

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE**  
**INSTITUTO DE BIOTECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**  
**MESTRADO PROFISSIONAL EM BIOTECNOLOGIA E GESTÃO**  
**VITIVINÍCOLA**

**LEONARDO REFFATTI**

**DIFERENCIAÇÃO DA ORIGEM GEOGRÁFICA DE VINHOS ELABORADOS**  
**COM UVAS DE TRÊS REGIÕES VITÍCOLAS DE SANTA CATARINA**  
**ATRAVÉS DE ANÁLISES ISOTÓPICAS E ELEMENTOS MINERAIS**

**CAXIAS DO SUL**

**2016**

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE**  
**INSTITUTO DE BIOTECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**  
**MESTRADO PROFISSIONAL EM BIOTECNOLOGIA E GESTÃO**  
**VITIVINÍCOLA**

**LEONARDO REFFATTI**

**DIFERENCIAÇÃO DA ORIGEM GEOGRÁFICA DE VINHOS ELABORADOS**  
**COM UVAS DE TRÊS REGIÕES VITÍCOLAS DE SANTA CATARINA**  
**ATRAVÉS DE ANÁLISES ISOTÓPICAS E ELEMENTOS MINERAIS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em Biotecnologia e Gestão Vitivinícola da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de Mestre em Biotecnologia e Gestão Vitivinícola.

**Orientadora:** Profa. Dra. Regina Vanderlinde

**Coorientadora:** Dra. Sandra Valduga Dutra

**CAXIAS DO SUL**

**2016**

R332d Reffatti, Leonardo

Diferenciação da origem geográfica de vinhos elaborados com uvas de três regiões vitícolas de Santa Catarina através de análises isotópicas e elementos minerais / Leonardo Reffatti. – 2016.

63 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2016.

Orientação: Regina Vanderlinde.

Coorientação: Sandra Valduga Dutra.

1. Composição Isotópica. 2. Vinhos. 3. Oxigênio. 4. Carbono. 5. Elementos minerais. I. Vanderlinde, Regina, orient. II. Valduga Dutra, Sandra, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

LEONARDO REFFATTI

DIFERENCIAÇÃO DA ORIGEM GEOGRÁFICA DE VINHOS ELABORADOS COM UVAS DE TRÊS REGIÕES VITÍCOLAS DE SANTA CATARINA ATRAVÉS DE ANÁLISES ISOTÓPICAS E ELEMENTOS MINERAIS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em Biotecnologia e Gestão Vitivinícola da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de Mestre em Biotecnologia e Gestão Vitivinícola.

Orientadora: Dra. Regina Vanderlinde

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 16 DE DEZEMBRO DE 2016.

---

Dra. Regina Vanderlinde  
Orientadora

---

Dr. Jorge Tonietto

---

Dra. Ivanira Falcade

---

Dr. Gabriel Fernandes Pauletti

A minha família

A minha companheira e amiga Marília

Aos meus amigos

**Dedico**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Universidade de Caxias do Sul e ao Programa de Pós Graduação em Biotecnologia pela oportunidade e formação acadêmica.

Aos meus pais Admar e Maria, pelo carinho e apoio na minha vida acadêmica.

A minha companheira e amiga Marília pelo apoio, incentivo, paciência e compreensão nos momentos difíceis.

À prof. Dr<sup>a</sup>. Regina Vanderlinde pela orientação, ensinamentos profissionais e pessoais e estar sempre estar disposta a colaborar.

À equipe do Laboratório de Referência Enológica (LAREN) pela colaboração em todas as etapas do trabalho.

À equipe do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) pela colaboração em algumas as etapas do trabalho.

À Sr. Fabio Ferreira da Silva da Agilent Technologies do Brasil pela colaboração com as análises minerais.

Ao Órgão Federal do Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA), em especial ao Sr. Fiscal Federal Agropecuário Juliano Simioni pela colaboração com as coletas de amostras.

Ao Órgão Estadual, Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI), em especial ao Sr. Stevan Arcari e o Sr. João Felipetto pela colaboração com as coletas de amostras.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Gestão Vitivinícola, pela possibilidade de aprendizado nas disciplinas realizadas.

À secretária Claudia por ajudar nos documentos, solicitações e esclarecimentos.

A todos os colegas do programa de Biotecnologia e Gestão Vitivinícola pelo companherismo nas disciplinas e colaboração para realização deste trabalho.

## RESUMO

A origem e a tipicidade dos vinhos são temas importantes e de grande interesse para produtores, consumidores e comerciantes. Ambos estão ligados à obtenção de um reconhecimento deste produto perante o mercado consumidor. O Brasil apresenta dimensões continentais e uma ampla diversidade de regiões produtoras de uvas e vinhos, em cada uma encontra-se características peculiares. Santa Catarina é o quarto estado brasileiro em área plantada com videiras no Brasil, apesar disso, é o segundo maior estado produtor de vinhos, apresentando grande potencial para vitivinicultura. Neste estudo coletou-se amostras de uvas de três regiões produtoras de vinhos objetivando diferenciá-las através da utilização de análises da razão isotópica de Oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) da água e do Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) do etanol, bem como do conteúdo mineral dos vinhos. Foram estudados vinhos varietais, elaborados através de microvinificações, das variedades de uva Cabernet Sauvignon e Merlot, safra 2013, provenientes das regiões de Santa Catarina: Carbonífera, Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano de São Joaquim. As análises isotópicas foram realizadas por espectrometria de massa da razão isotópica (IRMS) e a determinação dos elementos minerais por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Os valores da razão isotópica do oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) da água do vinho Cabernet Sauvignon foram eficientes para diferenciar os vinhos das três regiões, apresentando maiores valores médios para a região Vale do Rio do Peixe 3,31‰, seguidos por valores da região Carbonífera 1,48‰ e valores mais negativos -2,70‰ para a região Planalto Serrano de São Joaquim. O  $\delta^{18}\text{O}$  em vinhos Merlot também diferenciou as duas regiões estudadas, de maneira similar aos resultados da variedade Cabernet Sauvignon, onde os valores maiores ocorreram na região Vale do Rio do Peixe 3,72‰ e o mais negativo na região Planalto Serrano de São Joaquim -2,76‰. Os resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  dependem principalmente de condições climáticas no período pré-colheita das uvas. Os resultados obtidos do  $\delta^{13}\text{C}$  do etanol dos vinhos Cabernet Sauvignon não diferenciaram as três regiões de Santa Catarina, porém os valores encontrados do  $\delta^{13}\text{C}$  do etanol dos vinhos Merlot foram mais negativos na região Planalto Serrano de São Joaquim -29,55‰ e menos negativos na região Vale do Rio do Peixe -28,67‰, sendo possível diferenciar estas duas regiões. Na região Vale do Rio do Peixe foi possível diferenciar vinhos Cabernet Sauvignon -29,80‰ de vinhos Merlot -28,67‰, esta mesma diferenciação ocorreu para a região Planalto Serrano de São Joaquim, onde vinhos Cabernet

Sauvignon apresentaram valores de -30,47‰ e vinhos Merlot -29,55‰. Um amplo conjunto de elementos minerais como B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Cd, Sb, Cs, Ba e Pb foram quantificados para diferenciação geográfica das regiões estudadas. Nenhum dos elementos minerais estudados individualmente neste trabalho possibilitou a diferenciação das três regiões estudadas para vinhos Cabernet Sauvignon. Contudo, analisando os resultados obtidos para Mg, Al, Ca, Mn, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Cs e Ba, em conjunto, diferenciaram pelos menos uma das regiões estudadas para vinhos varietais de Cabernet Sauvignon, do mesmo modo para vinhos Merlot. A partir dos resultados do  $\delta^{18}\text{O}$ , B, Mg, Al, V, Mn, Co, Cu, Se, Rb, Sr, Cd e Sb, obteve-se equações com classificação de 100% para as três regiões estudadas.

**Palavras-chave:** composição isotópica, vinhos, oxigênio, carbono, elementos minerais.



## ABSTRACT

Wine origin and typicity are important issues and big interest for producers, consumers and traders. Both are linked to the achievement of wine recognition by the consumer market. Brazil has continental dimensions and a wide winegrowing diversity regions, each one with unique characteristics. Santa Catarina occupies the fourth state place in Brazilian surface area with vineyards, on the other hand, it's the second in wine production, showing a potential for this activity. In this study, samples of three regions in Santa Catarina were collected aiming differ them by geographic localization, using oxygen isotopic ratio analysis ( $\delta^{18}\text{O}$ ) of water, carbon isotopic ratio ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of ethanol, and mineral  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{88}\text{Sr}$  wine content. Varietal Cabernet Sauvignon and Merlot wines were elaborated by microvinifications, vintage 2013, from the regions: Carbonífera, Vale do Rio do Peixe and Planalto Serrano de São Joaquim. Isotopic analysis of oxygen and carbon were performed by mass spectrometry isotope ratio (IRMS), and mineral elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Wine water average values of  $\delta^{18}\text{O}$  in Cabernet Sauvignon wines were efficient to differ wines from the three regions, demonstrating higher average values for Vale do Rio do Peixe region (3,31‰), followed by Carbonífera region (1,48‰), and Planalto Serrano de São Joaquim region showed negative values (-2,70‰). Similarly to Cabernet Sauvignon, wine water average values of  $\delta^{18}\text{O}$  in Merlot wines were effective in differentiating just two regions, the higher values were exhibited for Vale do Rio do Peixe (3,72‰), and lower values for Planalto Serrano de São Joaquim (-2,76‰). Oxygen isotopic ratio depends mainly of whether conditions during grape maturation and harvest. Wine ethanol average values for  $\delta^{13}\text{C}$  in Cabernet Sauvignon wines were not able to differ the three regions of Santa Catarina, however average values found to Merlot wines were able, evincing more negative values in Planalto Serrano de São Joaquim (-29,55‰), and less negative to Vale do Rio do Peixe (-28,67‰). Further on the geographic differentiation, the  $\delta^{13}\text{C}$  showed potential to differentiate varieties inside a region. In Vale do Rio do peixe region, wine ethanol average  $\delta^{13}\text{C}$  for Cabernet Sauvignon wines (-29,80‰) showed difference to Merlot wines (-28,57‰), the same differentiation occurred to Planalto Serrano de São Joaquim region, where Cabernet Sauvignon wines demonstrated values of (-30,47‰) and Merlot wines (-29,55‰). A wide range of mineral elements such as B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Cd, Sb, Cs, Ba and Pb were quantified to geographic

differentiation between the studied regions. None of the mineral elements individually studied in this work allowed the differentiation of the three regions studied for Cabernet Sauvignon wines. However, the results for Mg, Al, Ca, Mn, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Cs and Ba differentiated at least one of the studied regions in Cabernet Sauvignon wines, it was also possible to differentiate the two regions studied in Merlot wines. A group of  $\delta^{18}\text{O}$ , B, Mg, Al, V, Mn, Co, Cu, Se, Rb, Sr, Cd e Sb results classified the three regions by 100%.

**Keywords:** isotopic composition, wines, oxygen, carbon, mineral elements.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MAPA DO ESTADO DE SANTA CATARINA COM DESTAQUE PARA AS REGIÕES VITICOLAS: CARBONÍFERA, VALE DO RIO DO PEIXE E PLANALTO SERRANO. ....	18
FIGURA 2 - EFEITO CLIMÁTICO E GEOLÓGICO SOBRE O FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DE ELEMENTOS DA ÁGUA. ....	26
FIGURA 3 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE DADOS ANALÍTICOS E DADOS CLIMATOLÓGICOS EM VINHOS CABERNET SAUVIGNON E MERLOT DE DIFERENTES REGIÕES DE SANTA CATARINA, SAFRA 2013. ....	47
FIGURA 4 - SEPARAÇÃO DAS REGIÕES CARBONÍFERA, VALE DO RIO DO PEIXE E PLANALTO SERRANO DE SÃO JOAQUIM EM VINHOS CABERNET SAUVIGNON E MERLOT, SAFRA 2013, ATRAVÉS DE ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) ENVOLVENDO $\delta^{18}\text{O}$ , B, MG, AL, V, MN, CO, CU, SE, RB, SR, CD E SB. ....	53

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA E ÍNDICES CLIMÁTICOS GEOVITÍCOLAS DAS REGIÕES CARBONÍFERA, VALE DO RIO DO PEIXE E PLANALTO SERRANO DE SÃO JOAQUIM. ....	18
TABELA 2 - MÉDIAS DE ABUNDÂNCIA NATURAL DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS "LEVES" E "PESADOS" UTILIZADOS EM AUTENTICAÇÃO DE COMMODITIES ALIMENTARES. ....	22
TABELA 3 - VALORES DIÁRIOS DE PRECIPITAÇÃO, INSOLAÇÃO E TEMPERATURA MÉDIA DA REGIÃO CARBONÍFERA NOS 15 DIAS PRÉ-COLHEITA DE 2013.....	43
TABELA 4 - VALORES DIÁRIOS DE PRECIPITAÇÃO, INSOLAÇÃO E TEMPERATURA MÉDIA DA REGIÃO VALE DO RIO DO PEIXE NOS 15 DIAS PRÉ-COLHEITA DE 2013.....	44
TABELA 5 - VALORES DIÁRIOS DE PRECIPITAÇÃO, INSOLAÇÃO E TEMPERATURA MÉDIA DA REGIÃO PLANALTO SERRANO DO SÃO JOAQUIM NOS 15 DIAS PRÉ-COLHEITA DE 2013. ....	44
TABELA 6 - RAZÕES ISOTÓPICAS DE OXIGÊNIO 18O/16O (‰) DA ÁGUA DE VINHOS CABERNET SAUVIGNON E MERLOT DAS DIFERENTES REGIÕES ESTUDADAS NA SAFRA 2013.....	46
TABELA 7 - RAZÕES ISOTÓPICAS DO CARBONO 13C/12C (‰) DO ETANOL DE VINHOS CABERNET SAUVIGNON E MERLOT DAS DIFERENTES REGIÕES ESTUDADAS NA SAFRA 2013.....	48
TABELA 8 - CONCENTRAÇÕES DE MINERAIS EM MILIGRAMAS POR LITRO DE VINHOS CABERNET SAUVIGNON E MERLOT DAS DIFERENTES REGIÕES ESTUDADAS EM 2013. ....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C – Graus Celsius

‰ – Por mil

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ;  $\delta^{13}\text{C}$  – Razão isotópica do Carbono

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ;  $\delta^{18}\text{O}$  – Razão isotópica do Oxigênio

ACP – Análise de Componentes Principais

C3 – Via metabólica para fixação de  $\text{CO}_2$  através do Ciclo de Calvin.

C4 – Via metabólica para fixação de  $\text{CO}_2$  através do Ciclo de Hatch-Slack.

