

CIRCUITO INTERLABORATORIAL DE VINHOS PORTUGUESES

# VINHO LICOROSO (VL)

OUTUBRO / 2005

Elaborado por: José Luís Moreira / ALABE

Protocolo sob a égide do



e a colaboração da



## I. Objectivo

O presente circuito interlaboratorial tem por objectivo testar a exactidão dos ensaios realizados à bancada e por espectrofotometria FTIR para vinhos, proporcionando uma valiosa ferramenta para o controlo da qualidade dos resultados apresentados pelos laboratórios participantes.

### Participação no Circuito

Participantes	FTIR	Bancada
A.A.Cálem S.A.	✓	✓
Adega Cooperativa de Borba		
Adega Cooperativa de Ponte de Lima		
Agroeno – Prestação de Serviços à Agricultura		✓
ALABE – Associação dos Laboratórios de Enologia		
CADE, S.A. - Herdade do Monte da Ribeira		
Caves D. Teodósio	✓	✓
Churchill Graham, Lda.		✓
CVRVV		
CVR Alentejana	✓	✓
CVR da Estremadura		
CVR do Dão		
CVR Ribatejana		
CVR Trás-os-Montes		
CARMIM - Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz	✓	✓
DRA da Beira Litoral - Estação Vitivinícola da Bairrada		
Finagra, S.A. - Herdade do Esporão	✓	✓
IVDP	✓	✓
IVM	✓	✓
IVV - Unidade Laboratorial de Gaia		
INIAP/EVN	✓	✓
J. Portugal Ramos, S.A.		
Manuel D. Poças Jr.	✓	✓
Quinta and Vineyard Bottlers, Vinhos S.A.	✓	
Sogrape – Vinhos de Portugal, S.A.	✓	✓
Symington - Vinhos S. A.	✓	✓

## 2. Procedimento

### 2.1. Amostras

A amostra utilizada no presente circuito foi um Vinho Licoroso e as alíquotas foram preparadas pela empresa Manoel D. Poças Jr. – Vinhos S. A., segundo o procedimento de preparação de amostras piloto pré-estabelecido.

### 2.2. Circuito interlaboratorial para equipamentos FTIR

#### 2.2.1. Equipamento de análise e Calibração

O circuito interlaboratorial para equipamentos FTIR de análise foi dividido em dois sub-circuitos: um para equipamentos Winescan equipados com a calibração VLI (denominado **Winescan/VLI**); outro, para qualquer equipamento FTIR com uma calibração à escolha do participante (denominado **FTIR**).

#### 2.2.2. Parâmetros analisados

Os parâmetros analisados foram: Massa Volúmica, Título Alcoométrico Volúmico, Extracto Seco Total, Açúcares Totais, Acidez Total, Acidez Volátil, SO<sub>2</sub> Total, pH, IPT, Cinzas, Condutividade, Glucose, Frutose, Glicerol, Ácidos Cítrico, Tartárico, Málico, Láctico e Sórbito, Sulfatos, Cloretos, densidades ópticas a 420 nm, 520 nm e 620 nm, Intensidade Corante e Tonalidade.

### 2.3. Circuito interlaboratorial para métodos de análise à bancada

#### 2.3.1. Métodos de análise

A escolha dos métodos de análise à bancada ficou ao critério de cada laboratório participante.

#### 2.3.2. Parâmetros analisados

Foram determinados os seguintes parâmetros por métodos de análise à bancada: Massa Volúmica, Título Alcoométrico Volúmico, Extracto Seco Total, Açúcares Redutores, Acidez Total, Acidez Volátil, SO<sub>2</sub> Total, pH, IPT, Ácidos Cítrico e Málico, Sulfatos, Cloretos, densidades ópticas a 420 nm, 520 nm e 620 nm, Intensidade Corante e Tonalidade.

### 2.4. Análise estatística dos resultados

Em ambos os circuitos interlaboratoriais (para equipamentos FTIR e para métodos de análise à bancada), foi feita a análise de valores aberrantes através do teste de Grubbs (teste simples e duplo).

Para o circuito interlaboratorial para equipamentos FTIR e para cada parâmetro, calculou-se o resultado médio ( $\overline{VLI}$ ) no ensaio interlaboratorial Winescan/VLI e o resultado médio ( $\overline{FTIR}$ ) no ensaio interlaboratorial para qualquer equipamento FTIR e calibração à escolha. Calculou-se também, em ambos os casos, o intervalo de confiança da média para uma probabilidade de 95% (IC a 95%).

De igual modo, para métodos de análise à bancada, calculou-se o resultado médio ( $\overline{Bancada}$ ) e o respectivo intervalo de confiança para uma probabilidade de 95% (IC a 95%).

