



LARISSA EMILLY DAS CHAGAS PEREIRA

**ESTUDOS PRELIMINARES PARA DETERMINAÇÃO DE
SULFITOS EM VINHOS EMPREGANDO IMAGENS DIGITAIS DE
DISPOSITIVOS MÓVEIS**

LAVRAS – MG

2021

LARISSA EMILLY DAS CHAGAS PEREIRA

**ESTUDOS PRELIMINARES PARA DETERMINAÇÃO DE SULFITOS EM
VINHOS EMPREGANDO IMAGENS DIGITAIS DE DISPOSITIVOS MÓVEIS**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade
Federal de Lavras, como parte
das exigências do curso de
Química (Licenciatura Plena),
para obtenção do título de
Licenciado.

Orientador(a): Prof.^aDra. Elisângela Jaqueline Magalhães

**LAVRAS – MG
2021**

LARISSA EMILLY DAS CHAGAS PEREIRA

**ESTUDOS PRELIMINARES PARA DETERMINAÇÃO DE SULFITOS EM
VINHOS EMPREGANDO IMAGENS DIGITAIS DE DISPOSITIVOS MÓVEIS**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade
Federal de Lavras, como parte
das exigências do curso de
Química (Licenciatura Plena),
para obtenção do título de
Licenciado.

APROVADA em : 03 de Dezembro de 2021

Prof.^a Dra. Miriany Avelino Moreira Fernandez

Prof. Dr. Marcelo Braga Bueno

Orientador(a): Prof.^a Dra. Elisângela Jaqueline Magalhães

LAVRAS – MG

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por ter me permitido chegar até aqui e me sustentado em todos os instantes, e a Nossa Senhora, minha Mãe, Mestre e Rainha a quem fui consagrada desde o instante do meu nascimento, por ter passado na frente, guiado meus passos e permitido que portas fossem abertas para que eu pudesse chegar a vitória deste dia.

À minha amada mãe, Cláudia Cecília das Chagas, meu exemplo de força, garra, determinação. Agradeço pela confiança em mim depositada, por sempre acreditar em mim, muitas vezes mais do que eu mesma. Obrigada também, por me incentivar, pelos conselhos e puxões de orelha, por ser meu estímulo para seguir em frente, por nunca ter deixado que eu desistisse e sempre lutar pelo melhor para mim. Amo muito a senhora!

Ao meu avô, João Batista das Chagas que me criou e a sua esposa Julliana, pela preocupação e carinho em todos os momentos ao longo do curso e principalmente pelas orações. E a toda a minha família que sempre torceu por mim em todos os momentos.

Ao meu grande amor Éder, que esteve ao meu lado me apoiando, me incentivando, me acalmando e não permitindo que eu desanimasse, mas em especial agradeço por me abraçar e amar em dias que nem eu mesma me suportava. Te amo demais!

À minha orientadora professora Elisângela Jaqueline, meu eterno agradecimento pela confiança em mim depositada, por ter aceito me orientar em um curto espaço de tempo. Sei que não foi nada fácil, por isso te agradeço pelos ensinamentos, pela sua dedicação para comigo ao longo desse período, mas principalmente pela amizade e carinho. Meu muito obrigado!

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) pela oportunidade de crescimento tanto pessoal mas principalmente profissional, e a todos os docentes do curso de Química licenciatura por todo conhecimento construído e por toda dedicação. Agradeço de modo especial ao Professor Cleiton pela parceria e disponibilização do aparato utilizado nesse trabalho para obtenção das imagens digitais.

Ao pessoal do Laboratório de Inorgânica que me auxiliaram muito durante a realização dos meus experimentos para o TCC, a todos os amigos que fiz ao longo deste curso. Enfim, a todos que de uma forma ou outra contribuíram para que este sonho pudesse se tornar realidade!

RESUMO

Este estudo baseou-se na técnica de colorimetria de imagem digital (DIC), na qual a reação química entre o íon sulfito e o corante verde brilhante foi a responsável pela obtenção do sistema de cor RGB como resposta analítica. Para isso, um *smartphone* Samsung Galaxy A30 e os aplicativos Color Grab e Photometrix foram empregados para a medida da intensidade de luz refletida pela reação colorimétrica, no intuito de promover a determinação de sulfitos em vinhos e comparar os resultados obtidos com métodos clássicos como espectrofotométrico e iodometria. Os resultados obtidos pelo método proposto embora não conclusivos, mostraram-se promissoras para a determinação do analito considerado. Entre as vantagens apresentadas por esse procedimento analítico, cabe ressaltar que trata-se de método de baixo custo, já que não requer reagentes caros, requer pouco esforço, não depende de analista altamente especializado nem de equipamentos que exigem manutenção constante ou *softwares* sofisticados. Adicionalmente, uma vez que o princípio desse método se dá por mudanças na cor da imagem digital obtida por um dispositivo simples e portátil, análises em *locu* são possibilidades reais para análises de amostras de vinhos que ainda não foram colocados à disposição do consumidor. Entretanto, trabalhos futuros fazem-se necessários para obtenção das condições ótimas de reação e análise, com intuito de obter um método que seja preciso, exato e, principalmente, robusto para determinação de sulfitos em vinhos.

Palavras chave: vinho, sulfitos, colorimetria, dispositivos móveis, imagens digitais.

ABSTRACT

This study was based on the technique of digital image colorimetry (DIC), in which the chemical reaction between the sulphite ion and the bright green dye was responsible for obtaining the RGB color system as an analytical response. A Samsung Galaxy A30 smartphone and the Color Grab and Photometrix apps were used to measure the intensity of light reflected by the colorimetric reaction, in order to promote the determination of sulfites in wines and compare the results obtained with classical methods such as spectrophotometric and iodometry. The results obtained by the proposed method, although not conclusive, proved to be promising for the determination of the considered analyte. Among the advantages presented by this analytical procedure, it is worth mentioning that it is a low-cost method, as it does not require expensive reagents, requires little effort, does not depend on a highly specialized analyst or equipment that requires constant maintenance or sophisticated software. Additionally, since the principle of this method is based on changes in the color of the digital image obtained by a simple and portable device, on-the-spot analyzes are real possibilities for analyzing wine samples that have not yet been made available to the consumer. However, further work is needed to obtain the optimal conditions for reaction and analysis, in order to obtain a method that is precise, exact and, mainly, robust for the determination of sulphites in wines.

Keywords: wine, sulphites, colorimetry, mobile devices, digital images

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Resumo geral das etapas envolvidas no processo de vinificação.....	16
FIGURA 2 – Modelo de estrutura dos taninos	19
FIGURA 3 -Fonte de taninos.....	20
FIGURA 4 -Distribuição de dióxido de enxofre e das espécies ionizadas de dióxido de enxofre em diferentes pHs.....	23
FIGURA 5 - Equilíbrios para formas de dióxido de enxofre SO ₂	24
FIGURA 6 -Relação entre pH e valor de K para as diferentes formas de SO ₂	24
FIGURA 7 -Equilíbrios químicos envolvidos para as espécies de enxofre.....	25
FIGURA 8 - Esquema representativo do processo DIC.....	29
FIGURA 9 - Sistema de cor RGB.....	31
FIGURA 10 - Fórmula estrutural do verde brilhante.....	32
FIGURA 11 - Espectrofotômetro de UV-Vis (AJX-3000PC).....	35
FIGURA 12 - Aparato para a realização das análises usando dispositivos portáteis...36	
FIGURA 13 - Espectrofotômetro de UV-Vis SP-22.....	37
FIGURA 14 - Perfil RGB obtido da análise da solução 0,25mg.L-1 de sulfito de sódio pelo aplicativo Color Grab.....	39
FIGURA 15 - Perfil da componente R obtida pelo Color Grab para as soluções de calibração de verde brilhante.....	40
FIGURA 16 - Perfil da componente R obtida pelo Photometrix para as soluções de calibração de verde brilhante.....	40
FIGURA 17 -Perfil da componente G obtida pelo Color Grab para as soluções de calibração de verde brilhante.....	41
FIGURA 18 -Perfil da componente G obtida pelo Photometrix para as soluções de calibração de verde brilhante.....	41
FIGURA 19 - Perfil da componente B obtida pelo Color Grab para as soluções de calibração de verde brilhante.....	42
FIGURA 20 - Perfil da componente B obtida pelo Color Photometrix para as soluções de calibração de verde brilhante.....	43
FIGURA 21 -Curva de calibração obtida da análise de soluções de verde brilhante por espectrofotometria.....	44
FIGURA 22 -Perfil RGB obtido da reação colorimétrica entre solução de verde brilhante + sulfito de sódio 150mg.L-1.....	45

FIGURA 23 - Curva de calibração obtida da reação entre o verde brilhante e soluções padrão de sulfito por espectrofotometria.....	45
FIGURA 24 –Perfil de R para Color Grab para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito.....	46
FIGURA 25 –Perfil de R para Photometrix para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito.....	46
FIGURA 26 –Perfil de para G para Color Grab para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito.....	47
FIGURA 27 –Perfil de para G para Photometrix para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito.....	47
FIGURA 28 –Perfil de para B para Colo Grab para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito.....	48
FIGURA 29 –Perfil de B para o Photometrix para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito.....	54
FIGURA 30 –(a) Solução de sulfito de sódio antes da tituação iodométrica; (b) solução de sulfito de sódio após a titulação.....	50
FIGURA 31 - Reação entre o sulfito e o iodo.....	50
FIGURA 32 -(a) Solução de sulfito de sódio antes da tituação iodométrica; (b) solução com amostra de vinho após a titulação.....	51
FIGURA 33 –(a) Solução de sulfito de sódio antes da tituação iodométrica; (b) solução de sulfito de sódio após a titulação.....	52
FIGURA 34 - (a) Solução de sulfito de sódio antes da tituação iodométrica; (b) solução de sulfito de sódio após a titulação.....	54

LISTA DETABELAS

TABELA 1 - Fórmulas químicas e respectivos números de identificação internacional dos agentes sulfitantes.....	22
TABELA 2 -Volume (μL) da solução estoque de 0,02% de verde brilhante para preparo das soluções para construção da curva de calibração.....	34
TABELA 3 -Volume (μL) da solução estoque de 100mg.L^{-1} de sulfito de sódio para o preparo das soluções para construção da curva de calibração.....	37
TABELA 4 – Volume da solução de iodo $0,01\text{mol.L}^{-1}$ consumidos na titulação de uma solução padrão de sulfito de sódio.....	49
TABELA 5 -Volume da solução de iodo $0,01\text{mol.L}^{-1}$ consumidos pela titulação com a amostra de vinho branco.....	51
TABELA 6 - Volume da solução de iodo $0,01\text{M}$ consumidos pela titulação com a solução padrão de sulfito de sódio 150mg.L^{-1} para a determinação de SO_2 total.....	52
TABELA 7: Volume da solução de iodo $0,01\text{M}$ consumidos pela titulação com a amostra de vinho branco para a determinação de SO_2 total.....	53

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	11
Objetivos	13
1.1.1 Objetivos específicos.....	13
2.0 REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1 Vinhos	15
2.1.1 Tipos de vinhos e suas principais propriedades físico-químicas	15
2.2 Sulfitos.....	21
2.2.1 Propriedades químicas dos sulfitos e sua presença em vinhos	21
2.2.2 Aplicações tecnológicas dos agentes sulfitantes	25
2.3 Uso de imagens digitais e dispositivos portáteis para análises químicas.....	27
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Viabilidade do método	33
3.1.1 Preparo de soluções, uso de aparato e de aplicativos de <i>smartphone</i> na análise do corante verde brilhante.....	34
3.1.2 Uso dos aplicativos na análise de soluções padrão de sulfito de sódio após reação colorimétrica com verde brilhante	36
3.2 Titulação Iodométrica para determinação de dióxido de enxofre livre e dióxido de enxofre total.....	37
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 Viabilidade do método	38
4.1.1 Uso dos aplicativos na análise de solução de verde brilhante	38
4.1.2 Uso dos aplicativos na análise de soluções padrão de sulfito de sódio após reação colorimétrica com verde brilhante	44
4.2 Titulação Iodométrica para determinação de dióxido de enxofre livre e dióxido de enxofre total.....	49
5.0 CONCLUSÃO	54
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	55

1.0 INTRODUÇÃO

O vinho é considerado uma das bebidas mais antigas do mundo, sendo bastante apreciado, cultivado e destacando-se cada vez mais no mercado consumidor pelos diferentes aromas, texturas e sabores provenientes das castas e do processo de vinificação (VINCIGUERRA et al, 2021).

O aroma, aparência e sabor, são fatores que influenciam na qualidade de uma bebida fermentada alcoólica como o vinho, além disso são determinados pelos efeitos antagonistas e cumulativos de centenas de compostos químicos diferentes (TIAN et al., 2018; Wang et al., 2021).

Assim, o consumidor, em geral, costuma ter preferência por certos tipos de alimentos e bebidas diferenciados, os quais possuem como base suas propriedades sensoriais determinadas pela sua composição (PÉREZ-JIMÉNEZ et al, 2021). Neste sentido, no ramo das bebidas, o vinho se destaca por ser uma bebida aromática, constituída por mais de 1000 componentes voláteis e produzida, principalmente, a partir da fermentação total ou parcial de uvas (PANESAR et al., 2017).

Um dos primeiros atributos sensoriais avaliados pelos consumidores é a cor da bebida, a qual fornece uma noção a respeito do tipo de vinho e das condições de armazenamento, como critério de aceitabilidade geral do produto (PÉREZ-MAGARIÑO, GONZÁLEZ-SANJOSE, 2003). Adicionalmente, o perfil aromático é considerado fator primordial que influencia na sua qualidade, a qual é proveniente das uvas, da fermentação e também do processo de envelhecimento (STYGER, PRIOR e BAUER, 2011).

Como forma de ganhar vantagem competitiva, os produtores de vinho vem buscando formas de melhorar sua qualidade. Assim, a indústria vinícola tem dedicado substanciais esforços na área de pesquisa, com intuito de desenvolver métodos inovadores que possam melhorar a qualidade dos vinhos, seja no realce dos aromas e sabores desejáveis, como também no atendimento à segurança alimentar e às necessidades do consumidor (SALTMAN et al., 2017).

Entre os diversos atrativos do vinho, vale mencionar que estudos comprovaram que o consumo moderado de vinho exerce efeitos benéficos à saúde humana, tais como: melhora da tolerância à glicose, sensibilidade à insulina e esteatose hepática (ROSENZWEIG et al., 2017). Por outro lado, substâncias geradas durante o processo de produção do vinho, como também adicionadas propositalmente com intuito de atuar como conservante, como é o caso dos sulfitos, podem causar reações alérgicas e intolerância alimentar.

Os sulfitos, além de atuarem como conservantes (E220 a E228 – códigos relacionados à adição de sulfitos), podem também inibir o crescimento bacteriano, e atuar como agente antioxidante estabilizando, a cor e o sabor do vinho (KRAIKAEW et al., 2019).

No entanto, o nível de sulfitos presente em vinhos, devem ser muito bem controlado, tendo em vista que concentrações acima do limite permitido, regulamentado de acordo com a legislação vigente de cada país, podem causar reações indesejáveis no consumidor (RUIZ-CAPILLAS e JIMÉNEZ-COLMENERO, 2009).

A determinação de sulfitos em vinhos, deve ser feita desde a vinícola, como forma de controlar seu teor durante a produção, como também no produto final. Para isso, métodos analíticos como Monier-Williams, método internacional clássico recomendado pela AOAC (Associação de Químicos Agrícolas Oficiais) desde 1995 (ISAAC et al., 2006), o método de Ripper, assim como métodos eletroanalíticos, cromatográficos, espectrofotométricos, métodos potenciométricos, biossensores, entre outros, tem sido empregado para essa finalidade.

Embora o método Monier-Williams seja considerado o método padrão para determinação de sulfitos, o mesmo apresenta algumas desvantagens como o aparato utilizado, e várias etapas envolvidas ao longo do processo dentre as quais pode-se citar a conversão do sulfito em gás SO_2 , acidificação do meio, refluxo, purga, além de ser necessário reter o gás antes da titulação. Além disso, durante toda a reação, o meio precisa estar inerte para que não ocorra oxidação da amostra. Em contrapartida, o método de Ripper mesmo sendo mais simples e rápido para a determinação de SO_2 , quando comparado ao Método Monier-Williams, é mais suscetível a erros, por ter como base a titulação iodométrica. Em determinados tipos de vinho, como os tintos por exemplo, pode ser difícil identificar seu ponto de viragem em decorrência da sua coloração.

Cabe enfatizar que, no Brasil, onde a preferência nacional é a cerveja, o consumo de vinho tem aumentado substancialmente. Essa bebida tem ganhado espaço nos mais diversos pontos de vendas, sendo apresentado ao consumidor de maneira mais simples e descomplicada. Muitos clubes de vinhos desenvolvem campanhas de popularização e colocam à disposição de seus participantes produtos nacionais e internacionais com preços acessíveis. De forma complementar, o nosso país tem investido na produção de vinhos, seja pelo Vale dos Vinhedos, no Rio Grande do Sul, reconhecido como a única região vinífera do Brasil autorizada a exibir o selo DO (Denominação de origem) nos vinhos que são produzidos (MARINI, 2018).