$\text{CO}_2$  – Dióxido de Carbono

$\text{g.L}^{-1}$  – gramas por litro

ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

IG – Indicação Geográfica

IRMS – Espectrometria de massa da razão isotópica

kg – Quilograma

L – Litro

m – Metros

$\text{mg.L}^{-1}$  – miligramas por litro

mim – Minutos

mL – mililitro

mm – Milímetros

RMN – Ressonância magnética nuclear

OIV – Organização Internacional da Vinha e do Vinho

PDB – Pee Dee Belemnite

ppm – partes por milhão

V-SMOW – Viena Standard Mean Ocean Water

$\mu\text{g.L}^{-1}$  – microgramas por litro

$\mu\text{L}$  – microlitro

Al – Alumínio

As – Arsênio

B – Boro

Ba – Bário

C – Carbono

Ca – Cálcio

Cd – Cádmio

Ce – Cério

Co – Cobalto

Cr – Cromo

Cs – Césio

Cu – Cobre

Fe – Ferro

Gd – Gadolínio

H – Hidrogênio

K – Potássio

La – Lantânio

Li – Lítio

Mg – Magnésio

Mn – Manganês

Mo – Molibidênio

N – Nitrogênio

Na – Sódio

Nb – Nióbio

Nd – Neodímio

Ni – Níquel

O – Oxigênio

Pb – Chumbo

Pr – Praseodímio

Rb – Rubídio

S – Enxofre

Sb – Antimônio

Se – Selênio

Sr – Estrôncio

Ti – Titânio

V – Vanádio

Y – Ítrio

Zn – Zinco

Zr – Zircônio

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Regiões produtoras em Santa Catarina.....	17
2.1.1 Região Vale do Rio do Peixe.....	19
2.1.2 Região Carbonífera.....	20
2.1.3 Região Planalto Serrano de São Joaquim.....	21
2.2 Análises Isotópicas em Vinhos.....	21
2.3 Razão de Isótopos estáveis de Carbono.....	24
2.4 Razão de Isótopos estáveis de Oxigênio.....	25
2.5 Elementos minerais.....	27
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31
4 OBJETIVOS.....	37
4.1 Objetivo geral.....	37
4.2 Objetivos específicos.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
Título – Diferenciação da origem geográfica de vinhos elaborados com uvas de três regiões vitícolas de Santa Catarina através de análises isotópicas e elementos minerais. .....	37
RESUMO.....	37
ABSTRACT.....	38
6 INTRODUÇÃO.....	38
7 MATERIAL E MÉTODOS.....	40
7.1 Amostras.....	40
7.2 Microvinificações.....	41
7.3 Análises das razões isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do etanol e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ da água.....	41
7.4 Determinações de minerais.....	42
7.5 Dados Climatológicos.....	43
7.6 Análise Estatística.....	45
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
8.1 Diferenciação Geográfica de Vinhos.....	45
8.1.1 Valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água do vinho e $\delta^{13}\text{C}$ do etanol.....	45



8.1.2 Análise de Minerais.....	49
8.1.3 Modelos estatísticos para diferenciação das Regiões.....	52
9 CONCLUSÕES.....	54
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

## 1 INTRODUÇÃO

A origem de produtos alimentícios como também a autenticidade destes são temas importantes e de grande interesse para produtores, consumidores e comerciantes. Ambos estão ligados à obtenção de um reconhecimento do produto pelo mercado.

A vitivinicultura brasileira vem evoluindo junto ao mercado consumidor do país, adotando novas tecnologias e qualificando-se para atender consumidores exigentes e informados. O vinho é um produto que pode apresentar variação de qualidade e preço em função da localização geográfica de onde é produzido. A identificação e caracterização de novas áreas produtivas brasileiras são importantes para o desenvolvimento dos vinhos nacionais.

Santa Catarina é o quarto estado em área plantada com uvas no Brasil, porém ocupa o sexto lugar na produção de uvas. Ainda assim, é o segundo estado produtor de vinhos (MELLO, 2013).

Esse estado divide-se em três regiões, referente à suas características na tradição de produção de vinhos: região tradicional (municípios do Vale do Rio do Peixe e a Carbonífera no Sul), região nova (cidades de Rodeio, Nova Trento e Chapecó) e região super nova ou de altitude (municípios do Planalto Serrano) (ROSIER, 2003).

A grande diversidade em áreas com produção vitícola gera um desafio em estabelecer e garantir a origem dos vinhos, já que estes apresentam suas características influenciadas por diversos fatores como: variedades de uvas, características de solo e clima, práticas enológicas e de manejo vitícola, transporte e armazenamento (ALMEIDA; VASCONCELOS, 2003; ÁLVAREZ et al., 2007; ŠPERKOVÁ; SUCHÁNEK, 2005).

Os sistemas de indicações geográficas aplicados em muitos países tradicionais na produção de vinhos visam reforçar esta defesa da tipicidade do vinho produzido em uma determinada região, como também garantir uma segurança de compra ao consumidor, valorizando por meio de uma identificação regional que garante a qualidade do vinho e evita fraudes.

Técnicas analíticas de laboratório são ferramentas importantes para controle e caracterização de uma denominação de origem. Atualmente, se dispõe de um grande número de técnicas analíticas que em conjunto auxiliam identificar a autenticidade de vinhos, como o conteúdo de constituintes orgânicos, composição de elementos metálicos e análises de isótopos estáveis (SAURINA, 2010).

A partir dos anos 90, nos países europeus que apresentam as maiores produções de vinhos, o controle do vinho é assegurado pela União Europeia através de medições isotópicas junto com a formação de um banco de dados isotópico dos vinhos desenvolvidos por cada país membro produtor da União Européia (BRÉAS et al., 1994; ROSSMANN et al., 1996).

As análises isotópicas de carbono do etanol e oxigênio da água do vinho em conjunto com elementos minerais são ferramentas que podem ser utilizadas para caracterização dos vinhos procedentes de regiões distintas, visando identificar e valorizar estas diferenças regionais.

No Brasil as análises da razão isotópica de carbono e oxigênio em conjunto com análise de minerais já foram aplicadas e estudadas para vinhos provenientes de regiões vitícolas do estado do Rio Grande do Sul.

Esse trabalho teve como objetivo aplicar as técnicas de análise da razão isotópica de carbono e oxigênio, bem como técnicas de análise da composição mineral em vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot, safra 2013, a fim de diferenciar três regiões vitícolas de Santa Catarina.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A viticultura mundial destinada à agroindústria encontra-se entre 30° e 50° latitude Norte e 30° e 45° latitude Sul. Em 2012, a área total de vinhedos no mundo alcançou cerca de 7,52 milhões de hectares, apresentando uma produção de uvas de aproximadamente 69,1 milhões de toneladas, paralelamente a uma produção de vinhos na ordem de 252 milhões de hectolitros (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 2013).

A viticultura brasileira encontra-se em plena expansão e ocupa uma área de, aproximadamente, 82 mil hectares, com vinhedos estabelecidos desde o extremo sul do país, em latitude de 30° 56' 15'' Sul, até regiões situadas muito próximas ao equador, em latitude de 5° 11' 15'' Sul. Em função da diversidade ambiental, existem polos com viticultura característica de regiões temperadas, com um período de repouso hibernal; polos em áreas subtropicais, e polos de viticultura tropical, onde é possível a realização de podas sucessivas, com a realização de dois e meio ciclos vegetativos por ano. A produção de uvas é da ordem de 1,4 milhões de toneladas/ano. Deste total, aproximadamente 57% é destinado ao processamento, para a elaboração de vinhos, sucos e outros derivados, e 43% é remetido ao consumo *in natura* (MELLO, 2013).

Há uma grande variabilidade de material genético utilizado no Brasil, cultiva-se cerca de 120 cultivares de *Vitis vinifera* e mais de 40 cultivares de uvas americanas, onde inclui-se espécies de *Vitis labrusca*, *Vitis bourquina* e híbridas interespecíficas (CAMARGO; TONIETTO; HOFFMANN, 2011). Contudo, a produção de vinhos finos está concentrada principalmente nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, com mais de 90% da produção nacional.

O estado do Rio Grande do Sul, maior produtor de uvas e vinhos do Brasil, apresenta uma área plantada aproximada de 51 mil hectares, produzindo em torno de 840 mil toneladas de uvas e processando aproximadamente 580 milhões de litros de vinhos, sucos e derivados da uva. Santa Catarina, apesar de ocupar atualmente o sexto lugar no ranking nacional de produção de uvas ao redor de 70,9 mil toneladas, é o segundo maior fabricante nacional de vinhos, espumantes, sucos e mostos. Apresenta uma área plantada de 5.176 hectares com vinhedos e uma produção total de pouco mais de 21 milhões de litros de vinhos e sucos (MELLO, 2013).

## 2.1 Regiões produtoras em Santa Catarina

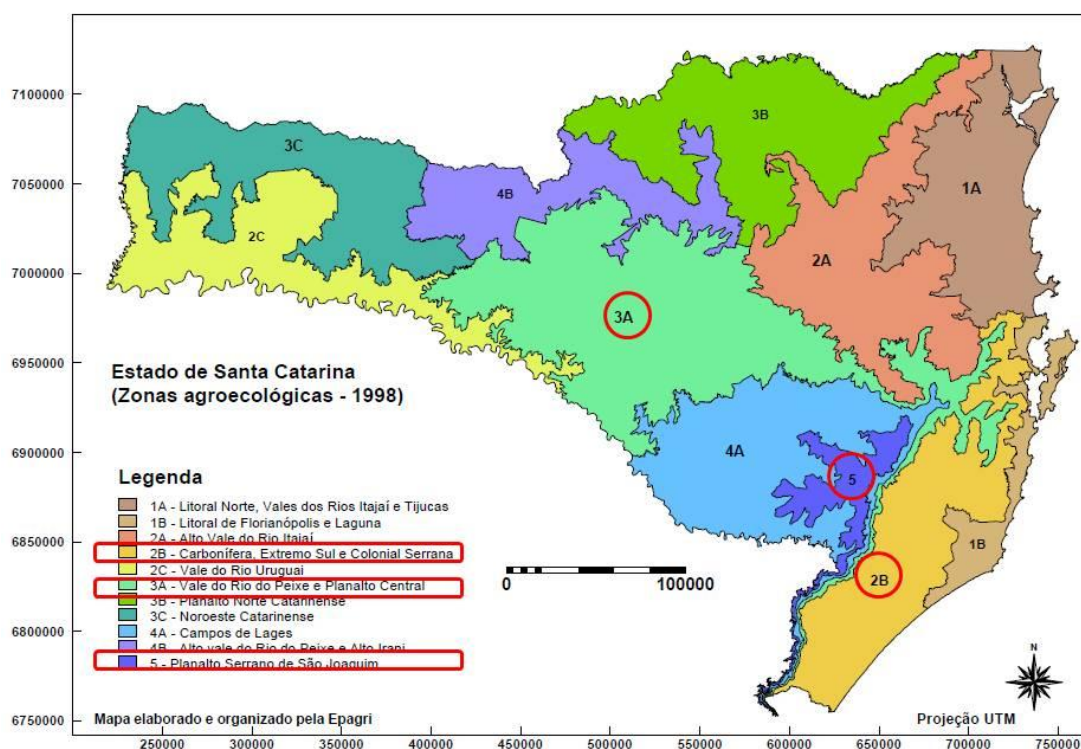
As primeiras tentativas de produzir vinhos em terreno catarinense aconteceram com a chegada dos colonizadores açorianos no século XVIII, porém a atividade não avançou (SOUSA, 1996).

A evolução da vitivinicultura em solo catarinense apresentou um modelo semelhante ao ocorrido no estado do Rio Grande do Sul. Uma vez que, a produção vinícola catarinense só veio a se concretizar após a chegada dos imigrantes italianos no final do século XIX, tornando-se uma atividade de exploração agrícola tradicional, com grande importância socioeconômica, nas regiões do Vale do Rio do Peixe e de Urussanga (ROSIER, 2003).

Na viticultura catarinense existe um predomínio do cultivo de variedades americanas (*Vitis labrusca*) e híbridas sendo que 75% do volume da produção de uvas apresenta como destino final a vinificação (ROSIER; LOSSO, 1997)

Nos últimos anos, esse estado vem se destacando na produção de uvas viníferas (*Vitis vinifera*) para a produção de vinhos finos. Algumas áreas com condições climáticas diferenciadas, como clima ameno associado à elevada altitude, produzem matéria-prima para a elaboração de vinhos distintos, com intensa coloração em tintos, definição aromática e equilíbrio gustativo. Dentre essas áreas podemos citar diversos municípios nas regiões Carbonífera, Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano de São Joaquim, onde as localizações dessas regiões e características podem ser observadas na Figura 1 e Tabela 1 (ROSIER, 2003; THOMÉ et al., 1999).

Figura 1 - Mapa do Estado de Santa Catarina com destaque para as regiões vitícolas: Carbonífera, Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano.



Fonte: Zoneamento agroecológico e socioeconômico do Estado de Santa Catarina (THOMÉ et al., 1999)

Tabela 1 - Localização geográfica e índices climáticos geovitícolas das regiões Carbonífera, Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano de São Joaquim.

	Vale do Rio do Peixe	Carbonífera	Planalto Serrano de São Joaquim
Altitude Média	750 m	50 m	1415 m
Classificação Köppen	Cfb (clima temperado constantemente úmido, sem estação seca e com verão fresco)	Cfa (clima subtropical constantemente úmido, sem estação seca e com verão quente)	Cfb (clima temperado constantemente úmido, sem estação seca e com verão fresco)
Temperatura média anual	15,8 a 17,9°C	17 a 19,3°C	11,4 a 13,8°C
Variação da	1.460 a 1.820mm	1.220 a 1.660mm	1.450 a 1.650mm

Precipitação anual			
Variação da	2.137 a 2.373h	1.855 a 2.182h	1.824h
Insolação anual			
Índice Heliotérmico	----	----	Frio
Índice de Frio	----	----	Noites Frias
Noturno			
Índice de Seca	----	----	Úmido

Fonte: (BANCO REGIONAL DE DESENVOLVIMENTO DO EXTREMO SUL – BRDE, 2005; BRIGHENTI; TONIETTO, 2004; TONIETTO; CARBONNEAU, 2004; THOMÉ et al., 1999).

Historicamente, a produção de vinhos em Santa Catarina pode ser dividida em três regiões bem definidas de acordo com a tradição cultural: “Tradicional”, “Nova” e “Super Nova ou de Altitude” (ROSIER, 2003).

De acordo com essa classificação cultural, a região definida como “Tradicional” abrange os municípios da região Vale do Rio do Peixe (Videira, Tangará, Pinheiro Preto, Salto Veloso, Rio das Antas, Iomerê, Fraiburgo e Caçador), como também da região Carbonífera do estado (municípios de Urussanga, Pedras Grandes, Braço do Norte, Nova Veneza e Morro da Fumaça), cuja base histórica é a produção de vinhos coloniais, existe também um pequeno crescimento na fabricação de vinhos finos (ROSIER et al., 2004)

A segunda região é denominada como “Nova Região” e abrange as áreas dos municípios de Nova Trento, no Vale do Rio Tijucas, Rodeio, no Vale do Rio Itajaí e Chapecó no oeste catarinense. Finalmente, a terceira região, também conhecida como a “Super Nova ou de Altitude”, que abrange os municípios localizados na região Planalto Serrano de São Joaquim e Vale do Rio do Peixe, sendo esses, São Joaquim, Água Doce, Bom Retiro e Campos Novos, os quais destacam-se especialmente na produção de uvas viníferas (*Vitis vinifera*) para a produção de vinhos (BANCO REGIONAL DE DESENVOLVIMENTO DO EXTREMO SUL – BRDE, 2005; ROSIER, 2003).

### 2.1.1 Região Vale do Rio do Peixe

Em Santa Catarina, a vitivinicultura apresenta expressão econômica especialmente na região do Vale do Rio do Peixe, com latitude de 27°03’ Sul, longitude 51°06’ Oeste e altitude entre 600 a 800 metros acima do nível do mar. Esta região exhibe como indicadores climáticos médios uma precipitação anual de 1.700 mm, temperatura

média de 17,1°C e umidade relativa do ar de 80% (BANCO REGIONAL DE DESENVOLVIMENTO DO EXTREMO SUL – BRDE, 2005).

O Alto Vale do Rio do Peixe é responsável por cerca de 80% da produção de uva e vinho de Santa Catarina e o cultivo apresenta um perfil parecido com a Serra Gaúcha. O clima é úmido com verões frescos, predominando os minifúndios onde os parreirais têm de dois a três hectares em média. A área plantada corresponde a 1.707 hectares, ocupada por 798 viticultores, cuja produção no ano 2000 foi de aproximadamente vinte milhões de quilogramas de uvas (SDA/EPAGRI, 2001). As uvas são destinadas à elaboração de vinhos e de sucos, e uma pequena porcentagem vai para o consumo *in natura* (BANCO REGIONAL DE DESENVOLVIMENTO DO EXTREMO SUL – BRDE, 2005).

### **2.1.2 Região Carbonífera**

A região Sul conhecida também como Carbonífera é composta por vales localizados em latitude 28°28' Sul, longitude 49°11' Oeste e altitude de aproximadamente 50 metros acima do nível do mar. Predominantemente, os solos apresentam características classificadas como cambissolo háplico (sem horizonte A húmico) e clima subtropical úmido de verões quentes (KÖPPEN; GEIGER, 1928). A região do município de Urussanga é caracterizada por pequenos produtores, agricultura familiar, onde a tradição de vinificar a uva da cultivar Goethe é um legado deixado pela imigração italiana. Apresentando características únicas os vinhos dessa cultivar tornaram-se emblemáticos nesta região. A tipicidade, especificidade e história dos vinhos elaborados com a Goethe proporcionaram a primeira Indicação Geográfica no estado de Santa Catarina em 2011, com a delimitação e identificação de área geográfica “Vales da Uva Goethe” (PROGOETHE, 2012).