Os valores da referência ALABE ( $\overline{ALABE}$ ) são representados graficamente, conjuntamente com os restantes dados.

## 2.5. Apresentação dos resultados

São apresentados, graficamente e sob a forma de tabelas, os resultados obtidos pelos laboratórios participantes, incluindo os resultados do tratamento estatístico.

## 2.6. Codificação dos resultados

Os laboratórios participantes foram codificados com um código diferente para a análise por FTIR (Código A) e para análise à bancada (Código B), sendo esta codificação fornecida individualmente a cada laboratório.

## 2.7. Datas

Distribuição das amostras	6/10/2005 a 14/10/2005
Realização dos ensaios	6/10/2005 a 31/10/2005
Conclusão do relatório	9/12/2005

#### 4.1. Resultados em Outubro de 2005 (Análise com equipamento Winescan / Calibração VLI)

Laboratório	Massa Volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	Título Alcoométrico Volumétrico (% vol.)			Açúcares Totais ≤ 5 (g/dm <sup>3</sup> )	Açúcares Totais > 5 (g/dm <sup>3</sup> )	Acidez Total (g/dm <sup>3</sup> )	Acidez Volátil (g/dm <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> Total (mg/dm <sup>3</sup> )	pH	IPT	Cinzas (g/dm <sup>3</sup> )	Condutividade (mS/cm)	Glucose (g/dm <sup>3</sup> )	Frutose (g/dm <sup>3</sup> )	Glicerol (g/dm <sup>3</sup> )	Cítrico (g/dm <sup>3</sup> )	Tartárico (g/dm <sup>3</sup> )	Málico (g/dm <sup>3</sup> )	Láctico (g/dm <sup>3</sup> )	Sórbico (mg/dm <sup>3</sup> )	Sulfatos (g/dm <sup>3</sup> )	Cloretos (g/dm <sup>3</sup> )	d.o. 420 nm	d.o. 520 nm	d.o. 620 nm	Intensidade Corante	Tonalidade	
		Extrato Seco Total (g/dm <sup>3</sup> )	Açúcares Totais ≤ 5 (g/dm <sup>3</sup> )																										
A1	1,0203	19,49	121,0		91,20	4,06	0,39	69	3,53									1,17	1,40										
A2	1,0200	19,21	117,7		94,40	4,80	0,24	47	3,60																				
A3	1,0198	18,97	116,9		90,60	4,44	0,26	89	3,55									1,46	1,62										
A4	1,0201	19,65	118,2		94,80	4,65	0,15	53	3,55									1,24	0,30										
A5																													
A6	1,0204	19,30	119,8		91,30	4,25	0,29	72	3,60				3,11					1,56	1,08										
A7	1,0205	19,07	119,2		90,78	4,19	0,38	53	3,58									1,33	1,55										
A8	1,0203	19,35	119,9		90,80	4,14	0,36	76	3,57									1,20	1,89										
A9	1,0197	19,40	116,9		93,90	4,93	0,00	71	3,53									1,46	0,38										
A10	1,0196	19,09	117,5		89,80	4,27	0,23	74	3,53	3,0								1,46	0,70										
A11	1,0200	19,16	117,8		92,40	4,83	0,17	78	3,56									1,12	1,78										
<u>VLI</u>	<b>1,0201</b>	<b>19,27</b>	<b>118,5</b>		<b>92,00</b>	<b>4,46</b>	<b>0,25</b>	<b>68</b>	<b>3,56</b>	<b>3,0</b>			<b>3,11</b>					<b>1,33</b>	<b>1,19</b>										
IC a 95%	0,00022	0,150	1,00		1,267	0,229	0,086	9,4	0,019									0,121	0,463										
<u>Bancada</u>	1,0204	19,13	118,6		95,3	4,35	0,23	24	3,52																				
<u>ALABE</u>	1,0202	19,17	118,8		90,70	4,26	0,21	51	3,55																				

1) Teste estatístico de Grubbs compreendido entre os valores críticos para as probabilidades de 5% e 1%: valor isolado (sublinhado)

2) Teste estatístico de Grubbs superior ao valor crítico para as probabilidades de 1%: ~~valor aberrante~~ (riscado)