O submédio Vale do São Francisco (VSF), no Nordeste do Brasil, é uma nova região que vem ganhando destaque mundial na produção de vinhos tropicais. Se diferencia das demais regiões em decorrência das condições climáticas, como temperatura média de 26°C, elevada intensidade solar, além da baixa pluviosidade anual (COELHO et al., 2018). Assim, as principais espécies de uvas utilizadas para produção de vinho nessa região são *Cabernet Sauvignon*, *Syrah*, *Tempranillo*, *Touriga Nacional*, *Moscato Canelli*, *Chenin Blanc*, *Verdejo* (*Vitis vinifera L.*) (PADILHA et al., 2016). Além disso estima-se que já estejam sendo produzidos no VSF em torno de 4 milhões de litros de vinho variando entre vinho tinto, espumante e vinho branco (COELHO et al, 2018).

Por conseguinte, o desenvolvimento de métodos analíticos simples, rápidos, de baixo custo, como aqueles que tem como base o uso de imagens digitais obtidas por dispositivos móveis, como os *smartphones*, podem contribuir significativamente para a garantia da qualidade e da segurança alimentar em amostras de vinhos consolidadas pelo mercado e também em novos produtos.

Diante do exposto, o presente trabalho buscou avaliar a aplicabilidade de dispositivos móveis para determinação de sulfitos em vinho pela obtenção de imagens digitais da reação colorimétrica com o verde brilhante.

1.1Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a aplicabilidade de um método baseado em imagens digitais obtidas de dispositivos móveis para determinar o nível de sulfitos em vinho.

1.1.1Objetivos específicos

- Testar um aparato associado a um *smartphone* como forma de minimizar o efeito da luz ambiente;
- Avaliar o comportamento de soluções de calibração de verde brilhante nesse dispositivo, a partir da obtenção de imagens digitais com perfil RGB, e comparar com resultados obtidos por espectrofotometria;
- Avaliar a reação colorimétrica entre soluções padrão de sulfito de sódio e corante

verde brilhante;

- Determinar o teor de sulfitos em amostra de vinho branco;
- Empregar a titulação iodométrica como método de referência para a determinação de sulfitos na amostra de vinho branco;

2.0 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Vinhos

2.1.1 Tipos de vinhos e suas principais propriedades físico-químicas

Desde as mais antigas civilizações cujos registros datam de 5500 a.C, o vinho vem sendo difundido e consumido, além de despertar enorme interesse na humanidade. Tal interesse vem aumentando e fazendo com que o vinho ocupe lugar de destaque em decorrência de pertencer a uma classe de produtos a qual estimula diversas representações, assim como a gastronomia (RODRIGUES et al., 2015; RODRIGUES et al., 2020; JONES-MOORE et al., 2021).

De acordo com o Relatório Estatístico da Vitivinicultura Mundial de 2019 divulgados pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV), estima-se que o consumo mundial de vinho em 2019 foi de 246 milhares de hectolitros, onde os principais países que consomem vinho são: Estados Unidos, Alemanha, França, Itália e China, consumindo em média 120 milhões de hectolitros ao ano (GUTIÉRREZ-ESCOBAR, ALIAÑO-GONZÁLEZ e CANTOS-VILLAR, 2021).

A tipicidade do vinho permite que ele seja diferenciado, identificado e reconhecido de acordo com a região na qual foi produzido (CADOT et al. 2012). Além disso, ela pode representar a individualidade do perfil de um vinho, bem como as classes que ele pode assumir (CADOT et al. 2010).

Segundo Marini (2018), os vinhos no Brasil podem ser classificados em 3 categorias, são elas: vinhos de mesa (produzidos com uvas não viníferas em qualquer região do país); vinhos de indicação de procedência – IP (provenientes de uma região geográfica específica); vinhos de denominação de origem – DO (produzidos em região específica com métodos rigorosos e previamente estipulados).

O vinho é o fermentado mais antigo conhecido conforme Rig-veda (Livro dos Hinos), documento mais antigo da literatura hindu datado de mais de 5.000 anos, e também o processo biotecnológico que mais tem progredido comercialmente em todo mundo (PANESAR et al., 2017). A palavra vinho origina do latim *vitis* que significa videira. Neste sentido, como a videira é só da uva, as demais bebidas produzidas com laranja, jabuticaba, abacaxi, dentre outras não podem ser consideradas vinho, mas apenas bebidas fermentadas.

Tendo em vista que o vinho é uma bebida destinada ao consumo e a apreciação, a maneira mais adequada para determinar sua qualidade é por meio da análise sensorial. Embora os métodos físico-químicos possam contribuir de forma significativa

para estabelecer aspectos qualitativos, os parâmetros analíticos não são suficientes para distinguir um vinho sofisticado de um vinho comum (RIZZON, 2010).

A qualidade sensorial de um vinho é um produto proveniente da interação entre seus componentes químicos e fatores ambientais específicos como a temperatura do vinho. Neste sentido, a composição química do vinho irá depender tanto do tipo quanto da qualidade da uva, tendo em vista que as práticas vitícolas refletem na produção das uvas, nos sabores e aromas varietais bem como nas características típicas de uma região ou território específico (STYGER, PRIOR e BAUER, 2011).

Os vinhos são constituídos por inúmeros compostos químicos, os quais estão relacionados com sua caracterização sensorial. Entre os compostos químicos presentes no vinho, pode-se citar os polifenóis, elementos minerais e compostos voláteis (VERSARI et al., 2014; FABANI, RAVERA e WUNDERLIN, 2013). Neste sentido, o vinho é considerado uma mistura complexa cujos componentes voláteis e não voláteis sofrem mudanças durante a vinificação, as quais estão relacionadas com a percepção e qualidade do vinho, ou seja, sabor geral do vinho (SAENZ-NAVAJA et al., 2015), conforme observado na Figura 1 (JONES-MOORE et al., 2021):

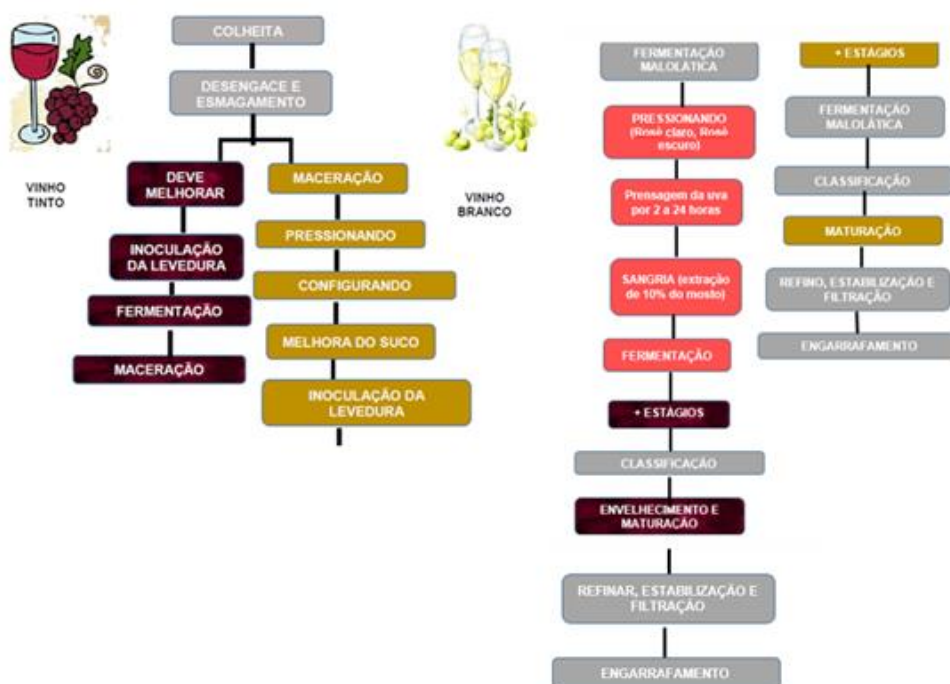


Figura 1: Resumo geral das etapas envolvidas no processo de vinificação (ADAPTADO)

De acordo com o Art. 3º da Lei Nº 7.678, de 8 de Novembro de 1988 da Casa Civil, o vinho é uma bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto simples de uva sã, fresca e madura e de acordo com o parágrafo único, fica vedada a utilização da denominação vinho para produtos obtidos de quaisquer outras matérias-primas. Neste sentido, o vinho pode ser classificado com base na cor em: branco, tinto ou rosé e em relação aos vinhos tinto e branco são empregados tipos específicos de uva em sua produção (JOSHI, SHARMA e THAKUR, 2017).

O vinho é também produto do processo de maceração tradicional onde as cascas e sementes que foram esmagadas, ficam de molho no mosto como forma de facilitar a extração de compostos fenólicos (LERNO et al., 2015), outras macromoléculas, juntamente com compostos voláteis e seus precursores, sendo que em conjunto essas substâncias são responsáveis pelo aroma, sabor, cor, paladar e potencial de envelhecimento do vinho (ESCUADERO et al., 2007).

Em função da sua fermentação alcóolica, os vinhos tintos podem ser fermentados em altas temperaturas, em torno de 28°C – 30°C e ainda serem arejados como forma de melhorar a extração da cor (ZAMORA, 2009). A extração na hora da produção do vinho também é influenciada pelo aquecimento do mosto de fermentação, tempo de maceração, uso de enzimas, manejo da tampa, congelamento tanto da uva quanto do mosto, saigné (método de origem francesa empregado para a produção de vinho rosé), estado nutricional do mosto, seleção de fermento e disponibilidade de oxigênio (NTULI et al., 2022).

No que se refere ao vinho branco, baixas temperaturas são aplicadas durante a fermentação como forma de melhorar sua estabilidade e liberar compostos voláteis (TORIJA et al., 2003). Outro fator importante que deve ser levado em consideração é a seleção das leveduras, as quais são capazes de fornecer complexidade ao vinho no que diz respeito a seu aroma, sabor e estrutura (MATURANO et al, 2018; ALBERTIN, W et al., 2014).

Os vinhos brancos podem se subdividir em duas categorias, de acordo com o teor de açúcar ou de acordo com a idade. Quanto ao teor de açúcar podem se classificar em branco secos, os quais se dividem em três tipos principais: vinhos simples secos ou semi-secos sem caráter especial, vinhos frescos, frutados, secos a meio amargos para beber em idade jovem, feito a partir de castas aromáticas e seco, no entanto mais encorpados. Há também vinhos brancos suaves geralmente feitos com um grau de "contato com a pele" e fermentação em temperatura relativamente mais alta, às vezes em barris (JOSHI, SHARMA e THAKUR, 2017).

Além de brancos secos, podem se classificar como vinho branco doces não fortificados cujo teor alcoólico pode variar de 6 a 14% do volume e o teor de açúcar de 30 a 250g. L⁻¹, podendo ser aromáticamente simples a complexamente perfumado (JOSHI, SHARMA e THAKUR, 2017).

Em relação ao teor de álcool, os vinhos em geral podem ser classificados em vinhos de mesa (os quais estão incluídos vinho tinto, branco e rosé) que possuem teor alcoólico de 10 e 15%, espumante e fortificado os quais apresentam um teor alcoólico entre 2 e 8%, e em alguns casos, os fortificados ainda conseguem um teor acima de 20% uma vez que o álcool é adicionado durante sua produção (JOSHI, SHARMA e THAKUR, 2017). O teor de 15% para vinhos de mesa está relacionado com a própria produção, pois as leveduras não sobrevivem em teores alcoólicos superiores a esse, logo ao atingir essa porcentagem, a fermentação naturalmente é interrompida, pois as bactérias morrem e dessa forma residual corresponderá à doçura do vinho (DAIDONE, 2021).

O etanol, é um metabólito primário proveniente da fermentação alcoólica dos açúcares da uva presentes no mosto e seu conteúdo pode variar de 12 a 14% alc.volume na maioria dos vinhos secos. Ele também pode influenciar de forma significativa as propriedades físico-químicas dos vinhos bem como sua estabilidade microbiológica (CRETIN, DUBOURDIEU e MARCHAL, 2018). Ademais, o etanol é o composto mais volátil e abundante presente no vinho e sua concentração pode modificar a percepção aromática uma vez que estudos mostraram que a intensidade do frutado diminui com a quantidade de etanol (ESCUDEIRO et al., 2007; GOLDNER et al, 2009; LE BERRE et al., 2007).

O glicerol presente nos vinhos secos é o terceiro componente mais abundante nesse tipo de bebida, ficando atrás apenas da água e do etanol. No que diz respeito à concentração de glicerol nos vinhos, ela pode variar de 6 a 10 g.L⁻¹ e é responsável por melhorar a qualidade do vinho, tendo em vista que confere sensações doces e apetitosas (ZAMORA, 2009).

É importante ressaltar que, durante a produção do vinho, alguns fatores podem influenciar na concepção final do produto e até mesmo diferenciá-los, embora tenham sido produzidas com mesmas uvas, mesmas técnicas bem como na mesma região. Além disso, a maneira tanto como a uva é plantada, quando é colhida, assim como as práticas enológicas (relacionadas a produção e conservação de vinhos) empregadas irão atuar de forma direta na cor, aroma e sabor do vinho. E ainda, outros fatores como clima,

quantidade de chuvas, composição do solo, altitude e relevo, irão influenciar no resultado final da bebida (ROSS, 2016).

Outras substâncias importantes, para determinação da qualidade do vinho, no que diz respeito a sua percepção tanto na boca, quanto sensorial, são os taninos, compostos fenólicos secundário, provenientes das plantas e formados por unidades de flavan-3-ols (conforme modelo de estrutura da Figura 2), com ligações do tipo C4 e C8 (WATRELOT, BADET-MURAT e WATERHOUSE, 2018).

De acordo com o grau de polimerização, número médio de unidades constitutivas, os taninos condensados podem interagir em maior ou menor intensidade com as proteínas salivares e induzir uma sensação na boca adstringente, ou seja, os taninos são responsáveis pela percepção sensorial do vinho na boca bem como a sua qualidade (WATRELOT, BADET-MURAT e WATERHOUSE, 2018; VIDAL et al., 2003). Por isso, esse tipo de vinho é servido, normalmente, durante as refeições, pois servem para “limpar” o paladar.

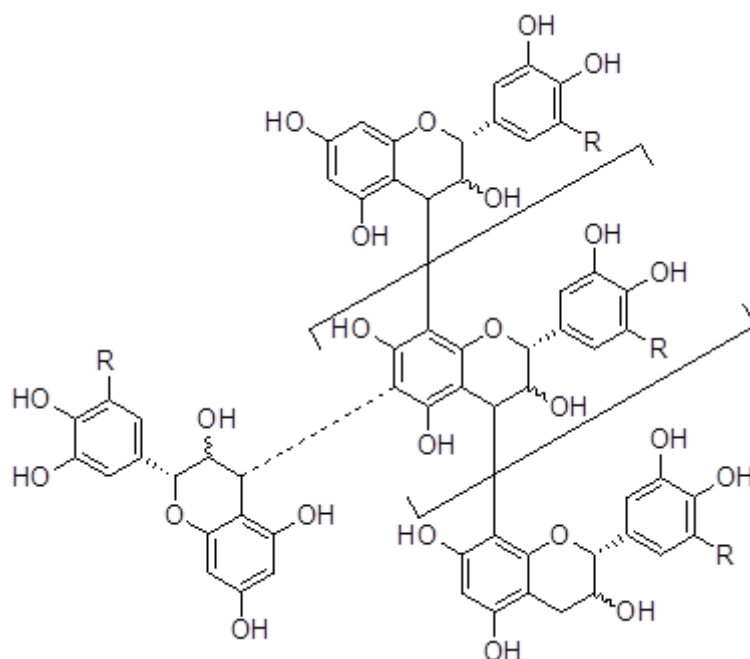


Figura 2: Modelo de estrutura dos taninos (SBFGNOSIA, 2009)

Esses oligômeros são responsáveis por 25% a 50 % dos compostos fenólicos em vinhos tintos jovens, no entanto essa porcentagem pode ser ainda maior (WATERHOUSE, 2002). Nos vinhos, essa substância provem principalmente das cascas e sementes das uvas e também das barricas de madeira, as quais quando são

feitas de carvalho etransmite uma quantidade maior de taninos para o vinho conforme Figura 3.



Figura 3. Fonte de taninos (WINNEFOLLY, 2021 adaptado)

A acidez, bem como o pH do vinho, são fatores que precisam ser controlados durante o processo de vinificação, tendo em vista que podem ocasionar problemas ao longo da produção podendo prejudicar inclusive a qualidade final da bebida uma vez que o pH do vinho está diretamente relacionado com sua estabilidade microbiológica e físico-química, a qual afeta a seleção de microrganismos e também algumas reações químicas cruciais, incluindo o equilíbrio do dióxido de enxofre (COMUZZO e BATTISTUTTA, 2019). Assim, outro aspecto importante que deve ser levado em consideração, é o fato de que nos últimos anos, as mudanças climáticas e a tentativa de atender a expectativa do consumidor na busca por um estilo de vinho que chamam de taninos “doces” e que tenham estabilidade na cor, fizeram com que o pH do vinho aumentasse em relação a valores já determinados há algumas décadas. (COMUZZO e BATTISTUTTA, 2019). Dessa forma, a determinação do pH, tendo em vista que o mesmo afeta a produção de vinhos de alta qualidade, é uma questão de urgência. Fatores como aumento das temperaturas, provoca a diminuição da acidez das uvas e, conseqüentemente, o aumento do pH, tanto do mosto quanto do vinho (VAN LEEUWEN e DARRIET, 2016). Seguindo essa mesma linha de raciocínio, reações que levam à polimerização ou condensação de pigmentos de vinho tinto, por exemplo, e flavonóides

também estão suscetíveis ao pH do meio (KONTOUDAKIS, N. et al. 2012; SHERIDAN e ELIAS, 2016).

