	8	-0,9894	S
A11	10,3880	19,0440	1,3453	-3,7081	-2,1555	8	-0,2694	SE
A10	8,8096	18,9087	0,0031	-1,3038	-4,6949	8	-0,5869	SA
A9	9,1923	15,9219	-2,4358	-0,8183	-1,1969	8	-0,1496	SAE
A8	9,9472	0,8929	0,6179	-3,9368	-5,9275	8	-0,7409	P
A7	9,8181	0,1690	-1,8115	-3,9787	-4,8399	8	-0,6050	PE
A6	9,4559	0,9626	-0,7213	0,2834	-2,5145	8	-0,3143	PA
A5	9,5881	0,3827	-2,9868	-2,4389	0,4855	8	0,0607	PAE
A4	9,7934	-0,1291	-0,7239	-2,4294	-0,0419	8	-0,0052	PS
A3	9,1153	0,1322	-0,5799	-2,2655	-2,7223	8	-0,3403	PSE
A2	8,8398	-0,6781	0,2613	0,1440	0,1639	8	0,0205	PSA
A1	7,0821	-1,7577	-1,0796	-1,3409	-1,4849	8	-0,1856	PSAE

Tabela 64- Determinação da variação no parâmetro brilho por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	51,2617	104,1758	205,4819	400,2059	739,1198	16	46,1950	
A15	52,9141	101,3062	194,7240	338,9139	5,3230	8	0,6654	E
A14	52,4145	95,6873	170,1374	4,3414	-4,7304	8	-0,5913	A
A13	48,8916	99,0366	168,7765	0,9816	-13,9754	8	-1,7469	AE
A12	44,3827	86,2840	-1,8705	0,4797	-12,1189	8	-1,5149	S
A11	51,3046	83,8534	6,2119	-5,2101	3,1242	8	0,3905	SE
A10	49,8734	85,7779	2,9699	-12,8074	5,8702	8	0,7338	SA
A9	49,1633	82,9985	-1,9883	-1,1680	-7,8135	8	-0,9767	SAE
A8	42,9231	1,6524	-2,8696	-10,7580	-61,2920	8	-7,6615	P
A7	43,3609	-3,5229	3,3493	-1,3609	-3,3598	8	-0,4200	PE
A6	40,6606	6,9220	-2,4307	8,0824	-5,6898	8	-0,7112	PA
A5	43,1928	-0,7101	-2,7794	-4,9582	11,6394	8	1,4549	PAE
A4	42,5704	0,4378	-5,1753	6,2189	9,3971	8	1,1746	PS
A3	43,2075	2,5321	-7,6321	-0,3487	-13,0406	8	-1,6301	PSE
A2	42,8120	0,6370	2,0944	-2,4567	-6,5676	8	-0,8210	PSA
A1	40,1866	-2,6254	-3,2624	-5,3568	-2,9001	8	-0,3625	PSAE

Tabela 65- Determinação da variação no parâmetro tonalidade por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	0,7533	1,4702	2,9566	6,0878	12,9235	16	0,8077	
A15	0,7169	1,4864	3,1312	6,8356	-0,0322	8	-0,0040	E
A14	0,7246	1,5702	3,3822	-0,0798	0,1311	8	0,0164	A
A13	0,7618	1,5610	3,4535	0,0476	0,2244	8	0,0280	AE
A12	0,8289	1,6731	0,0007	0,0070	0,2460	8	0,0307	S
A11	0,7413	1,7091	-0,0805	0,1241	0,0083	8	0,0010	SE
A10	0,7769	1,6827	-0,0210	0,1684	0,0267	8	0,0033	SA
A9	0,7841	1,7708	0,0686	0,0560	0,1275	8	0,0159	SAE
A8	0,8355	-0,0364	0,0162	0,1747	0,7478	8	0,0935	P
A7	0,8376	0,0371	-0,0092	0,0713	0,1274	8	0,0159	PE
A6	0,8661	-0,0877	0,0360	-0,0812	0,1171	8	0,0146	PA
A5	0,8430	0,0071	0,0881	0,0896	-0,1123	8	-0,0140	PAE
A4	0,8445	0,0021	0,0736	-0,0254	-0,1033	8	-0,0129	PS
A3	0,8382	-0,0231	0,0948	0,0521	0,1708	8	0,0213	PSE
A2	0,8480	-0,0063	-0,0251	0,0212	0,0776	8	0,0097	PSA
A1	0,9228	0,0748	0,0811	0,1062	0,0850	8	0,0106	PSAE

Tabela 66- Determinação da variação no parâmetro intensidade por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	1,3304	2,8063	5,7229	11,0450	21,2640	16	1,3290	
A15	1,4759	2,9166	5,3221	10,2190	-0,1904	8	-0,0238	E
A14	1,4388	2,7139	5,4136	0,1894	-0,5556	8	-0,0695	A
A13	1,4778	2,6082	4,8054	-0,3798	-0,4996	8	-0,0625	AE
A12	1,2917	2,7574	0,1845	0,0046	-1,0090	8	-0,1261	S
A11	1,4222	2,6562	0,0049	-0,5602	-0,5282	8	-0,0660	SE
A10	1,3669	2,6322	-0,0156	-0,3626	-0,5738	8	-0,0717	SA
A9	1,2413	2,1732	-0,3642	-0,1370	-0,3498	8	-0,0437	SAE
A8	1,3905	0,1455	0,1103	-0,4008	-0,8260	8	-0,1033	P
A7	1,3669	0,0390	-0,1057	-0,6082	-0,5692	8	-0,0711	PE
A6	1,3241	0,1305	-0,1012	-0,1796	-0,5648	8	-0,0706	PA
A5	1,3321	-0,1256	-0,4590	-0,3486	0,2256	8	0,0282	PAE
A4	1,3650	-0,0236	-0,1065	-0,2160	-0,2074	8	-0,0259	PS
A3	1,2672	0,0080	-0,2561	-0,3578	-0,1690	8	-0,0211	PSE
A2	1,2198	-0,0978	0,0316	-0,1496	-0,1418	8	-0,0177	PSA
A1	0,9534	-0,2664	-0,1686	-0,2002	-0,0506	8	-0,0063	PSAE