Esta região é composta por cerca de 120 produtores de uva, que fabricam ao redor de 3,5 milhões de litros de vinho. A região distingue-se das demais do Estado de Santa Catarina justamente por apresentar sua principal produção baseada na uva Goethe, que possui qualidades próprias que diferenciam o seu vinho das demais cepas cultivadas no Brasil. É uma uva híbrida, com material genético de *Vitis vinifera* e *Vitis labrusca*, que apresenta aroma e paladar frutado, e cuja tipicidade é um dos elementos que mais contribuem para a divulgação da bebida. Além da Goethe, a região produz outras cultivares como Niágara e a Bordô (BANCO REGIONAL DE DESENVOLVIMENTO DO EXTREMO SUL – BRDE, 2005).



### **2.1.3 Região Planalto Serrano de São Joaquim**

A região do Planalto Serrano de São Joaquim caracteriza-se pelo clima frio, úmido e por noites frias (TONIETTO; CARBONNEAU, 2004). A temperatura média anual é de 13 °C e a média histórica de precipitação, registrada entre 1956 e 2003, está entre 1300 a 1900 mm (BRIGHENTI; TONIETTO, 2004).

Nesta região de altitude do estado catarinense, a viticultura nos últimos anos vem adquirindo uma grande importância em nível nacional, impulsionada em grande parte pelo alto potencial para produção de vinhos finos de qualidade. De acordo com pesquisas realizadas, a produção de uvas no Planalto de Santa Catarina vem apresentando características particulares e distintas de outras regiões produtoras do Brasil, devido a esta região permitir a completa maturação fisiológica a qual é necessária para a elaboração de vinhos com qualidade superior (BRIGHENTI; TONIETTO, 2004; FALCÃO, 2007; ROSIER et al., 2004). O potencial regional para o cultivo de cultivares *Vitis vinifera* está ligado principalmente a fatores diferenciados de clima (SILVA; BORGHEZAN; VIEIRA, 2008).

Neste sentido, existe uma busca considerável por novas áreas em Santa Catarina, as quais possam permitir o desenvolvimento com bases em condições edafoclimáticas favoráveis para produção de vinhos de qualidade.

A atividade da vitivinicultura é desenvolvida em diversas regiões do mundo, com diferentes condições de solos e clima, entretanto, o clima é o principal fator determinante no potencial adaptativo de cultivares, como também, promotor de distintas tipicidades (BRIGHENTI; BONIN, 2008; FIALHO; TONIETTO, 2008; JONES, 2008).

A chamada região do Planalto Catarinense, “Super Nova” ou de Altitude, que compreende aos municípios do Planalto Serrano, está investindo fortemente na produção de vinhos finos. A atividade vitivinícola nesses locais se desenvolve baseada em investimentos empresariais modernos além de pesquisas técnicas regionais, diferentemente das regiões anteriores, as quais estavam extremamente ligadas a fatores culturais da imigração italiana (BANCO REGIONAL DE DESENVOLVIMENTO DO EXTREMO SUL – BRDE, 2005)

## **2.2 Análises Isotópicas em Vinhos**

Grande parte das moléculas químicas encontradas na natureza é constituída por uma diversidade de isótopos, ou seja, sua composição é formulada de vários átomos de um elemento químico com mesmo número atômico, porém com diferentes números de

massa. A diferença no número de massa é condicionada pela variação da quantidade de nêutrons existentes em cada isótopo. Isótopos de um mesmo elemento químico geralmente apresentam comportamento físico-químico semelhante, uma vez que as reações químicas acontecem entre elétrons na eletrosfera. Entende-se com isso que, mesmo pertencendo ao mesmo grupo químico, eventuais diferenças nas razões isotópicas serão inferiores àquelas observáveis entre elementos químicos distintos. Dessa maneira, a variação isotópica presente nos átomos dos elementos químicos é mantida quando eles formam as diferentes moléculas e substâncias que existem na natureza (RUSSEL, 1982).

Alguns isótopos são capazes de emitir radiação através da perda de partículas subatômicas ou de energia, sendo denominados isótopos radioativos. Na ausência de qualquer forma de emissão de radiação são denominados de isótopos estáveis. Alguns isótopos estáveis são de especial interesse para pesquisas em diversas áreas do conhecimento biológico, geológico, físico e químico. Os principais isótopos estáveis estudados são o hidrogênio, oxigênio, carbono, nitrogênio e enxofre. Os isótopos “leves” desses elementos, que possuem massa atômica menor ( $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ) são os mais abundantes, enquanto que os isótopos “pesados” que possuem massa atômica maior ( $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{34}\text{S}$ ), estão presentes no ambiente em quantidades ínfimas, conforme observado na Tabela 2 de abundância natural dos isótopos (MORRISON; BOYD, 1990).

Tabela 2 - Médias de abundância natural de isótopos estáveis "leves" e “pesados” utilizados em autenticação de commodities alimentares.

Elemento	Isótopo	% Abundância Média (Rossman, 2001)
Hidrogênio	$^1\text{H}$	99,9855
	$^2\text{H}$	0,0145
Carbono	$^{12}\text{C}$	98,892
	$^{13}\text{C}$	1,108
Nitrogênio	$^{14}\text{N}$	99,6337
	$^{15}\text{N}$	0,3663
Oxigênio	$^{16}\text{O}$	99,7587
	$^{17}\text{O}$	0,0375
	$^{18}\text{O}$	0,2039

Fonte: (CALDERONE; GUILLOU, 2008).

As proporções isotópicas de um elemento não são constantes devido a variações naturais ocorrentes nos diversos processos físico-químicos, os quais ocasionam o fracionamento isotópico. Desses processos resulta o enriquecimento ou decréscimo da forma isotópica mais pesada (KLEIN; KLEIN, 1982). O fracionamento isotópico biológico proporciona uma distribuição desigual dos isótopos mais leves e mais pesados entre os reagentes e produtos das reações. Na maioria dos casos, os isótopos mais leves são preferencialmente utilizados e os mais pesados são enriquecidos na fração residual do substrato (MORASCH et al., 2001). A magnitude do fracionamento isotópico na natureza é afetada pelas diferenças ambientais, ou seja, variações nas condições meteorológicas como umidade, temperatura, ventos, entre outras (BRAUSE, 1984).

A composição isotópica das plantas é dependente das condições locais ambientais e do metabolismo vegetal de cada espécie, resultando em produtos alimentícios com características de serem isotopicamente semelhantes às plantas geradoras (LICATTI, 1997).

A determinação da razão isotópica de elementos leves em especial o carbono, hidrogênio e oxigênio, vem sendo aplicada não somente na elucidação de rotas bioquímicas e mecanismos de reações, mas também vem ganhando importância no controle da autenticidade e origem de alimentos e ingredientes alimentícios (MARTIN; MARTIN, 1991) (ROSSMANN, 2001).

Diversas análises isotópicas são utilizadas neste momento como métodos oficiais na Europa e América do Norte para testes de autenticidade de commodities alimentares. A Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) recomenda análise isotópica para detecção de água exógena (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 1996) e/ou adição de açúcares (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 2001) em vinhos e derivados, além disso, essas análises vêm sendo realizadas para auxiliar a determinação de origem geográfica de vinhos (BRÉAS et al., 1994; ROSSMANN et al., 1996).

Estes métodos estão baseados em medições do conteúdo de isótopos estáveis ( $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ), de um produto ou algum componente específico, podendo ser algum ingrediente ou alguma molécula peculiar de algum produto (CALDERONE; GUILLOU, 2008). Esta característica apresenta-se embasada no fato de que estas mesmas moléculas exibem variabilidade isotópica dependendo da sua origem, sintética ou proveniente do metabolismo vegetal, a exemplo de plantas C3 e C4 (CABAÑERO; RUPÉREZ, 2012).

As determinações, realizadas através de ressonância magnética nuclear (NMR) e/ou espectrometria de massa da razão isotópica (IRMS), detectam estes isótopos e resultam em informações de origens geográficas e botânicas as quais são frequentemente consideradas características importantes para muitos alimentos e regulações nacionais e internacionais (CALDERONE; GUILLOU, 2008).

### 2.3 Razão de Isótopos estáveis de Carbono

A razão isotópica do  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  apresenta expressão em delta ( $\delta$ ) por mil (‰) e é determinada por espectrometria de massa em comparativo com o padrão internacional PDB, fóssil carbonatado da era Cretácea (*Bellemnitella americana*) da formação Pee Dee da Carolina do Sul, nos Estados Unidos da América. De modo semelhante, a razão isotópica  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  é determinada conforme o padrão internacional V-SMOW (Viena Standard Mean Ocean Water) também expresso em permilagem (‰) (BRÉAS et al., 1994).

Nos vegetais existem basicamente duas vias principais de fixação de  $\text{CO}_2$  durante o processo de fotossíntese, denominando-se ciclo C3 e C4. Em ambos os ciclos, o carbono sofre uma discriminação isotópica, gerando uma redução na concentração de  $^{13}\text{C}$  e por consequência um acréscimo na concentração de  $^{12}\text{C}$ . Em plantas do ciclo C3 (Ciclo de Calvin), onde o primeiro composto da rota bioquímica é um composto de três carbonos, a ribulose-5-fosfato é utilizada como receptora do  $\text{CO}_2$  atmosférico, sendo este gás absorvido por difusão através dos estômatos passando para o interior das células para que possa ocorrer a síntese de carboidratos. As plantas do chamado Ciclo C4 (Ciclo de Hatch-Slack) utilizam o oxalacetato como molécula receptora do  $\text{CO}_2$  e os primeiros metabólitos deste ciclo possuem quatro átomos de carbono. A razão isotópica de carbono das plantas C3 e C4 são diferentes, com valores para  $\delta^{13}\text{C}$  para plantas C4 entre -9 a -15‰ e para plantas C3 essa variação fica entre -23 a -32‰ (CABAÑERO; SAN-HIPÓLITO; RUPÉREZ, 2007; MARTINELLI, 2003; PISSINATTO et al., 1999).

Por fim, os valores da  $\delta^{13}\text{C}$  das plantas CAM (metabolismo do ácido das crassuláceas) e dos seus metabólitos resultam em quantidades intermediárias entre plantas C3 e C4, -15‰ a -24‰ (CABAÑERO; SAN-HIPÓLITO; RUPÉREZ, 2007).

Em produtos fermentados como o vinho, o dióxido de carbono produzido deve refletir a origem botânica dos açúcares formados a partir do metabolismo da planta originária (DUCATTI, 2000).

A videira é um vegetal de ciclo fotossintético C3, que apresenta razão isotópica do carbono em torno de -28‰, por outro lado espécies como o milho e a cana de açúcar, plantas com metabolismo fotossintético C4, apresentam valores médios da razão isotópica do carbono de -14‰. Neste sentido, através da técnica da diluição dos isótopos estáveis do carbono, pode-se detectar quantitativamente a proporção de álcool de cana de açúcar adicionado ao vinho. Porém, a adição de outras substâncias exógenas provenientes de plantas com o mesmo metabolismo da videira, como o álcool de arroz e laranja ou o açúcar de beterraba, não são detectados por este método (DUCATTI, 2000). Sabe-se também que a origem geográfica destes produtos pode ser diferenciada em função de que os valores da razão isotópica do  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  diminuem em plantas cultivadas no equador em direção aos polos (KELLY; HEATON; HOOGEWERFF, 2005).

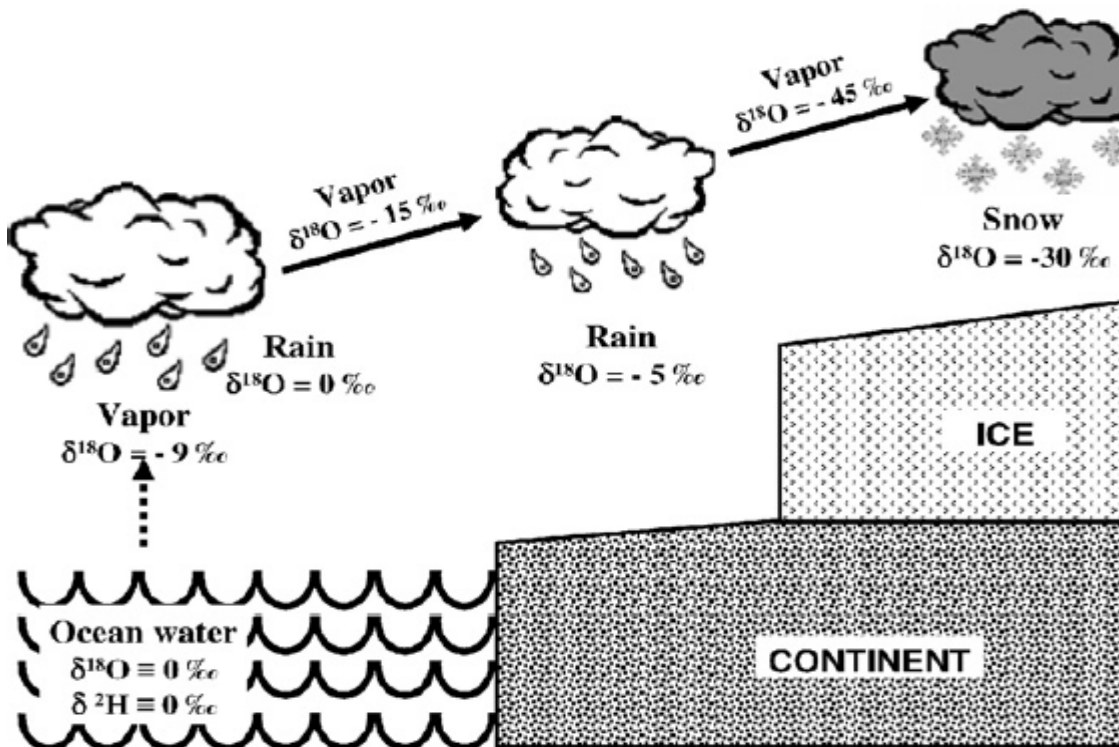
Para vinhos de distintas regiões, encontraram-se valores de carbono na faixa de -26,4‰ a -28,6‰ para locais de clima frio e seco e -24,7‰ a -26,9‰ para locais de clima quente e úmido (KOŠIR et al., 2001).

#### **2.4 Razão de Isótopos estáveis de Oxigênio**

O fracionamento dos isótopos de hidrogênio e oxigênio acontece durante os processos de evaporação e condensação do ciclo da água: a água passando do estado líquido no oceano para o estado de vapor de água na atmosfera sofre um forte fracionamento isotópico, resultando em um esgotamento de isótopos pesados ( $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$ ) no vapor e nas nuvens. A extensão do fracionamento é dependente da temperatura (CALDERONE; GUILLOU, 2008).

Com a movimentação das massas de ar dos oceanos e mares para os continentes, esta se resfria e perde o vapor de água na forma de precipitação. Durante este processo, a chuva que precipita é enriquecida isotopicamente e o vapor d'água torna-se progressivamente mais esgotado no conteúdo de  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  (Figura 2) (ROZANSKI; ARAGUÁS-ARAGUÁS; GONFIANTINI, 1993).

Figura 2 - Efeito climático e geológico sobre o fracionamento isotópico de elementos da água.



Fonte: CALDERONE; GUILLOU, 2008.

Os fatores que apresentam maior importância no conteúdo de  $^{18}\text{O}$  da água da planta são a evapotranspiração e as condições de disponibilidade hídrica existente no solo onde as plantas estão localizadas. Neste sentido, as condições climáticas da região, como o volume de precipitação, temperatura e ventos, influenciam diretamente nas características isotópicas, modificando processos de transpiração de folhas e frutos. Dependendo dos volumes de precipitação acontecem modificações no enriquecimento de  $^{18}\text{O}$  na água da planta se comparado com a água do solo (MAGDAS; MOLDOVAN; CRISTEA, 2012).