Dentre os metabólitos que estão sujeitos às variações de pH, estão as antocianinas, cuja função principal está voltada para a longevidade e estabilidade dos vinhos tintos e são fortemente influenciadas pela acidez da solução. Por isso, é importante controlar com precisão a abundância relativa de antocianinas em vinhos acabados (BROUILLARD e DUBOIS, 1977). O pH típico dos vinhos varia entre 3 e 4 enquanto que o pH das uvas varia na faixa entre 2,5 e 4,5. É importante destacar, que as uvas tornam-se menos ácidas com a evolução do seu amadurecimento. Dessa forma, em climas mais frios, local onde as uvas amadurecem com maior dificuldade, os vinhos tendem a ser mais ácidos. Assim, os principais ácidos orgânicos presentes no vinho são tartárico, málico, cítrico provenientes das uvas, e os ácidos lático e succínico têm origem microbiológica, sendo principalmente produzidos durante as fermentações. Assim, para os três primeiros, seus valores dependem de vários fatores, como a variedade da uva, a data da colheita, a latitude, as condições climáticas, o comportamento sazonal bem como as práticas de gestão da vinha (COMUZZO e BATTISTUTTA, 2019).

2.2 Sulfitos

2.2.1 Propriedades químicas dos sulfitos e sua presença em vinhos

O dióxido de enxofre e o sulfito são comumente usados como aditivos em diversos alimentos como vinho, frutas secas, biscoitos, vegetais desidratados, batatas, peixes, mostarda, entre outros, uma vez que exercem atividade antimicrobiana e antioxidante, controle de reações de escurecimento enzimático e não enzimático, sendo também usados com a finalidade de melhorar a aparência dos alimentos ao inibir a descoloração (IAMMARINO, DI TARANTO e MUSCARELLA, 2012; TAYLOR, HIGLEY e BUSH, 1986; WALKER, 1985; RUIZ-CAPILLAS e JIMÉNEZ-COLMENERO, 2009; CASSINO et al, 2021).

Embora o sulfito seja um ingrediente de origem natural, presente em uma quantidade considerável e em uma grande variedade de alimentos frescos tais como alho e cebola (em média 1,2 – 22,4µg/g), morango, kiwi, espinafre, marisco, camarão, atum (teor que varia de 0,01 – 1,2µg/g), seu consumo excessivo pode levar a sintomas de intoxicação alimentar como anteriormente relatado (YOSHIKAWA, UEKUSA e SAKURAGAWA, 2015; PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN, 2010).

Pode-se dizer, que o mecanismo de ação referente aos agentes sulfitantes, se dá pela adição do íon sulfito às ligações dupla carbono-carbono, grupos carbonila, compostos heterocíclicos de nitrogênio e quinonas (WEDZICHA, 1992).

Os termos “agente sulfitante” e “sulfito” referem-se ao dióxido de enxofre gasoso ou aos sais de sódio, potássio e cálcio de sulfito hidrogênio (bissulfito), dissulfito (metabissulfito) ou íons de sulfito (MACHADO, TOLEDO e VICENTE, 2006). Os principais agentes sulfitantes utilizados como aditivos alimentares e seus respectivos códigos de acordo com International Numbering System (Sistema Internacional de Numeração de Aditivos Alimentares – INS) estão dispostos na Tabela 1 (IAMMARINO, DI TARANTO e MUSCARELLA, 2012).

Tabela 1: Fórmulas químicas e respectivos números de identificação internacional dos agentes sulfitantes (IAMMARINO, DI TARANTO e MUSCARELLA, 2012).

SUBSTÂNCIA	FÓRMULA QUÍMICA	INS
Dióxido de enxofre	SO ₂	E220
Sulfito de sódio	Na ₂ SO ₃ (anidro)	E221
Bissulfito de sódio	NaHSO ₃	E222
Metabissulfito de sódio	Na ₂ S ₂ O ₅	E223
Metabissulfito de potássio	K ₂ S ₂ O ₅	E224
Sulfito de potássio	K ₂ SO ₃	E225
Sulfito de cálcio	CaSO ₃ .2.H ₂ O	E226
Bissulfito de cálcio	Ca(HSO ₃) ₂	E227
Bissulfito de potássio	KHSO ₃	E228

Os agentes sulfitantes, uma vez incorporados aos alimentos ou bebidas, tornam-se quimicamente equivalentes, e a distribuição das espécies no meio é dependente dos valores de pH (MACHADO, TOLEDO e VICENTE, 2006), uma vez que são convertidos às mesmas espécies iônicas ou não iônicas em um determinado pH, força iônica, concentração não-eletrolítica e temperatura. Assim, pode-se dizer que a diminuição do poder redutor nas diferentes formas de SO₂ se nessa ordem: SO₃²⁻ > HSO₃⁻ > H₂SO₃ (MOREIRA, 2017).

O íon bissulfito é a espécie predominante em alimentos que apresentam pH entre 3 e 7, enquanto que em valores de pH menores que 3 e maiores que 7, o desvio do equilíbrio é direcionado para a formação de SO₂ molecular e íon sulfito, respectivamente (WARNER et al., 2000) como pode ser observado na Figura 4.

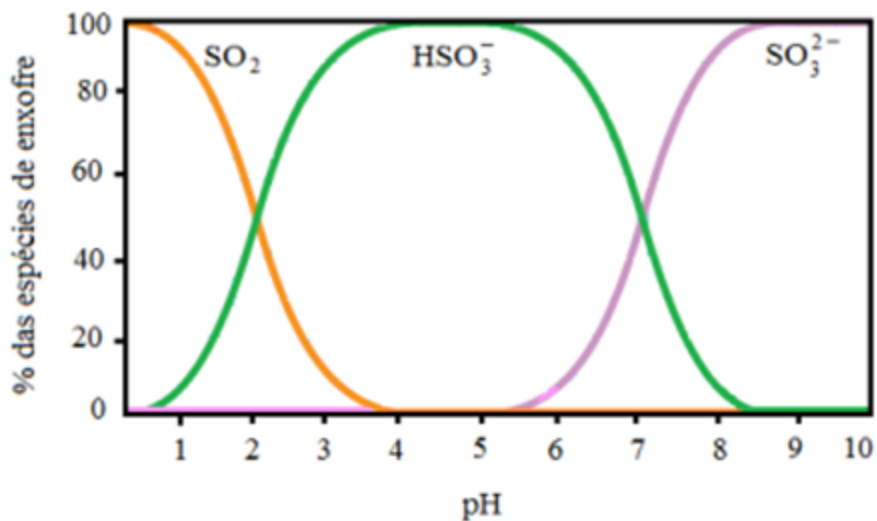


Figura 4: Distribuição de dióxido de enxofre e das espécies ionizadas de dióxido de enxofre em diferentes pHs (BENEDETTI, 2013)

Nos alimentos, os sulfitos podem ser encontrados tanto na forma livre quanto ligado. Quando se encontra em sua forma livre, pode ser entendido como o dióxido de enxofre que não se associou a nenhum tipo de composto, ou seja, forma-se uma mistura entre o próprio dióxido de enxofre (SO₂), íons bissulfito ou hidrogeno sulfito (HSO₃⁻) e sulfito (SO₃²⁻) os quais coexistem em um equilíbrio dinâmico. É importante ressaltar, que quando em meio ácido, essas espécies (íons bissulfito e sulfito) são convertidas em SO₂ (MACHADO, TOLEDO e VICENTE, 2006).

Assim, quando se trata do sulfito ligado, esse está associado a algum composto que contenha algum grupo funcional tais como grupos carbonílicos, ligações duplas carbono-carbono, quinonas, compostos heterocíclicos nitrogenados ou também por clivagem de ligações dissulfeto (como nas proteínas e assim, o teor de sulfito total será a soma das formas livres e ligada (MACHADO, TOLEDO e VICENTE, 2006; PIZZOFERRATO, LULLO e QUATTUCCI, 1998).

Segundo o relatório da Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) de 1986, na presença de mostos e vinhos, o SO₂ pode se apresentar de diversas formas, sendo que na forma livre ele pode se encontrar nas formas H₂SO₃, HSO₃⁻ e SO₃²⁻ de acordo com as concentrações estabelecidas pelos seguintes equilíbrios demonstrados pela Figura 5 (MOREIRA, 2017).

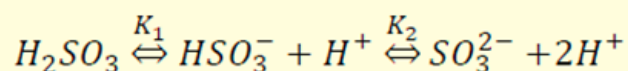


Figura 5: Equilíbrios para formas de dióxido de enxofre SO₂

É importante ressaltar que os valores de K₁ e K₂ estão diretamente relacionados com a temperatura, e dessa forma determinam o equilíbrio entre as diversas formas de presença em função do pH do meio cujos a fórmula para o cálculo do pH está representada na Figura 6.

$$\log \frac{(HSO_3^-)}{(H_2SO_3)} = pH - pK_1$$

$$\log \frac{(SO_3^{2-})}{(HSO_3^-)} = pH - pK_2$$

Figura 6: Relação entre pH e valor de K para as diferentes formas de SO₂

Embora apresente essas propriedades de conservação, o uso de SO₂ na produção de vinhos, ainda é questionado tendo em vista que muitos consumidores ainda procuram por vinhos com baixos teores de SO₂ (CASSINO et al., 2021). De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) a dose diária máxima recomendada é de 0,7 mg de SO₂ / kg de peso corporal. E segundo a Portaria da Secretaria de Defesa Agropecuária (SDA) nº 411, de 30 de setembro de 2021, o teor máximo de SO₂ em mg L⁻¹ de SO₂ total, para vinhos de mesa, leves, finos, nobres é 150 mg L⁻¹. Enquanto que para vinho espumante ou espumante natural, vinho moscato, vinho frisante e vinho gaseificado, o teor máximo permitido é de 200 mg L⁻¹.

A reversibilidade da ligação do íon bissulfito a componentes de alimentos é definida em termos da natureza lábil dos adutos sob determinadas condições de pH e temperatura. Sulfitos ligados reversivelmente podem se dissociar e formar sulfito livre quando o pH do alimento é elevado para valores acima de 10, ou quando soluções acidificadas são aquecidas até ebulição (WEDZICHA, 1992).

2.2.2 Aplicações tecnológicas dos agentes sulfitantes

No que diz respeito à função antimicrobiana e antioxidante, o SO₂ inibe agentes microbianos de fermentações indesejáveis (como fermentação acética ou malolática) e oxidases endógenas de uva (atividade antioxidante) (ROULLIER-GALL et al, 2017).

A atividade antimicrobiana dos sulfitos é dependente de sua forma química, sendo mais pronunciada em valores de pH inferior a 3, devido à maior liberação de dióxido de enxofre molecular (TAYLOR et al., 1986).

O SO₂ pode existir nos vinhos tanto na forma livre quanto ligados no vinho. Assim, no que diz respeito as formas livres, há apenas uma pequena porção como forma de gás dissolvido, ou seja, 7,5% em pH igual a 2,9 e 1% a pH igual a 3,8. Uma outra pequena fração se encontra na forma de sulfito livres de SO₃²⁻ de 0,004% a 0,04% também na mesma faixa de pH. A grande maioria está presente como ânions bissulfito (HSO₃⁻) que reversível ou irreversivelmente ligam uma infinidade de constituintes do vinho. Na verdade, sua propriedade nucleofílica favorece sua reação com os metabólitos eletrofílicos do vinho, especialmente carbonilas (CASSINO et al., 2021).

As equações a seguir representam os equilíbrios químicos envolvidos para as espécies de enxofre que, em meio aquoso, formam ácido sulfuroso (pKa 1,91 e 7,18), íon hidrogenossulfito e sulfito, além da forma molecular, SO₂ conforme Figura 7 (SARTORI, TAKEDA e FATIBELLO-FILHO, 2011)

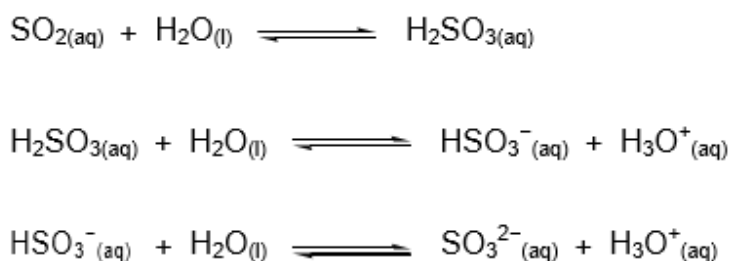


Figura 7: Equilíbrios químicos envolvidos para as espécies de enxofre

O dióxido de enxofre molecular existe como um gás ou molécula simples, com odor e sabor sulfuroso, sendo a única forma que pode atravessar as paredes celulares de leveduras e bactérias. Comparativamente ao íon bissulfito, possui ação antimicrobiana 500 vezes mais ativa contra leveduras e 1000 vezes contra bactérias (USSEGLIO-TOMASSET, 1992). A ligação de sulfitos com componentes dos alimentos

afeta a sua atividade porque os adutos hidroxisulfonados não apresentam ação antimicrobiana (TAYLOR et al., 1986; WEDZICHA, 1992).

Os sulfitos são amplamente utilizados na indústria de vinhos devido à sua capacidade de eliminar bactérias e leveduras indesejáveis ao processo e por auxiliar a extração de pigmentos. Apresentam ainda ação antioxidante que protege da oxidação os compostos responsáveis pelo padrão sensorial dos vinhos (Burroughs, 1981; Ough, 1986).

O efeito antioxidante dos sulfitos é parcialmente responsável pela inibição do escurecimento não enzimático e enzimático (TAYLOR et al., 1986; LÜCK e JAGER, 1997) e se baseia, principalmente, em sua capacidade de sequestrar outros agentes oxidantes que são formados quando o oxigênio entra em contato com o alimento.

As reações de escurecimento não enzimático mais importantes são a reação de Maillard, que envolve aminoácidos e açúcares redutores, e a caramelização de açúcares. Uma variedade de intermediários carbonílicos podem ser formados durante o processo de escurecimento não enzimático, incluindo açúcares redutores, carbonílicos simples, dicarbonílicos e α,β -carbonílicos insaturados.

Os sulfitos, devido a suas elevadas reatividades, podem reagir com todos esses intermediários e, desta forma, bloquear a formação de pigmentos marrons. Os sulfitos também podem agir como inibidores de inúmeras enzimas, incluindo polifenoloxidase, ascorbato oxidase, lipoxigenase, peroxidase e enzimas dependentes de tiamina.

Sulfitos também são amplamente utilizados como condicionadores de massas na indústria de biscoitos e massas. Nesses produtos, os agentes sulfitantes atuam na quebra das ligações de dissulfeto na fração de glúten da massa. Dióxido de enxofre também tem sido utilizado para auxiliar a extração de pectinas de várias fontes através de sua capacidade de despolimerização.

Devido ao intenso odor que pode ser aparente em alimentos, os sulfitos são em geral empregados, como conservadores temporários, sendo adicionados primariamente aos produtos crus ou semi-prontos e removidos durante o processamento pela ação do calor ou vácuo. Uma das principais desvantagens da utilização dos agentes sulfitantes em alimentos é a perda da atividade da vitamina B1 (tiamina). A destruição da tiamina ocorre devido a um ataque nucleofílico irreversível do íon bissulfito ao nitrogênio quaternário do anel tiazol. Além disso, os sulfitos também podem agir como catalisadores de outros nucleófilos que em sua ausência não reagiriam com a tiamina.

2.2.3 Métodos de determinação de sulfitos em vinhos

Diversos métodos já foram desenvolvidos para a determinação deste analito. Muitos utilizam soluções ácidas ou básicas para promover a conversão das várias formas de sulfito a dióxido de enxofre. O procedimento de Monier-Williams foi um dos primeiros procedimentos adotados para a determinação de sulfitos em alimentos e bebidas, e é baseado na separação do dióxido de enxofre da matriz alimentar por aquecimento com ácido clorídrico. Uma vez liberado, o dióxido de enxofre é coletado em uma solução de peróxido de hidrogênio, e em seguida oxidado a ácido sulfúrico. Posteriormente, o ácido é titulado com uma solução de hidróxido de sódio. A quantidade de ácido sulfúrico gerada na reação é proporcional à concentração de dióxido de enxofre na amostra. Esta determinação quantifica sulfitos totais, correspondendo ao sulfito livre mais uma fração dos sulfitos ligados (MACHADO, TOLEDO e VICENTE, 2006).

No Brasil, principalmente nas indústrias de vinho, a titulação iodométrica, baseada no método de Ripper, para a quantificação de sulfitos totais (livre e ligado) em bebidas, é o método mais comumente utilizado (BRASIL, 2005). No entanto, é um método que apresenta baixa precisão e sendo susceptível a erros sistemáticos (VAHL & CONVERSE, 19080). A maior dificuldade na obtenção de bons resultados por este método está na interpretação do ponto de viragem para amostras de vinho tinto, pois este produto apresenta variações nas cores e a presença de adutos formados pela ligação entre as antocianinas e os íons hidrogenossulfito dificultam a obtenção de resultados com apreciável exatidão. Para contornar este problema analítico, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector eletroquímico foi implantada em algumas indústrias para a determinação de SO₂ total em vinhos (MACHADO, TOLEDO e VICENTE, 2006) e assim minimizar os erros nas análises.

Anderson et al.(1986), propuseram um método para determinar sulfitos (SO₂ e SO₃²⁻) em alimentos, baseado na extração com ácido fosfórico e análise por cromatografia iônica com detector eletroquímico. Os resultados obtidos são concordantes com aqueles empregando o método de Monier-Williams para uma variedade de matrizes. A cromatografia iônica ofereceu alta velocidade, maior sensibilidade e baixo custo, sendo uma alternativa às técnicas convencionais para a determinação de sulfito em alimentos.