Tabela 67- Determinação da variação no parâmetro % amarelo por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	38,1464	75,0663	149,8653	304,8126	622,2887	16	38,8930	
A15	36,9198	74,7990	154,9473	317,4761	-0,2463	8	-0,0308	E
A14	37,1282	76,7974	157,3544	-2,7650	4,8932	8	0,6116	A
A13	37,6709	78,1499	160,1217	2,5187	5,1904	8	0,6488	AE
A12	39,2429	78,2861	-0,6839	1,0853	7,8494	8	0,9812	S
A11	37,5545	79,0683	-2,0811	3,8079	0,8888	8	0,1111	SE
A10	39,2713	78,5480	0,1163	3,0649	3,8633	8	0,4829	SA
A9	38,8786	81,5737	2,4023	2,1255	2,4456	8	0,3057	SAE
A8	39,0147	-1,2266	-0,2672	5,0820	12,6635	8	1,5829	P
A7	39,2713	0,5427	1,3526	2,7674	5,2837	8	0,6605	PE
A6	39,6043	-1,6884	0,7822	-1,3972	2,7225	8	0,3403	PA
A5	39,4640	-0,3927	3,0257	2,2860	-0,9393	8	-0,1174	PAE
A4	39,3040	0,2566	1,7693	1,6198	-2,3146	8	-0,2893	PS
A3	39,2440	-0,1403	1,2956	2,2435	3,6832	8	0,4604	PSE
A2	39,5557	-0,0600	-0,3969	-0,4737	0,6237	8	0,0780	PSA
A1	42,0180	2,4624	2,5224	2,9193	3,3929	8	0,4241	PSAE

Tabela 68- Determinação da variação no parâmetro % vermelho por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	50,6389	102,1397	202,8287	397,3026	768,9683	16	48,0605	
A15	51,5008	100,6890	194,4739	371,6657	5,5331	8	0,6916	E
A14	51,2371	98,0017	186,1250	5,0948	-5,2033	8	-0,6504	A
A13	49,4519	96,4722	185,5407	0,4382	-3,7698	8	-0,4712	AE
A12	47,3407	93,5826	-0,9234	-2,9801	-8,9392	8	-1,1174	S
A11	50,6609	92,5425	6,0182	-2,2232	4,8282	8	0,6035	SE
A10	46,8871	93,3619	1,2758	-3,2694	-0,2218	8	-0,0277	SA
A9	49,5851	92,1788	-0,8376	-0,5004	-0,2604	8	-0,0326	SAE
A8	46,6954	0,8619	-1,4507	-8,3548	-25,6369	8	-3,2046	P
A7	46,8871	-1,7853	-1,5294	-0,5844	-4,6566	8	-0,5821	PE
A6	45,7292	3,3202	-1,0401	6,9416	0,7569	8	0,0946	PA
A5	46,8133	2,6980	-1,1831	-2,1134	2,7690	8	0,3461	PAE
A4	46,5421	0,1917	-2,6471	-0,0788	7,7705	8	0,9713	PS
A3	46,8198	1,0841	-0,6222	-0,1430	-9,0550	8	-1,1319	PSE
A2	46,6470	0,2776	0,8924	2,0249	-0,0643	8	-0,0080	PSA
A1	45,5318	-1,1152	-1,3928	-2,2853	-4,3102	8	-0,5388	PSAE

Tabela 69- Determinação da variação no parâmetro % azul por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	11,2147	22,7940	47,3060	97,8848	208,7430	16	13,0464	
A15	11,5794	24,5119	50,5788	110,8582	-5,2868	8	-0,6608	E
A14	11,6347	25,2010	56,5206	-2,3299	0,3101	8	0,0388	A
A13	12,8772	25,3778	54,3376	-2,9569	-1,4207	8	-0,1776	AE
A12	13,4164	28,1314	1,6073	1,8947	1,0898	8	0,1362	S
A11	11,7846	28,3893	-3,9371	-1,5847	-5,7170	8	-0,7146	SE
A10	13,8415	28,0901	-1,3922	0,2045	-3,6415	8	-0,4552	SA
A9	11,5363	26,2475	-1,5648	-1,6251	-2,1852	8	-0,2731	SAE
A8	14,2898	0,3647	1,7179	3,2728	12,9734	8	1,6217	P
A7	13,8415	1,2426	0,1768	-2,1830	-0,6271	8	-0,0784	PE
A6	14,6666	-1,6319	0,2579	-5,5444	-3,4794	8	-0,4349	PA
A5	13,7227	-2,3052	-1,8426	-0,1726	-1,8296	8	-0,2287	PAE
A4	14,1538	-0,4483	0,8779	-1,5411	-5,4558	8	-0,6820	PS
A3	13,9362	-0,9439	-0,6734	-2,1005	5,3718	8	0,6715	PSE
A2	13,7973	-0,2176	-0,4956	-1,5512	-0,5594	8	-0,0699	PSA
A1	12,4502	-1,3472	-1,1296	-0,6340	0,9173	8	0,1147	PSAE

1.3. Cabernet Sauvignon 2006

Tabela 70- Determinação da variação no parâmetro CP1 por aplicação do método de Yates
(Cabernet Sauvignon 2006)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	8,8631	18,9581	34,1428	68,4432	130,8766	16	8,1798	
A15	10,0950	15,1847	34,3004	62,4334	4,9716	8	0,6215	E
A14	7,5387	18,6035	31,2692	2,2694	-8,4972	8	-1,0622	A
A13	7,6460	15,6969	31,1642	2,7022	1,2678	8	0,1585	AE
A12	9,6574	16,4966	1,3392	-6,6800	0,0526	8	0,0066	S
A11	8,9461	14,7726	0,9302	-1,8172	-0,9732	8	-0,1217	SE
A10	7,0277	15,6287	1,6332	1,2282	2,4976	8	0,3122	SA
A9	8,6692	15,5355	1,0690	0,0396	-0,2902	8	-0,0363	SAE
A8	8,3159	1,2319	-3,7734	0,1576	-6,0098	8	-0,7512	P
A7	8,1807	0,1073	-2,9066	-0,1050	0,4328	8	0,0541	PE
A6	6,5021	-0,7113	-1,7240	-0,4090	4,8628	8	0,6079	PA
A5	8,2705	1,6415	-0,0932	-0,5642	-1,1886	8	-0,1486	PAE
A4	7,0811	-0,1352	-1,1246	0,8668	-0,2626	8	-0,0328	PS
A3	8,5476	1,7684	2,3528	1,6308	-0,1552	8	-0,0194	PSE
A2	7,9665	1,4665	1,9036	3,4774	0,7640	8	0,0955	PSA
A1	7,5690	-0,3975	-1,8640	-3,7676	-7,2450	8	-0,9056	PSAE