Durante o processo de absorção hídrica através do sistema radicular dos vegetais, inicialmente não se observa um fracionamento significativo nos isótopos de hidrogênio e oxigênio da água. Contudo, no momento em que a água da planta se movimenta para os tecidos mais expostos à luz solar, como as folhas e frutos, o intenso processo de evapotranspiração presente nestes tecidos promove um enriquecimento do conteúdo de  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  da água residual das células, água essa que participa da formação de compostos orgânicos destes órgãos. Do mesmo modo que a razão isotópica do carbono presente nos açúcares fermentáveis da uva são precursores do etanol no vinho.

A água, por outro lado, também presente na fermentação preservará o enriquecimento isotópico do oxigênio oriundo de folhas e frutos da videira, sendo esta água distinta da água do ambiente. Neste sentido, a análise do oxigênio da água endógena dos vegetais e dos produtos derivados se apresenta como uma ferramenta auxiliadora para identificar acréscimos de água em vinhos (BRÉAS et al., 1994).

As variações do conteúdo isotópico da água endógena de videiras ocorrem basicamente em função da evapotranspiração diferenciada da planta em ambientes quentes e secos em relação a locais frios e úmidos. Assim sendo, as diferenças entre a quantidade de  $^{18}\text{O}$  presente nas videiras, e por consequência no teor de água do mosto e do vinho de regiões diferentes são normalmente superiores aos teores de água ambiente disponível para as plantas (ROSSMANN et al., 1999).

Independente da cultivar de uva estudada, houveram diferenças importantes nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de três regiões do Rio Grande do Sul. Onde as amostras da Serra Gaúcha apresentaram valores elevados de  $\delta^{18}\text{O}$  comparado com as regiões da Campanha e Serra do Sudeste, estas diferenças foram explicadas por condições meteorológicas como umidade e temperatura (DUTRA et al., 2011).

Em análise de vinhos europeus, observou-se uma diferença para o  $\delta^{18}\text{O}$  conforme a origem climática. Vinhos originários de clima quente como os provenientes de Portugal, Espanha e Grécia apresentaram valores médios de 5,2‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ , já os países de clima temperado obtiveram valores de 2,3‰ e países de clima frio resultaram em valores médios de 0,7‰ (BRÉAS et al., 1994).

Em avaliações de vinhos alemães das safras de 1995 a 2003, observaram-se resultados mais negativos para  $\delta^{18}\text{O}$  (valor médio -3,82‰) na safra de 1998, a qual apresentou maior índice de precipitação no momento de maturação das uvas. Contrapondo este fato, foram observados em safras de menor precipitação durante a maturação valores positivos, a exemplo da safra 2003 (valor médio de 4‰). Reforçando o fato de que as condições climáticas, principalmente no momento de maturação, interferem nos valores isotópicos, sendo importante realizá-las anualmente (CHRISTOPH et al., 2007).

## **2.5 Elementos minerais**

A uva, sendo um produto de origem vegetal, possui uma composição diversificada de elementos minerais, os quais são absorvidos através do sistema radicular da videira. Desse modo, as características do sistema radicular podem exercer

uma importante função na absorção dos minerais (ALVARENGA et al., 2004). Além disso, o conteúdo mineral encontra-se localizado, principalmente, nas cascas, sementes e parede celular da polpa da uva (RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008).

A fração química mineral das uvas e conseqüentemente dos vinhos podem estar relacionados com o tipo de solo, de clima, de cultivar e de porta-enxerto da videira, das fertilizações efetuadas e dos tratamentos fitossanitários para controle de pragas e fungos. Também podem ser influenciados pelas tecnologias e processos adotados na vinificação, através da utilização de produtos que contenham determinados elementos químicos, de práticas enológicas que promovam a extração de compostos da uva ou até mesmo pelo contato direto do mosto e do vinho com materiais e equipamentos durante sua elaboração, conservação, estabilização e engarrafamento. Um procedimento de maceração prolongada contribui para o aumento no teor de minerais nos vinhos, já a estabilização, em contrapartida, promove a redução de minerais, principalmente cálcio e potássio (ÁLVAREZ et al., 2007; GALGANO et al., 2008; GRINDLAY et al., 2008).

Devido à relação direta com a composição do solo, os minerais permitem uma diferenciação das uvas de acordo com o local de produção (FRÍAS et al., 2003). As determinações do conteúdo de minerais se mostram importantes devido às implicações enológicas e toxicológicas destes elementos, como também auxiliam na caracterização química dos vinhos e identificação de sua origem geográfica, sendo esta última de grande importância para os produtores e consumidores, uma vez que fornecem dados determinantes para garantia da qualidade (GALGANO et al., 2008; GONZÁLVEZ et al., 2009; GRINDLAY et al., 2008; PANEQUE et al., 2010).

Esta composição mineral de vinhos pode ser feita através de técnicas com capacidade de detecção multielementar, a exemplo da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a qual é adequada para a determinação precisa e rápida de elementos-traço e oligoelementos em uma mesma amostra (GONZÁLVEZ et al., 2009). A ICP-MS proporciona alta seletividade, sensibilidade e baixos limites de detecção quando comparada a outras técnicas (COETZEE et al., 2005; GALGANO et al., 2008).

A composição de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado consiste em um sistema de introdução de amostras, uma fonte de ionização, um sistema de focalização, um analisador de massa e um sistema de detecção de íons (ULRICH, 2001). O fundamento do plasma é baseado no estado de energia de um gás no qual praticamente todos os átomos e moléculas são ionizados. Inicia-se com a



introdução de um fluxo de gás com elétrons livres oriundos de uma faísca de alta tensão e a sua sustentação é alcançada por meio de campos eletromagnéticos flutuantes produzidos pelo gerador de onda de rádio frequência. Devido ao alto estado de energia do plasma, as moléculas injetadas são quebradas em seus elementos químicos constituintes que, então, são ionizados. O feixe de íons formado é extraído desta região por diferença de pressão, sendo direcionado para uma região de focalização. O feixe é acelerado, colimado e arremessado em um campo magnético onde os íons são separados de acordo com a razão massa/carga ( $m/z$ ). O feixe chega ao sistema analisador dotado de um detector simultâneo (SATO; KAWASHITA, 2002; ULRICH, 2001).

A ICP-MS oferece diferentes procedimentos de quantificação dependendo da precisão requerida. O modo de análise de diluição isotópica apresenta a mais alta qualidade de resultados e requer 56 calibrações externa com padrões de cada elemento a ser determinado. A abordagem semi-quantitativa é uma aplicação versátil da ICP-MS, que permite a determinação de 81 elementos, com erros inferiores a 20% para a maioria dos elementos. Na análise semi-quantitativa, um software corrige automaticamente as interferências isotópicas e a interferência de espécies moleculares, listando cada elemento presente na amostra junto com sua concentração. Ao contrário do método de análise quantitativa, a calibração é conseguida usando apenas poucos elementos distribuídos em toda a faixa de massa de interesse. O processo de calibração é usado para atualizar os dados de resposta interna que se correlacionam com as medidas de intensidade dos íons para as concentrações de elementos de uma solução. Durante a calibração, as respostas são ajustadas para explicar as mudanças na sensibilidade do instrumento e as variações na amostra (CATARINO; CURVELO-GARCIA; SOUSA, 2006).

Através da ICP-MS foi possível quantificar o teor de alguns minerais para diferenciar vinhos de diferentes regiões da Bohemia (República Tcheca). Os elementos minerais de maior importância foram o Al, K, Li, Mg, Mn, Mo, Rb, Sr e V, onde permitiram classificação de 97,4% dos vinhos brancos e 100% dos vinhos tintos (ŠPERKOVÁ; SUCHÁNEK, 2005).

Em vinhos canadenses, através do conteúdo mineral de elementos como Sr e Rb foi possível diferenciar as regiões de Ontario e British Columbia. Relações isotópicas de Sr em vinhos também vêm sendo utilizadas como indicador de procedência e refletem os teores de Sr no solo, os quais sugerem que os teores isotópicos deste elemento são

insignificadamente afetados por práticas enológicas (TAYLOR; LONGERICH; GREENOUGH, 2003).

Em trabalhos com vinhos brasileiros do Rio Grande do Sul, o conteúdo de Li e Rb foram eficientes para diferenciação das regiões estudadas. Sendo que, independente da cultivar de uva, esses elementos foram capazes de diferenciar vinhos da Serra Gaúcha, Serra do Sudeste e Campanha (DUTRA et al., 2013).

### 3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMI, L. et al. Geographic origin of southern Brazilian wines by carbon and oxygen isotope analyses. p. 2943–2948, 2010.
- ALMEIDA, C. M. R.; VASCONCELOS, M. T. S. D. Multi-element composition and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  of wines and their potentialities as fingerprints of wine provenance. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 18, n. 1, p. 15–27, 2003.
- ALVARENGA, A. A. et al. Absorption des nutrientes et croissance des porte-greffes de vigne en présence d'aluminium. **Journal International Des Sciences de La Vigne Et Du Vin**, v. 38, p. 119–129, 2004.
- ÁLVAREZ, M. et al. Study of mineral profile of Montilla-Moriles “fino” wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 5, p. 391–395, 2007.
- BANCO REGIONAL DE DESENVOLVIMENTO DO EXTREMO SUL – BRDE. VITIVINICULTURA EM SANTA CATARINA Situação atual e perspectivas. 2005.
- BERTOLDI, D. et al. Accumulation and distribution pattern of macro- and microelements and trace elements in *Vitis vinifera* L. cv. Chardonnay berries. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 13, p. 7224–7236, 2011.
- BRAUSE, A. R. Fruits and Fruits Products. Verification of authenticity of orange juice. **Of The Association Of Official Analytical Chemists**, v. 67, p. 535–539, 1984.
- BRÉAS, O. et al. Isotope ratio mass spectrometry: Analysis of wines from different european countries. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 8, n. 12, p. 967–970, 1994.
- BRIGHENTI, E.; BONIN, V. **Comportamento fenológico de cultivares de videira (*Vitis vinifera*), na região de São Joaquim, SC.** (EPAGRI, Ed.) Seminário Nacional De Fruticultura De Clima Temperado. **Anais...**São Joaquim: 2008
- BRIGHENTI, E.; TONIETTO, J. **O clima de São Joaquim para a viticultura de vinhos finos: classificação pelo Sistema CCM Geovítica.** Congresso Brasileiro de Fruticultura. **Anais...**Florianópolis: 2004
- CABAÑERO, A. I.; RUPÉREZ, M. Carbon isotopic characterization of cider CO<sub>2</sub> by isotope ratio mass spectrometry: a tool for quality and authenticity assessment. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 26, n. 16, p. 1753–1760, 2012.
- CABAÑERO, A. I.; SAN-HIPÓLITO, T.; RUPÉREZ, M. GasBench/ isotope ratio mass spectrometry: a carbon isotope approach to detect exogenous CO<sub>2</sub> in sparkling drinks. **Rapid communications in mass spectrometry : RCM**, v. 21, n. 21, p. 3323–3328,

2007.

CALDERONE, G.; GUILLOU, C. Analysis of isotopic ratios for the detection of illegal watering of beverages. **Food Chemistry**, v. 106, n. 4 SPEC. ISS., p. 1399–1405, 2008.

CAMARGO, U. A.; TONIETTO, J.; HOFFMANN, A. Progressos na viticultura brasileira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. spe1, p. 144–149, 2011.

CASTIÑEIRA GÓMEZ, M. D. M. et al. Changes of the Metal Composition in German White Wines through the Winemaking Process. A Study of 63 Elements by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 10, p. 2953–2961, 2004.

CATARINO, S.; CURVELO-GARCIA, A. S.; SOUSA, R. B. DE. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A comparison of two calibration approaches. **Talanta**, v. 70, n. 5, p. 1073–1080, 2006.

CHRISTOPH, N. et al. Wine Authentication Using Stable Isotope Ratio Analysis: Significance of Geographic Origin, Climate, and Viticultural Parameters. **Acs Symposium Series**, v. 952, p. 166–179, 2007.

CISNEROUS, B. O. A. et al. Tequila authenticity assessment by headspace SPME-HRGC-IRMS analysis of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of ethanol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 7520–7523, 2002.

COETZEE, P. P. et al. Multi-element analysis of south african wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 13, p. 5060–5066, 2005.

CUGNETTO, A. et al. Tracing the “terroirs” via the elemental composition of leaves, grapes and derived wines in cv Nebbiolo (*Vitis vinifera* L.). **Scientia Horticulturae**, v. 172, p. 101–108, 2014.

DUCATTI, C. **Isótopos Estáveis de Carbono. Detecção da adulteração do álcool de cana de açúcar e do milho em vinho, vinagres e outros fermentados.** [s.l.] Universidade Estadual de São Paulo, 2000.

DUTRA, S. V. et al. Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 401, n. 5, p. 1575–1580, 2011.

DUTRA, S. V. et al. Characterization of wines according the geographical origin by analysis of isotopes and minerals and the influence of harvest on the isotope values. **Food Chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2148–2153, 2013.

EPSTEIN, S.; MAYEDA, T. Variation of  $\text{O}^{18}$  content of waters from natural sources.

**Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 4, p. 213–224, 1953.

FABANI, M. P. et al. Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. **Food Chemistry**, v. 119, n. 1, p. 372–379, 2010.

FALCÃO, L. D. **Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina**. **Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

FARQUHAR, G. D.; LLOYD, J. Carbon and oxygen isotope effects in the exchange of carbon dioxide between terrestrial plants and the atmosphere. In: **Stable isotopes and plant carbon-water relations**. San Diego: Academic Press, 1993. p. 47–70.

FIALHO, F. B.; TONIETTO, J. **O site internacional Internet do sistema CCM Geovíticola**. XII Congresso Brasileiro de Vitivinicultura e Enologia. **Anais...**Bento Gonçalves: 2008

FRÍAS, S. et al. Classification of commercial wines from the Canary Islands (Spain) by chemometric techniques using metallic contents. **Talanta**, v. 59, n. 2, p. 335–344, 2003.

GALGANO, F. et al. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 10, p. 1808–1815, 2008.

GONZÁLVEZ, A. et al. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. **Food Chemistry**, v. 112, n. 1, p. 26–34, 2009.

GRINDLAY, G. et al. Application of a microwave-based desolvation system for multi-elemental analysis of wine by inductively coupled plasma based techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 629, n. 1–2, p. 24–37, 2008.

HOPFER, H. et al. Profiling the trace metal composition of wine as a function of storage temperature and packaging type. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 8, p. 1288–1291, 2013.

INMET. **Dados Climatológicos**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE. **Mouillage - Determination du rapport isotopique 18O/16O de l'eau des vins . Resolution OENO 2/96**. Disponível em: <<http://www.oiv.int>>. Acesso em: 26 ago. 2016.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE. **Determination of isotopic ratio of ethanol. Resolution OENO 17/2001**. Disponível em: <<http://www.oiv.int>>. Acesso em: 26 ago. 2016.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE. **Statistical report on world vitiviniculture**. Disponível em: <<http://www.oiv.int/oiv/info/enstatsro>>. Acesso em: 26 ago. 2016.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE. **Compendium of international methods of wine and must analysis**. Paris: [s.n.].

JONES, G. **Climate change: observations, projections, and general implications for viticulture and wine production**. (P. R. and S. S. Sebben, Ed.)XII Congresso Brasileiro de Vitivinicultura e Enologia. **Anais...**Bento Gonçalves: 2008

KELLY, S.; HEATON, K.; HOOGEWERFF, J. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. **Trends in Food Science and Technology**, v. 16, n. 12, p. 555–567, 2005.

KLEIN, P. D.; KLEIN, E. R. Stable isotopes in biomedical research. **Spectra**, v. 8, p. 9–12, 1982.

KOŠIR, I. J. et al. Use of SNIF-NMR and IRMS in combination with chemometric methods for the determination of chaptalisation and geographical origin of wines (the example of Slovenian wines). **Analytica Chimica Acta**, v. 429, n. 2, p. 195–206, 2001.

LICATTI, F. **Isótopos estáveis do carbono (12C, 13C) em plantas dos ciclos bioquímicos C3 e C4**. [s.l.] Universidade Estadual de São Paulo, 1997.