2.3 Uso de imagens digitais e dispositivos portáteis para análises químicas

A busca por dispositivos móveis que sejam fáceis de operar, transportar e que

forneçam uma resposta rápida para executar os protocolos de química analítica os quais são longos e complicados, e que não tenha a necessidade de equipamentos sofisticados nem altos níveis de especialização tem despertado grande interesse por parte da comunidade científica de um modo geral (NELIS et al., 2020).

De forma geral, o uso de aplicativos de processamento de imagem para determinação da qualidade de alimentos tem como principais vantagens a medição não destrutiva e não invasiva; os aplicativos seguros e ecológicos; eficiência energética; armazenamento e processamento rápidos dos dados, instrumentação de baixo custo, não necessita de pessoal altamente qualificado para coleta de dados; redução de erros e alta precisão o que atenderia aos requisitos para protocolos analíticos. Neste sentido, o uso de imagem digital pode ser empregado para essa perspectiva devido à sua capacidade de realizar análises rápidas e de baixo custo, além de permitir analisar a qualidade de vários produtos alimentícios através do processamento de imagem, usada principalmente para determinar danos físicos, adulteração, classificação de vários grãos, frutas e vegetais para a previsão do conteúdo nutricional (MEENU et al., 2021).

Os smartphones como processador e detector para finalidades analíticas é particularmente atraente uma vez que são onipresentes e o custo com *hardware* podem ser reduzidos significativamente. Outra característica de grande importância para esses dispositivos, é a geolocalização e a conectividade com a Internet tendo em vista que podem ser usadas para identificar a localização do evento e ainda garantir uma transferência rápida de dados para notificar as partes interessadas em tempo real (ZHANG e LIU, 2016). Partindo desse pressuposto, inúmeros dispositivos tendo como base os smartphones (SBDs) que haviam sido desenvolvidos, foram identificados e mostraram que podem ser aplicados em diversos setores como medicina, meio ambiente e segurança alimentar (ZHANG e LIU, 2016; RODA et al, 2016; NELIS et al, 2020).

As técnicas em que as imagens são capturadas de forma individual, no geral de lotes das amostras, podem se transformar para serem usadas em massa por meio de aplicativos. E assim, a configuração de captura de imagem envolve um módulo de câmera para capturar as imagens teste.

Song et al., 2020, fizeram um estudo a respeito de um novo sistema de sensor como meio de autenticação de alimentos em tempo real. Este sistema de sensor usava vídeos de smartphones, processamento de imagem e reconhecimento de padrões. Com isso, foi possível capturar informações espaciais da amostra e adquirir

informações espectrais visíveis da amostra por gravação de vídeo sob iluminações coloridas e o sistema pode ser aplicado em experimentos com amostra de azeite e leite comercializados para, respectivamente, detectar a adulteração do óleo e verificar o teor de gordura do leite. Os resultados experimentais mostraram que o sistema de sensor de baixo custo é uma abordagem eficaz e promissora para autenticação e avaliação de qualidade de alimentos em tempo real.

No sistema de captura de imagens, a cor é uma das características mais importantes da imagem porque é ela que irá fornecer a informação principal de uma imagem armazenada nos pixels. Por isso, partindo dos princípios colorimétricos, a colorimetria de imagem digital (DIC) é uma análise que se baseia na digitalização de imagens coletadas por algumas ferramentas de aquisição de imagens, como telefones celulares, câmeras digitais, webcams, scanners e assim por diante (FAN et al., 2021). Assim, no processo de colorimetria de imagem digital (DIC), empregado neste trabalho, há várias etapas das quais, duas delas são necessárias, como a aquisição de imagem e a quantificação de cor usando um *software* específico para processamento de imagem (Adobe Photoshop, Image J, Matlab, Pantone Studio, etc) sob espaço de cores adequado como pode ser observado na Figura 8 (FAN et al., 2021, adaptado)

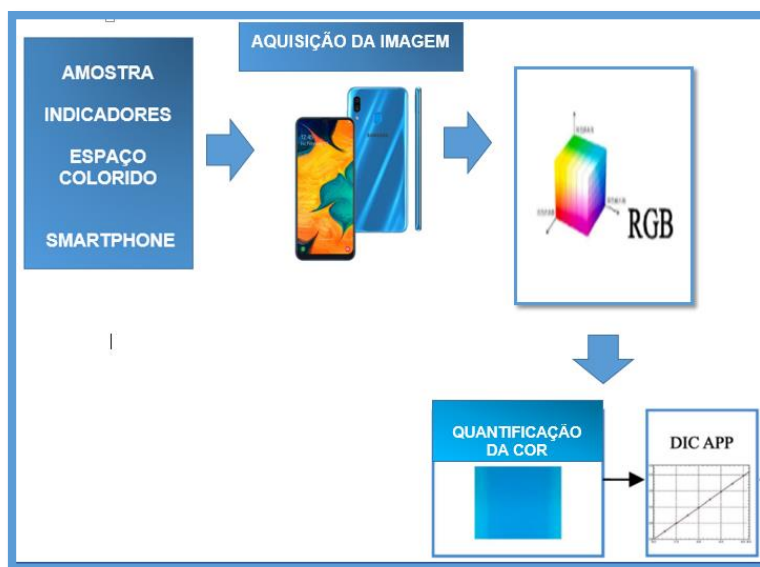


Figura 8:Esquema representativo do processo DIC (adaptado)

A partir da Figura 8 é possível estabelecer uma relação entre os dados das imagens quantificadas bem como a concentração do analito pode ser determinada por

meio dos resultados analisados pelos aplicativos móveis personalizados. Por essa razão a DIC no smartphone tem atraído cada vez mais atenção.

Com a finalidade de promover uma especificação mais padronizada, diferentes sistemas de cores podem ser empregados para definir um espaço de coordenadas tridimensional, onde cada cor é representada por um único ponto. Assim, os sistemas de cores mais usados são os modelos RGB (o qual foi empregado nesse trabalho), HSV e Gray (FAN et al., 2021).

Um espaço de cores, também chamado de gama, pode ser entendido como um conjunto de cores "visíveis" por um ser humano ou dispositivo. Assim, a gama de uma tela ou até mesmo o monitor de vídeo representa todas as cores que eles podem exibir. Partindo desse pressuposto, uma curiosidade a respeito dos espaços de cores, é que sua escolha muitas vezes não é feita de forma empírica, ou seja, é feita com base na cor do ensaio perceptível a olho nu. Com isso, apenas 20% dos estudos identificados comparam o desempenho de vários canais de cores como o RGB, HSV/HSV, HSL, YUV-SD, YUV-HD, Lab entre tantos outros (FAN et al., 2021; NELIS et al, 2020).

No modelo RGB (R – *red*; G – *green*; B – *blue*) o sistema de cores é atribuído a um dos três eixos ortogonais no espaço de coordenadas 3D como pode ser observado na Figura 9 (SMITH, 1978). Observa-se que ao longo de cada eixo do cubo de cores, as cores variam desde nenhuma contribuição desse componente a uma cor totalmente saturada. O cubo de cores é sólido e qualquer ponto (cor) dentro do cubo é especificado por três números, a saber, uma tripla R, G, B. A linha diagonal do cubo do preto (0, 0, 0) ao branco (1, 1, 1) representa todos os cinzas e três eixos representam todos os vermelhos, verdes e azuis, respectivamente (KHAIRY e DUERKOP, 2019). Assim, o canal B por exemplo, é usado para ensaios com uma variação na intensidade tanto do vermelho quanto do azul (KIRK e ANDREESCU, 2019; MEI et al, 2016).

Na prática, diferentes combinações de hardware e software de computador usam faixas diferentes de cores, as comuns são 0–256 e 0–65536 para cada componente. Este espaço de cores RGB está dentro de nosso espaço perceptivo, ou seja, o cubo RGB representa menos cores do que podemos ver. Logo, o modelo RGB pode ser frequentemente aplicado em produtos digitais e amplamente utilizado na produção industrial (KHAIRY e DUERKOP, 2019).

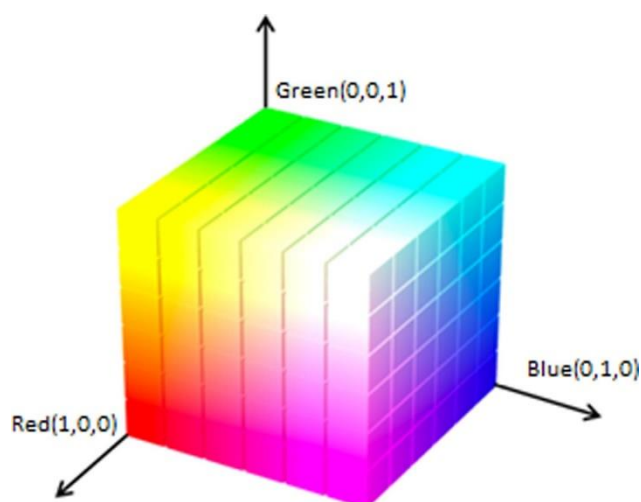


Figura 9: Sistema de cor RGB

Costa et al 2015, estudaram uma nova metodologia baseada em imagens digitais e técnicas capazes de reconhecer padrões para classificar o biodiesel de acordo com o tipo de óleo. Para tal, diferentes histogramas de cores nos canais RGB, HSL e tons de cinza e suas combinações foram extraídas das imagens digitais e utilizadas como informação analítica e para posteriormente avaliar estatisticamente por meio de SIMCA, PLS-DA e SPA-LDA. Foi constatado que o SPA-LDA forneceu melhores resultados com até 95% de eficiência para todas as abordagens no que diz respeito a precisão, sensibilidade, especificidade e em ambos os conjuntos de treinamento e teste, o que indicou que as variáveis selecionadas pelo algoritmo contêm informações adequadas para a classificação do biodiesel de acordo com seu óleo de origem.

Outra interessante aplicação de dispositivos móveis na análise química consistiu em Zamora-Garcia et al., 2021, proporem um processo simples e de baixo custo, para determinar a concentração de amônia na água de uma lagoa em fazendas de aquicultura. As amostras de água foram preparadas a partir de um filtro e três reagentes químicos de modo a obter um líquido colorido, onde amostra de água adquire uma coloração que está relacionada à concentração de amônia na água. Em seguida, a imagem dessa amostra colorida foi capturada usando um aplicativo de *software*, instalado em um dispositivo móvel, como um *smartphone* ou *tablet*, o qual determinou a concentração de amônia, ajudando o produtor de aquicultura a decidir um curso de ação, como repor parte da água do tanque. Assim, os testes realizados

pelo procedimento de colorimetria digital mostraram que a metodologia utilizada foi capaz de estimar a concentração de amônia na água com precisão suficiente para determinar quando a água na lagoa de aquicultura precisa ser substituída.

Botelho, Assis e Sena 2014, desenvolveram uma metodologia para quantificar o corante artificial amarelo-sol (SY), em refrigerantes, por meio da análise de imagens (histogramas RGB) e regressão de mínimos quadrados parciais. O método desenvolvido apresentou muitas vantagens quando comparado com as metodologias alternativas, como HPLC e espectrofotometria UV / VIS, uma vez que foi mais rápido, não exigiu etapas de pré-tratamento de amostras ou qualquer tipo de solventes e reagentes, além de utilizar um equipamento de baixo custo. Além disso, o método foi capaz de quantificar o SY em bebidas isotônicas e refrigerantes de laranja, na faixa de 7,8-39,7 mg L⁻¹, com erros de predição relativos inferiores a 10%, o que o tornou o método bastante promissor, inclusive abrindo a possibilidade de automação.

Diante do exposto, o corante a ser utilizado nesse trabalho para promover cor a reação de interesse, a fim de que se possa utilizar o sistema de cor RGB, foi o verde brilhante ou verde malaquita G, sólido verde escuro e cristalino é um corante orgânico da classe dos trifenilmetanos (conforme Figura 10) de fórmula molecular C₂₇H₃₄N₂O₄S, o qual é preparado pela condensação de uma parte de benzaldeído com duas partes de diemetilanilina na presença de ácido sulfúrico concentrado ou cloreto de zinco (SRIVASTAVA, SINHA e ROY, 2004).

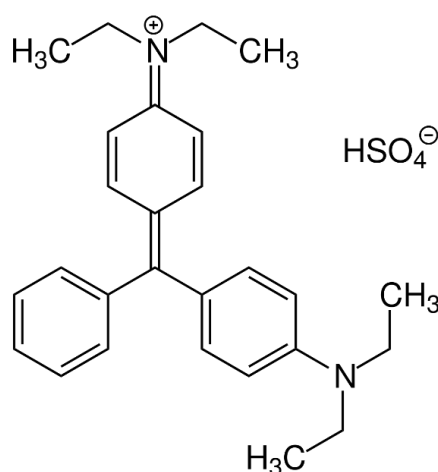


Figura 10: Fórmula estrutural do verde brilhante

Esse reagente é muito utilizado como um corante de indústria têxtil, mas também pode ser empregado como aditivo alimentar, fungicida, parasiticida, bactericida,

ntiprotóxico e ainda ser usado para a determinação de sulfitos em alimentos o qual é o foco de interesse deste trabalho (BILANDZIC et al., 2012; SRIVASTAVA, SINHA e ROY, 2004).

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Viabilidade do método

3.1.1 Preparo de soluções, uso de aparato e de aplicativos de *smartphone* na análise do corante verde brilhante

Para avaliar viabilidade do uso de aplicativos de *smartphone* na determinação de sulfitos em vinho, uma curva analítica do corante verde brilhante foi preparada nas concentrações 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg L⁻¹. Para isso, uma solução estoque foi previamente preparada, na concentração de 200 mg L⁻¹, consistindo em pesar 0,02 g de verde brilhante em um béquer, seguido de solubilização da massa medida com água destilada e posterior transferência quantitativa para um balão volumétrico de 100 mL. O volume do balão volumétrico foi completado com água destilada. A Tabela 2 mostra os volumes de solução estoque adicionados aos balões de 25 mL, na construção da curva analítica.

O verde brilhante foi empregado como corante que será utilizado nesse trabalho pela sua reação de adição com o sulfito, com conseqüente descoloramento, passando do azul para o incolor. Diante disso, a padronização do tempo da reação em 1 minuto foi necessária, tanto por análise pelo método de imagens digitais quanto por análise espectrofotométrica a 615 nm.

Tabela 2: Volume (µL) da solução estoque de 200mg L⁻¹ (1000mL de verde brilhante para preparo das soluções para construção da curva de calibração

Concentrações (mg L ⁻¹)	Volume a ser pipetado (µL)
0	0
0,25	30
0,50	60
1,0	125
1,5	190
2,5	310
5,0	625
7,5	940
10	1250

Após o preparo das soluções as mesmas foram analisadas em um espectrofotômetro Ajmicronal (AJX – 3000PC), Figura 11, que permite com varredura de comprimento de onda de 400 – 800nm.



Figura 11: Espectrofotômetro de UV-Vis (AJX-3000PC)

Além das análises realizadas por espectrofotometria, as soluções de calibração foram analisadas pelos aplicativos Color Greb e Photometrix, os quais se baseiam na obtenção de imagens digitais empregando o padrão de cor RGB.

Para a realização dos primeiros ensaios, como forma de controlar a iluminação no processo de obtenção das imagens digitais pelos aplicativos supracitados, um aparato (Figura 12), construído com material EVA branco e MDF, nas dimensões 6 cm x 12cm x 8 cm, foi empregado. O EVA foi escolhido por ser um material fosco o que não provocaria interferências pelo reflexo do flash. A parte externa foi coberta com camurça escura de modo que a amostra fosse iluminada apenas pelo *flash* da câmera do *smartphone*. Além disso, o aparato foi construído com tampa removível para facilitar a troca das amostras entre as análises, as quais foram feitas usando uma cubeta de vidro por se tratar de amostras coloridas.

O *smartphone* utilizado foi o Samsung Galaxy A30 cuja câmera é de 16 megapixels o qual permite tirar fotos com uma resolução de 4608x3456 pixels.