### 4.3. Resultados em Outubro de 2005 (Análise à bancada)

Laboratório	Massa Volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	Título Alcoométrico Volumétrico (% vol.)	Extracto Seco Total (g/dm <sup>3</sup> )	Açúcares Redutores (g/dm <sup>3</sup> )	Acidez Total (g/dm <sup>3</sup> )	Acidez Volátil (g/dm <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> Total (mg/dm <sup>3</sup> )	pH	IPT	Cinzas (g/dm <sup>3</sup> )	Conductividade (mS/cm)	Glucose (g/dm <sup>3</sup> )	Frutose (g/dm <sup>3</sup> )	Glicerol (g/dm <sup>3</sup> )	Citríco (g/dm <sup>3</sup> )	Tartárico (g/dm <sup>3</sup> )	Málico (g/dm <sup>3</sup> )	Láctico (g/dm <sup>3</sup> )	Sorbico (mg/dm <sup>3</sup> )	Sulfatos (g/dm <sup>3</sup> )	Cloretos (g/dm <sup>3</sup> )	d.o. 420 nm	d.o. 520 nm	d.o. 620 nm	Intensidade Corante	Tonalidade	
																											<b>B1</b>
<b>B2</b>	1,0207	19,08			4,39	0,38	13	3,51																			
<b>B3</b>	<del>1,0233</del>	19,20	<del>126,7</del>	96,20	4,50	0,21	26	3,57																			
<b>B4</b>	1,0205	18,90	118,9	98,40	4,40	0,30		3,43																			
<b>B5</b>	1,0205	19,25			<del>5,30</del>	0,16	42	3,53																			
<b>B6</b>	1,0200	19,30			4,37	0,26	33	3,44																			
<b>B7</b>	1,0200	18,96	117,2	93,60	4,30	0,21	4	3,51																			
<b>B8</b>	1,0200	19,23	118,5	104,0	4,24	0,27	0	3,60																			
<b>B9</b>	1,0205	<u>18,60</u>	118,1		4,30	0,21	13	3,47																			
<b>B10</b>	1,0199	19,33	118,6	91,10	4,32	0,23	28	3,53																			
<b>B11</b>	1,0210	19,38		98,00	4,59	0,14		3,52																			
<b>B12</b>	1,0201	19,23	118,6		4,42	0,21	22	3,53																			
<b>B13</b>	1,0206	19,18	119,9	90,60	4,20	0,25	10	3,60																			
<b>Bancada</b>	<b>1,0204</b>	<b>19,13</b>	<b>118,6</b>	<b>95,28</b>	<b>4,35</b>	<b>0,23</b>	<b>24</b>	<b>3,52</b>																			
IC a 95%	0,00022	0,130	0,6	4,01	0,075	0,038	14,0	0,032																			
<b>ALABE</b>	1,0202	19,17	118,8	90,7	4,26	0,21	51	3,55																			

1) Teste estatístico de Grubbs compreendido entre os valores críticos para as probabilidades de 5% e 1%: valor isolado (sublinhado)

2) Teste estatístico de Grubbs superior ao valor crítico para as probabilidades de 1%: ~~valor aberrante~~ (riscado)

#### 4.4. Resultados em Outubro de 2005 (Análise à bancada – Referência ALABE)

Laboratório	Massa Volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	Título Alcoométrico Volúmico (% vol.)	Extracto Seco Total (g/dm <sup>3</sup> )	Açúcares Redutores (g/dm <sup>3</sup> )	Acidez Total (g/dm <sup>3</sup> )	Acidez Volátil (g/dm <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> Total (mg/dm <sup>3</sup> )	pH	IPT	Cinzas (g/dm <sup>3</sup> )	Conductividade (mS/cm)	Glucose (g/dm <sup>3</sup> )	Frutose (g/dm <sup>3</sup> )	Glicerol (g/dm <sup>3</sup> )	Citríco (g/dm <sup>3</sup> )	Tartárico (g/dm <sup>3</sup> )	Málico (g/dm <sup>3</sup> )	Láctico (g/dm <sup>3</sup> )	Sorbico (mg/dm <sup>3</sup> )	Sulfatos (g/dm <sup>3</sup> )	Cloretos (g/dm <sup>3</sup> )	d.o. 420 nm	d.o. 520 nm	d.o. 620 nm	Intensidade Corante	Tonalidade	
ALABE	1,0202	19,17	118,8	90,7	4,26	0,21	51	3,55																			

## 5.1. Representação gráfica dos resultados para os principais parâmetros no mês de Outubro de 2005 (circuito Winescan/VLI, FTIR e Análise à bancada)

Legenda			
◆	Resultado aceite	—	Resultado médio (Winescan/VLI)
◆	Resultado isolado	—	Resultado médio (FTIR)
◆	Resultado aberrante	⋯	Resultado médio (Análise à bancada)
—	Intervalos de confiança a 95% da média dos resultados	—	Resultado médio (Referência ALABE)