Tabela 71- Determinação da variação no parâmetro CP2 por aplicação do método de Yates
(Cabernet Sauvignon 2006)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	3,6248	7,3861	14,0912	28,6213	61,5275	16	3,8455	
A15	3,7613	6,7051	14,5301	32,9062	-0,1383	8	-0,0173	E
A14	3,5761	7,3762	15,9540	-0,3479	-1,5005	8	-0,1876	A
A13	3,1290	7,1539	16,9522	0,2096	-0,9219	8	-0,1152	AE
A12	3,7763	8,0592	-0,3106	-0,9033	1,4371	8	0,1796	S
A11	3,5999	7,8948	-0,0373	-0,5972	-0,7199	8	-0,0900	SE
A10	3,5074	8,6925	0,6014	-0,2681	0,1903	8	0,0238	SA
A9	3,6465	8,2597	-0,3918	-0,6538	0,0905	8	0,0113	SAE
A8	3,8986	0,1365	-0,6810	0,4389	4,2849	8	0,5356	P
A7	4,1606	-0,4471	-0,2223	0,9982	0,5575	8	0,0697	PE
A6	3,7777	-0,1764	-0,1644	0,2733	0,3061	8	0,0383	PA
A5	4,1171	0,1391	-0,4328	-0,9932	-0,3857	8	-0,0482	PAE
A4	4,2614	0,2620	-0,5836	0,4587	0,5593	8	0,0699	PS
A3	4,4311	0,3394	0,3155	-0,2684	-1,2665	8	-0,1583	PSE
A2	4,4106	0,1697	0,0774	0,8991	-0,7271	8	-0,0909	PSA
A1	3,8491	-0,5615	-0,7312	-0,8086	-1,7077	8	-0,2135	PSAE

Tabela 72- Determinação da variação no parâmetro brilho por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2006)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	52,8300	107,1194	208,4433	410,6850	711,6057	16	44,4754	
A15	54,2894	101,3238	202,2418	300,9207	24,6449	8	3,0806	E
A14	48,7590	103,9125	159,5668	11,0611	-11,7904	8	-1,4738	A
A13	52,5648	98,3293	141,3539	13,5838	18,3833	8	2,2979	AE
A12	51,3759	83,1599	5,2651	-11,3788	-24,4143	8	-3,0518	S
A11	52,5366	76,4068	5,7960	-0,4116	12,6662	8	1,5833	SE
A10	46,8469	67,5062	0,7242	5,8212	13,3069	8	1,6634	SA
A9	51,4823	73,8477	12,8596	12,5621	-7,8417	8	-0,9802	SAE
A8	44,0904	1,4593	-5,7956	-6,2015	-109,7644	8	-13,7205	P
A7	39,0695	3,8058	-5,5833	-18,2128	2,5227	8	0,3153	PE
A6	35,3308	1,1606	-6,7531	0,5309	10,9672	8	1,3709	PA
A5	41,0760	4,6354	6,3415	12,1353	6,7409	8	0,8426	PAE
A4	30,9872	-5,0209	2,3464	0,2123	-12,0114	8	-1,5014	PS
A3	36,5190	5,7452	3,4748	13,0946	11,6044	8	1,4506	PSE
A2	33,2600	5,5318	10,7661	1,1283	12,8823	8	1,6103	PSA
A1	40,5878	7,3278	1,7960	-8,9700	-10,0984	8	-1,2623	PSAE

Tabela 73- Determinação da variação no parâmetro tonalidade por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2006)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	0,7228	1,4121	2,9333	5,9310	13,2768	16	0,8298	
A15	0,6893	1,5212	2,9976	7,3459	-0,4280	8	-0,0535	E
A14	0,7979	1,4345	3,5367	-0,1823	0,2718	8	0,0340	A
A13	0,7233	1,5631	3,8092	-0,2458	-0,2623	8	-0,0328	AE
A12	0,7131	1,7050	-0,1082	0,2378	0,3368	8	0,0421	S
A11	0,7214	1,8317	-0,0741	0,0340	-0,1201	8	-0,0150	SE
A10	0,8228	1,9509	-0,0457	-0,1319	-0,1997	8	-0,0250	SA
A9	0,7403	1,8583	-0,2000	-0,1304	0,1540	8	0,0192	SAE
A8	0,8222	-0,0336	0,1091	0,0643	1,4149	8	0,1769	P
A7	0,8828	-0,0746	0,1286	0,2725	-0,0635	8	-0,0079	PE
A6	0,9690	0,0084	0,1266	0,0342	-0,2037	8	-0,0255	PA
A5	0,8626	-0,0824	-0,0926	-0,1543	0,0014	8	0,0002	PAE
A4	1,0346	0,0607	-0,0410	0,0195	0,2082	8	0,0260	PS
A3	0,9163	-0,1064	-0,0908	-0,2192	-0,1884	8	-0,0236	PSE
A2	0,9700	-0,1183	-0,1671	-0,0498	-0,2387	8	-0,0298	PSA
A1	0,8883	-0,0817	0,0367	0,2037	0,2535	8	0,0317	PSAE

Tabela 74- Determinação da variação no parâmetro intensidade por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2006)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	1,2292	2,6528	4,7488	9,7746	18,7929	16	1,1746	
A15	1,4236	2,0960	5,0258	9,0183	0,5353	8	0,0669	E
A14	1,0361	2,6288	4,4884	0,1168	-1,0847	8	-0,1356	A
A13	1,0599	2,3970	4,5299	0,4185	-0,0619	8	-0,0077	AE
A12	1,3762	2,3774	0,2182	-0,7886	0,3185	8	0,0398	S
A11	1,2526	2,1110	-0,1014	-0,2961	-0,4439	8	-0,0555	SE
A10	1,1874	2,2798	0,2714	-0,0248	0,5617	8	0,0702	SA
A9	1,2096	2,2501	0,1471	-0,0371	-0,2739	8	-0,0342	SAE
A8	1,1900	0,1944	-0,5568	0,2770	-0,7563	8	-0,0945	P
A7	1,1874	0,0238	-0,2318	0,0415	0,3017	8	0,0377	PE
A6	0,9185	-0,1236	-0,2664	-0,3196	0,4925	8	0,0616	PA
A5	1,1925	0,0222	-0,0297	-0,1243	-0,0123	8	-0,0015	PAE
A4	1,0247	-0,0026	-0,1706	0,3250	-0,2355	8	-0,0294	PS
A3	1,2551	0,2740	0,1458	0,2367	0,1953	8	0,0244	PSE
A2	1,1667	0,2304	0,2766	0,3164	-0,0883	8	-0,0110	PSA
A1	1,0834	-0,0833	-0,3137	-0,5903	-0,9067	8	-0,1133	PSAE

