

Uso da Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (IV-TF) e quimiometria para classificação de vinhos e suco de uva

RESUMO

A indústria alimentícia procura ferramentas que a auxilie com precisão em análises de caracterização e controle de qualidade de seus produtos e insumos. A espectroscopia no infravermelho médio permite realizar análises qualitativas e quantitativas de amostras de diversas origens, fornecendo modelagens em função de suas propriedades químicas e físicas a partir de seus dados espectroscópicos. Neste trabalho foi avaliado o perfil químico de vinhos e sucos de uvas tintas da região Sudoeste do Paraná, empregando o uso da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e acessório de reflexão total atenuada (FTIV-RTA) com o objetivo de desenvolver uma metodologia que permita a classificação entre os derivados da uva. Os espectros de infravermelho médio das amostras de vinho e suco foram gerados em um espectrofotômetro Frontier (Perkin-Elmer), em duplicata, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações para cada espectro da região analisada (entre 4.000 e 400 cm^{-1}). O conjunto de dados a partir dos espectros de infravermelho foi submetido à análise de componentes principais (ACP). A análise de componentes principais foi capaz de identificar e separar em distintos grupos as amostras dos derivados de uva. As componentes principais (CP1 e CP2) explicaram 69,6% da variabilidade dos dados através do modelo multivariado proposto. Desta forma a análise espectroscópica de infravermelho médio aliada à quimiometria apresenta-se como uma ferramenta para a classificação de amostras de vinho e suco de uva.

PALAVRAS-CHAVE: ACP; derivados da uva; Modelo multivariado.

Thariane Carvalho Bicasthari.cb@gmail.com

Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Andréia Fernandesan_dre_ia.fer@hotmail.com

Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Anaclara Prasniewskianaclaraprasniewski@hotmail.com

Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Matheus Augusto Calegarimatheus_1093@hotmail.com

Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Vanderlei Aparecido Limavalima@utfpr.edu.br

Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Tatiane Luiza Cadorin Oldonitatioldoni@gmail.com

Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

INTRODUÇÃO

Atualmente a produção de uvas no Brasil ocupa cerca de 60 mil hectares. Da produção nacional, 57,1 % é destinada à elaboração de derivados, e o restante destina-se ao consumo *in natura* (EMBRAPA, 2013). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2015), as frutas são destinadas principalmente para indústrias de suco, geleia e vinho, e parte para o consumo *in natura*. No Sudoeste do Paraná, o cultivo das uvas ocorreu com a chegada dos descendentes italianos que propalaram entre os paranaenses seu costumeiro hábito do cultivo da videira (FACHINELLO et al., 2011; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2013).

A viticultura no Brasil destaca-se por duas características: diversidade e complexidade. As inúmeras viticulturas brasileiras diferenciam-se pelo cultivo, clima, tecnologia aplicada, processamento, solo, entre outras variáveis, o que resulta em características diversificadas dos seus produtos derivados (EMBRAPA, 2014).

A técnica de espectroscopia no infravermelho médio permite a determinação e caracterização das propriedades químicas dos compostos por meio de seus espectros de absorção na região do infravermelho, através da identificação de movimentos vibracionais e rotacionais das ligações moleculares. Por ser uma técnica rápida e de baixo custo, que requer o mínimo de preparo para as amostras, e apresenta grande sensibilidade e seletividade, sua instrumentação é facilmente encontrada nos laboratórios. Além de ser um método não destrutivo, não poluente, e que não gera resíduos tóxicos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Entretanto, algumas vezes, os espectros acabam gerando dados complexos que necessitam de técnicas multivariadas para traduzir esses resultados. Entre as ferramentas existentes, destaca-se o uso da Análise de Componentes Principais (ACP). Esta técnica quimiométrica permite visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridade ou anomalia entre as amostras, com a redução dimensional dos dados (SHIN et al., 2010).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia alternativa para classificação entre vinho e suco de uva utilizando como ferramenta a técnica de espectroscopia no infravermelho aliada à técnica multivariada de análise de Componentes Principais (ACP).

MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA E PREPARO DE AMOSTRAS

Foram coletadas 22 amostras de vinho e 16 amostras de suco, provenientes de produção artesanal, das cidades de Francisco Beltrão, Verê, Dois Vizinhos, Salgado Filho e Mariópolis - PR nos anos de 2011 à 2013. As amostras foram armazenadas em ambiente escuro até o momento das análises e após a abertura, o conteúdo de cada garrafa foi acondicionado em frasco hermeticamente fechado. Previamente aos ensaios, os sucos e vinhos foram filtrados utilizando filtros qualitativos e com auxílio de pressão reduzida.

ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO

Os espectros no infravermelho médio foram coletados em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (IV-TF) (modelo Frontier/Perkin-Elmer). A leitura foi realizada em duplicata e ao final do processo foram obtidos 76 espectros de IV. Os espectros foram gerados em faixa compreendida entre 400 a 4000 cm^{-1} utilizando resolução de 4 cm^{-1} com um número de acumulações de 32 varreduras para cada espectro. O instrumento foi equipado com o acessório de reflexão total atenuada (RTA) e os sinais expressos em log (1/R).

ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi desenvolvida por meio do aplicativo Pirouette 2.7 da Infometrix, empregando a análise de compostos principais (ACP). Um conjunto de regiões com maior número de informações de interesse foi selecionado previamente e a normalização empregada como pré-processamento. Para a elaboração das matrizes de dados espectrais e confecção dos espectros de infravermelho utilizou-se o software Origin Pro 8.0 (Northampton, MA 01060, U.S.A.).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A técnica de espectroscopia de infravermelho médio foi utilizada para a caracterização das amostras de suco de uva e de vinho. Foram obtidos 44 espectros a partir das 22 amostras de vinho (Figura 1) e 32 espectros a partir das 16 amostras de suco (Figura 2), todos apresentaram absorções em regiões características de grupos funcionais presentes nos derivados da uva.

Vibrações encontradas em região de 900 a 1100 cm^{-1} , com máxima absorção próximo de 1050 cm^{-1} são associadas a vibrações C-O presentes principalmente em moléculas de glicose e frutose e ainda, vibrações espectrais na região de 900 a 1500 cm^{-1} de C-O são geralmente relacionadas a ácidos orgânicos, que se relacionam com os teores de compostos fenólicos presentes na uva bem como em seus derivados, como relatam Edelman et al. (2001).

As bandas de absorção que caracterizam os álcoois são aquelas oriundas do movimento de estiramento da ligação O-H em ligação hidrogênio intermolecular na região de 3200-3700 cm^{-1} e estiramento da ligação C-O entre 1000 e 1280 cm^{-1} . Outra característica importante desta função orgânica é que o aumento da concentração do álcool faz com que o sinal na região de 3200-3700 cm^{-1} apresente-se como uma banda larga e intensa (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Em ambos os derivados de uva foram visualizadas essas bandas características. No espectro de IV dos sucos de uva observa-se o estiramento de O-H, originado da presença de água, na região entre 3600-3200 cm^{-1} como uma banda larga e intensa, enquanto para o vinho o sinal originado da ligação é visualizado na região 3700-3200 cm^{-1} . O estiramento C-O aparece em 1047 cm^{-1}

no espectro de infravermelho de vinho e 1065 cm^{-1} no espectro de infravermelho do suco de uva (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2008).

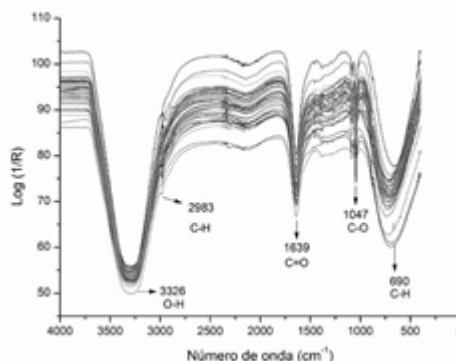


Figura 1. Espectros no infravermelho médio para as amostras de vinho.