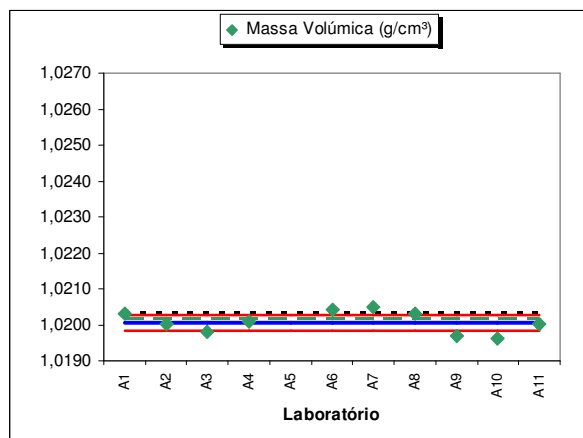


Fig. 1 - Resultados obtidos para a Massa volúmica (Winescan/VLI).

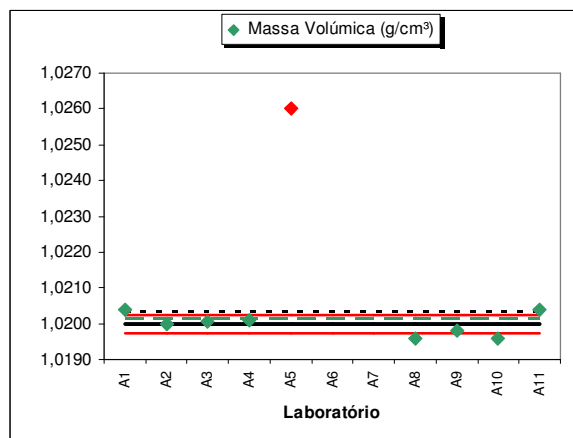


Fig. 2 - Resultados obtidos para a Massa volúmica (FTIR).

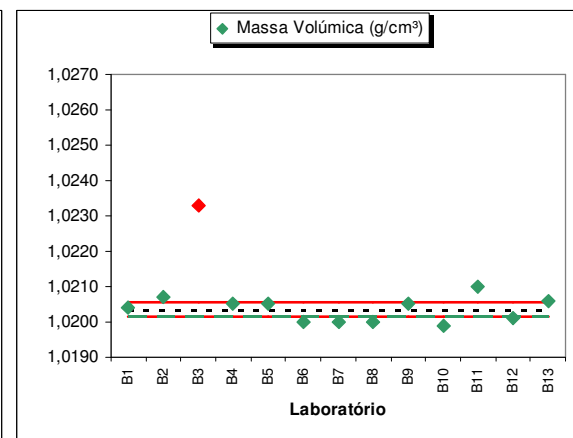


Fig. 3 - Resultados obtidos para a Massa volúmica (Análise à bancada).

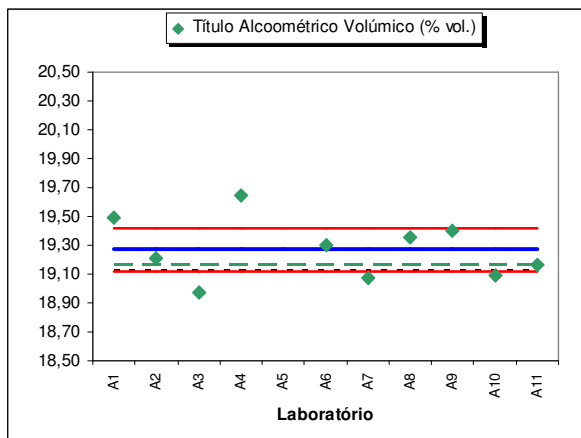


Fig. 4 - Resultados obtidos para o Título Alcoométrico Volúmico (Winescan/VLI).

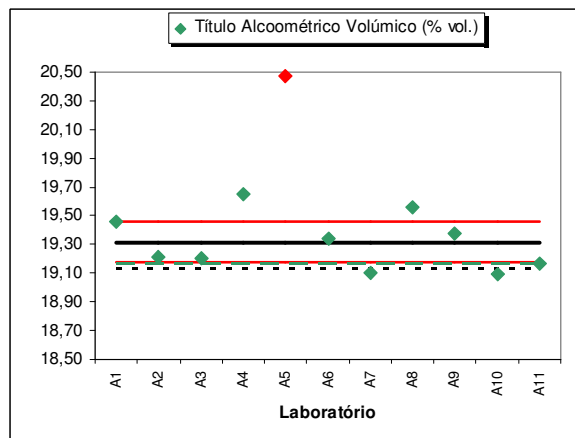


Fig. 5 - Resultados obtidos para o Título Alcoométrico Volúmico (FTIR).