MAGDAS, D. A.; MOLDOVAN, Z.; CRISTEA, G. The use of stable isotopes in quantitative determinations of exogenous water and added ethanol in wines. **AIP Conference Proceedings**, v. 1425, p. 175–177, 2012.

MARENGO, E.; ACETO, M. Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo-based wines. **Food Chemistry**, v. 81, n. 4, p. 621–630, 2003.

MARTIN, G. J. et al. Characterization of the geographic origin of Bordeaux wines by a combined use of isotopic and trace element measurements. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 50, n. 4, p. 409–417, 1999.

MARTIN, M. L.; MARTIN, G. J. Deuterium NMR in study of site-specific natural isotope fraction (SNIF-NMR). **Nmr Basic Principles And Progress**, v. 23, p. 1–33, 1991.

MARTINELLI, L. A. Stable carbon isotopic composition of the wine and CO<sub>2</sub> bubbles of sparkling wines: detecting C<sub>4</sub> sugar additions. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 51, p. 2625–2631, 2003.

MELLO, L. M. R. DE. Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2012. **Comunicado**

**Técnico 137**, p. 1–5, 2013.

MORASCH, B. et al. Stable Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation during Microbial Toluene Degradation: Mechanistic and Environmental Aspects Stable Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation during Microbial Toluene Degradation: Mechanistic and Environmental Aspects †. v. 67, n. 10, p. 4842–4849, 2001.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 9ª Ed. ed. Lisboa: [s.n.].

NICOLINI, G. et al. Changes in the contents of micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments. **Vitis**, v. 43, n. 1, p. 41–45, 2004.

O'LEARY, M. H. et al. Biochemical basis of carbon isotope fractionation. In: **Stable isotopes and plant carbon-water relations**. San Diego: Academic Press, 1993. p. 19–28.

PANEQUE, P. et al. Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing. **Microchemical Journal**, v. 94, n. 2, p. 175–179, 2010.

PAOLA-NARANJO, R. D. DI et al. Fingerprints for Main Varieties of Argentinean Wines: Terroir Differentiation by Inorganic, Organic, and Stable Isotopic Analyses Coupled to Chemometrics. p. 7854–7865, 2011.

PISSINATTO, L. et al. Stable carbon isotopic analysis and the botanical origin of ethanol in Brazilian brandies. **Food Research International**, v. 32, n. 10, p. 665–668, 1999.

RACO, B. et al. O-H-C isotope ratio determination in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. **Food Chemistry**, v. 168, p. 588–594, 2015.

RIZZON, L. A.; SALVADOR, M. B. G.; MIELE, A. Teores de cátions dos vinhos da Serra Gaúcha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 2470, p. 635–641, 2008.

ROSIER, J. P. **Novas regiões: vinhos de altitude no sul do Brasil**. Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia. **Anais...2003** Disponível em: <<http://uva.cnpuv.embrapa.br/publica/anais/cbve10/cbve10-palestra05.pdf>>

ROSIER, J. P. et al. **Comportamento da variedade Cabernet Sauvignon cultivada em vinhedos de altitude em São Joaquim - SC**. CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA. **Anais...** Florianópolis: 2004

ROSIER, J. P.; LOSSO, M. **Cadeias produtivas do estado de Santa Catarina: viticultura**. Boletim Técnico. Florianópolis: [s.n.].

ROSSMANN, A. et al. Stable carbon isotope content in ethanol of EC data bank wines from Italy, France and Germany. **Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung**, v. 203, n. 3, p. 293–301, 1996.

ROSSMANN, A. Determination Of Stable Isotope Ratios In Food Analysis. **Food Reviews International**, v. 17, n. 3, p. 347–381, 2001.

ROSSMANN, A et al. Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France and Germany. **Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung A**, v. 208, n. 5–6, p. 400–407, 1999.

ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; GONFIANTINI, R. Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. **Climate Change in Continental Isotopic Records**, v. 78, p. 1–36, 1993.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. São Paulo: [s.n.].

SATO, K.; KAWASHITA, K. Espectrometria de massas em geologia isotópica. **Geologia USP. Série Científica**, v. 2, n. 1, p. 57–77, 2002.

SAURINA, J. Characterization of wines using compositional profiles and chemometrics. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 3, p. 234–245, 2010.

SEN, I.; TOKATLI, F. Characterization and classification of Turkish wines based on elemental composition. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 65, n. 1, p. 134–142, 2014.

SILVA, A. L.; BORGHEZAN, M.; VIEIRA, H. J. **Comportamento fisiológico da videira (Vitis vinifera L.) “Cabernet Sauvignon” no Planalto Catarinense, com destaque ao “terroir” de São Joaquim, SC**. Seminário Nacional Sobre Fruticultura de Clima Temperado. **Anais...São Joaquim: 2008**

SIMPKINS, W. A et al. Stable carbon isotope ratio analysis of Australian orange juices. **Food Chemistry**, v. 70, p. 385–390, 2000.

SOUSA, J. S. I. DE. **Uvas para o Brasil**. 2.ed.rev.a ed. Piracicaba: [s.n.].

ŠPERKOVÁ, J.; SUCHÁNEK, M. Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic). **Food Chemistry**, v. 93, n. 4, p. 659–663, 2005.

TAYLOR, V. F.; LONGERICH, H. P.; GREENOUGH, J. D. Multielement Analysis of Canadian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ( ICP-MS ) and Multivariate Statistics. **Journal Of Agriculture And Food Chemistry**, v. 51, p. 856–860, 2003.

TONIETTO, J.; CARBONNEAU, A. A multicriteria climatic classification system for grape-growing regions worldwide. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 124, n. 1–2, p. 81–97, 2004.

ULRICH, J. C. **Determinação de impurezas em compostos de urânio por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma**



**indutivo (HR-ICPMS).** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2001.

## **4 OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho é diferenciar a origem geográfica dos vinhos provenientes de uvas Cabernet Sauvignon e Merlot das regiões Carbonífera, Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano de São Joaquim em Santa Catarina, através da determinação das razões isotópicas do Oxigênio e Carbono, e da composição de elementos minerais, na safra de 2013.

### **4.2 Objetivos específicos**

- Relacionar parâmetros químicos dos vinhos elaborados com uvas Cabernet Sauvignon e Merlot com as condições climáticas ocorridas na safra 2013 nas três regiões estudadas de Santa Catarina.
- Auxiliar na formação de um banco de dados para as regiões vitivinícolas de Santa Catarina com os resultados das análises realizadas.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos e a discussão serão apresentados a seguir na forma de um artigo a ser enviado para publicação.

**Título – Diferenciação da origem geográfica de vinhos elaborados com uvas de três regiões vitícolas de Santa Catarina através de análises isotópicas e elementos minerais.**

### **RESUMO**

O Brasil apresenta dimensões continentais e uma grande diversidade de regiões produtoras de vinhos com características peculiares. O objetivo deste trabalho foi diferenciar os vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot da safra 2013 de três regiões produtoras de Santa Catarina através de análises de isótopos e minerais. As análises isotópicas foram realizadas por espectrometria de massa da razão isotópica (IRMS) e a determinação dos minerais através de espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Os valores do  $\delta^{18}\text{O}$  da água do vinho Cabernet Sauvignon

diferenciaram as três regiões, já os resultados do  $\delta^{13}\text{C}$  possibilitaram a diferenciação de cultivares dentro de uma região. Com o conjunto dos resultados do  $\delta^{18}\text{O}$ , B, Mg, Al, V, Mn, Co, Cu, Se, Rb, Sr, Cd e Sb, obteve-se equações com classificação de 100% para os vinhos das três regiões estudadas.

## **ABSTRACT**

Brazil has continental dimensions and a wide winegrowing diversity regions, each one with unique characteristics. The aim was to differentiate Cabernet Sauvignon and Merlot wines from three regions of Santa Catarina, 2013 vintage, through isotopic and mineral analysis. Isotopic analysis by mass spectrometry isotope ratio (IRMS) and mineral determination through inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The Cabernet Sauvignon wine water  $\delta^{18}\text{O}$  results differentiated the three regions and the results of  $\delta^{13}\text{C}$  allowed differentiation between varietal wines inside a region. A group of  $\delta^{18}\text{O}$ , B, Mg, Al, V, Mn, Co, Cu, Se, Rb, Sr, Cd e Sb results classified the wines from the three regions by 100%.

## **6 INTRODUÇÃO**

A origem e a tipicidade dos vinhos são temas importantes e de grande interesse para produtores, consumidores e comerciantes, uma vez que estão ligados à obtenção de um reconhecimento deste produto perante o mercado consumidor.

O vinho é um produto que apresenta diferenciação vinculado à origem geográfica, safra específica e cultivares (CHRISTOPH et al., 2007). A identificação de alguns parâmetros possibilita conhecer a tipicidade dessas áreas produtoras de vinhos. O uso de técnicas analíticas é capaz de apontar essa tipicidade como também reconhecer práticas não recomendadas que possam ser prejudiciais para os consumidores (RACO et al., 2015).

Uma das técnicas analíticas recomendadas pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho é a determinação das razões isotópicas do carbono e oxigênio. Nas últimas décadas, as aplicações dessas análises vêm sendo amplamente utilizadas a fim de determinar a origem geográfica de vinhos (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 1996, 2016).

A razão isotópica de oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) presente na água e do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) presente no etanol do vinho dependem de processos naturais que ocorrem na evapotranspiração e fotossíntese das plantas (CALDERONE; GUILLOU, 2008; MARTIN et al., 1999).

As principais influências naturais na composição isotópica da água são as interações entre a água e o solo, precipitação e processo de evaporação (CALDERONE; GUILLOU, 2008). Portanto, o conteúdo do  $^{18}\text{O}$  na água de tecidos vegetais, bagas de uvas e posteriormente nos vinhos, apresentam um reflexo da origem geográfica onde as uvas foram cultivadas (RACO et al., 2015).

Variações na razão isotópica do carbono presente nos carboidratos vegetais ocorrem devido a combinações ambientais e fracionamentos bioquímicos desenvolvidos nas folhas durante a fotossíntese (O'LEARY et al., 1993). Primeiramente, a difusão de dióxido de carbono para o local de carboxilação é afetado pela capacidade de abertura estomática existente em cada vegetal para controle de perda de água. De certo modo, existe uma discriminação isotópica do  $^{13}\text{C}$ , a qual esta relacionada com disponibilidade hídrica. Observa-se que níveis altos de disponibilidade hídrica do solo proporcionam menos  $^{13}\text{C}$  em tecidos vegetais (SIMPKINS et al., 2000). Além disso, a própria reação de carboxilação contribui para diferenças isotópicas devido à participação de diferentes enzimas (ribulose-1,5bifosfato carboxilase oxigenase e fosfoenolpiruvato carboxilase) pelos vegetais (FARQUHAR; LLOYD, 1993).

Complementarmente as razões isotópicas de oxigênio e carbono, a composição de elementos minerais auxilia na diferenciação de vinhos e uvas provenientes de diferentes regiões (BERTOLDI et al., 2011). O conteúdo mineral das uvas está ligado a processos geológicos, interferência humana e poluição (MARENGO; ACETO, 2003). Além disso, as propriedades do solo onde o vinhedo está localizado, bem como, a cultivar e as fertilizações durante o ciclo vegetal também contribuem para o perfil mineral das uvas (CUGNETTO et al., 2014).

Diferenças em teores isotópicos e minerais foram encontradas em vinhos provenientes de diferentes regiões do Rio Grande do Sul (DUTRA et al., 2013). O Brasil é um país com dimensões continentais e com uma ampla diversidade de regiões produtoras de uvas e vinhos. Como as regiões produtoras como do estado de Santa Catarina também estão se tornando importantes. Santa Catarina ocupa atualmente o

segundo lugar no ranking de estados produtores de vinhos do Brasil. Esse estado apresenta uma área plantada com vinhedos de aproximadamente 5.176 hectares e uma produção total de vinhos de pouco mais de 21 milhões de litros (MELLO, 2013), com destaque para a região Vale do Rio do Peixe apresenta latitude 27° Sul e 600 a 800 metros de altitude, a região Carbonífera com latitude 28° Sul e aproximadamente 50 metros de altitude (ROSIER; LOSSO, 1997) e a região Planalto Serrano de São Joaquim latitude de 28° Sul e 1400 metros de altitude (TONIETTO; CARBONNEAU, 2004).

Tendo em vista este cenário, buscou-se determinar a origem geográfica dos vinhos através da determinação das razões isotópicas do  $\delta^{18}\text{O}$  da água,  $\delta^{13}\text{C}$  do etanol e da composição em elementos minerais em vinhos provenientes das regiões Carbonífera, Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano de São Joaquim em Santa Catarina, Brasil, safra 2013.

## **7 MATERIAL E MÉTODOS**

### **7.1 Amostras**

Foram coletadas, entre os meses de fevereiro e março da safra 2013, amostras de uvas Cabernet Sauvignon na região Carbonífera em Urussanga, na região Vale do Rio do Peixe em Videira e Campos Novos e na região Planalto Serrano de São Joaquim em São Joaquim. Para Merlot, coletou-se apenas amostras em Campos Novos e São Joaquim. Não foi possível coletar em Videira e Urussanga em função de indisponibilidade de uvas e vinhedos.

As amostras de uvas foram coletadas em vinhedos particulares de empresas vitícolas de cada região. Na região Carbonífera coletou-se amostras 3 amostras de Cabernet Sauvignon. Na região do Vale do Rio do Peixe foram coletadas 3 amostras de Cabernet Sauvignon em Videira, 6 amostras de Cabernet Sauvignon e 6 amostras de Merlot em Campos Novos. Na região Planalto Serrano de São Joaquim foram coletadas 9 amostras de Cabernet Sauvignon e 9 amostras de Merlot em São Joaquim.

As amostras das regiões Carbonífera e Vale do Rio do Peixe foram colhidas no dia 02/02/2013. Já as amostras da região Planalto Serrano de São Joaquim foram colhidas no dia 07/03/2013.

Essas amostras foram transportadas até Caxias do Sul, posteriormente se fez microvinificações e análises no Laboratório de Referência Enológica Evanir da Silva, da Secretaria de Agricultura, Pecuária e Irrigação do Rio Grande do Sul, em Caxias do Sul, com a colaboração do Instituto de Tecnologia de Alimentos em Campinas, São Paulo.

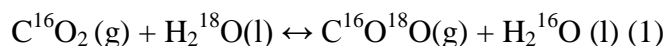
## 7.2 Microvinificações

As amostras de uva (10 kg) foram desengaçadas e esmagadas manualmente. As microvinificações foram realizadas em tanques de aço inox (12 L). Após desengace, adicionaram-se leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae* ( $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ ), sendo que após a fermentação malolática espontânea, os vinhos foram decantados, e 40,0 ppm de anidrido sulfuroso foi adicionado como conservante. Posteriormente foram mantidos por 10 dias a  $-1 \text{ }^\circ\text{C}$  e transferidos para garrafas de 750 mL.

## 7.3 Análises das razões isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do etanol e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ da água

A razão isotópica  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  da água dos vinhos foi realizada seguindo o padrão internacional Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) ( $\delta^{18}\text{O}$ ) (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 1996).

A determinação da razão isotópica do oxigênio da água foi realizada indiretamente por meio do uso de gás carbônico, uma vez que o espectrômetro de massas não admite o contato direto com água na forma líquida. Em frascos de 10 mL, adicionou-se  $\text{CO}_2$  (gás) diretamente do cilindro e fechou-se com tampa de borracha e selo de alumínio. O preparo da amostra foi baseado no equilíbrio do  $\text{CO}_2$  obtido através da reação de troca isotópica entre o  $\text{CO}_2(\text{g})$  e a água do vinho(l), em temperatura controlada ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), durante um período de 24 horas, (EPSTEIN; MAYEDA, 1953) conforme a Equação 1:



Posteriormente ao equilíbrio isotópico o  $\delta^{18}\text{O}$  do  $\text{CO}_2(\text{g})$  reflete o  $\delta^{18}\text{O}(\text{l})$  da água contida no vinho.