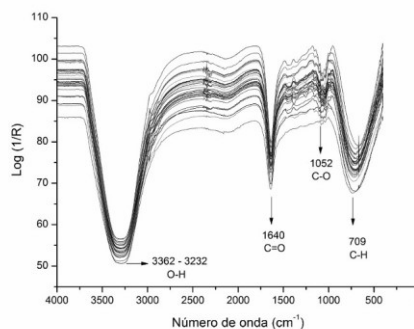


Figura 2. Espectros no infravermelho médio para as amostras de suco de uva.

A absorção correspondente ao estiramento de C-H de alcanos ocorre na região de $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ e essa deformação está entre as que menos variam no espectro. O estiramento assimétrico ocorre em cerca de 2930 cm^{-1} . As vibrações de estiramento de C-H grupo C-H terciário, são fracas e nos hidrocarbonetos a absorção ocorre em 2980 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

No espectro de IV dos derivados da uva, o sinal na região de 2980 cm^{-1} pode ser indicativo de ligação C-H sp^3 com vibração de estiramento. Em $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ há uma banda larga de média intensidade característica de compostos aromáticos e resultante do movimento de deformação angular C-H sp^3 fora do plano do anel aromático. A vibração de estiramento da ligação dupla C=O sp^2 do grupo carbonila mostra uma forte absorção muito característica na região de frequência entre $1630\text{-}1810\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2008).

As principais diferenças apresentadas entre os espectros de vinho e suco de uva podem ser visualizadas na intensidade de algumas bandas, como nos espectros de vinho (Figura 1), com a intensidade da deformação angular C-O em região de 1047 cm^{-1} mais evidente que para o suco e no alargamento da banda de C-H em região de $596\text{ - }778\text{ cm}^{-1}$. Porém essas diferenças não foram capazes de diferenciar as amostras apenas pela comparação de seus respectivos espectros.

Segundo Sen et al. (2016) as técnicas de espectroscopia no visível e infravermelho médio (MIR) associadas a técnicas de PLS, permitem acompanhar a variação no teor de compostos fenólicos durante as fases de produção,

incluindo o processo de envelhecimento. Silva et al. (2014) usando dados da FTIR-ATR aliada a técnicas quimiométricas desenvolveram um método de calibração para diferentes tipos de vinhos que permite estimar o teor de compostos fenólicos, flavonoides e atividade antioxidante.

Ristic et al. (2016) desenvolveram estudo para determinar o teor de compostos fenólicos em vinhos da variedade Shiraz a partir da técnica de espectroscopia no infravermelho médio (MIR) com reflexão total atenuada (ATR), concluindo que a união das técnicas espectroscópicas com a regressão PLS são ótimas ferramentas para se prever o conteúdo dos compostos bioativos neste derivado da uva.

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise das componentes principais (ACP) é uma técnica utilizada para redimensionamento de dados multivariados. Esta técnica foi empregada sobre as variações espectrais das amostras na região do infravermelho médio. Foram eliminadas as regiões que apresentaram pouca informação analítica relevante. As regiões selecionadas para serem eliminadas foram 1749 a 1940 cm^{-1} , 2422 a 2814 cm^{-1} , 3037 a 3517 cm^{-1} (Figura 3). Os dados foram centrados na média e a transformação pela segunda derivada com tamanho de janela móvel de 15 pontos foi utilizada como pré-processamento para ACP.