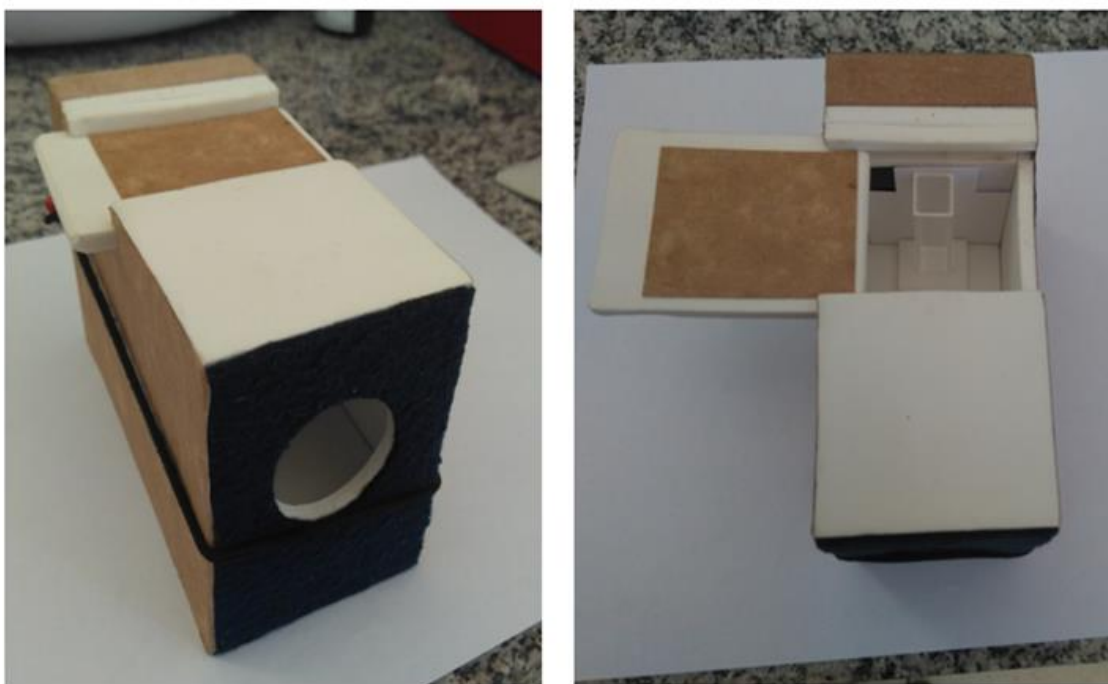


Figura 12: Aparato para a realização das análises usando dispositivos portáteis

3.1.2 Uso dos aplicativos na análise de soluções padrão de sulfito de sódio após reação colorimétrica com verde brilhante

Para a análise da reação colorimétrica entre sulfito e verde brilhante, soluções de concentrações conhecidas foram preparadas a partir da solução estoque de 1000 mg L^{-1} de sulfito de sódio.

No preparo de 500 mL da solução estoque, 0,5015 g do analito foi pesado em um béquer, solubilizados e transferido para um balão volumétrico de 500 mL. As novas concentrações (em mg L^{-1}) preparadas a partir dessa solução foram: 0; 1; 2; 5; 10; 25; 50; 150; 300 e 500, cujos volumes a serem pipetados a partir da solução estoque estão dispostos na Tabela 3. Essas soluções também foram preparadas em balão volumétrico de 25 mL.

Tabela 3: Volume (μL) da solução estoque de 100 mg L^{-1} (500mL) de sulfito de sódio para o preparo das soluções para construção da curva de calibração

As análises das soluções de calibração ocorreram tanto por espectrofotometria (Figura 13) quanto pelo método proposto, empregando os aplicativos Color Grab e

Photometrix. Para isso, em uma cubeta de vidro foram adicionados 2 mL das soluções sulfito e 1mL da solução 200 mg L⁻¹. Após o contato entre as soluções, porém antes de realizar as análises de cada solução, esperou-se 1 min. Água destilada foi empregada

Concentrações (mg L ⁻¹)	Volume pipetado (μL)
0	0
1	25
2	50
5	125
10	250
25	625
50	1250
150	3750
300	7500
500	12500

como branco.



Figura 13: Espectrôfotometro de UV-Vis SP-22

3.2 Titulação Iodométrica para determinação de dióxido de enxofre livre e dióxido de enxofre total

Considerando o sucesso do método por imagens digitais e objetivando comparar os resultados obtidos com um método de referência, a titulação iodométrica foi

empregada na determinação de sulfito em solução padrão 150 mg L^{-1} e em amostra de vinho branco tipo seco.

Para a determinação do dióxido de enxofre livre, 50 mL de solução padrão ou de amostra de vinho proveniente do comércio local, foi adicionado a um Erlenmeyer de 250 mL de capacidade junto com 2 mL de H_2SO_4 a 60% e 2 mL da solução de amido 1% (indicador da reação). Essa mistura foi titulada com solução de iodo $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ em uma bureta de 25 mL. A titulação ocorreu até o aparecimento de uma coloração azulada, característica da reação entre o iodo e o amido.

Já para a determinação de enxofre total, os 50mL de solução padrão de sulfito, de amostra de vinho branco ou de água destilada (branco) foram adicionadas a um Erlenmeyer de 250 mL junto com 25mL de $\text{KOH } 1\text{mol.L}^{-1}$, 2mL de H_2SO_4 20% e 2mL da solução de amido 1% (indicador da reação). A reação foi realizada em erlenmeyer com tampa esmerilhada, sendo a mistura de amostra com KOH deixada em repouso por 15 minutos, antes de acrescentar os demais reagentes. Na sequência, a mistura foi titulada com solução de iodo $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ contido em uma bureta de 25 mL, até o aparecimento de uma coloração azulada.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Viabilidade do método

4.1.1 Uso dos aplicativos na análise de solução de verde brilhante

O uso do aparato associado aos aplicativos Color Grab e Photometrix na análise da solução de verde brilhante mostrou-se viável, principalmente no que diz respeito à praticidade e baixo custo, ou seja, foi necessário apenas um *smartphone* e instalar os aplicativos, os quais por sua vez são gratuitos.

Ao capturar a imagem de uma solução pelo Color Grab, o aplicativo fornece um espectro de cores do tipo RGB conforme mostrado na Figura 14, referente à concentração de 0,25 mg L⁻¹ de verde brilhante.

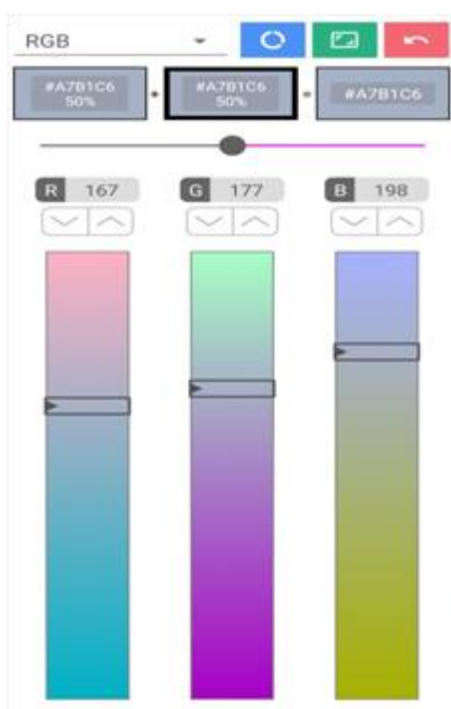


Figura 14: Perfil RGB obtido da análise da solução 0,25 mg L⁻¹ de sulfito de sódio pelo aplicativo Color Grab

As figuras 15 a 20 mostram o comportamento das soluções de calibração de verde brilhante analisadas pelo aplicativo Color Grab e Photometrix por meio de um gráfico contendo a barra de erros (desvio padrão da reação para a média de cada uma das concentrações, cujas as análises foram feitas em triplicatas). De modo geral, as respostas obtidas pelo aplicativo Color Grab apresentaram um melhor ajuste linear quando comparadas às respostas apresentadas pelo aplicativo Photometrix, o que indica a probabilidade de que o primeiro aplicativo possa ser empregado na análise quantitativa de sulfitos em vinhos.

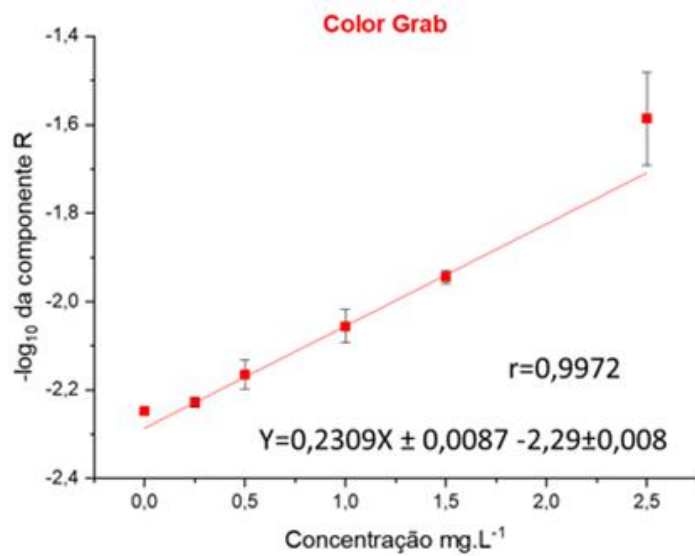


Figura 15: Componente R obtida pelo Color Grab para as soluções de calibração de verde brilhante

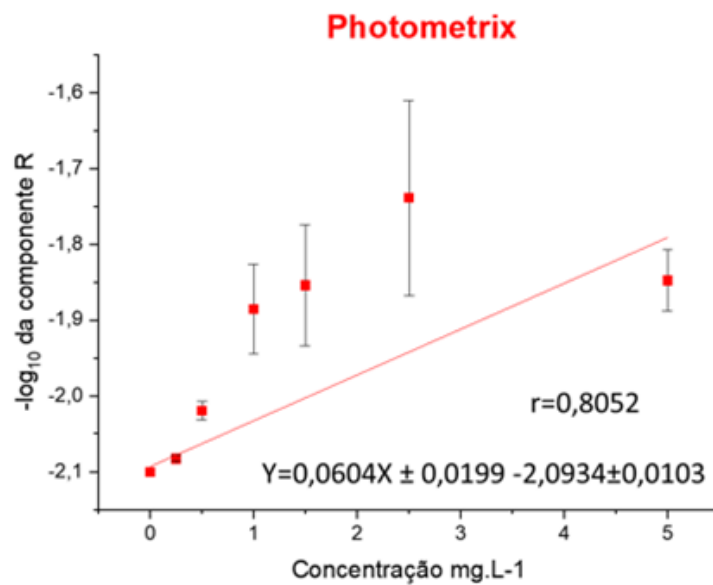


Figura 16: Componente R obtida pelo Photometrix para as soluções de calibração de verde brilhante

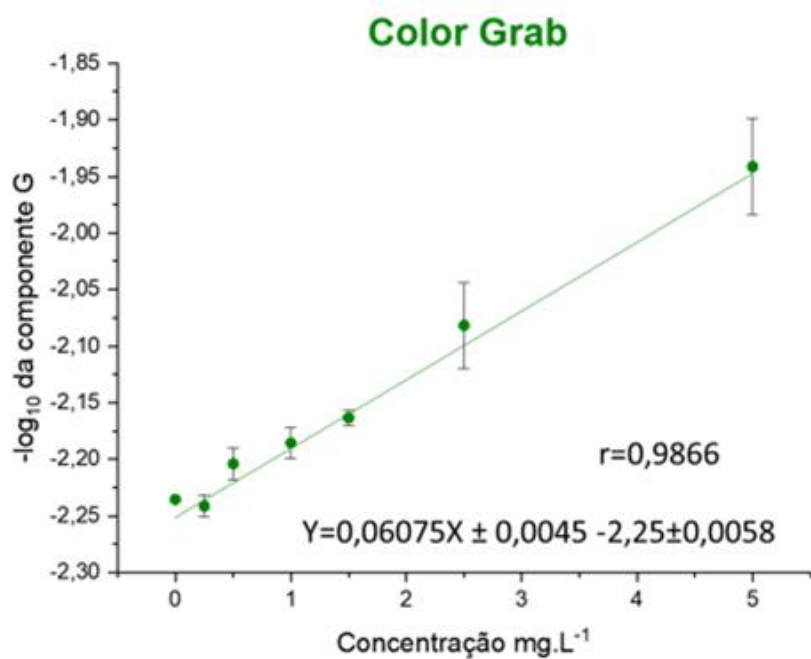


Figura 17: Componente G obtida pelo Color Grab para as soluções de calibração de verde brilhante

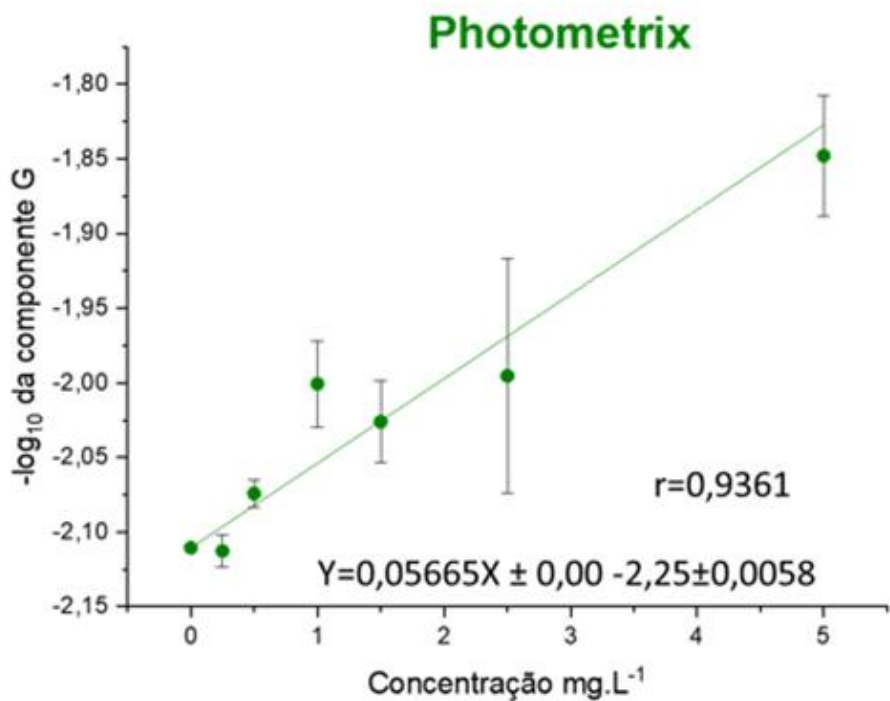


Figura 18: Componente G obtida pelo Photometrix para as soluções de calibração de verde brilhante

Ao analisar o perfil RGB obtidos por ambos aplicativos, percebe-se que a resposta da componente R apresentou melhor ajuste para o aplicativo Color Grab (Figura 15). Comparando-se os dois aplicativos, o Color Grab apresentou um melhor desempenho para essa componente de cor comparado ao Photometrix, cujos valores de R^2 foram 0,9972 e 0,8052 obtidos por meio da regressão linear da média das concentrações.

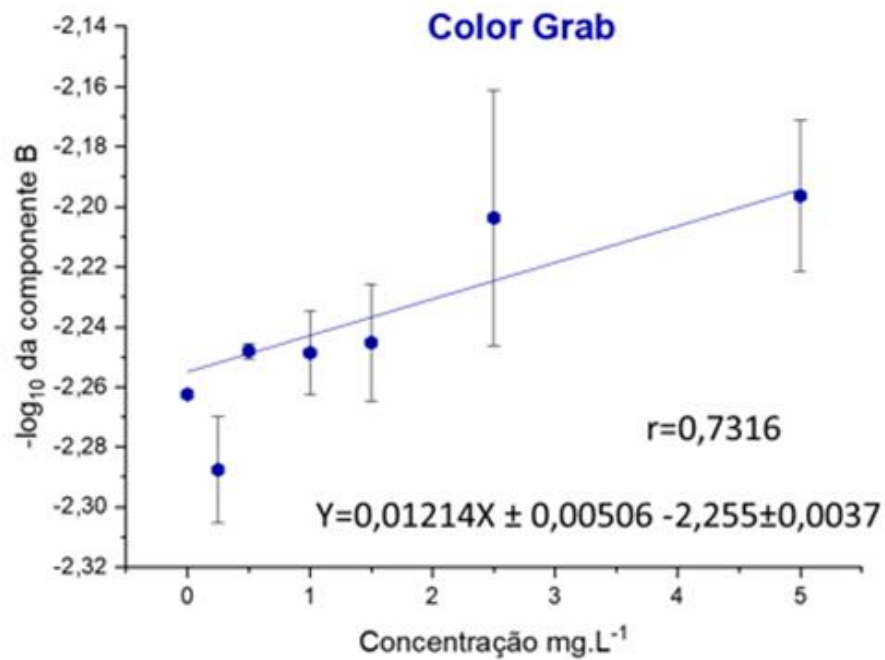


Figura 19: Componente B obtida pelo Color Grab para as soluções de calibração de verde brilhante

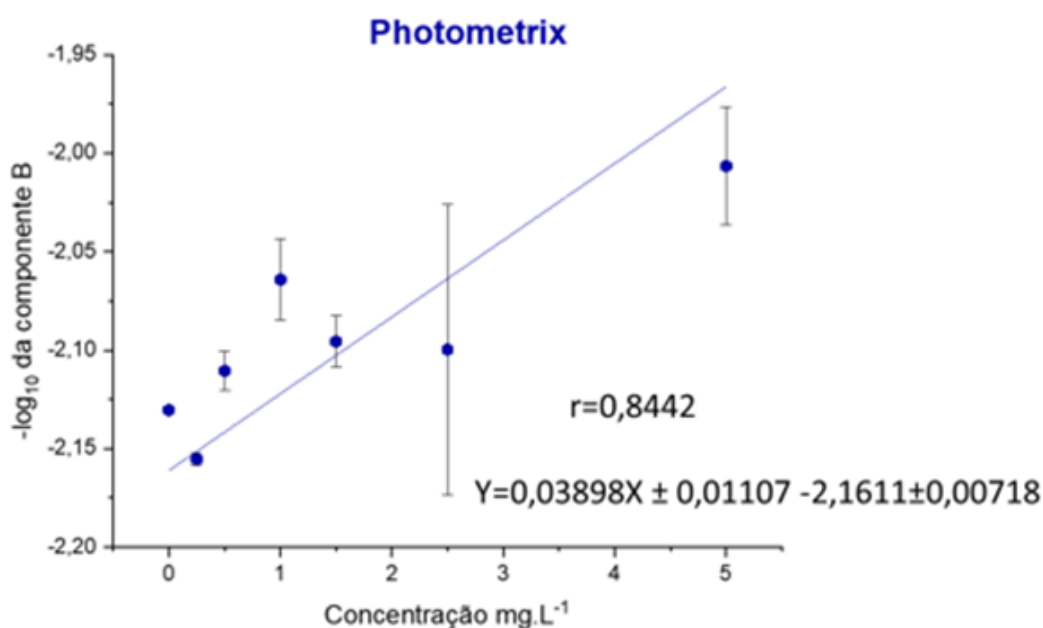


Figura 20: Componente B obtida pelo Photometrix para as soluções de calibração de verde brilhante

Embora os perfis das componentes G e B não tenham se mostrado tão eficientes quanto ao da componente de cor R, com o aplicativo Color Grab, a componente G apresentou ajustes lineares dos resultados obtidos pelos dois aplicativos, com valores de r iguais a 0,9866 e 0,9361 para Color Grab e Photometrix, respectivamente. Já para a componente B o melhor ajuste foi obtido pelos resultados obtidos pelo aplicativo Photometrix, com um valor de r de 0,8442, em comparação com o outro r igual a 0,7316 obtido pelo aplicativo Color Grab.