Tabela 75- Determinação da variação no parâmetro % amarelo por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2006)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	37,1949	73,2022	149,7263	300,2548	626,6906	16	39,1682	
A15	36,0073	76,5241	150,5285	326,4357	-10,5597	8	-1,3200	E
A14	39,4074	73,1613	160,4591	-4,8360	9,0723	8	1,1340	A
A13	37,1167	77,3672	165,9766	-5,7237	-5,6711	8	-0,7089	AE
A12	36,1503	78,6080	-3,4783	7,5278	6,3197	8	0,7900	S
A11	37,0110	81,8512	-1,3577	1,5445	-0,2461	8	-0,0308	SE
A10	39,7928	83,8377	-1,6785	-4,1822	-4,0579	8	-0,5072	SA
A9	37,5744	82,1390	-4,0452	-1,4889	3,8028	8	0,4753	SAE
A8	38,8151	-1,1876	3,3219	0,8022	26,1809	8	3,2726	P
A7	39,7928	-2,2907	4,2059	5,5175	-0,8877	8	-0,1110	PE
A6	42,2537	0,8607	3,2432	2,1206	-5,9833	8	-0,7479	PA
A5	39,5975	-2,2184	-1,6987	-2,3667	2,6933	8	0,3367	PAE
A4	43,4664	0,9777	-1,1031	0,8841	4,7153	8	0,5894	PS
A3	40,3713	-2,6562	-3,0792	-4,9419	-4,4873	8	-0,5609	PSE
A2	41,5445	-3,0951	-3,6339	-1,9761	-5,8260	8	-0,7282	PSA
A1	40,5944	-0,9501	2,1450	5,7789	7,7550	8	0,9694	PSAE

Tabela 76- Determinação da variação no parâmetro % vermelho por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2006)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	51,4562	103,6970	204,4003	402,2248	758,6168	16	47,4136	
A15	52,2408	100,7033	197,8245	356,3921	14,0759	8	1,7595	E
A14	49,3871	101,9989	181,7906	8,9964	-9,4867	8	-1,1858	A
A13	51,3162	95,8256	174,6015	5,0795	11,4771	8	1,4346	AE
A12	50,6976	92,2834	2,7136	-9,1670	-13,7650	8	-1,7206	S
A11	51,3013	89,5073	6,2828	-0,3197	8,3226	8	1,0403	SE
A10	45,0733	86,0725	0,1630	6,2198	2,0529	8	0,2566	SA
A9	50,7523	88,5289	4,9165	5,2573	0,3148	8	0,0393	SAE
A8	47,2101	0,7846	-2,9937	-6,5759	-45,8327	8	-5,7291	P
A7	45,0733	1,9290	-6,1733	-7,1892	-3,9169	8	-0,4896	PE
A6	43,6037	0,6037	-2,7761	3,5692	8,8473	8	1,1059	PA
A5	45,9036	5,6790	2,4564	4,7534	-0,9625	8	-0,1203	PAE
A4	42,0123	-2,1368	1,1445	-3,1795	-0,6133	8	-0,0767	PS
A3	44,0602	2,2999	5,0753	5,2325	1,1842	8	0,1480	PSE
A2	42,8302	2,0479	4,4367	3,9309	8,4120	8	1,0515	PSA
A1	45,6987	2,8685	0,8206	-3,6161	-7,5469	8	-0,9434	PSAE

Tabela 77- Determinação da variação no parâmetro % azul por aplicação do método de Yates (Cabernet Sauvignon 2006)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	11,3488	23,1007	45,8734	97,5204	214,6926	16	13,4183	
A15	11,7519	22,7726	51,6470	117,1722	-3,5162	8	-0,4395	E
A14	11,2055	24,8398	57,7503	-4,1604	0,4144	8	0,0518	A
A13	11,5671	26,8072	59,4219	0,6442	-5,8059	8	-0,7257	AE
A12	13,1522	29,1087	0,7647	1,6392	7,4453	8	0,9307	S
A11	11,6877	28,6416	-4,9251	-1,2248	-8,0765	8	-1,0096	SE
A10	15,1339	30,0898	1,5154	-2,0376	2,0049	8	0,2506	SA
A9	11,6733	29,3321	-0,8713	-3,7684	-4,1175	8	-0,5147	SAE
A8	13,9748	0,4031	-0,3281	5,7737	19,6518	8	2,4565	P
A7	15,1339	0,3616	1,9673	1,6716	4,8046	8	0,6006	PE
A6	14,1426	-1,4645	-0,4671	-5,6898	-2,8640	8	-0,3580	PA
A5	14,4990	-3,4606	-0,7577	-2,3867	-1,7308	8	-0,2164	PAE
A4	14,5213	1,1591	-0,0414	2,2955	-4,1020	8	-0,5128	PS
A3	15,5685	0,3563	-1,9962	-0,2906	3,3031	8	0,4129	PSE
A2	15,6253	1,0472	-0,8028	-1,9548	-2,5860	8	-0,3233	PSA
A1	13,7068	-1,9184	-2,9656	-2,1628	-0,2080	8	-0,0260	PSAE

1.4. Baga 2005

Tabela 78- Determinação da variação no parâmetro CP1 por aplicação do método de Yates (Baga2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	11,7010	23,4150	46,2990	87,0222	172,9121	16	10,8070	
A15	11,7140	22,8840	40,7232	85,8899	4,8959	8	0,6120	E
A14	11,5710	19,4602	43,9794	1,3578	1,2549	8	0,1569	A
A13	11,3130	21,2630	41,9105	3,5381	-3,5309	8	-0,4414	AE
A12	8,3612	21,1144	-0,2450	1,2718	-7,6447	8	-0,9556	S
A11	11,0990	22,8650	1,6028	-0,0169	1,8847	8	0,2356	SE
A10	11,1990	21,8390	1,7506	-4,1438	-1,1843	8	-0,1480	SA
A9	10,0640	20,0715	1,7875	0,6129	-0,2917	8	-0,0365	SAE
A8	9,7824	0,0130	-0,5310	-5,5758	-1,1323	8	-0,1415	P
A7	11,3320	-0,2580	1,8028	-2,0689	2,1803	8	0,2725	PE
A6	11,3320	2,7378	1,7506	1,8478	-1,2887	8	-0,1611	PA
A5	11,5330	-1,1350	-1,7675	0,0369	4,7567	8	0,5946	PAE
A4	10,9630	1,5496	-0,2710	2,3338	3,5069	8	0,4384	PS
A3	10,8760	0,2010	-3,8728	-3,5181	-1,8109	8	-0,2264	PSE
A2	9,0985	-0,0870	-1,3486	-3,6018	-5,8519	8	-0,7315	PSA
A1	10,9730	1,8745	1,9615	3,3101	6,9119	8	0,8640	PSAE