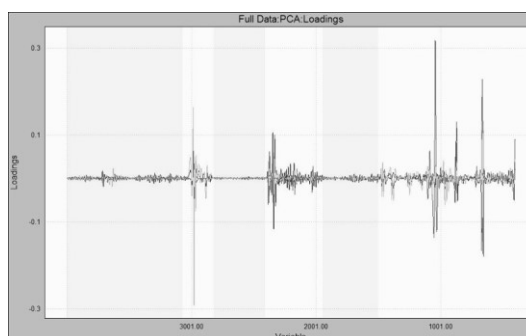


Figura 3. Espectro no infravermelho médio de vinho e suco de uva com os pré-processamento de segunda derivada (15 pontos) e dados centrados a média, evidenciando as regiões espectrais eliminadas (em cinza).

A aplicação da Análise dos Componentes Principais é apresentada na Figura 4 e o gráfico de escores evidencia ainda que ocorreu a separação entre as amostras de vinho (quadrantes II e III) e as de suco de uva (quadrantes I e IV).

Verifica-se que as componentes principais (CP1 e CP2) foram capazes de explicar 69,6% da variabilidade dos dados, identificar semelhanças e diferenças entre as amostras através da análise do gráfico de escores da CP1 versus CP2, diferenças essas não são detectadas pela análise visual dos espectrogramas das amostras de vinho e suco de uva.

Moreira, Marcos e Barros (2002) afirmam que a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) tornou-se uma das técnicas de maior inovação na análise de rotina em laboratórios de enologia.

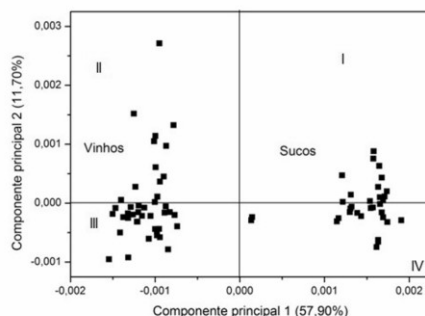


Figura 4. Gráfico de escores das componentes principais CP1 x CP2 de dados espectroscópicos de infravermelho médio de amostras de vinho e suco de uva.

Em igual condição analítica foi realizada, com os vinhos e sucos, outra ACP com o principal objetivo de determinar a variedade e o ano de produção das uvas. No entanto, a técnica analítica não permitiu esta classificação, o que pode indicar que as uvas empregadas para a elaboração destes produtos e obtidas nas safras de 2011 a 2013 apresentam composição química homogênea, uma vez que os derivados apresentaram pouca variabilidade nos espectros de infravermelho.

CONCLUSÃO

Com base nos dados espectrais obtidos por meio do infravermelho médio, foi possível reconhecer experimentalmente os sinais dos números de onda referente aos distintos grupos funcionais presentes em vinhos e sucos de uva. A ferramenta quimiométrica usada, ACP, permitiu a classificação das amostras dos derivados de uva de acordo com a natureza química dos compostos orgânicos presente em cada tipo de matriz. Assim a espectroscopia na região do infravermelho médio associada à ferramenta estatística de análise de componentes principais (ACP) mostrou-se eficiente na diferenciação entre amostras de vinho e suco de uva, tornando-se um método simples, barato e rápido com potencial no controle de qualidade de derivados de uva em indústrias de alimentos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UTFPR, Central de Análises e Laboratório de Qualidade Agroindustrial do câmpus Pato Branco.

Use of Fourier Transform Middle Infrared (FT-MIR) and chemometrics for wine and grape juice classification

ABSTRACT

The food industry demands tools that assist with clarity and precision in characterization and quality control analysis of its products and supplies. The mid-infrared spectroscopy allows for qualitative and quantitative analysis of samples from different origins, providing from their spectroscopic data. This study evaluated the chemical profile of wine and juice from grapes raised in the southwestern Paraná region, by employing the use of infrared spectroscopy with the Fourier transform attenuated total reflection accessory (FTIR-ATR) in order to develop a methodology that allows for the classification between grape derivatives. The mid-infrared spectra of wine and juice samples were generated on a Frontier (Perkin-Elmer) spectrophotometer in duplicate with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 accumulations for each spectrum of the analyzed region (between 4000 and 400 cm^{-1}). The data set obtained from the infrared spectra was submitted to principal component analysis (PCA). The principal component analysis was able to identify and separate the grape derivatives samples in two distinct groups. The main components (PC1 and PC2) explained 69.6% of the variability in the data proposed by the multivariate model. Therefore, the spectroscopic analysis of mid-infrared combined with chemometrics are presented as a tool for the classification of wine and grape juice samples.