Para efetuar a análise foi necessário gás hélio com vazão de  $90 \text{ mL.mim}^{-1}$  e um volume de  $70\mu\text{L}$  do  $\text{CO}_2$  equilibrado será injetado no analisador elementar. Após a retenção da água, as formas isotópicas de massa 44, 45 e 46 foram medidas no espectrômetro. O valor  $\delta^{18}\text{O}$ , calculado pela equação 2, foi comparado com o padrão internacional V-SMOW (BRÉAS et al., 1994; CISNEROUS et al., 2002). As amostras forma analisadas em triplicata.

$$\delta(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{ref}})-1] \times 10^3 \quad (2)$$

O valor isotópico do carbono da amostra ( $\delta^{13}\text{C}$ ) foi comparado com o padrão internacional Pee Dee Belemnite (PDB), através da equação 2, onde  $R_{\text{sample}}$  é a razão isotópica  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  da amostra e  $R_{\text{ref}}$  é o padrão internacional PDB (BRÉAS et al., 1994; CISNEROUS et al., 2002). Uma solução padrão de etanol (Merck) foi calibrada através do NBS22 (oil) NIST. em relação ao padrão de acordo com a metodologia (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 1996). Efetuou-se a destilação de 1,5 mL da amostra, em condições de ação criogênica  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  e vácuo ( $10^{-2}$  mbar), por aproximadamente 25 min, 1  $\mu\text{L}$  do destilado foi empacotado em cápsula de estanho puro, juntamente com uma substância absorvente Cromosorb W, para evitar a volatilização da amostra. O carbono da amostra sofreu uma combustão no interior do analisador elementar em um tubo de quartzo vertical, contendo óxido de cobre e óxido de cobalto e prata a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo contínuo de hélio ultra puro ( $90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e pulso de  $\text{O}_2$  de  $175\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os gases gerados passaram por uma coluna de redução, contendo cobre reduzido a  $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e após retenção de água, foram separados por uma coluna cromatográfica Porapak Q a temperatura de  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$  antes de chegar à fonte de íon do espectrômetro de massas. O espectrômetro de massas Delta<sup>plus</sup> XL contém um coletor triplo de íons capaz de medir simultaneamente as relações massa/carga ( $m/z$ ) correspondente às massas 44,45 e 46 do  $\text{CO}_2$  formado pela combustão das amostras. Amostras foram também realizadas em triplicata.

#### 7.4 Determinações de minerais

Os elementos minerais nos vinhos foram analisados segundo a metodologia de (HOPFER et al., 2013). Foi utilizado um equipamento quadrupole-ICP-MS 7700x (Agilent Technologies). Com sistema Peltier, resfriou-se para  $2^{\circ}\text{C}$  a câmara de quartzo de passagem dupla em spray. Foi também utilizado nebulizador de borosilicato micromist (bomba nebulizador 0.1 rps). Realizaram-se medições em triplicata de cada amostra, com um total de 10 varreduras por replicata. Gás hélio foi utilizado como gás de célula de colisão com vazão de  $4.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , com exceção para  $^{75}\text{As}$  e  $^{78}\text{Se}$ , os quais foram quantificados usando-se hélio em alto estado energético, onde o a vazão foi de  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os elementos quantificados foram:  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{205}\text{Tl}$  e  $^{208}\text{Pb}$ .

As amostras de vinhos foram diluídas para 1:3 com ácido nítrico 1% para diminuir o nível de etanol para 4%. Foram quantificados utilizando duas curvas de calibração multi elementar de 5 pontos, em faixa de concentração de 0.1 à  $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

em matrix-matched solutions (1% HNO<sub>3</sub> e 4% Etanol). Os vinhos tiveram suas medições em triplicata e as amostras introduzidas contendo 0,5, 1 ou 10 µg.L<sup>-1</sup> para medições de controle de qualidade através da linha de amostras. Foi preparada uma solução padrão internacional 1 µg.L<sup>-1</sup> (Claritas PPT Grade Internal Standard Mis 1, SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) diluída em em 1% de ácido nítrico para misturar com as amostras antes do nebulizador contendo Li, Sc, Ge, Y, In, Tb e Bi. Sete brancos de amostra foram corridos para determinar limites de detecção e quantificação.

### 7.5 Dados Climatológicos

Valores médios de precipitação, insolação e temperatura média diária das três regiões (Tabelas 3, 4 e 5) foram obtidos através das estações climatológicas do Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina (CIRAM), Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão de Santa Catarina (EPAGRI) e Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) (INMET, 2014).

Tabela 3 - Valores diários de precipitação, insolação e temperatura média da região Carbonífera nos 15 dias pré-colheita de 2013.

Data	Região Carbonífera		
	Precipitação diária (mm)	Insolação diária (h)	Média temperatura diária (°C)
18/01/2013	0,0	1,3	22,3
19/01/2013	27,4	8,3	22,2
20/01/2013	10,2	4,8	21,4
21/01/2013	51,6	8,6	22,3
22/01/2013	1,5	4,6	22,8
23/01/2013	0,0	11,2	24
24/01/2013	0,0	10,1	26,5
25/01/2013	0,7	1,9	25
26/01/2013	4,7	2	19,3
27/01/2013	0,0	0,7	21,7
28/01/2013	0,0	8,6	23,8
29/01/2013	0,0	11,4	24,6

30/01/2013	0,0	11,6	24,8
31/01/2013	0,0	11,6	26,2

Fonte: INMET 2014.

Tabela 4 - Valores diários de precipitação, insolação e temperatura média da região Vale do Rio do Peixe nos 15 dias pré-colheita de 2013.

Região Vale do Rio do Peixe			
Data	Precipitação diária (mm)	Insolação diária (h)	Média temperatura diária (°C)
18/01/2013	2,0	8,1	19,2
19/01/2013	0,3	10,4	19
20/01/2013	0,7	11,8	17,6
21/01/2013	0,0	8,1	17,9
22/01/2013	0,0	8,8	18,2
23/01/2013	0,0	8	20
24/01/2013	0,0	11,9	23
25/01/2013	0,0	0,8	20,3
26/01/2013	2,0	11,2	19,9
27/01/2013	0,1	11,9	20,4
28/01/2013	0,0	10	21,4
29/01/2013	0,0	12,3	21,5
30/01/2013	0,0	12,3	21,8
31/01/2013	0,0	12,2	23

Fonte: INMET 2014.

Tabela 5 - Valores diários de precipitação, insolação e temperatura média da região Planalto Serrano do São Joaquim nos 15 dias pré-colheita de 2013.

Região Planalto Serrano de São Joaquim			
Data	Precipitação diária (mm)	Insolação diária (h)	Média temperatura diária (°C)
20/02/2013	15,9	3,1	19,7



21/02/2013	9,5	1	18,4
22/02/2013	26,0	7,3	13,8
23/02/2013	0,0	10,7	15,8
24/02/2013	0,0	8,4	17,6
25/02/2013	9,8	0,3	17,3
26/02/2013	26,0	7,7	16
27/02/2013	0,0	11	13,6
28/02/2013	0,0	7,5	15,4
01/03/2013	0,0	9,1	17,6
02/03/2013	0,0	8,3	17,6
03/03/2013	0,0	2,4	18,6
04/03/2013	1,2	0	17,6
05/03/2013	68,9	0	13,5
06/03/2013	10,7	11	14

---

Fonte: INMET 2014.

## 7.6 Análise Estatística

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 3x2, sendo três regiões e duas variedades. Os resultados foram avaliados através da análise de variância por média comparativa, teste de comparações múltiplas de Tukey, correlação de Pearson, discriminantes por equações e análise de componentes principais.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1 Diferenciação Geográfica de Vinhos

#### 8.1.1 Valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água do vinho e $\delta^{13}\text{C}$ do etanol

Os valores da razão isotópica do oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) da água do vinho foram eficientes para diferenciar as três regiões estudadas para vinhos Cabernet Sauvignon, bem como, diferenciaram as duas regiões para Merlot (Tabela 6). A região Vale do Rio do Peixe apresentou os maiores valores de razão isotópica com 3,31‰ e 3,72‰ para

Cabernet Sauvignon e Merlot, respectivamente. Esses resultados são próximos aos valores médios obtidos para  $\delta^{18}\text{O}$  em estudos realizados em outras regiões do sul do Brasil, como por exemplo para a região da Campanha Gaúcha (2,93‰ para Merlot e 2,08‰ para Cabernet Sauvignon, safra 2008) (ADAMI et al., 2010; DUTRA et al., 2011, 2013). Complementarmente, os resultados do  $\delta^{18}\text{O}$  se aproximam aos encontrados em países europeus de clima temperado (2,3‰) (BRÉAS et al., 1994). Assim como, com valores médios alcançados em estudos realizados em regiões da França (1,9‰ a 4,5‰) (MARTIN et al., 1999).

Tabela 6 - Razões isotópicas de oxigênio  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  (‰) da água de vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot das diferentes regiões estudadas na safra 2013.

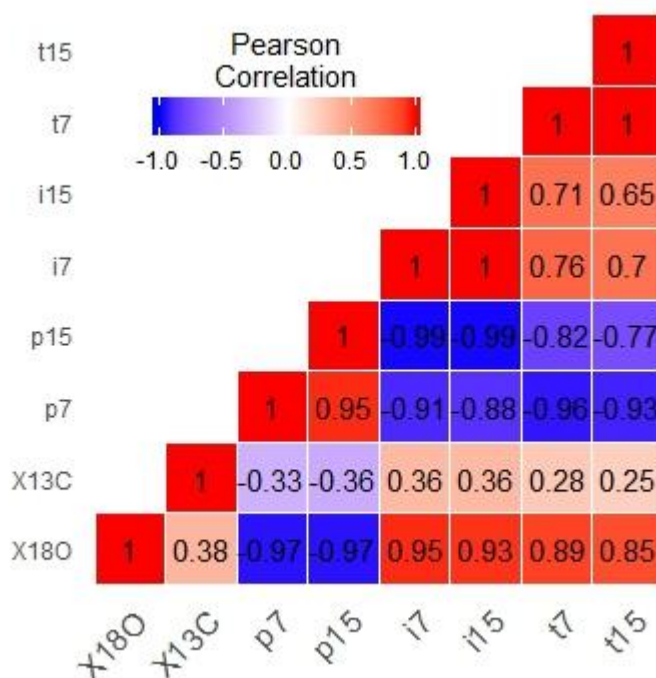
Regiões	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (‰; média $\pm$ erro padrão)	
	Cabernet Sauvignon	Merlot
Carbonífera	1,48 $\pm$ 0,14 b	- -
Vale do Rio do Peixe	3,31 $\pm$ 0,92 aA	3,72 $\pm$ 0,25 Aa
Planalto Serrano de São Joaquim	-2,70 $\pm$ 0,31 cA	-2,61 $\pm$ 0,55 bA

Médias seguidas de letras minúsculas distintas na coluna e médias seguidas de letras maiúsculas distintas na linha diferem significativamente através da Análise de Variância complementada pelo Teste de Comparações Múltiplas de Tukey, ao nível de significância de 5%.

O conteúdo isotópico do oxigênio esta ligado a variações no metabolismo vegetal, principalmente a evapotranspiração, mas também é influenciado por técnicas de manejo agrícola, posição geográfica e condições climáticas durante a maturação das uvas e colheita (KOŠIR et al., 2001; MARTIN et al., 1999; MORASCH et al., 2001).

Esta influência pode ser observada na região do Planalto Serrano de São Joaquim, em que foram observados valores médios do  $\delta^{18}\text{O}$  negativos em relação às outras duas regiões, possivelmente influenciados pela maior precipitação pré-colheita, cuja soma foi de 80,8mm para 7 dias pré-colheita e 152,1mm para 15 dias pré-colheita (INMET, 2014). Observou-se uma correlação inversa (-0,97) entre índices pluviométricos e resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  (Figura 3).

Figura 3 - Matriz de Correlação de Pearson entre dados analíticos e dados climatológicos em vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot de diferentes regiões de Santa Catarina, safra 2013.



Abreviações ou legendas: razão isotópica do Oxigênio (X180), razão isotópica do Carbono (X13C), somatório da precipitação 7 dias pré-colheita (p7), somatório da precipitação 15 dias pré-colheita (p15), média insolação 7 dias pré-colheita (i7), média insolação 15 dias pré-colheita (i15), média temperatura média 7 dias pré-colheita (t7), média temperatura média 15 dias pré-colheita (t15).

Semelhante ao presente estudo, vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot apresentaram valores mais negativos para  $\delta^{18}\text{O}$  quando a precipitação pré-colheita foi elevada (ADAMI et al., 2010; DUTRA et al., 2013; RACO et al., 2015). Um dos motivos é que a água do solo absorvida pela planta na pré-colheita, apresenta baixo enriquecimento de  $^{18}\text{O}$ , deixando a água do vinho com valores mais negativos (RACO et al., 2015; ROSSMANN et al., 1999).

Assim como para o  $\delta^{18}\text{O}$ , as análises da razão isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) são utilizadas para determinar de autenticidade de bebidas (SIMPKINS et al., 2000). Avaliações da abundância natural do  $\delta^{13}\text{C}$  fornecem informações a respeito da origem vegetal e geográfica (DUTRA et al., 2013; KELLY; HEATON; HOOGEWERFF, 2005; ROSSMANN et al., 1996).

Os resultados do  $\delta^{13}\text{C}$  do etanol dos vinhos Cabernet Sauvignon não diferenciaram as três regiões de Santa Catarina (Tabela 7). Entretanto, os valores do  $\delta^{13}\text{C}$  do etanol dos vinhos Merlot foram mais negativos na região Planalto Serrano de São Joaquim (-29,55‰) e menos negativos na região Vale do Rio do Peixe (-28,67‰) sendo possível diferenciar estas duas regiões. Observou-se diferenciação varietal entre vinhos dentro das regiões Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano de São Joaquim.

Esses valores foram mais negativos em relação a vinhos argentinos elaborados com Cabernet Sauvignon e Merlot de San Juan, Mendoza e Córdoba, (-26,30‰, -27,71‰ e -28,70‰), respectivamente (PAOLA-NARANJO et al., 2011). Contudo, alguns valores médios foram semelhantes aos encontrados em vinhos da Alemanha (-23‰ a -30‰) (ROSSMANN et al., 1996).

Tabela 7 - Razões isotópicas do carbono  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  (‰) do etanol de vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot das diferentes regiões estudadas na safra 2013.

Regiões	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (‰; média $\pm$ erro padrão)	
	Cabernet Sauvignon	Merlot
Carbonífera	-29,86 $\pm$ 0,63 a	- -
Vale do Rio do Peixe	-29,80 $\pm$ 0,98 aB	-28,67 $\pm$ 0,52 aA
Planalto Serrano de São Joaquim	-30,47 $\pm$ 0,60 aB	-29,55 $\pm$ 0,69 bA

Médias seguidas de letras minúsculas distintas na coluna e médias seguidas de letras maiúsculas distintas na linha diferem significativamente através da Análise de Variância complementada pelo Teste de Comparações Múltiplas de Tukey, ao nível de significância de 5%.

A diferenciação ocorrida para o  $\delta^{13}\text{C}$  da cultivar Merlot nas regiões Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano de São Joaquim pode ser explicada pela menor condição de disponibilidade hídrica ocorrida na região Vale do Rio do Peixe durante a pré-colheita. Foram observados 5,1mm na região Vale do Rio do Peixe (Tabela 4), nos 15 dias pré-colheita, em relação aos 152,1mm observados no Planalto Serrano de São Joaquim (Tabela 5) (INMET, 2014). A menor disponibilidade hídrica promove o fechamento estomático e conseqüentemente uma menor difusão de  $\text{CO}_2$  para dentro das folhas, sendo assim ocorre uma menor discriminação de  $^{13}\text{C}$  para processo fotossintético já que as plantas demonstram seletividade ao  $^{12}\text{C}$  em ambientes onde há abundância hídrica (SIMPKINS et al., 2000). Portanto observou-se maior carboxilação de  $^{13}\text{C}$  na região Vale do Rio do Peixe em função das condições de indisponibilidade hídrica. Além

disso, foi possível observar correlação de 0,66 entre os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  com  $\delta^{18}\text{O}$  na cultivar Merlot para estas duas regiões. Este resultado pode indicar que se há uma condição de menor disponibilidade hídrica ou altos índices de precipitação pré-colheita em uma das regiões comparadas, é possível diferenciar as regiões estudadas através do  $\delta^{13}\text{C}$ .