Tabela 79- Determinação da variação no parâmetro CP2 por aplicação do método de Yates (Baga2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	3,6831	6,9530	13,2865	27,2191	58,0902	16	3,6306	
A15	3,2699	6,3335	13,9326	30,8711	0,3262	8	0,0408	E
A14	3,2045	5,7211	15,8275	1,1341	1,4004	8	0,1751	A
A13	3,1290	8,2115	15,0436	-0,8079	0,3468	8	0,0434	AE
A12	2,4008	8,2652	-0,4887	1,8709	-0,1378	8	-0,0172	S
A11	3,3203	7,5623	1,6228	-0,4705	2,4502	8	0,3063	SE
A10	3,7541	7,4056	-0,5733	0,1215	4,0452	8	0,5057	SA
A9	4,4574	7,6380	-0,2346	0,2253	-1,3972	8	-0,1747	SAE
A8	4,4095	-0,4132	-0,6195	0,6461	3,6520	8	0,4565	P
A7	3,8557	-0,0755	2,4904	-0,7839	-1,9420	8	-0,2428	PE
A6	3,7909	0,9195	-0,7029	2,1115	-2,3414	8	-0,2927	PA
A5	3,7714	0,7033	0,2324	0,3387	0,1038	8	0,0130	PAE
A4	3,6842	-0,5538	0,3377	3,1099	-1,4300	8	-0,1788	PS
A3	3,7214	-0,0195	-0,2162	0,9353	-1,7728	8	-0,2216	PSE
A2	3,9549	0,0372	0,5343	-0,5539	-2,1746	8	-0,2718	PSA
A1	3,6831	-0,2718	-0,3090	-0,8433	-0,2894	8	-0,0362	PSAE

Tabela 80- Determinação da variação no parâmetro brilho por aplicação do método de Yates
(Baga 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	50,5163	100,2737	199,3214	378,2615	675,4431	16	42,2152	
A15	49,7574	99,0477	178,9401	297,1816	0,0265	8	0,0033	E
A14	49,7813	97,3516	147,5592	-12,3655	-12,0140	8	-1,5018	A
A13	49,2664	81,5885	149,6224	12,3920	-2,6652	8	-0,3331	AE
A12	50,1754	68,0981	-1,2738	-16,9891	-18,3182	8	-2,2898	S
A11	47,1762	79,4612	-11,0917	4,9751	-11,5335	8	-1,4417	SE
A10	44,8405	78,0052	7,0538	-4,8495	-32,2884	8	-4,0360	SA
A9	36,7479	71,6171	5,3382	2,1843	7,9088	8	0,9886	SAE
A8	30,9028	-0,7589	-1,2260	-20,3813	-81,0798	8	-10,1350	P
A7	37,1952	-0,5149	-15,7631	2,0631	24,7575	8	3,0947	PE
A6	39,3499	-2,9992	11,3631	-9,8180	21,9642	8	2,7455	PA
A5	40,1113	-8,0926	-6,3881	-1,7155	7,0338	8	0,8792	PAE
A4	39,5969	6,2924	0,2440	-14,5372	22,4445	8	2,8056	PS
A3	38,4084	0,7614	-5,0934	-17,7512	8,1024	8	1,0128	PSE
A2	32,5452	-1,1885	-5,5310	-5,3374	-3,2140	8	-0,4018	PSA
A1	39,0719	6,5267	7,7152	13,2462	18,5836	8	2,3229	PSAE

Tabela 81- Determinação da variação no parâmetro tonalidade por aplicação do método de Yates
(Baga 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	0,7419	1,4907	2,9940	6,2600	13,4461	16	0,8404	
A15	0,7489	1,5032	3,2660	7,1861	-0,0079	8	-0,0010	E
A14	0,7486	1,5167	3,6044	0,1932	0,1974	8	0,0247	A
A13	0,7547	1,7493	3,5817	-0,2012	0,0721	8	0,0090	AE
A12	0,7368	1,8835	0,0131	0,2452	0,2493	8	0,0312	S
A11	0,7799	1,7209	0,1801	-0,0478	0,1798	8	0,0225	SE
A10	0,8062	1,7335	-0,1070	0,0929	0,4975	8	0,0622	SA
A9	0,9432	1,8482	-0,0942	-0,0208	-0,1409	8	-0,0176	SAE
A8	0,9954	0,0070	0,0125	0,2720	0,9261	8	0,1158	P
A7	0,8881	0,0061	0,2327	-0,0227	-0,3944	8	-0,0493	PE
A6	0,8603	0,0431	-0,1626	0,1670	-0,2930	8	-0,0366	PA
A5	0,8606	0,1370	0,1148	0,0128	-0,1137	8	-0,0142	PAE
A4	0,8582	-0,1072	-0,0009	0,2202	-0,2947	8	-0,0368	PS
A3	0,8752	0,0003	0,0938	0,2773	-0,1543	8	-0,0193	PSE
A2	0,9797	0,0170	0,1075	0,0948	0,0571	8	0,0071	PSA
A1	0,8685	-0,1112	-0,1283	-0,2357	-0,3305	8	-0,0413	PSAE

Tabela 82- Determinação da variação no parâmetro intensidade por aplicação do método de Yates
(Baga 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	1,5223	3,0512	6,0465	11,3989	21,9348	16	1,3709	
A15	1,5289	2,9953	5,3524	10,5359	-0,2342	8	-0,0293	E
A14	1,5123	2,5344	5,8639	0,1133	-0,6844	8	-0,0856	A
A13	1,4830	2,8180	4,6720	-0,3475	-1,4598	8	-0,1825	AE
A12	1,0815	2,8089	-0,0227	0,2277	-1,8860	8	-0,2358	S
A11	1,4529	3,0550	0,1360	-0,9121	-0,7286	8	-0,0911	SE
A10	1,5267	2,9151	0,2699	-0,6427	-1,0648	8	-0,1331	SA
A9	1,2913	1,7569	-0,6174	-0,8171	-0,9498	8	-0,1187	SAE
A8	1,2822	0,0066	-0,0559	-0,6941	-0,8630	8	-0,1079	P
A7	1,5267	-0,0293	0,2836	-1,1919	-0,4608	8	-0,0576	PE
A6	1,5148	0,3714	0,2461	0,1587	-1,1398	8	-0,1425	PA
A5	1,5402	-0,2354	-1,1582	-0,8873	-0,1744	8	-0,0218	PAE
A4	1,4624	0,2445	-0,0359	0,3395	-0,4978	8	-0,0622	PS
A3	1,4527	0,0254	-0,6068	-1,4043	-1,0460	8	-0,1308	PSE
A2	1,1823	-0,0097	-0,2191	-0,5709	-1,7438	8	-0,2180	PSA
A1	0,5746	-0,6077	-0,5980	-0,3789	0,1920	8	0,0240	PSAE