KEYWORDS: PCA; Grape derivatives; Multivariate model.

REFERÊNCIAS

EDELMANN A., DIEWOK J.; SCHUSTER, K. C.; LENDL, B. Rapid Method for the Discrimination of Red Wine Cultivars Based on Mid-Infrared Spectroscopy of Phenolic Wine Extracts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 1139–1145, 2001.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Uva e Vinho. (Bento Gonçalves - RS). Loiva Maria Ribeiro de Mello. **Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2012**. BR nº 1808-6802, jun. 2013. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/comunicado/cot137.pdf>>. Acesso em 16/08/2015.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Uva e Vinho. (Bento Gonçalves - RS). José Fernando da Silva Protas. **A vitivinicultura Brasileira: perspectivas e realidades**. 24/04/2014. Disponível em: <www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/vitivinicultura>. Acesso em 16/08/2015.

FACHINELLO, J. C.; PASA, M. D. S.; SCHMTIZ, J. D.; BETEMPS, D. L. Situação e perspectivas da fruticultura de clima temperado no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, p. 109–120, 2011.

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola. 2015**. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_%5Bmensal%5D/Fasciculo/2015/lspa_201503.pdf>. Acesso em: 15/08/2016.

MELLO, Loiva Maria Ribeiro de. **Viticultura Brasileira: Panorama 2012. Comunicado Técnico, Embrapa Uva e Vinho**, Bento Gonçalves, 2013. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/comunicado/cot137.pdf>>. Acesso em: 16/08/2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E A. **Cenário da cadeia produtiva da maçã**, v. 54, n. 61, 2013.

MOREIRA, J.L.; MARCOS, A.M.; BARROS, P. Proficiency test on FTIR wine analysis. **Ciência Técnica Vitivinícola**, v. 17, n. 2, p. 41-51, 2002.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 4 ed. Brooks Cole, 2008.

RISTIC, R.; COZZOLINO, D.; JEFFERY, D.W.; GAMBETTA, J.M.; BASTIAN, S.E. Prediction of Phenolic Composition of Shiraz Wines Using Attenuated Total Reflectance Mid-Infrared (ATR-MIR) Spectroscopy. **American Journal of Enology and Viticulture**, p. ajev. 2016.

SEN, I.; OZTURK, B.; TOKATLI, F.; OZEN, B. Combination of visible and mid-infrared spectra for the prediction of chemical parameters of wines. **Talanta**, v. 161, p. 130-137, 2016.

SHIN, E. C.; CRAFT, B. D.; PEGG, R. B.; PHILLIPS, R. D.; EITENMILLER, R. R. Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA). **Food Chemistry**, v. 119, n. 3, p. 1262–1270, 2010.

SILVA, S. D.; FELICIANO, R. P.; BOAS, L. V.; BRONZE, M. R. Application of FTIR-ATR to Moscatel dessert wines for prediction of total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 150, p. 489–493, 2014.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. In: **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Ltc, 2007..

Recebido: 28 out. 2016.

Aprovado: 01 jul. 2017.

DOI: 10.3895/rebrapa.v8n2.4913

Como citar:

BICAS, T. C. Uso da Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (IV-TF) e quimiometria para classificação de vinhos e suco de uva. **Brazilian Journal of Food Research**, Campo Mourão, v. 8, n.2, p. 89-97, abr./jun. 2017. Disponível em: <https://periodicos.utfpr.edu.br/rebrapa>

Correspondência:

Tatiane Luiza Cadorin Oldoni

Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