### **8.1.2 Análise de Minerais**

Nenhum dos elementos minerais estudados individualmente neste trabalho possibilitou a diferenciação das três regiões estudadas para vinhos Cabernet Sauvignon (Tabela 8). Porém, os resultados obtidos para Mg, Al, Ca, Mn, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Cs e Ba diferenciaram, pelo menos, uma das regiões em comparação com as outras duas estudadas para vinhos Cabernet Sauvignon. Além disso, foi possível com esses elementos encontrar diferenças para as duas regiões estudadas nos vinhos Merlot. Paralelamente, foi possível observar uma diferenciação dentro da região Vale do Rio do Peixe entre os vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot através do B, K, Co, Se, Sr, Nb, Cs e Ba.

A concentração dos diferentes minerais em vinhos pode ser influenciada pela composição mineral do solo, uso de fertilizantes e pesticidas, condições climáticas durante o ciclo da videira, poluição ambiental, como também qualidade da água utilizada para irrigação (COETZEE et al., 2005; RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008). Adicionalmente, a esses fatores, o processo de vinificação pode também interferir no perfil mineral de um vinho, porém alguns minerais como Mg, Ca, Mn, Zn, Rb, Sr, Cs e Pb demonstraram mudar minimamente durante a vinificação, reforçando sua confiabilidade para diferenciação regional (CASTIÑEIRA GÓMEZ et al., 2004).

Tabela 8 - Concentrações de minerais em miligramas por litro de vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot das diferentes regiões estudadas em 2013.

Minerais	Cabernet Sauvignon			Merlot	
	Carbonífera	Vale do Rio do Peixe	Planalto Serrano de São Joaquim	Vale do Rio do Peixe	Planalto Serrano de São Joaquim
B	4,60 ± 0,41 a	2,75 ± 0,51 bB	3,71 ± 1,26 abA	3,86 ± 0,80 aA	3,90 ± 0,86 aA
Na	22,1 ± 6,56 b	29,3 ± 8,86 abA	35,8 ± 5,63 aA	30,6 ± 9,16 aA	34,7 ± 7,47 aA
Mg	67,2 ± 3,53 b	95,2 ± 6,20 aA	87,3 ± 9,95 aA	103,9 ± 12,1 aA	86,6 ± 10,7 bA
Al	0,25 ± 0,16 a	0,16 ± 0,04 abA	0,11 ± 0,08 bA	0,13 ± 0,05 aA	0,07 ± 0,02 bA
K	1285 ± 134 a	1312 ± 156 aA	952 ± 135 bA	1050 ± 43,3 aB	1037 ± 239 aA
Ca	44,1 ± 3,69 b	53,0 ± 4,35 aA	52,8 ± 5,39 aB	50,1 ± 8,49 bA	65,9 ± 8,61 aA
Ti*	6,00 ± 0,99 ab	5,29 ± 1,88 bA	8,07 ± 1,74 aA	6,47 ± 1,96 aA	8,38 ± 2,84 aA
V*	0,36 ± 0,01 a	0,62 ± 0,13 aA	0,33 ± 0,25 aA	0,48 ± 0,27 aA	0,24 ± 0,17 bA
Cr*	7,64 ± 2,19 a	7,02 ± 1,88 aA	12,8 ± 18,8 aA	6,84 ± 1,83 aA	6,55 ± 1,82 aA
Mn	1,16 ± 0,36 b	2,39 ± 1,04 abA	3,84 ± 1,19 aA	1,61 ± 0,74 bA	3,12 ± 1,55 aA
Fe	0,76 ± 0,18 ab	1,20 ± 0,27 aA	0,72 ± 0,32 bA	1,18 ± 0,49 aA	0,71 ± 0,12 aA
Co*	2,81 ± 1,06 a	3,28 ± 1,70 aA	5,39 ± 2,58 aA	1,51 ± 0,94 bB	5,26 ± 2,38 aA
Ni*	24,6 ± 9,36 a	32,2 ± 25,9 aA	25,6 ± 6,90 aA	28,9 ± 15,6 aA	33,1 ± 17,5 aA
Cu	0,13 ± 0,01 ab	0,15 ± 0,07 aA	0,06 ± 0,03 bA	0,11 ± 0,09 aA	0,10 ± 0,06 aA
Zn	1,29 ± 0,25 a	1,01 ± 0,36 aA	0,86 ± 0,15 aA	0,71 ± 0,24 aA	0,87 ± 0,22 aA
As*	1,26 ± 0,53 a	1,10 ± 0,42 aA	1,08 ± 0,60 aA	1,04 ± 0,56 aA	1,15 ± 0,61 aA
Se*	4,14 ± 1,64 a	1,45 ± 0,88 bA	0,31 ± 0,16 bA	0,72 ± 0,34 aB	0,28 ± 0,21 bA
Rb	1,00 ± 0,25 b	2,39 ± 1,14 aA	3,45 ± 0,58 aA	2,11 ± 0,82 bA	3,62 ± 1,08 aA
Sr	0,11 ± 0,03 b	0,11 ± 0,05 bB	0,35 ± 0,15 aA	0,20 ± 0,06 bA	0,32 ± 0,12 aA
Zr*	0,53 ± 0,26 a	0,36 ± 0,21 abA	0,19 ± 0,07 bA	0,33 ± 0,15 aA	0,17 ± 0,11 bA
Nb*	0,10 ± 0,08 a	0,01 ± 0,008 bA	0,005 ± 0,001 bA	0,009 ± 0,002 aB	0,004 ± 0,001 bA
Cd*	1,43 ± 1,28 a	0,33 ± 0,34 bA	0,11 ± 0,06 bA	0,18 ± 0,15 bA	0,20 ± 0,30 aA
Sb*	0,47 ± 0,28 a	0,22 ± 0,03 bA	0,20 ± 0,05 bA	0,22 ± 0,07 aA	0,19 ± 0,04 bA
Cs*	2,23 ± 1,28 b	60,4 ± 39,6 aA	22,4 ± 13,3 abA	30,0 ± 2,95 aB	16,8 ± 12,2 bA
Ba*	60,0 ± 10,0 b	100 ± 20,0 bB	390 ± 70,0 aA	140 ± 20,0 bA	370 ± 100 aA
Pb*	34,9 ± 17,3 a	41,4 ± 8,47 aA	35,8 ± 16,4 aA	36,7 ± 11,9 aA	31,1 ± 6,71 aA

\*Valores dos elementos expressos em  $\mu\text{g.L}^{-1}$

Médias seguidas de letras minúsculas distintas na linha diferem regiões em uma cultivar e médias seguidas de letras maiúsculas distintas na coluna diferem significativamente cultivares dentro de uma região, através da Análise de Variância complementada pelo Teste de Comparações Múltiplas de Tukey, ao nível de significância de 5%.

Vinhos brasileiros de outras regiões apresentaram valores maiores para Rb (6,41 mg/L) e equivalentes para Mg (80,25 mg/L), Ca (58,42 mg/L) e Mn (2,22 mg/L) (DUTRA et al., 2013; RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008). Em comparação com trabalhos realizados em vinhos canadenses, os resultados desse trabalho apresentaram valores superiores para Mg, Mn, Rb, Cs, inferiores para Al, Ca e Sr, e assemelham-se para Se e Ba (TAYLOR; LONGERICH; GREENOUGH, 2003). Adicionalmente, observou-se neste trabalho valores inferiores para Al e Sr e semelhantes para Ba em comparação com vinhos argentinos e turcos (PAOLA-NARANJO et al., 2011; SEN; TOKATLI, 2014).

Os resultados obtidos para B, Na, K, Ti, V, Fe, Co, Cu, Cd e Sb possibilitaram a diferenciação das regiões estudadas em vinhos de pelo menos uma das cultivares. Em vinhos Cabernet Sauvignon, os elementos Cd e Sb diferenciaram a região Carbonífera das outras regiões, já com o elemento K foi possível diferenciar a região Planalto Serrano de São Joaquim das demais. Os resultados encontrados para Ti, Fe e Cu diferenciaram as regiões Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano de São Joaquim, contudo os valores médios destes minerais para a região Carbonífera não se diferenciaram das outras regiões. Já os resultados de B possibilitaram diferenciação entre as regiões Carbonífera e Vale do Rio do Peixe, com valores intermediários para região Planalto Serrano de São Joaquim. Similarmente ao ocorrido com resultados de Na, onde aconteceu uma distinção entre as regiões Carbonífera e Planalto Serrano de São Joaquim e valores intermediários para região Vale do Rio do Peixe. Já para vinhos Merlot, os elementos V e Co possibilitaram a diferenciação entre as regiões Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano de São Joaquim.

Os resultados do Na e principalmente do K estão relacionados com mineralidade natural do solo, fertilizações e a utilização de produtos enológicos. Ambos devem ser interpretados com atenção uma vez que são considerados elementos importantes por práticas de manejo de fertilização e irrigação em viticultura (RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008). Contudo, em nosso estudo o K foi importante para diferenciar regiões, como também foi observado em trabalhos com vinhos argentinos (FABANI et al., 2010). Concentrações do Na e K assemelharam-se aos encontrados em outras regiões do Brasil (25,7mg/L e 913mg/L) e na Itália (MARENCO; ACETO, 2003; RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008). Resultados do Na, Co e Cd estiveram em concentração similar com vinhos turcos (SEN; TOKATLI, 2014).

Por outro lado, os elementos Fe e Cu podem ser influenciados durante a vinificação através de reações de absorção de minerais pelas paredes celulares de leveduras. Além disso, algumas práticas enológicas como a adição de bentonita pode reduzir a concentração de alguns elementos, a exemplo de K, Cu, Zn e Rb, como também, esse mesmo processo de clarificação de vinhos com pode aumentar a concentração de Ce, Gd, La, Nd, Pr e Y (NICOLINI et al., 2004). Resultados do Fe e Cu apresentaram-se menores em relação a vinhos brasileiros de outras regiões (RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008).

Por fim, o Cr, Ni, Zn, As e Pb apresentaram valores médios que não possibilitaram diferenciação entre as regiões independentemente da variedade estudada. Os valores encontrados para Ni, Zn e Pb são semelhantes aos resultados obtidos em vinhos italianos (MARENGO; ACETO, 2003). Alguns desses minerais, em estudos precedentes, apresentaram resultados que possibilitaram a diferenciação regional, como é o caso de Ni e Pb em vinhos turcos (SEN; TOKATLI, 2014). Além disso, o elemento Zn, apesar de influenciado por tratamentos fitossanitários em videiras, participou na caracterização de vinhos de Xeres Montilla-Moriles fino (ÁLVAREZ et al., 2007).

### 8.1.3 Modelos estatísticos para diferenciação das Regiões

Através de análises discriminantes dos vinhos, um modelo estatístico foi aplicado para diferenciação das regiões geográficas. Utilizou-se a região como variável dependente e resultados da  $\delta^{18}\text{O}$  juntamente com valores dos minerais B, Mg, Al, V, Mn, Co, Cu, Se, Rb, Sr, Cd e Sb como variáveis independentes. Desta análise, foi possível gerar três equações de classificação:

Equações:

$$VC_{\text{CARBONÍFERA}} = -160,849 + 10,963Y_{\text{Oxigênio}} + 29,131Y_{\text{B}} + 0,858Y_{\text{Mg}} + 0,025Y_{\text{Al}} + 10,024Y_{\text{V}} + 13,920Y_{\text{Mn}} - 1,554Y_{\text{Co}} + 65,067Y_{\text{Cu}} + 5,610Y_{\text{Se}} + 13,192Y_{\text{Rb}} - 0,098Y_{\text{Sr}} + 17,531Y_{\text{Cd}} + 3,195Y_{\text{Sb}}$$

$$VC_{\text{VALE DO RIO DO PEIXE}} = -195,733 + 28,708Y_{\text{Oxigênio}} + 15,794Y_{\text{B}} + 1,509Y_{\text{Mg}} - 0,016Y_{\text{Al}} + 27,495Y_{\text{V}} + 18,984Y_{\text{Mn}} - 5,070Y_{\text{Co}} + 292,229Y_{\text{Cu}} - 2,312Y_{\text{Se}} + 7,305Y_{\text{Rb}} - 0,072Y_{\text{Sr}} + 5,871Y_{\text{Cd}} + 3,316Y_{\text{Sb}}$$

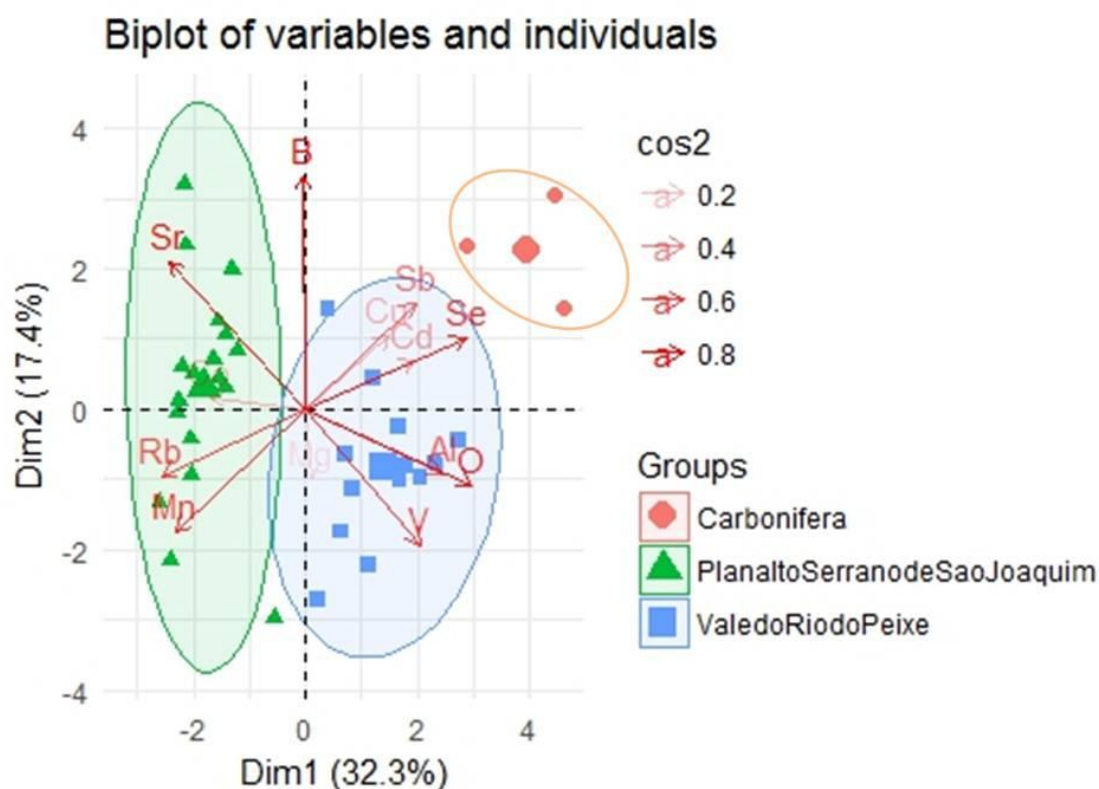
$$VC_{\text{PLANALTO SERRANO DE SÃO JOAQUIM}} = -256,392 - 40,860Y_{\text{Oxigênio}} + 24,067Y_{\text{B}} + 1,785Y_{\text{Mg}} - 0,189Y_{\text{Al}} + 38,803Y_{\text{V}} + 7,719Y_{\text{Mn}} + 6,204Y_{\text{Co}} - 266,697Y_{\text{Cu}} + 4,872Y_{\text{Se}} + 30,338Y_{\text{Rb}} + 0,033Y_{\text{Sr}} + 24,066Y_{\text{Cd}} + 0,740Y_{\text{Sb}}$$



Para determinar a origem de um vinho, os valores do  $\delta^{18}\text{O}$ , B, Mg, Al, V, Mn, Co, Cu, Se, Rb, Sr, Cd e Sb são substituídos nas três equações acima. O vinho pertence à região cuja equação resultar no maior valor. Utilizando essas equações foi possível obter classificação de 100% para as três regiões estudadas.