Tabela 83- Determinação da variação no parâmetro % amarelo por aplicação do método de Yates
(Baga 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	38,1464	75,5001	150,3050	306,1378	624,2631	16	39,0164	
A15	37,3537	74,8049	155,8328	318,1253	-1,7376	8	-0,2172	E
A14	37,3471	74,8266	159,1872	2,6140	5,1342	8	0,6418	A
A13	37,4579	81,0062	158,9381	-4,3516	1,9497	8	0,2437	AE
A12	36,9025	81,1535	-0,6820	5,4844	5,2787	8	0,6598	S
A11	37,9242	78,0337	3,2960	-0,3502	3,9079	8	0,4885	SE
A10	39,3660	78,0842	-2,1408	2,1561	12,7641	8	1,5955	SA
A9	41,6402	80,8539	-2,2108	-0,2064	-5,2623	8	-0,6578	SAE
A8	41,7876	-0,7928	-0,6951	5,5277	11,9875	8	1,4984	P
A7	39,3660	0,1108	6,1796	-0,2491	-6,9655	8	-0,8707	PE
A6	38,8764	1,0217	-3,1198	3,9780	-5,8346	8	-0,7293	PA
A5	39,1573	2,2743	2,7696	-0,0700	-2,3625	8	-0,2953	PAE
A4	38,8676	-2,4216	0,9035	6,8747	-5,7768	8	-0,7221	PS
A3	39,2166	0,2808	1,2526	5,8895	-4,0480	8	-0,5060	PSE
A2	41,7068	0,3490	2,7024	0,3490	-0,9852	8	-0,1232	PSA
A1	39,1470	-2,5598	-2,9088	-5,6113	-5,9603	8	-0,7450	PSAE

Tabela 84- Determinação dos Efeitos Dos Factores na % vermelho do Baga 2005

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	50,6389	100,5179	200,0447	387,2331	741,9666	16	46,3729	
A15	49,8790	99,5268	187,1884	354,7336	2,0263	8	0,2533	E
A14	49,8909	98,7147	176,9950	-2,6509	-9,3020	8	-1,1627	A
A13	49,6359	88,4737	177,7386	4,6773	2,7491	8	0,3436	AE
A12	50,0878	86,3069	-1,0149	-11,2322	-12,1126	8	-1,5141	S
A11	48,6269	90,6881	-1,6360	1,9302	-1,2537	8	-0,1567	SE
A10	44,3244	90,0948	2,6549	1,7908	-16,0821	8	-2,0103	SA
A9	44,1493	87,6438	2,0223	0,9583	5,7968	8	0,7246	SAE
A8	41,9825	-0,7599	-0,9911	-12,8563	-32,4995	8	-4,0624	P
A7	44,3244	-0,2550	-10,2411	0,7437	7,3282	8	0,9160	PE
A6	45,1875	-1,4610	4,3812	-0,6211	13,1624	8	1,6453	PA
A5	45,5006	-0,1751	-2,4510	-0,6326	-0,8325	8	-0,1041	PAE
A4	45,2886	2,3418	0,5049	-9,2499	13,5999	8	1,7000	PS
A3	44,8062	0,3131	1,2859	-6,8321	-0,0115	8	-0,0014	PSE
A2	42,5696	-0,4823	-2,0287	0,7810	2,4178	8	0,3022	PSA
A1	45,0743	2,5047	2,9870	5,0158	4,2347	8	0,5293	PSAE

Tabela 85- Determinação da variação no parâmetro % azul por aplicação do método de Yates (Baga 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	11,2147	23,9820	49,6503	106,6292	233,7703	16	14,6106	
A15	12,7673	25,6683	56,9788	127,1411	-0,2887	8	-0,0361	E
A14	12,7620	26,4587	63,8179	0,0370	4,1678	8	0,5210	A
A13	12,9063	30,5202	63,3233	-0,3257	-4,6988	8	-0,5873	AE
A12	13,0097	32,5396	1,6969	5,7478	6,8339	8	0,8542	S
A11	13,4490	31,2783	-1,6599	-1,5800	-2,6543	8	-0,3318	SE
A10	16,3097	31,8210	-0,5142	-3,9469	3,3179	8	0,4147	SA
A9	14,2105	31,5023	0,1885	-0,7519	-0,5345	8	-0,0668	SAE
A8	16,2299	1,5527	1,6863	7,3285	20,5120	8	2,5640	P
A7	16,3097	0,1443	4,0615	-0,4946	-0,3627	8	-0,0453	PE
A6	15,9361	0,4393	-1,2613	-3,3569	-7,3278	8	-0,9160	PA
A5	15,3422	-2,0992	-0,3187	0,7026	3,1950	8	0,3994	PAE
A4	15,8438	0,0798	-1,4084	2,3752	-7,8231	8	-0,9779	PS
A3	15,9771	-0,5939	-2,5385	0,9427	4,0595	8	0,5074	PSE
A2	15,7236	0,1333	-0,6737	-1,1300	-1,4325	8	-0,1791	PSA
A1	15,7787	0,0551	-0,0782	0,5955	1,7255	8	0,2157	PSAE