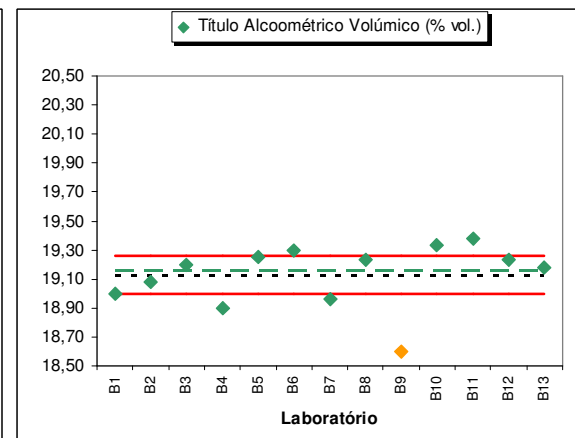


Fig. 6 - Resultados obtidos para o Título Alcoométrico Volúmico (Análise à bancada).

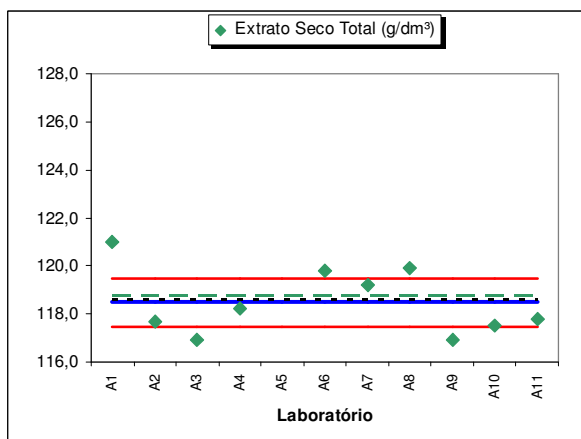


Fig. 7 - Resultados obtidos para o Extrato Seco Total (Winescan/VLI).

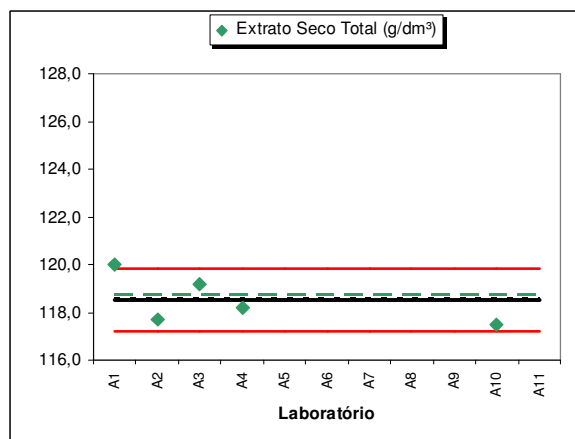


Fig. 8 - Resultados obtidos para o Extrato Seco Total (FTIR).

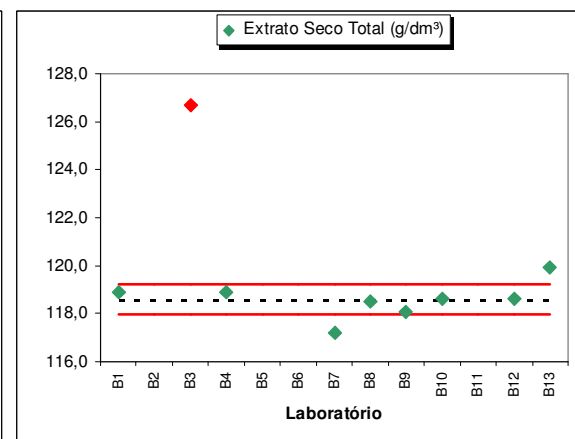


Fig. 9 - Resultados obtidos para o Extrato Seco Total (Análise à bancada).

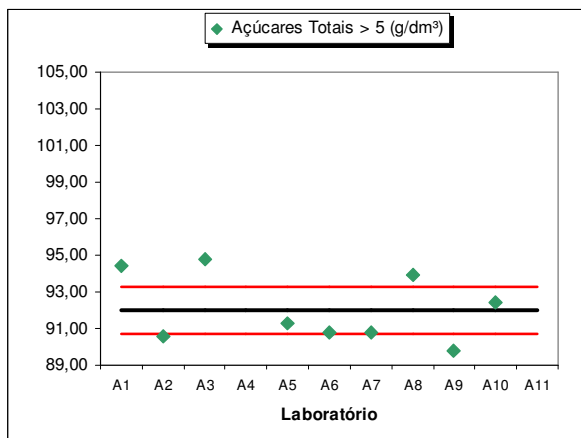


Fig. 10 - Resultados obtidos para os Açúcares Totais (Winescan/VLI).