De forma complementar, pode-se visualizar a projeção dos vinhos em função dos elementos  $\delta^{18}\text{O}$ , B, Mg, Al, V, Mn, Co, Cu, Se, Rb, Sr, Cd e Sb, no gráfico formado através da Análise de Componentes Principais (ACP) representado na Figura 4.

Figura 4 - Separação das regiões Carbonífera, Vale do Rio do Peixe e Planalto Serrano de São Joaquim em vinhos Cabernet Sauvignon e Merlot, safra 2013, através de Análise de Componentes Principais (ACP) envolvendo  $\delta^{18}\text{O}$ , B, Mg, Al, V, Mn, Co, Cu, Se, Rb, Sr, Cd e Sb.



Na análise de componentes principais, os dois primeiros componentes revelaram uma discriminação das amostras e explicaram 49,8% da variância total do conjunto  $\delta^{18}\text{O}$ , B, Mg, Al, V, Mn, Co, Cu, Se, Rb, Sr, Cd e Sb. Ao longo do eixo PC1 (Dim1) (variância de 32,4%) as amostras se espalharam, formando um grupo em PC1-, sendo esse grupo formado por amostras da região Planalto Serrano de São Joaquim. Já as amostras das regiões Vale do Rio do Peixe e Carbonífera se encontram em PC1+.

As variáveis mais importantes para o componente 1 foram  $\delta^{18}\text{O}$ , Se e Al, no qual a região Vale do Rio do Peixe apresentou maiores valores para  $\delta^{18}\text{O}$  e a região Carbonífera apresentou os maiores valores para Se e Al. Enquanto, para o componente 2, o B e Sr foram os mais relevantes, sendo que a região Carbonífera apresentou maiores valores de Boro e a região Planalto Serrano de São Joaquim apresentou os maiores resultados para Sr.

## **9 CONCLUSÕES**

Na safra 2013, os valores do  $\delta^{18}\text{O}$  da água do vinho, independente da cultivar estudada, foram eficientes para diferenciar os vinhos das três regiões. Já os resultados obtidos para  $\delta^{13}\text{C}$  do etanol dos vinhos Cabernet Sauvignon não caracterizaram as três regiões de Santa Catarina, porém esta distinção foi possível para os vinhos de Merlot. Destaca-se a possibilidade de utilizar os resultados do  $\delta^{18}\text{O}$  da água do vinho como ferramenta para diferenciar regiões e do  $\delta^{13}\text{C}$  do etanol do vinho para diferenciar vinhos varietais dentro de uma mesma região produtora.

Além disso, através de equações obtidas com os resultados do  $\delta^{18}\text{O}$  associado aos valores do B, Mg, Al, V, Mn, Co, Cu, Se, Rb, Sr, Cd e Sb, obteve-se a classificação de 100% dos vinhos para as três regiões estudadas na safra 2013.

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMI, L. et al. Geographic origin of southern Brazilian wines by carbon and oxygen isotope analyses. p. 2943–2948, 2010.
- ALMEIDA, C. M. R.; VASCONCELOS, M. T. S. D. Multi-element composition and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  of wines and their potentialities as fingerprints of wine provenance. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 18, n. 1, p. 15–27, 2003.
- ALVARENGA, A. A. et al. Absorption des nutrientes et croissance des porte-greffes de vigne en présence d'aluminium. **Journal International Des Sciences de La Vigne Et Du Vin**, v. 38, p. 119–129, 2004.
- ÁLVAREZ, M. et al. Study of mineral profile of Montilla-Moriles “fino” wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 5, p. 391–395, 2007.
- BANCO REGIONAL DE DESENVOLVIMENTO DO EXTREMO SUL – BRDE. VITIVINICULTURA EM SANTA CATARINA Situação atual e perspectivas. 2005.
- BERTOLDI, D. et al. Accumulation and distribution pattern of macro- and microelements and trace elements in *Vitis vinifera* L. cv. Chardonnay berries. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 13, p. 7224–7236, 2011.
- BRAUSE, A. R. Fruits and Fruits Products. Verification of authenticity of orange juice. **Of The Association Of Official Analytical Chemists**, v. 67, p. 535–539, 1984.
- BRÉAS, O. et al. Isotope ratio mass spectrometry: Analysis of wines from different european countries. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 8, n. 12, p. 967–970, 1994.
- BRIGHENTI, E.; BONIN, V. **Comportamento fenológico de cultivares de videira (*Vitis vinifera*), na região de São Joaquim, SC.** (EPAGRI, Ed.)Seminário Nacional De Fruticultura De Clima Temperado. **Anais...**São Joaquim: 2008
- BRIGHENTI, E.; TONIETTO, J. **O clima de São Joaquim para a viticultura de vinhos finos: classificação pelo Sistema CCM Geovitícola.** Congresso Brasileiro de Fruticultura. **Anais...**Florianópolis: 2004
- CABAÑERO, A. I.; RUPÉREZ, M. Carbon isotopic characterization of cider CO<sub>2</sub> by isotope ratio mass spectrometry: a tool for quality and authenticity assessment. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 26, n. 16, p. 1753–1760, 2012.
- CABAÑERO, A. I.; SAN-HIPÓLITO, T.; RUPÉREZ, M. GasBench/ isotope ratio mass spectrometry: a carbon isotope approach to detect exogenous CO<sub>2</sub> in sparkling drinks. **Rapid communications in mass spectrometry : RCM**, v. 21, n. 21, p. 3323–3328,

2007.

CALDERONE, G.; GUILLOU, C. Analysis of isotopic ratios for the detection of illegal watering of beverages. **Food Chemistry**, v. 106, n. 4 SPEC. ISS., p. 1399–1405, 2008.

CAMARGO, U. A.; TONIETTO, J.; HOFFMANN, A. Progressos na viticultura brasileira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. spe1, p. 144–149, 2011.

CASTIÑEIRA GÓMEZ, M. D. M. et al. Changes of the Metal Composition in German White Wines through the Winemaking Process. A Study of 63 Elements by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 10, p. 2953–2961, 2004.

CATARINO, S.; CURVELO-GARCIA, A. S.; SOUSA, R. B. DE. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A comparison of two calibration approaches. **Talanta**, v. 70, n. 5, p. 1073–1080, 2006.

CHRISTOPH, N. et al. Wine Authentication Using Stable Isotope Ratio Analysis : Significance of Geographic Origin , Climate , and Viticultural Parameters. **Acs Symposium Series**, v. 952, p. 166–179, 2007.

CISNEROUS, B. O. A. et al. Tequila authenticity assessment by headspace SPME-HRGC-IRMS analysis of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of ethanol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 7520–7523, 2002.

COETZEE, P. P. et al. Multi-element analysis of south african wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 13, p. 5060–5066, 2005.

CUGNETTO, A. et al. Tracing the “terroirs” via the elemental composition of leaves, grapes and derived wines in cv Nebbiolo (*Vitis vinifera* L.). **Scientia Horticulturae**, v. 172, p. 101–108, 2014.

DUCATTI, C. **Isótopos Estáveis de Carbono. Detecção da adulteração do álcool de cana de açúcar e do milho em vinho, vinagres e outros fermentados.** [s.l.] Universidade Estadual de São Paulo, 2000.

DUTRA, S. V. et al. Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 401, n. 5, p. 1575–1580, 2011.

DUTRA, S. V. et al. Characterization of wines according the geographical origin by analysis of isotopes and minerals and the influence of harvest on the isotope values. **Food Chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2148–2153, 2013.

EPSTEIN, S.; MAYEDA, T. Variation of  $\text{O}^{18}$  content of waters from natural sources.

**Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 4, p. 213–224, 1953.

FABANI, M. P. et al. Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. **Food Chemistry**, v. 119, n. 1, p. 372–379, 2010.

FALCÃO, L. D. **Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina**. [s.l.]

Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

FARQUHAR, G. D.; LLOYD, J. Carbon and oxygen isotope effects in the exchange of carbon dioxide between terrestrial plants and the atmosphere. In: **Stable isotopes and plant carbon-water relations**. San Diego: Academic Press, 1993. p. 47–70.

FIALHO, F. B.; TONIETTO, J. **O site internacional Internet do sistema CCM Geovíticola**. XII Congresso Brasileiro de Vitivinicultura e Enologia. **Anais...**Bento Gonçalves: 2008

FRÍAS, S. et al. Classification of commercial wines from the Canary Islands (Spain) by chemometric techniques using metallic contents. **Talanta**, v. 59, n. 2, p. 335–344, 2003.

GALGANO, F. et al. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 10, p. 1808–1815, 2008.

GONZÁLVEZ, A. et al. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. **Food Chemistry**, v. 112, n. 1, p. 26–34, 2009.

GRINDLAY, G. et al. Application of a microwave-based desolvation system for multi-elemental analysis of wine by inductively coupled plasma based techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 629, n. 1–2, p. 24–37, 2008.

HOPFER, H. et al. Profiling the trace metal composition of wine as a function of storage temperature and packaging type. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 8, p. 1288–1291, 2013.

INMET. **Dados Climatológicos**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE. **Mouillage - Determination du rapport isotopique 18O/16O de l'eau des vins . Resolution OENO 2/96**. Disponível em: <<http://www.oiv.int>>. Acesso em: 26 ago. 2016.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE. **Determination of isotopic ratio of ethanol. Resolution OENO 17/2001**. Disponível em: <<http://www.oiv.int>>. Acesso em: 26 ago. 2016.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE. **Statistical report on world vitiviniculture**. Disponível em: <<http://www.oiv.int/oiv/info/enstatsro>>. Acesso em: 26 ago. 2016.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE. **Compendium of international methods of wine and must analysis**. Paris: [s.n.].

JONES, G. **Climate change: observations, projections, and general implications for viticulture and wine production**. (P. R. and S. S. Sebben, Ed.)XII Congresso Brasileiro de Vitivinicultura e Enologia. **Anais...**Bento Gonçalves: 2008

KELLY, S.; HEATON, K.; HOOGEWERFF, J. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. **Trends in Food Science and Technology**, v. 16, n. 12, p. 555–567, 2005.

KLEIN, P. D.; KLEIN, E. R. Stable isotopes in biomedical research. **Spectra**, v. 8, p. 9–12, 1982.

KOŠIR, I. J. et al. Use of SNIF-NMR and IRMS in combination with chemometric methods for the determination of chaptalisation and geographical origin of wines (the example of Slovenian wines). **Analytica Chimica Acta**, v. 429, n. 2, p. 195–206, 2001.

LICATTI, F. **Isótopos estáveis do carbono (12C, 13C) em plantas dos ciclos bioquímicos C3 e C4**. [s.l.] Universidade Estadual de São Paulo, 1997.

MAGDAS, D. A.; MOLDOVAN, Z.; CRISTEA, G. The use of stable isotopes in quantitative determinations of exogenous water and added ethanol in wines. **AIP Conference Proceedings**, v. 1425, p. 175–177, 2012.

MARENGO, E.; ACETO, M. Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo-based wines. **Food Chemistry**, v. 81, n. 4, p. 621–630, 2003.

MARTIN, G. J. et al. Characterization of the geographic origin of Bordeaux wines by a combined use of isotopic and trace element measurements. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 50, n. 4, p. 409–417, 1999.

MARTIN, M. L.; MARTIN, G. J. Deuterium NMR in study of site-specific natural isotope fraction (SNIF-NMR). **Nmr Basic Principles And Progress**, v. 23, p. 1–33, 1991.

MARTINELLI, L. A. Stable carbon isotopic composition of the wine and CO<sub>2</sub> bubbles of sparkling wines: detecting C<sub>4</sub> sugar additions. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 51, p. 2625–2631, 2003.

MELLO, L. M. R. DE. Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2012. **Comunicado**

**Técnico 137**, p. 1–5, 2013.

MORASCH, B. et al. Stable Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation during Microbial Toluene Degradation : Mechanistic and Environmental Aspects Stable Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation during Microbial Toluene Degradation : Mechanistic and Environmental Aspects †. v. 67, n. 10, p. 4842–4849, 2001.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 9ª Ed. ed. Lisboa: [s.n.].

NICOLINI, G. et al. Changes in the contents of micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments. **Vitis**, v. 43, n. 1, p. 41–45, 2004.

O'LEARY, M. H. et al. Biochemical basis of carbon isotope fractionation. In: **Stable isotopes and plant carbon-water relations**. San Diego: Academic Press, 1993. p. 19–28.

PANEQUE, P. et al. Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing. **Microchemical Journal**, v. 94, n. 2, p. 175–179, 2010.

PAOLA-NARANJO, R. D. DI et al. Fingerprints for Main Varieties of Argentinean Wines : Terroir Differentiation by Inorganic , Organic , and Stable Isotopic Analyses Coupled to Chemometrics. p. 7854–7865, 2011.

PISSINATTO, L. et al. Stable carbon isotopic analysis and the botanical origin of ethanol in Brazilian brandies. **Food Research International**, v. 32, n. 10, p. 665–668, 1999.

RACO, B. et al. O-H-C isotope ratio determination in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. **Food Chemistry**, v. 168, p. 588–594, 2015.

RIZZON, L. A.; SALVADOR, M. B. G.; MIELE, A. Teores de cátions dos vinhos da Serra Gaúcha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 2470, p. 635–641, 2008.

ROSIER, J. P. **Novas regiões: vinhos de altitude no sul do Brasil**. Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia. **Anais...2003** Disponível em:

<<http://uva.cnpuv.embrapa.br/publica/anais/cbve10/cbve10-palestra05.pdf>>

ROSIER, J. P. et al. **Comportamento da variedade Cabernet Sauvignon cultivada em vinhedos de altitude em São Joaquim - SC**. CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA. **Anais...Florianópolis: 2004**

ROSIER, J. P.; LOSSO, M. **Cadeias produtivas do estado de Santa Catarina: viticultura**. Boletim Té ed. Florianópolis: [s.n.].

ROSSMANN, A. et al. Stable carbon isotope content in ethanol of EC data bank wines from Italy, France and Germany. **Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung**, v. 203, n. 3, p. 293–301, 1996.

ROSSMANN, A. Determination Of Stable Isotope Ratios In Food Analysis. **Food Reviews International**, v. 17, n. 3, p. 347–381, 2001.

ROSSMANN, A et al. Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France and Germany. **Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung A**, v. 208, n. 5–6, p. 400–407, 1999.

ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; GONFIANTINI, R. Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. **Climate Change in Continental Isotopic Records**, v. 78, p. 1–36, 1993.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. São Paulo: [s.n.].

SATO, K.; KAWASHITA, K. Espectrometria de massas em geologia isotópica. **Geologia USP. Série Científica**, v. 2, n. 1, p. 57–77, 2002.

SAURINA, J. Characterization of wines using compositional profiles and chemometrics. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 3, p. 234–245, 2010.

SEN, I.; TOKATLI, F. Characterization and classification of Turkish wines based on elemental composition. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 65, n. 1, p. 134–142, 2014.

SILVA, A. L.; BORGHEZAN, M.; VIEIRA, H. J. **Comportamento fisiológico da videira (Vitis vinifera L.) “Cabernet Sauvignon” no Planalto Catarinense, com destaque ao “terroir” de São Joaquim, SC**. Seminário Nacional Sobre Fruticultura de Clima Temperado. **Anais...São Joaquim: 2008**

SIMPKINS, W. A et al. Stable carbon isotope ratio analysis of Australian orange juices. **Food Chemistry**, v. 70, p. 385–390, 2000.

SOUSA, J. S. I. DE. **Uvas para o Brasil**. 2.ed.rev.a ed. Piracicaba: [s.n.].

ŠPERKOVÁ, J.; SUCHÁNEK, M. Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic). **Food Chemistry**, v. 93, n. 4, p. 659–663, 2005.

TAYLOR, V. F.; LONGERICH, H. P.; GREENOUGH, J. D. Multielement Analysis of Canadian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ( ICP-MS ) and Multivariate Statistics. **Journal Of Agriculture And Food Chemistry**, v. 51, p. 856–860, 2003.

TONIETTO, J.; CARBONNEAU, A. A multicriteria climatic classification system for grape-growing regions worldwide. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 124, n. 1–2, p. 81–97, 2004.

ULRICH, J. C. **Determinação de impurezas em compostos de urânio por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma**



**indutivo (HR-ICPMS).** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2001.