1.4. Touriga Nacional 2005

Tabela 86- Determinação da variação no parâmetro CP1 por aplicação do método de Yates
(Touriga Nacional 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	12.3140	24.1030	47.0120	88.7131	172.9776	16	10.8111	
A15	11.7890	22.9090	41.7011	84.2645	4.2934	8	0.5367	E
A14	11.6800	20.1274	43.3200	2.7889	-0.4332	8	-0.0542	A
A13	11.2290	21.5737	40.9445	1.5045	-0.4598	8	-0.0575	AE
A12	9.1424	21.5680	-0.9760	0.2523	-7.6864	8	-0.9608	S
A11	10.9850	21.7520	3.7649	-0.6855	3.6934	8	0.4617	SE
A10	9.8257	20.9070	1.2760	0.1537	1.5868	8	0.1984	SA
A9	11.7480	20.0375	0.2285	-0.6135	-0.9518	8	-0.1190	SAE
A8	10.5080	-0.5250	-1.1940	-5.3109	-4.4486	8	-0.5561	P
A7	11.0600	-0.4510	1.4463	-2.3755	-1.2844	8	-0.1605	PE
A6	10.5140	1.8426	0.1840	4.7409	-0.9378	8	-0.1172	PA
A5	11.2380	1.9223	-0.8695	-1.0475	-0.7672	8	-0.0959	PAE
A4	10.2000	0.5520	0.0740	2.6403	2.9354	8	0.3669	PS
A3	10.7070	0.7240	0.0797	-1.0535	-5.7884	8	-0.7236	PSE
A2	10.1580	0.5070	0.1720	0.0057	-3.6938	8	-0.4617	PSA
A1	9.8795	-0.2785	-0.7855	-0.9575	-0.9632	8	-0.1204	PSAE

Tabela 87- Determinação da variação no parâmetro CP2 por aplicação do método de Yates
(Touriga Nacional 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	-3,0561	-6,0245	-12,2433	-25,1639	-47,9990	16	-2,9999	
A15	-2,9684	-6,2188	-12,9206	-22,8351	1,2010	8	0,1501	E
A14	-3,2077	-6,6034	-11,7150	0,7617	0,4228	8	0,0529	A
A13	-3,0111	-6,3172	-11,1201	0,4393	0,4104	8	0,0513	AE
A12	-3,4390	-5,8598	0,2843	0,0919	-0,0824	8	-0,0103	S
A11	-3,1644	-5,8552	0,4774	0,3309	0,9672	8	0,1209	SE
A10	-3,2600	-5,7232	-0,1674	0,0371	0,8022	8	0,1003	SA
A9	-3,0572	-5,3969	0,6067	0,3733	-0,0118	8	-0,0015	SAE
A8	-2,8625	0,0877	-0,1943	-0,6773	2,3288	8	0,2911	P
A7	-2,9973	0,1966	0,2862	0,5949	-0,3224	8	-0,0403	PE
A6	-2,9113	0,2746	0,0046	0,1931	0,2390	8	0,0299	PA
A5	-2,9439	0,2028	0,3263	0,7741	0,3362	8	0,0420	PAE
A4	-2,9455	-0,1348	0,1089	0,4805	1,2722	8	0,1590	PS
A3	-2,7777	-0,0326	-0,0718	0,3217	0,5810	8	0,0726	PSE
A2	-2,9179	0,1678	0,1022	-0,1807	-0,1588	8	-0,0199	PSA
A1	-2,4790	0,4389	0,2711	0,1689	0,3496	8	0,0437	PSAE

Tabela 88- Determinação da variação no parâmetro brilho por aplicação do método de Yates (Touriga Nacional 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	51,3738	102,3524	201,6386	392,4211	740,2267	16	46,2642	
A15	50,9787	99,2861	190,7825	347,8056	13,7295	8	1,7162	E
A14	49,4185	95,6267	175,1642	8,6213	-0,2392	8	-0,0299	A
A13	49,8676	95,1558	172,6414	5,1082	-0,4867	8	-0,0608	AE
A12	45,5926	87,0171	0,0540	-3,5373	-13,3788	8	-1,6724	S
A11	50,0341	88,1471	8,5673	3,2981	11,8190	8	1,4774	SE
A10	45,5150	85,2366	0,9013	0,5285	3,6336	8	0,4542	SA
A9	49,6408	87,4048	4,2069	-1,0152	-3,0419	8	-0,3802	SAE
A8	43,3916	-0,3951	-3,0663	-10,8560	-44,6155	8	-5,5769	P
A7	43,6255	0,4491	-0,4709	-2,5228	-3,5131	8	-0,4391	PE
A6	43,7398	4,4415	1,1299	8,5133	6,8353	8	0,8544	PA
A5	44,4072	4,1259	2,1681	3,3056	-1,5437	8	-0,1930	PAE
A4	41,2044	0,2339	0,8441	2,5954	8,3332	8	1,0417	PS
A3	44,0322	0,6674	-0,3156	1,0382	-5,2077	8	-0,6510	PSE
A2	43,0128	2,8278	0,4335	-1,1597	-1,5572	8	-0,1946	PSA
A1	44,3919	1,3791	-1,4487	-1,8821	-0,7224	8	-0,0903	PSAE

Tabela 89- Determinação da variação no parâmetro tonalidade por aplicação do método de Yates (Touriga Nacional 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	0,6890	1,3891	2,8205	5,8408	12,1041	16	0,7565	
A15	0,7001	1,4314	3,0203	6,2633	-0,2405	8	-0,0301	E
A14	0,7251	1,5150	3,1295	-0,1514	-0,0140	8	-0,0017	A
A13	0,7063	1,5053	3,1338	-0,0892	-0,0221	8	-0,0028	AE
A12	0,7958	1,5731	-0,0077	0,0326	0,2041	8	0,0255	S
A11	0,7192	1,5564	-0,1436	-0,0465	-0,1877	8	-0,0235	SE
A10	0,7862	1,5819	-0,0186	-0,0204	-0,0654	8	-0,0082	SA
A9	0,7191	1,5520	-0,0705	-0,0017	0,0694	8	0,0087	SAE
A8	0,7872	0,0111	0,0423	0,1998	0,4226	8	0,0528	P
A7	0,7858	-0,0188	-0,0098	0,0043	0,0622	8	0,0078	PE
A6	0,7868	-0,0765	-0,0166	-0,1359	-0,0791	8	-0,0099	PA
A5	0,7696	-0,0671	-0,0299	-0,0519	0,0187	8	0,0023	PAE
A4	0,8121	-0,0014	-0,0299	-0,0521	-0,1954	8	-0,0244	PS
A3	0,7698	-0,0173	0,0095	-0,0133	0,0840	8	0,0105	PSE
A2	0,7901	-0,0423	-0,0159	0,0394	0,0388	8	0,0049	PSA
A1	0,7619	-0,0282	0,0141	0,0300	-0,0094	8	-0,0012	PSAE