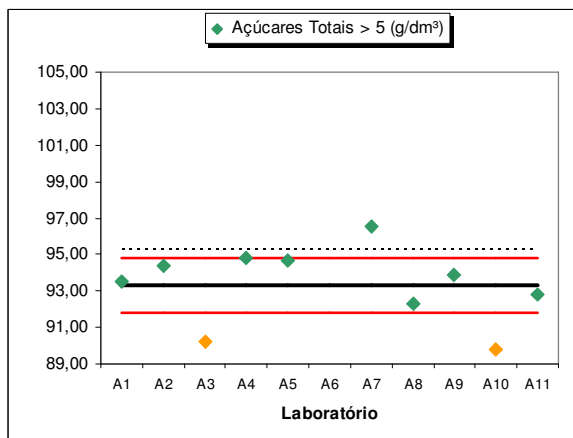


Fig. 11 - Resultados obtidos para os Açúcares Totais (FTIR).

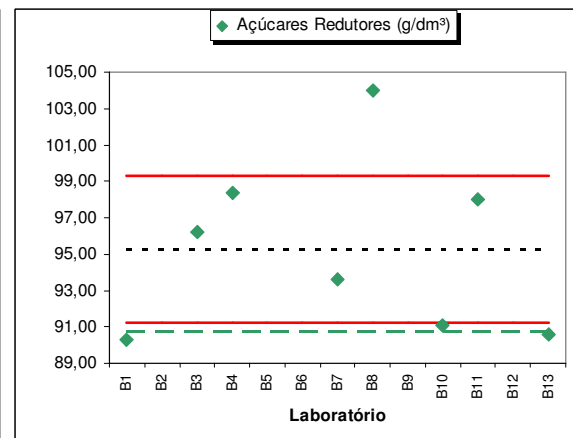


Fig. 12 - Resultados obtidos para os Açúcares Redutores (Análise à bancada).

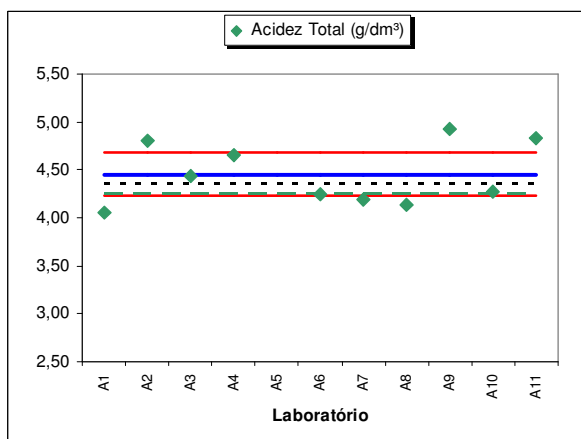


Fig. 13 - Resultados obtidos para a Acidez Total (Winescan/VLI).

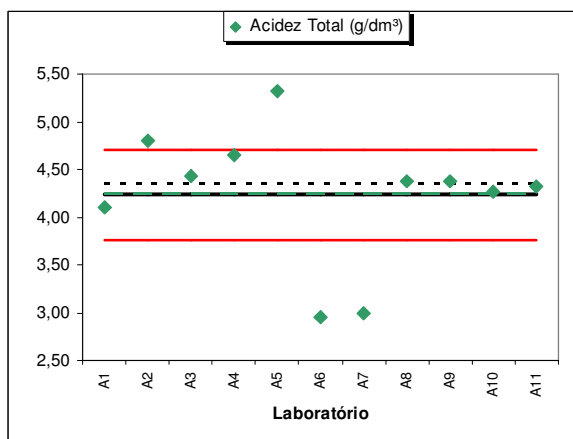


Fig. 14 - Resultados obtidos para a Acidez Total (FTIR).

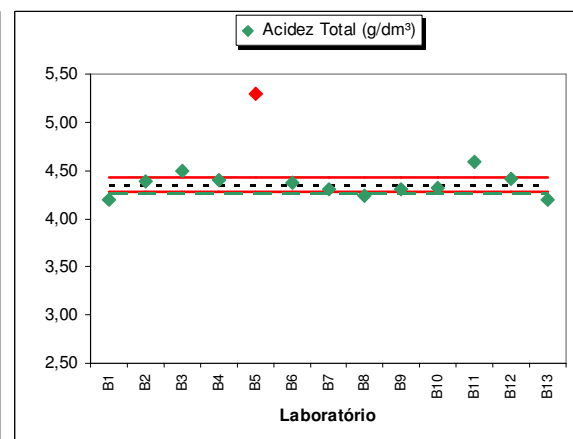


Fig. 15 - Resultados obtidos para a Acidez Total (Análise à bancada).