Simultaneamente às análises realizadas pelos aplicativos, uma curva de calibração para o verde brilhante foi analisada por espectrofotometria a 615 nm (comprimento característico do verde brilhante).

O conjunto de dados de absorvância e concentração foi empregado na construção da curva analítica apresentada pela Figura 21. Assim, pode-se observar pelo valor de r que os valores fornecidos pelo espectrofotômetro são melhores do que aqueles obtidos tanto pelo Color Grab quanto pelo Photometrix. Entretanto, cabe ressaltar que, em alguns perfis de RGB, principalmente obtidos pelo Color Grab, o valor do coeficiente de correlação ficou bem próximo ao método espectrofotométrico

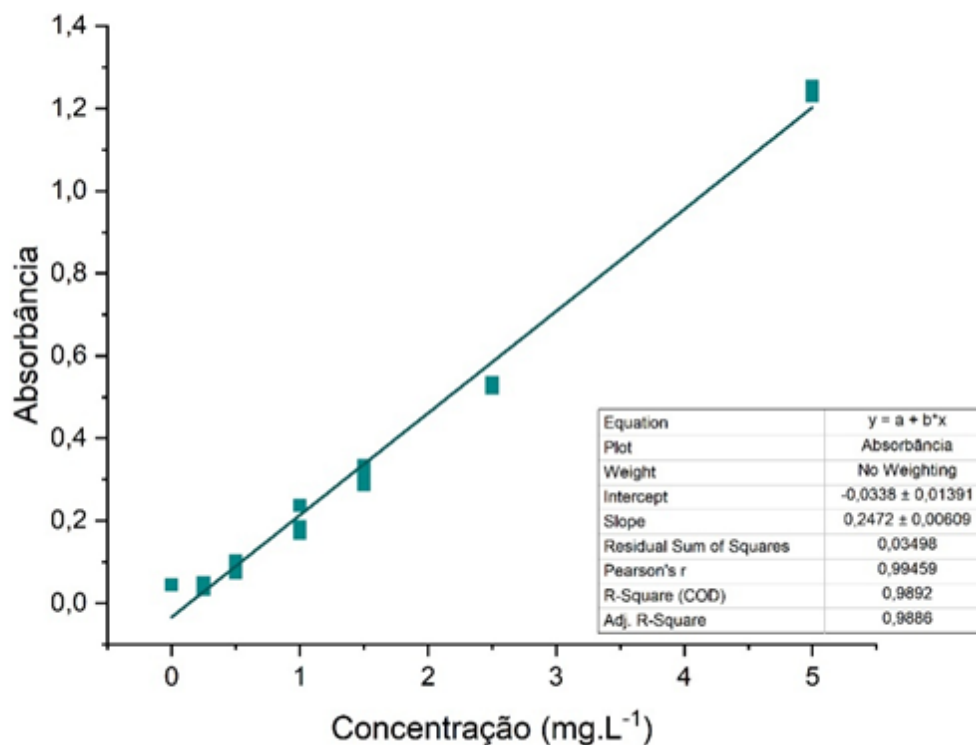


Figura 21. Curva de calibração obtida da análise de soluções de verde brilhante por espectrofotometria

4.1.2 Uso dos aplicativos na análise de soluções padrão de sulfito de sódio após reação colorimétrica com verde brilhante

Após os testes iniciais para verificar a viabilidade do método proposto, empregando apenas soluções de verde brilhante, a reação colorimétrica de interesse (solução verde brilhante + solução padrão de sulfito de sódio) foi avaliada. A Figura 22 mostra a imagem digital com perfil RGB da solução 150 mg L⁻¹ de sulfito. A solução escolhida deve-se ao fato que o teor de sulfitos permitidos em vinhos, de acordo com a legislação brasileira é 150mg L⁻¹

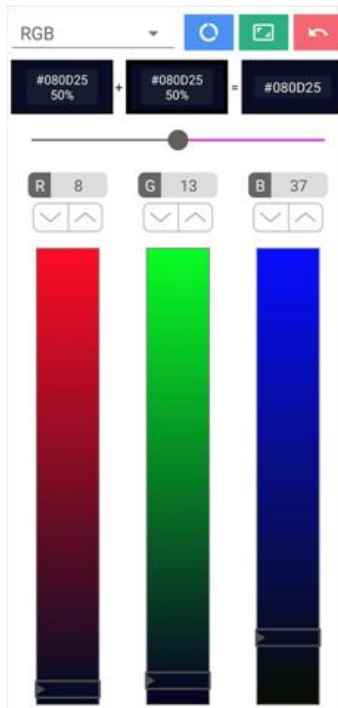


Figura 22. Perfil RGB obtido da reação colorimétrica entre solução de verde brilhante + sulfito de sódio 150 mg L⁻¹

A Figura 23 mostra a curva analítica obtida da reação entre o verde brilhante e soluções padrão de sulfito por espectrofotometria, cujo comportamento não foi linear. O comportamento observado pela curva indica possível desvio da lei de Beer em altas concentrações de sulfito ao reagir com o verde brilhante.

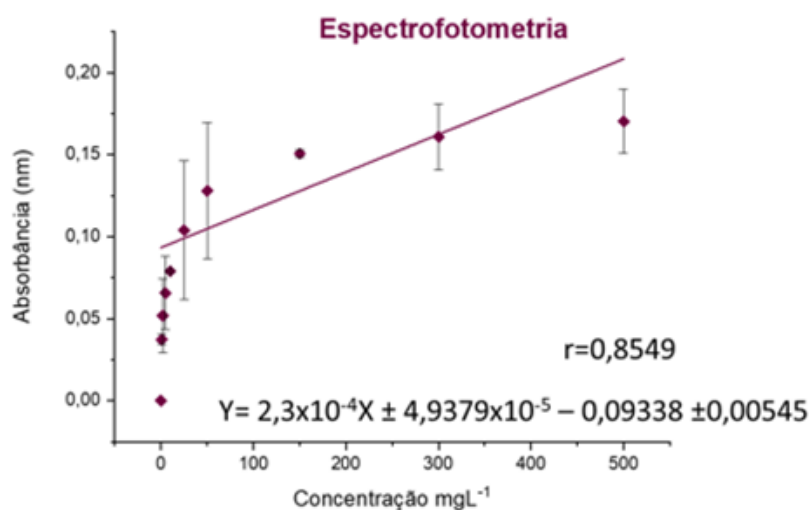


Figura 23: Curva de calibração obtida da reação entre o verde brilhante e soluções padrão de sulfito por espectrofotometria.

Já as figuras 24 a 29 mostram o comportamento das curvas analíticas obtidas das análises das soluções de calibração realizadas pelos dois aplicativos.

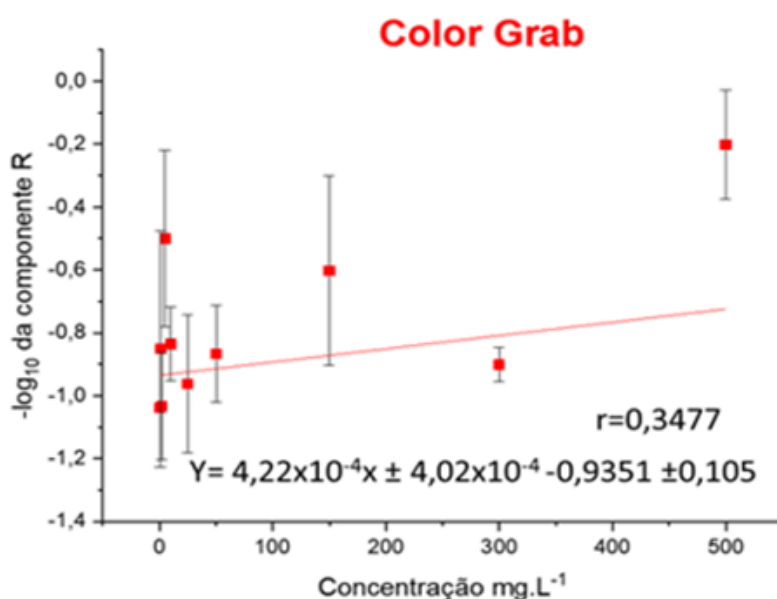


Figura 24: Componente R para o Color Grab para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito

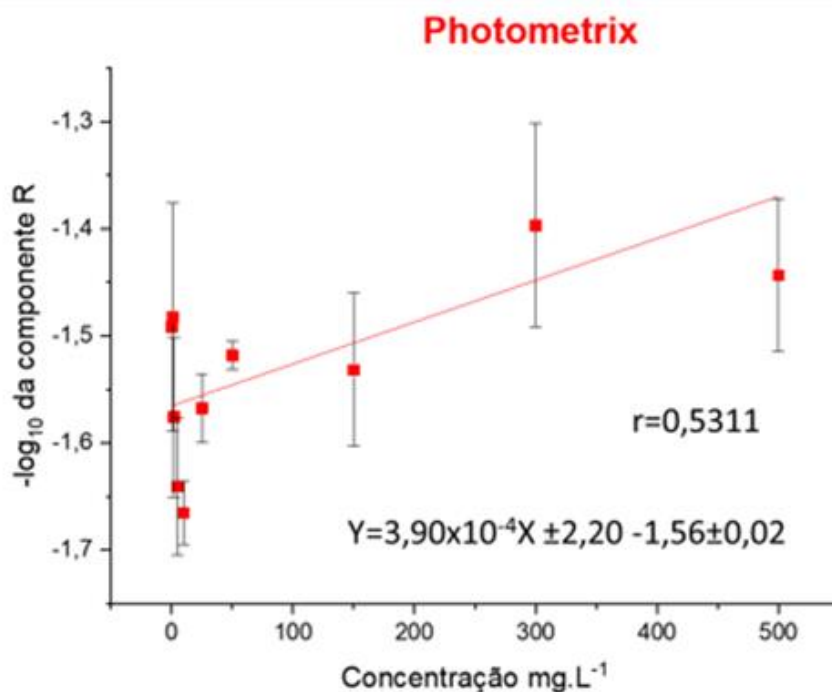


Figura 25: Componente R para o Photometrix para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito

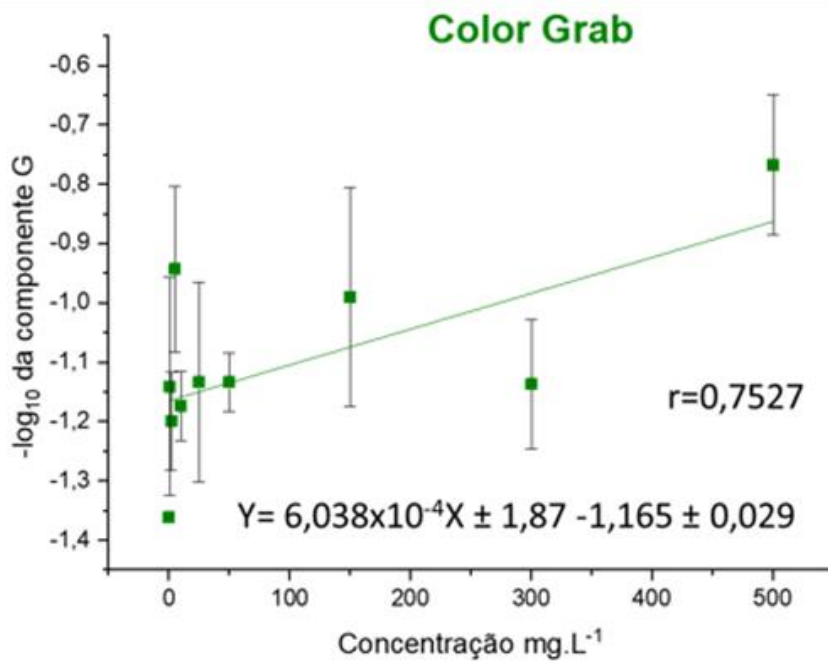


Figura 26: Componente G para o Color Grab para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito

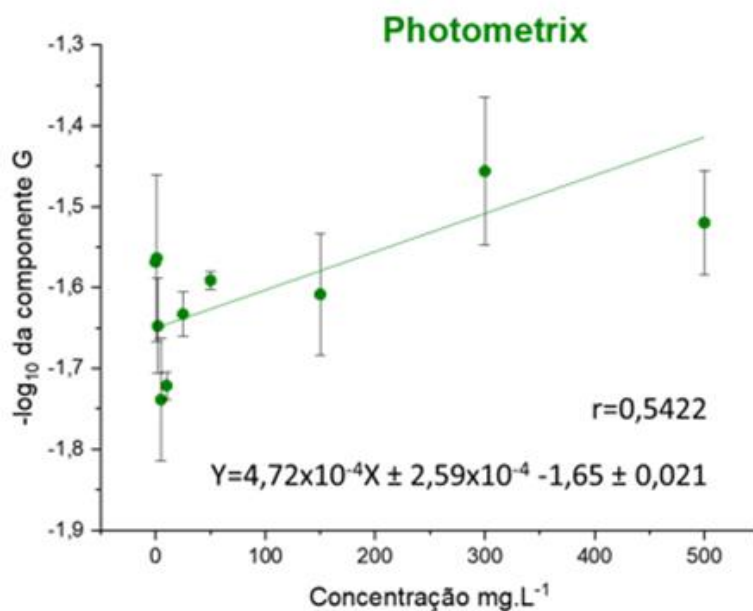


Figura 27: Componente G para o Photometrix para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito

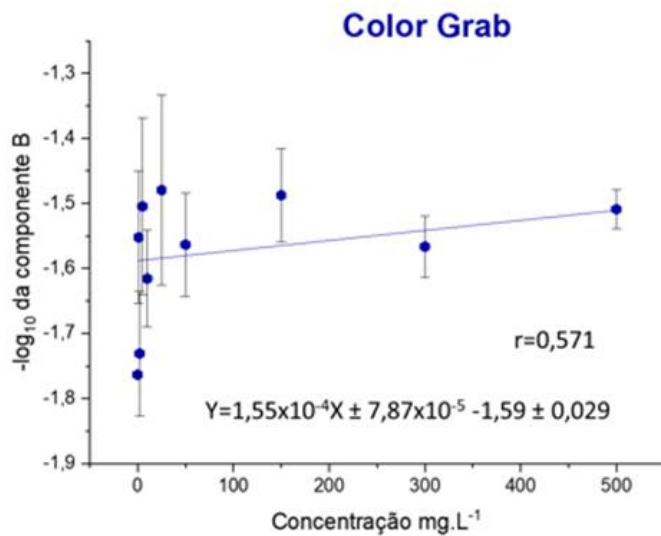


Figura 28: Componente B para o Color Grab para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito

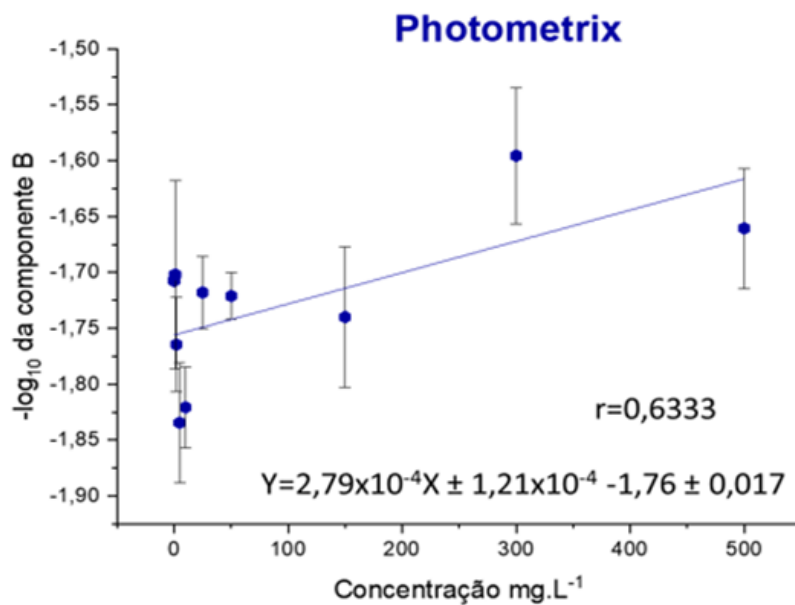


Figura 29: Perfil de B para o Photometrix para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito

Pode-se observar que as curvas analíticas (Figuras 24 a 29) apresentaram um ajuste linear muito inferior quando comparado com os valores de r obtidos dos perfis RGB das análises de soluções de calibração de corante. Tal resultado sugere que a

reação colorimétrica escolhida para a finalidade pretendida requer melhor padronização das condições de análise, por tratar-se de uma reação instável. Além disso, é importante ressaltar que as análises realizadas no espectrofotômetro para a reação entre o verde brilhante e a solução padrão de sulfito de sódio, foram realizadas em 519 nm, tendo em vista que no comprimento de 615 nm, característico para o verde brilhante, não foi possível obter resposta pelo equipamento.