Tabela 90- Determinação da variação no parâmetro intensidade por aplicação do método de Yates (Touriga Nacional 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	1,6656	3,2642	6,3507	12,1150	23,6709	16	1,4794	
A15	1,5986	3,0865	5,7643	11,5559	0,4645	8	0,0581	E
A14	1,5741	2,6547	5,9380	0,2234	0,1807	8	0,0226	A
A13	1,5124	3,1096	5,6179	0,2411	-0,2645	8	-0,0331	AE
A12	1,1892	2,9559	-0,1287	0,2772	-0,9065	8	-0,1133	S
A11	1,4655	2,9821	0,3521	-0,0965	0,3527	8	0,0441	SE
A10	1,5169	2,8703	0,1846	-0,1952	0,4837	8	0,0605	SA
A9	1,5927	2,7476	0,0565	-0,0693	-0,3327	8	-0,0416	SAE
A8	1,4390	-0,0670	-0,1777	-0,5864	-0,5591	8	-0,0699	P
A7	1,5169	-0,0617	0,4549	-0,3201	0,0177	8	0,0022	PE
A6	1,4377	0,2763	0,0262	0,4808	-0,3737	8	-0,0467	PA
A5	1,5444	0,0758	-0,1227	-0,1281	0,1259	8	0,0157	PAE
A4	1,3965	0,0779	0,0053	0,6326	0,2663	8	0,0333	PS
A3	1,4738	0,1067	-0,2005	-0,1489	-0,6089	8	-0,0761	PSE
A2	1,3842	0,0773	0,0288	-0,2058	-0,7815	8	-0,0977	PSA
A1	1,3634	-0,0208	-0,0981	-0,1269	0,0789	8	0,0099	PSAE

Tabela 91- Determinação da variação no parâmetro % amarelo por aplicação do método de Yates (Touriga Nacional 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	34,9304	70,2800	141,5945	288,4413	582,4041	16	36,4003	
A15	35,3497	71,3144	146,8469	293,9628	-6,0255	8	-0,7532	E
A14	36,0460	74,0837	147,3244	-3,6050	-1,3266	8	-0,1658	A
A13	35,2684	72,7631	146,6384	-2,4204	-0,6228	8	-0,0778	AE
A12	38,1097	73,8586	-0,3582	-0,2862	4,5664	8	0,5708	S
A11	35,9741	73,4658	-3,2468	-1,0404	-4,1743	8	-0,5218	SE
A10	36,9372	73,6430	-0,5674	-0,1725	-2,6096	8	-0,3262	SA
A9	35,8260	72,9954	-1,8531	-0,4502	2,9685	8	0,3711	SAE
A8	36,9215	0,4193	1,0344	5,2524	5,5215	8	0,6902	P
A7	36,9372	-0,7775	-1,3206	-0,6860	1,1846	8	0,1481	PE
A6	37,0244	-2,1356	-0,3929	-2,8886	-0,7542	8	-0,0943	PA
A5	36,4413	-1,1112	-0,6475	-1,2857	-0,2777	8	-0,0347	PAE
A4	37,3219	0,0157	-1,1969	-2,3550	-5,9384	8	-0,7423	PS
A3	36,3211	-0,5831	1,0244	-0,2546	1,6029	8	0,2004	PSE
A2	36,9239	-1,0008	-0,5988	2,2212	2,1004	8	0,2625	PSA
A1	36,0716	-0,8523	0,1485	0,7473	-1,4739	8	-0,1842	PSAE

Tabela 92- Determinação da variação no parâmetro % vermelho por aplicação do método de Yates (Touriga Nacional 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	50,6964	101,1906	200,8355	395,5667	771,0984	16	48,1937	
A15	50,4942	99,6448	194,7312	375,5318	7,2029	8	0,9004	E
A14	49,7109	97,9064	188,3104	4,9657	-1,1882	8	-0,1485	A
A13	49,9339	96,8248	187,2214	2,2372	0,6929	8	0,0866	AE
A12	47,8893	93,9044	0,0207	-2,6274	-7,1933	8	-0,8992	S
A11	50,0171	94,4060	4,9450	1,4392	6,3605	8	0,7951	SE
A10	47,0038	93,1419	0,4005	1,1148	0,9001	8	0,1125	SA
A9	49,8211	94,0794	1,8367	-0,4218	-0,5460	8	-0,0682	SAE
A8	46,9006	-0,2023	-1,5458	-6,1042	-20,0349	8	-2,5044	P
A7	47,0038	0,2229	-1,0816	-1,0891	-2,7285	8	-0,3411	PE
A6	47,0543	2,1277	0,5017	4,9244	4,0666	8	0,5083	PA
A5	47,3517	2,8173	0,9375	1,4362	-1,5366	8	-0,1921	PAE
A4	45,9578	0,1031	0,4252	0,4642	5,0152	8	0,6269	PS
A3	47,1841	0,2974	0,6896	0,4359	-3,4882	8	-0,4360	PSE
A2	46,7346	1,2264	0,1943	0,2644	-0,0283	8	-0,0035	PSA
A1	47,3449	0,6103	-0,6161	-0,8104	-1,0748	8	-0,1343	PSAE

Tabela 93- Determinação da variação no parâmetro % azul por aplicação do método de Yates (Touriga Nacional 2005)

	Resposta	P	S	A	E	Divisor	Estimativa	Efeitos
A16	14,3732	28,5293	57,5701	115,9920	246,4974	16	15,4061	
A15	14,1561	29,0407	58,4219	130,5054	-1,1775	8	-0,1472	E
A14	14,2431	28,0099	64,3652	-1,3607	2,5148	8	0,3143	A
A13	14,7977	30,4121	66,1403	0,1832	-0,0702	8	-0,0088	AE
A12	14,0010	32,2370	0,3376	2,9136	2,6270	8	0,3284	S
A11	14,0089	32,1282	-1,6982	-0,3988	-2,1862	8	-0,2733	SE
A10	16,0591	33,2151	0,1668	-0,9423	1,7095	8	0,2137	SA
A9	14,3530	32,9251	0,0164	0,8721	-2,4226	8	-0,3028	SAE
A8	16,1779	-0,2171	0,5114	0,8519	14,5134	8	1,8142	P
A7	16,0591	0,5546	2,4022	1,7751	1,5439	8	0,1930	PE
A6	15,9213	0,0079	-0,1088	-2,0358	-3,3124	8	-0,4140	PA
A5	16,2069	-1,7061	-0,2900	-0,1505	1,8143	8	0,2268	PAE
A4	16,7204	-0,1188	0,7717	1,8908	0,9232	8	0,1154	PS
A3	16,4948	0,2857	-1,7139	-0,1813	1,8853	8	0,2357	PSE
A2	16,3416	-0,2256	0,4045	-2,4856	-2,0720	8	-0,2590	PSA
A1	16,5835	0,2420	0,4676	0,0631	2,5487	8	0,3186	PSAE