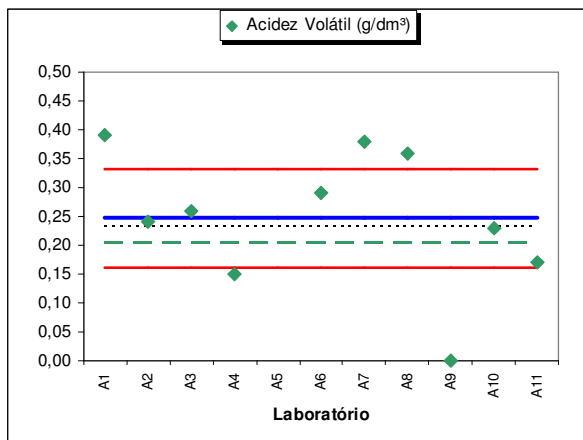


Fig. 16 - Resultados obtidos para a Acidez Volátil (Winescan/VLI).

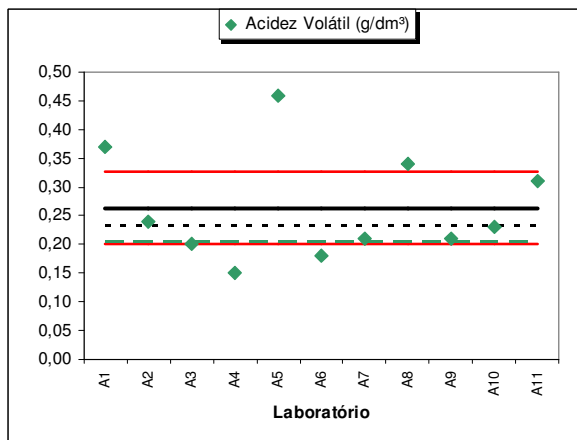


Fig. 17 - Resultados obtidos para a Acidez Volátil (FTIR).

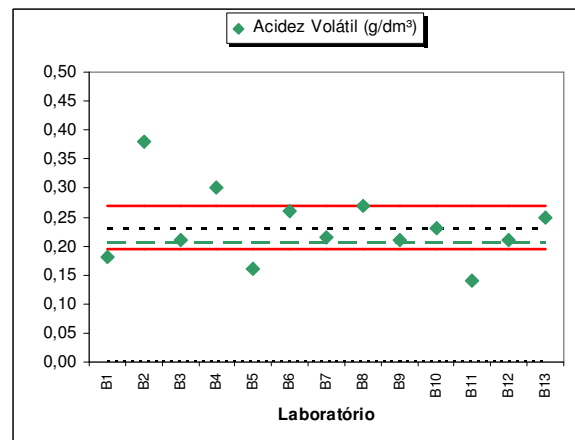


Fig. 18 - Resultados obtidos para a Acidez Volátil (Análise à bancada).

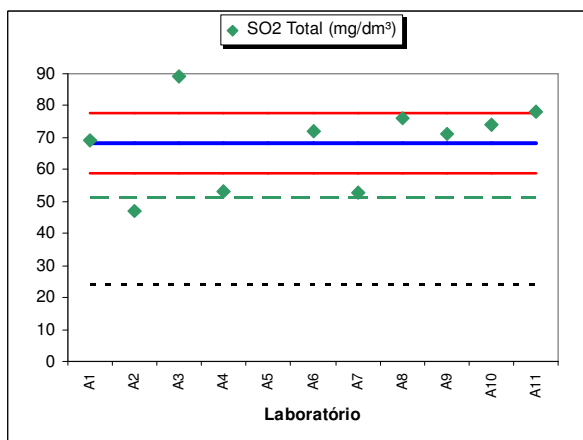


Fig. 19 - Resultados obtidos para o SO<sub>2</sub> Total (Winescan/VLI).

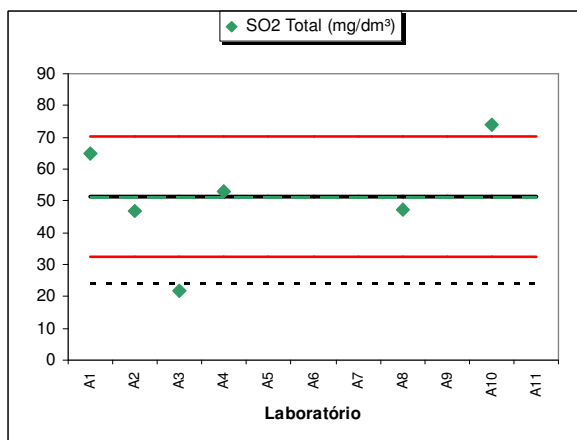


Fig. 20 - Resultados obtidos para o SO<sub>2</sub> Total (FTIR).