Uma possível justificativa para esse fato é que a amostra pode ter sofrido o chamado deslocamento hipsocrômico que consiste na diminuição da intensidade de energia fazendo com que haja o deslocamento para comprimento de ondas menores, ou seja, redução $\lambda_{\text{máx}}$ promovendo o deslocamento do grupo cromóforo por algum substituinte presente na amostra que no nosso caso seria o sulfito (FACHINI, 2011).

4.2 Titulação Iodométrica para determinação de dióxido de enxofre livre e dióxido de enxofre total

Além das análises realizadas empregando imagens digitais e a espectrofotometria, o método de referência empregando a titulação iodométrica foi usado para determinar o teor de enxofre livre e enxofre total presentes tanto na solução padrão de sulfito de sódio (150 mg L^{-1}) quanto em amostras de vinho branco.

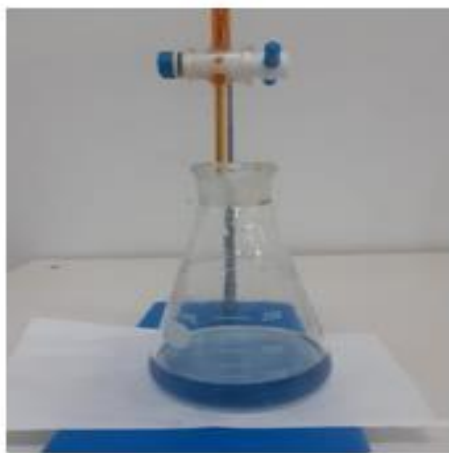
Inicialmente, uma análise para a determinação do sulfito livre, onde o SO_2 é oxidado diretamente pelo iodo até a obtenção de coloração azulada, conforme Figura 30, foi realizada. Para isso, uma solução padrão 150 mg L^{-1} de sulfito de sódio foi empregada com a finalidade de verificar a resposta do método de referência diante de uma solução de concentração conhecida. A Tabela 4 mostra os volumes consumidos da solução de iodo em cada replicata, como também pela análise do branco

Tabela 4: Volume da solução de iodo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ consumidos na titulação de uma solução 150 mg L^{-1} de sulfito de sódio

Amostras	Volume (mL) consumido da solução de iodo ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)
Branco	0,1
Replicata 1	0,8
Replicata 2	0,88
Replicata3	0,65



(a)



(b)

Figura 30: Solução de sulfito de sódio (a) antes da tituação iodométrica e (b) pós a titulação

A partir dos volumes de solução de iodo consumidos na titulação e da reação entre o sulfito e o iodo (Figura 31) foi possível determinar o teor de dióxido de enxofre livre na solução padrão, conforme os cálculos presentes no ANEXO I.

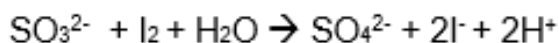


Figura 31: Reação entre o sulfito e o iodo

A concentração média de dióxido de enxofre livre obtida para a solução padrão de sulfito foi de aproximadamente $10,83 \text{ mg L}^{-1}$, um valor muito inferior ao esperado (150 mg L^{-1}). Diante disso, pode-se inferir que o método não apresenta exatidão, uma vez que o resultado obtido não foi concordante com a concentração conhecida da solução analisada. Além disso, o pH também exerce grande influência sobre o método, pois a distribuição das espécies dos agentes sulfitantes no meio reacional é dependente dos valores de pH, onde em pH entre 3 e 7 predomina-se o íon bissulfito, em pH menores que 3, o SO_2 é predominante e em valores de pH maiores que 7 é direcionado para a formação do íon sulfito (Figura3) (WARNER et al., 2000). Sugere-se portanto, que para trabalhos futuros, o controle do pH do meio reacional seja feito desde

o início da reação, antes da titulação, até o ponto de equivalência da reação, final da titulação.

A mesma análise foi feita para amostra de vinho branco cujos volumes consumidos da solução de iodo estão dispostos na Tabela 5. A coloração final, representando o ponto de equivalência para essa titulação foi um tom de roxo amarronzado conforme pode ser observado na Figura 33.

Tabela 5: Volume da solução de iodo $0,01\text{mol.L}^{-1}$ consumidos pela titulação com a amostra de vinho branco

Amostras	Volume (mL) consumido da solução de iodo ($0,01\text{mol.L}^{-1}$)
Branco	0,1
Replicata 1	4,51
Replicata 2	4,11
Replicata 3	4,41



(a)



(b)

Figura 32: Amostra de vinho branco (a) antes da titulação iodométrica e (b) após a titulação

A concentração média para determinação de dióxido de enxofre livre na amostra de vinho foi de aproximadamente $67,9298\text{ mg L}^{-1}$, o que é algo favorável tendo em vista que de acordo com a legislação brasileira o teor máximo de sulfito para vinho branco tipo seco é de 150 mg L^{-1} . Entretanto, esse resultado não é confiável, já que o método

não possui exatidão, conforme avaliado pela análise da solução padrão 150 mg L^{-1} de sulfito de sódio.

A determinação de SO_2 total também foi realizada tanto na solução padrão de sulfito de sódio 150 mg L^{-1} quanto na amostra de vinho branco. Nesse método foi realizada a titulação direta do analito (agente redutor) com a solução padrão de iodo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e usando também uma suspensão de amido a 1% como indicador redox. Os volumes gastos nessa titulação estão dispostos na Tabela 6 e a coloração da solução antes e depois da titulação podem ser observadas na Figura 33.

Tabela 6: Volume da solução de iodo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ consumidos pela titulação com a solução padrão de sulfito de sódio 150 mg L^{-1} para a determinação de SO_2 total

Amostras	Volume (mL) consumido da solução de iodo ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)
Branco	0,2
Replicata1	0,21
Replicata 2	0,25
Replicata3	0,29



(a)



(b)

Figura 33: Solução de sulfito de sódio (a) antes da titulação iodométrica e (b) após a titulação

A partir dos volumes da solução de iodo consumidos na titulação e da reação entre o sulfito e o iodo (Figura 31), também foi possível determinar o teor de dióxido de enxofre (ANEXO III) total na solução padrão de 150 mg L⁻¹ de sulfito de sódio para cada replicata.



Figura 11: Reação entre o sulfito e o iodo

O teor de dióxido de enxofre total obtido na solução padrão de sulfito também foi determinado conforme descrito nos cálculos no ANEXO IV. A concentração média de dióxido de enxofre total para a solução padrão de sulfito foi de aproximadamente 0,80043 mg L⁻¹, um valor mais uma vez muito menor do que se era esperado, ou seja, 150 mg L⁻¹. Diante disso, pode-se dizer que assim como para o método de determinação de SO₂ livre, o método para determinação de SO₂ total não apresenta exatidão, uma vez que não foi obtido o mesmo valor da solução de concentração conhecida. O pH também pode ter influenciado ao longo da realização das análises, em decorrência das diferentes espécies de agentes sulfitantes presentes no meio reacional.

A determinação de SO₂ total também foi realizada na amostra de vinho branco, cujos volumes consumidos da solução padrão de iodo estão dispostos na Tabela 7. A coloração final, representando o ponto de equivalência para essa titulação também foi um tom de roxo amarronzado, conforme pode ser observado na Figura 34.

Tabela 7: Volume da solução de iodo 0,01 molL⁻¹ consumidos pela titulação com a amostra de vinho branco para a determinação de SO₂ total

Amostras	Volume (mL) consumido da solução de iodo (0,01 mol.L⁻¹)
Branco	0,2
Amostra 1	10,82
Amostra 2	11,91
Amostra 3	13,69



(a)



(b)

Figura 34: amostra de vinho branco (a) antes da titulação iodométrica e (b) após a titulação

A concentração média obtida na determinação de dióxido de enxofre total na amostra de vinho foi de aproximadamente $191,142684 \text{ mg L}^{-1}$ o que indica a presença do analito nessa amostra. Entretanto, não se pode tirar conclusões sobre o resultado estar acima do estipulado pela legislação brasileira, cujo teor máximo de sulfito para vinho branco tipo seco é de 150 mg.L^{-1} , já que o método não apresentou exatidão.

5.0 CONCLUSÃO

Em suma, o presente trabalho mostrou que o uso de dispositivos móveis para análises químicas é uma alternativa com perspectivas promissoras, tendo em vista o comportamento linear apresentado pelas análises de soluções de verde brilhante pelo aplicativo Color Grab. Adicionalmente, o perfil R apresentou um melhor ajuste linear, mostrando ser a componente de cor que possa ser empregada como resposta analítica.

Embora a reação colorimétrica entre o verde brilhante e as soluções padrão de sulfito não tenham apresentado coeficientes de correlação superiores a 0,75, é possível vislumbrar melhores resultados pela realização de novos ensaios, com ajuste de pH e padronização das condições analíticas.

Operacionalmente, o método proposto mostrou-se rápido, prático e de baixo custo que pode ser utilizado, desde que seja devidamente otimizado, tendo em vista os resultados preliminares obtidos neste estudo.

A determinação de sulfitos em vinhos pelo método de referência, usando titulação iodométrica, não se mostrou confiável, devido à falta de exatidão dos resultados obtidos da análise da solução padrão. Por outro lado, a constatação da presença de sulfitos na amostra de vinho branco foi possível pela determinação de dióxido enxofre livre e de dióxido de enxofre total. Portanto, sugere-se para trabalhos futuros que novos testes sejam realizados buscando a obtenção das condições ótimas de análises, tentando minimizar os erros.

Ainda que os resultados obtidos não tenham sido satisfatórios, pode-se considerar que a proposta do trabalho de conclusão de curso, que é aplicar os conhecimentos adquiridos ao longo da graduação, foi cumprida.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ANDERSON, C.; WARNER, C. R.; DANIELS, D. H.; PADGETT, K. L. "Ion chromatographic determination of sulfites in foods". *Journal Association Official Analytical Chemists*. 69(1): 14, 1986.

BILANDZIC, N. et al. Malachite green residues in farmed fish in Croatia. **Food Control**, v. 26, p. 393e396, 2012.

BENEDETTI, L.P.S. **Determinação in situ de analitos de interesse alimentício empregando tratamento de imagens digitais de spot tests**. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA. São Carlos, 2013.

BRASIL. Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005. Aprova o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres. Diário Oficial da União, DF, 20 de setembro de 2005.

BROUILLARD, R.; DUBOIS, J.E. Mechanism of the Structural Transformations of Anthocyanins in Acidic Media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99:5, 1977.

CADOT, Y. et al. Sensory dimension of wine typicality related to a terroir by quantitative descriptive analysis, just about right analysis and typicality assessment. **Analytica Chimica Acta**, v. 660, p. 53–62, 2010.

CADOT, Y. et al. Characterisation of typicality for wines related to terroir by conceptual and by perceptual representations. An application to red wines from the Loire Valley. **Food Quality and Preference**, v. 24, p. 48–58, 2012.

CASSINO, C. et al. The effects of sulphur dioxide on wine metabolites: New insights from ¹H NMR spectroscopy based in-situ screening, detection, identification and quantification. *LWT*, v. 145, 2021. DOI: 111296

CEPO, D. V. et al. Differences in the levels of pesticides, metals, sulphites and ochratoxin A between organically and conventionally produced wines. **Food Chemistry**, v. 246, p. 394–403, 2018.

COELHO, E. M. Simultaneous analysis of sugars and organic acids in wine and grape juices by HPLC: Method validation and characterization of products from northeast Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, p.160–167, 2018.

COMUZZO, P.; BATTISTUTTA, F. Chapter 2: Acidification and pH Control in Red Wines. **Red wine technology**, p. 17 – 34, 2019.

CRETIN, B.N.; DUBOURDIEU, D.; MARCHAL, A. Influence of ethanol content on sweetness and bitterness perception in dry wines. **LWT - Food Science and Technology**, v. 87, p. 61 – 66, 2018.

DAIDONE, P. **Álcool do vinho**. Disponível em: <<https://reserva85.com.br/analise-sensorial-como-provar-um-vinho/alcool-do-vinho/>> acessado em 30 de novembro de 2021 às 10:51h.

ESCUADERO, A. et al. Analytical Characterization of the Aroma of Five Premium Red Wines. Insights into the Role of Odor Families and the Concept of Fruitiness of Wines. **J. Agric. Food Chem.**, v.55, p. 4501–4510, 2007.

FACHINI, D. **Síntese e caracterização de novas estruturas fotoativas baseadas no metileno difenildiisocianato (mdi) como potenciais sensores ópticos de íons**. Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química. Porto Alegre, 2011.

FAN, Y. et al. Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review. **Measurement**, v.171,2021. DOI: 108829.

GOLDNER, M. C. et al. Effect of ethanol level in the perception of aroma Attributes and the detection of volatile compounds in red wine. **Journal of Sensory Studies**, v. 24, p. 243–257, 2009.

GUTIÉRREZ-ESCOBAR, R.; ALIAÑO-GONZÁLEZ, M.J.; CANTOS-VILLAR, E. Wine Polyphenol Content and Its Influence on Wine Quality and Properties: A Review. **Molecules**, v.26, 718, p. 1-54, 2021.

IAMMARINO, M.; DI TARANTO, A.; MUSCARELLA, M. Investigation on the presence of sulphites in fresh meat preparations: Estimation of an allowable maximum limit. *Meat Science*, v.90, p.304–308, 2012.

JOSHI, V. K.; SHARMA, S.; THAKUR, A. D. Chapter 13: Wines: White, Red, Sparkling, Fortified, and Cider. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering - Food and Beverages Industry**, p. 353-406, 2017. DOI: <https://doi.org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1016/B978-0-444-63666-9.00013-3>.

JONES-MOORE, H.R. et al. The polysaccharides of winemaking: From grape to wine. **Trends in Food Science & Technology**, v.111, p. 731 – 740, 2021.

KONTOUDAKIS, N. The pH Influence on Micro-Oxygenation. Australian & New Zealand. **Grapegrower & Winemaker**, vol. 578, pp. 5458, 2012.

KHAIRY, G. M. DUERKOP, A. Dipsticks and sensor microtiterplate for determination of copper (II) in drinking water using reflectometric RGB readout of digital images, fluorescence or eye-vision. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v.281, p.878–884, 2019.

KIRK, K.A.; ANDREESCU, S. Easy-to-Use Sensors for Field Monitoring of Copper Contamination in Water and Pesticide-Sprayed Plants. **Analytical Chemistry**, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03385>.

KRAIKAEW, P. et al. Simultaneous determination of ethanol and total sulfite in white wine using on-line cone reservoirs membraneless gas-liquid separation flow system. **Microchemical Journal**, 149, pp.104007, 2019.

LERNO, L. et al. Effects of Cap and Overall Fermentation Temperature on Phenolic Extraction in Cabernet Sauvignon Fermentations. **American Journal of Enology and Viticulture (AJEV)**, 2015. DOI:10.5344/ajev.2015.14129.

MATURANO, Y.P. et al. Inoculation strategies to improve persistence and implantation of commercial *S. cerevisiae* strains in red wines produced with prefermentative cold soak. **LWT - Food Science and Technology**, v. 97, p. 648-655, 2018.

MACHADO, R.M.D.; TOLEDO, M.C.F.; VICENTE, E. "Sulfitosem alimentos". **Brazilian Journal of Food Technology**, v.9(4):265, 2006.

MEENU, M. et al. A concise review on food quality assessment using digital image processing. **Trends in Food Science & Technology**, v.118, p.106–124, 2021.

MEI, Q. et al. Smartphone based visual and quantitative assays on upconversional paper sensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v.75, p. 427–432, 2016.

MOREIRA, A.C.R. **Validação de métodos na análise química em vinhos**. Trabalho apresentado pelo curso de Mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2017.

NELIS, J.L.D. Smartphone-based optical assays in the food safety field. **Trends in Analytical Chemistry**, v.129, p.115934, 2020.

NTULI, R. G. Impact of fermentation temperature and grape solids content on the chemical composition and sensory profiles of Cabernet Sauvignon wines made from flash d'etente treated must fermented off-skins. **Food Chemistry**, v. 369, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130861>.

PADILHA, C.V.S. Phenolic compounds profile and antioxidant activity of commercial tropical red wines (*Vitis vinifera* L.) from São Francisco Valley, Brazil. **J. Food Biochem.** p.1–9, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1111/jfbc.12346>.

PANESAR, P. S. et al. Chapter 9: technology for production of fortified and sparkling fruit wines. **Science and Technology of Fruit Wine Production**, p. 487, 530, 2017.

PÉREZ-JIMÉNEZ, et al. Application of untargeted volatile profiling and data driven approaches in wine flavoromics research. *Food Research International*, v. 145 , p.110392, 2021.

PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN. **Methods of Analysis in Health Science**, p. 340-347, 2010.

PÉREZ-MAGARIÑO, S.; GONZÁLEZ-SANJOSE, M.L. Application of absorbance values used in wineries for estimating CIELAB parameters in red wines. **Food Chemistry** v. 81, p. 301–306, 2003.

PIZZOFERRATO, L.; QUATTRUCCI, E.; DI LULLO, G. “Evaluation of an HPLC method for the determination of sulphiting agents in foods”. **Food Additives and Contaminants**. 7(2): 189, 1990.