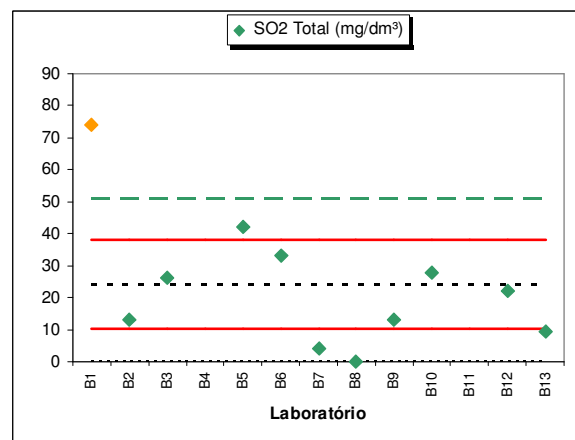


Fig. 21 - Resultados obtidos para o SO<sub>2</sub> Total (Análise à bancada).

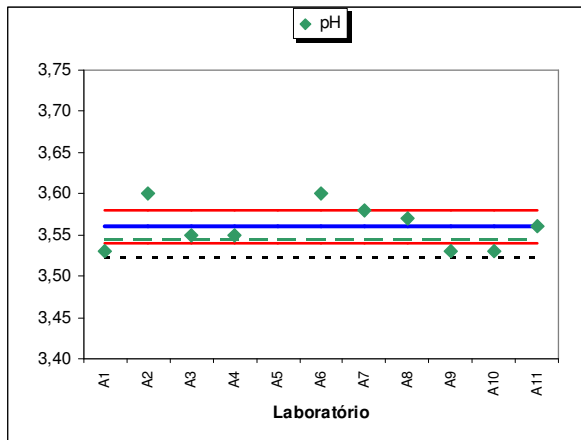


Fig. 22 - Resultados obtidos para o pH (Winescan/VLI).

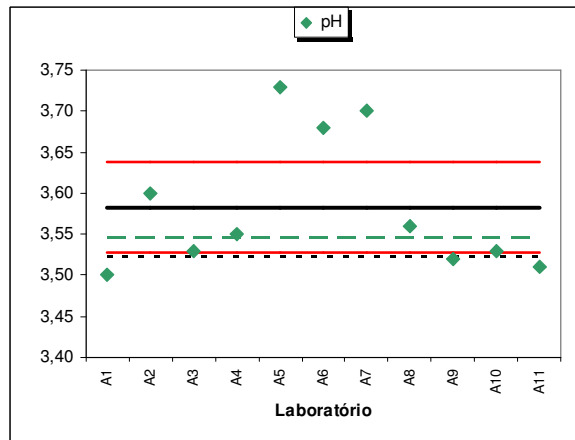


Fig. 23 - Resultados obtidos para o pH (FTIR).

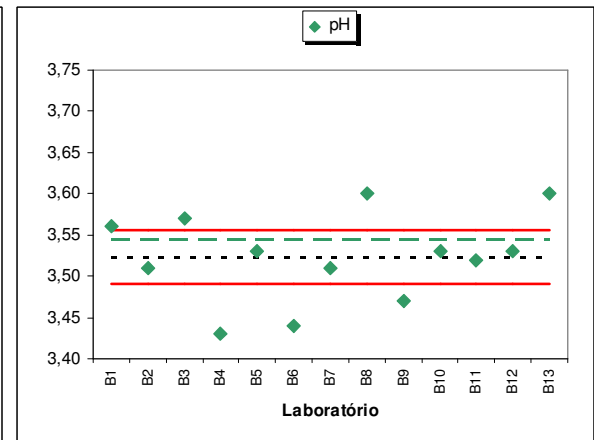


Fig. 24 - Resultados obtidos para o pH (Análise à bancada).

## 6. Análise dos Resultados

No teste interlaboratorial deste mês para equipamentos FTIR, foram detectados resultados aberrantes para:

- Massa Volúmica
- Título Alcoométrico Volúmico

Verificaram-se valores isolados para:

- Açúcares redutores
- Acidez Total

No teste interlaboratorial por métodos à bancada encontraram-se valores aberrantes para:

- Massa Volúmica
- Extracto Seco Total
- Acidez Total

Verificaram-se valores isolados para:

- Título Alcoométrico Volúmico
- SO<sub>2</sub> Total

Tal como nos meses anteriores, para a generalidade dos parâmetros, no circuito Winescan/VLI verificam-se melhores resultados de precisão do que no circuito FTIR (Qualquer equipamento / Calibração à escolha). Quanto à exactidão, como regra geral, a situação é a inversa.