PIZZOFERRATO, L.; LULLO G.; QUATTUCCI, E. “Determination of free, bound and total sulphites in foods by indirect photometry-HPLC”, **Food Chemistry**. 43 (2): 275, 1998.

RAWAL, R. & PUNDIR, C. S. “Development of electrochemical sulfite biosensor based on SO_x/PBNPs/PPY modified Au electrode”. *Biochemical Engineering Journal*. 71(2): 30, 2013.

RIZZON, L. A. **Metodologia para análise de vinho**. Embrapa Informação Tecnológica, 120p., Brasília – DF, 2010.

RODRIGUES, H. et al. Structural approach of social representation: Application to the concept of wine minerality in experts and consumers. **Food Quality and Preference**, v.46, p. 166–172, 2015.

RODRIGUES, H. et al. How the country-of-origin impacts wine traders’ mental representation about wines: A study in a world wine trade fair. **Food Research International**, v. 137, pp. 109480, 2020.

ROSENZWEIG, T. et al. Red wine and wine pomace reduced the development of insulin resistance and liver steatosis in HFD-fed mice. **Journal of Functional Foods**, v. 34, p.379–389, 2017.

ROSS, T. **Clima, Solo, Uva e Enólogo: Entenda Como Estes 4 Fatores Contribuem Para o Resultado Final de Um Vinho**. Disponível

em:<[https://vidaevinho.com/fatores-que-contribuem-para-o-resultado-final-de-um-
vinho/](https://vidaevinho.com/fatores-que-contribuem-para-o-resultado-final-de-um-
vinho/)> acessado em 07 de dezembro de 2021 às 23:59h.

ROULLIER-GALL, C. et al. Sulfites and the wine metabolome. **Food Chemistry**, v.237, p. 106–113, 2017.

RUIZ-CAPILLAS, C.;JIMÉNEZ-COLMENERO, F. Application of flow injection analysis for determining sulfites in food and beverages: A review. **Food Chemistry**, v.112, p.487–493, 2009.

SAFAVI, A.; ENSAFI, A. A. “Kinetic spectrophotometric determination of traces of sulphite”. *Analytical Chimica Acta*. 252(1-2): 121, 1991.

SALTMAN, Y. et al. Natural Flavor Additives Influence the Sensory Perception and Consumer Liking of Australian Chardonnay and Shiraz Wines. **AJEV Papers in Press** (Published online), 2017.

SARTORI, E. R.; VICENTINI, F. C. & FATIBELLO-FILHO, O. “Indirect determination of sulfite using a polyphenol oxidase biosensor based on a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and gold nanoparticles within a poly(allylamine hydrochloride) film”. **Talanta**, v.87, pp.235, 2011.

SHERIDAN, M.K.; ELIAS, R. J. Reaction of Acetaldehyde with Wine Flavonoids in the Presence of Sulfur Dioxide. **J. Agric. Food Chem.**, v. 64, p. 8615–8624, 2016.

SONG, W. et al. Use of smartphone videos and pattern recognition for food authentication. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.304, n°1, 2020. DOI: 127247

SRIVASTAVA, S.; SINHA, R.; ROY, D. Toxicological effects of malachite green. **Aquatic Toxicology**, v. 66, p. 319–329, 2004.

TAYLOR, S.L.; HIGLEY, N.A.; BUSH, R.K. sulfites in foods: uses, analytical methods, residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity, and hypersensitivity. **Advances in food research**, v.30, 1986.

TIAN, T. et al. Optimization of fermentation conditions and comparison of flavor compounds for three fermented green grape wines. **LWT - Food Science and Technology**, v. 89, p. 542–550, 2018.

TORIJA, M. J. et al. Effects of fermentation temperature and *Saccharomyces* species on the cell fatty acid composition and presence of volatile compounds in wine. **International Journal of Food Microbiology**, v.85, p.127–136, 2003.

VAHL, J.M. & CONVERSE, J.E. "Ripper procedure for determining sulfur dioxide in wine: collaborative study". *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*. **63**(2): 194, 1980.

VAN LEEUWEN, C.; DARRIET, P. The Impact of Climate Change on Viticulture and Wine Quality. **Journal of Wine Economics**, v. 11, p. 150-167, 2016.

VIDAL, S. et al. The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. **J Sci Food Agric**, v. 83, p. 564–573, 2003.

VINCIGUERRA, L. L. et al. Geographical origin authentication of southern Brazilian red wines by means of EEM-pH four-way data modelling coupled with one class classification approach. **Food Chemistry**, v. 362, 2021. DOI: 130087

WARREN, A. et al. Oenological fermentation practices strongly impact yeast population dynamics and alcoholic fermentation kinetics in Chardonnay grape must. **International Journal of Food Microbiology**, v. 178, p. 87–97, 2014.

WATRELOT, A.A.; BADET-MURAT, M-L.; WATERHOUSE, A. L. Oak barrel tannin and toasting temperature: Effects on red wine condensed tannin chemistry. **LWT - Food Science and Technology**, v. 9, p. 330–338, 2018.

WALKER, R. Sulphiting agents in foods: Some risk/benefit considerations. **Food additives and contaminants**, v. 2, n^o. 1, p. 5- 24, 1985.

WEDZICHA, B.L. Chemistry of sulphiting agents in food. **Food additives and contaminants**, v.9, nº. 5, p. 449-459, 1992.

YOSHIKAWA, K.; UEKUSA, Y.; SAKURAGAWA, A. Determination of sulphite in wines using suppressed ion chromatography. **Food Chemistry**, v.174, p. 387–391, 2015.

ZAMORA, F. **Chapter 1: Biochemistry of Alcoholic Fermentation**. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-74118-5 1.

ZAMORA-GARCIA, I. et al. Mobile digital colorimetry for the determination of ammonia in aquaculture applications. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 181, 2021. DOI: 105960

ZHANG, D.; LIU, Q. Biosensors and bioelectronics on smartphone for portable biochemical detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 75, p. 273–284, 2016.

ANEXO I

Cálculos para a determinação de dióxido de enxofre livre na solução padrão de sulfito 150mg.L^{-1}

- **Cálculos:**

Replicata 1: Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 0,8\text{mL} - 0,1\text{mL}$$

V= 0,7mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$0,01 \text{ mol I}_2 \text{ _____ } 1000 \text{ mL}$$
$$X \text{ _____ } 0,7 \text{ mL}$$

$$1000x = 7 \times 10^{-3}$$

$$X = 7 \times 10^{-6} \text{ mol de I}_2$$

MM do sulfito: $80,043 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$1 \text{ mol de sulfito _____ } 80,043 \text{ g}$$
$$7 \times 10^{-6} \text{ mol de sulfito _____ } X$$

$$X = 5,60301 \times 10^{-4} \text{ g de sulfito presente na solução}$$

$$5,60301 \times 10^{-4} \text{ g de sulfito _____ } 50 \text{ mL da amostra}$$
$$X \text{ _____ } 1000 \text{ mL}$$

$$50X = 0,560301$$

$$X = 0,01120602 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $11,20602 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Replicata 2:

Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 0,88 \text{ mL} - 0,1 \text{ mL}$$

V= 0,78mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$0,01 \text{ mol I}_2 \text{ _____ } 1000 \text{ mL}$$
$$X \text{ _____ } 0,78 \text{ mL}$$

$$1000x = 7,8 \times 10^{-3}$$

$$X = 7,8 \times 10^{-6} \text{ mol de I}_2$$

MM do sulfito: $80,043\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1 mol de sulfito _____ $80,043\text{g}$

$7,8 \times 10^{-6}$ mol de sulfito _____ X

$X = 6,243354 \times 10^{-4}\text{g}$ de sulfito presente na solução

$6,243354 \times 10^{-4}\text{g}$ de sulfito _____ 50mL da amostra

X _____ 1000mL

$$50X = 0,6243354$$

$X = 0,012486708 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $12,486708\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Replicata 3:

Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 0,65\text{mL} - 0,1\text{mL}$$

$V = 0,55\text{mL}$ (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$0,01\text{mol I}_2$ _____ 1000mL

X _____ $0,55\text{mL}$

$$1000x = 5,5 \times 10^{-3}$$

$X = 5,5 \times 10^{-6} \text{mol de I}_2$

MM do sulfito: $80,043\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1 mol de sulfito _____ $80,043\text{g}$

$5,5 \times 10^{-6}$ mol de sulfito _____ X

$X = 4,402365 \times 10^{-4}\text{g}$ de sulfito presente na solução

$4,402365 \times 10^{-4}\text{g}$ de sulfito _____ 50mL da amostra

X _____ 1000mL

$$50X = 0,4402365$$

$$X = 8,80473 \times 10^{-3}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $8,80473\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

ANEXO II

Cálculos para a determinação de dióxido de enxofre livre na amostra de vinho do comércio local.

Cálculos:

Replicata 1: Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 4,51\text{mL} - 0,1\text{mL}$$

V = 4,41mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$\begin{array}{l} 0,01\text{mol I}_2 \text{ _____ } 1000\text{mL} \\ X \text{ _____ } 4,41\text{mL} \end{array}$$

$$1000x = 0,0441$$

$$\mathbf{X = 4,41 \times 10^{-5} \text{ mol de I}_2}$$

MM do sulfito: $80,043\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$1\text{mol de sulfito} \text{ _____ } 80,043\text{g}$$

$$4,41 \times 10^{-5} \text{ mol de sulfito} \text{ _____ } X$$

$$\mathbf{X = 3,5298963 \times 10^{-3} \text{ g de sulfito presente na solução}}$$

$$3,5298963 \times 10^{-3} \text{ g de sulfito} \text{ _____ } 50\text{mL da amostra}$$

$$X \text{ _____ } 1000\text{mL}$$

$$50X = 3,5298963$$

$$\mathbf{X = 0,070597926 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $70,597926\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Replicata 2:

Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 4,11\text{mL} - 0,1\text{mL}$$

V = 4,01mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$\begin{array}{l} 0,01\text{mol I}_2 \text{ _____ } 1000\text{mL} \\ X \text{ _____ } 4,01\text{mL} \end{array}$$

$$1000x = 0,0401$$

$$\mathbf{X = 4,01 \times 10^{-5} \text{ mol de I}_2}$$

MM do sulfito: $80,043\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$1\text{mol de sulfito} \text{ _____ } 80,043\text{g}$$

$$4,01 \times 10^{-5} \text{ mol de sulfito} \text{ _____ } X$$

$$\mathbf{X = 3,2097243 \times 10^{-3} \text{ g de sulfito presente na solução}}$$

$$3,2097243 \times 10^{-3} \text{ g de sulfito} \text{ _____ } 50\text{mL da amostra}$$

$$X \text{ _____ } 1000\text{mL}$$

$$50X = 3,2097243$$

$$\mathbf{X = 0,064194486\text{g}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $64,194486\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Replicata3:

Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 4,41\text{mL} - 0,1\text{mL}$$

V = 4,31mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$\begin{array}{l} 0,01\text{mol I}_2 \text{ _____ } 1000\text{mL} \\ X \text{ _____ } 4,31\text{mL} \end{array}$$

$$1000x = 0,0431$$

$$\mathbf{X = 4,31 \times 10^{-5} \text{ mol de I}_2}$$

MM do sulfito: $80,043 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1 mol de sulfito _____ 80,043g

$4,31 \times 10^{-5}$ mol de sulfito _____ X

$$\mathbf{X = 3,44792242 \times 10^{-3} \text{ g de sulfito presente na solu\c{c}\~{a}o}$$

$3,4498533 \times 10^{-3} \text{ g}$ de sulfito _____ 50mL da amostra

X _____ 1000mL

$$50X = 3,4498533$$

$$\mathbf{X = 0,068997066 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Logo a concentra\c{c}\~{a}o de sulfito na amostra \c{e} de $68,997066 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

ANEXO III

Cálculos para a determinação de dióxido de enxofre total na solução padrão de sulfito $150\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$:

Replicata 1: Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 0,21\text{mL} - 0,2\text{mL}$$

V = 0,01mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$\begin{array}{l} 0,01\text{mol I}_2 \text{ _____ } 1000\text{mL} \\ X \text{ _____ } 0,01\text{mL} \end{array}$$

$$1000x = 1 \times 10^{-4}$$

$$\mathbf{X = 1 \times 10^{-7} \text{ mol de I}_2}$$

MM do sulfito: $80,043\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$1\text{mol de sulfito} \text{ _____ } 80,043\text{g}$$

$$1 \times 10^{-7} \text{ mol de sulfito} \text{ _____ } X$$

$$\mathbf{X = 8,0043 \times 10^{-6} \text{ g de sulfito presente na solução}}$$

$$8,0043 \times 10^{-6} \text{ g de sulfito} \text{ _____ } 50\text{mL da amostra}$$

$$X \text{ _____ } 1000\text{mL}$$

$$50X = 8,0043 \times 10^{-3}$$

$$\mathbf{X = 1,60086 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $0,160086\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Replicata 2:

Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 0,25\text{mL} - 0,2\text{mL}$$

V = 0,05mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$\begin{array}{l} 0,01\text{mol I}_2 \text{ _____ } 1000\text{mL} \\ X \text{ _____ } 0,05\text{mL} \end{array}$$

$$1000x = 5 \times 10^{-4}$$

$$X = 5 \times 10^{-7} \text{ mol de I}_2$$

MM do sulfito: $80,043\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$1 \text{ mol de sulfito} \text{ _____ } 80,043\text{g}$$

$$5 \times 10^{-7} \text{ mol de sulfito} \text{ _____ } X$$

$$X = 4,00215 \times 10^{-5} \text{ g de sulfito presente na solução}$$

$$4,00215 \times 10^{-5} \text{ g de sulfito} \text{ _____ } 50\text{mL da amostra}$$

$$X \text{ _____ } 1000\text{mL}$$

$$50X = 0,0400215$$

$$X = 8,0043 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $0,80043\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Replicata 3:

Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 0,29\text{mL} - 0,2\text{mL}$$

V = 0,09mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$0,01\text{mol I}_2 \text{ _____ } 1000\text{mL}$$

X _____ 0,09mL

$$1000x = 9 \times 10^{-4}$$

$$X = 9 \times 10^{-7} \text{ mol de I}_2$$

MM do sulfito: $80,043 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1 mol de sulfito _____ 80,043g

9×10^{-7} mol de sulfito _____ X

X = $7,20387 \times 10^{-5}$ g de sulfito presente na solução

$7,20387 \times 10^{-5}$ g de sulfito _____ 50mL da amostra

X _____ 1000mL

$$50X = 0,0720387$$

$$X = 1,440774 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $1,440774 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

ANEXO IV

Cálculos para a determinação de dióxido de enxofre total na amostra de vinho proveniente do comércio local:

Cálculos:

Replicata 1: Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 10,82\text{mL} - 0,2\text{mL}$$

V = 10,62mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$\begin{array}{l} 0,01\text{mol I}_2 \text{ _____ } 1000\text{mL} \\ X \text{ _____ } 10,62\text{mL} \end{array}$$

$$1000x = 0,1062$$

$$\mathbf{X = 1,062 \times 10^{-4} \text{ mol de I}_2}$$

MM do sulfito: $80,043\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$1\text{mol de sulfito} \text{ _____ } 80,043\text{g}$$

$$1,062 \times 10^{-4} \text{ mol de sulfito} \text{ _____ } X$$

$$\mathbf{X = 8,5005666 \times 10^{-3} \text{ g de sulfito presente na solução}}$$

$$8,5005666 \times 10^{-3} \text{ g de sulfito} \text{ _____ } 50\text{mL da amostra}$$

$$X \text{ _____ } 1000\text{mL}$$

$$50X = 8,5005666$$

$$\mathbf{X = 0,170011332 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $170,011332\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Replicata 2:

Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 11,91\text{mL} - 0,2\text{mL}$$

V = 11,71mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$\begin{array}{l} 0,01\text{mol I}_2 \text{ _____ } 1000\text{mL} \\ X \text{ _____ } 11,71\text{mL} \end{array}$$

$$1000x = 0,1171$$

$$\mathbf{X = 1,171 \times 10^{-4} \text{ mol de I}_2}$$

MM do sulfito: $80,043\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$1\text{mol de sulfito} \text{ _____ } 80,043\text{g}$$

$$1,171 \times 10^{-4}\text{mol de sulfito} \text{ _____ } X$$

$$\mathbf{X = 9,373035310^{-3}\text{g de sulfito presente na solução}}$$

$$9,3730353 \times 10^{-3}\text{g de sulfito} \text{ _____ } 50\text{mL da amostra}$$

$$X \text{ _____ } 1000\text{mL}$$

$$50X = 9,3730353$$

$$\mathbf{X = 0,187460706\text{g}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $187,460706\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Replicata 3:

Reação 1:1

$$V = V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}$$

$$V = 13,69\text{mL} - 0,2\text{mL}$$

V = 13,49mL (volume consumido da solução de iodo gasto durante a titulação)

$$\begin{array}{l} 0,01\text{mol I}_2 \text{ _____ } 1000\text{mL} \\ X \text{ _____ } 13,49\text{mL} \end{array}$$

$$1000x = 0,1349$$

$$X = 1,349 \times 10^{-4} \text{ mol de I}_2$$

MM do sulfito: $80,043 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1 mol de sulfito _____ 80,043g

$1,349 \times 10^{-4}$ mol de sulfito _____ X

$$X = 0,0107978 \text{ de sulfito presente na solução}$$

0,0107978g de sulfito _____ 50mL da amostra

X _____ 1000mL

$$50X = 10,79175718$$

$$X = 0,215956014 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Logo a concentração de sulfito na amostra é de $215,956014 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$