



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS**

NAIRA POERNER

COMPOSIÇÃO MINERAL E DIFERENCIAÇÃO DE VINHOS-BASE PRODUZIDOS  
EM DUAS REGIÕES DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL E DE VINHOS  
ESPUMANTES PROVENIENTES DE DIFERENTES PAÍSES

Porto Alegre

2009

NAIRA POERNER

COMPOSIÇÃO MINERAL E DIFERENCIAÇÃO DE VINHOS-BASE PRODUZIDOS  
EM DUAS REGIÕES DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL E DE VINHOS  
ESPUMANTES PROVENIENTES DE DIFERENTES PAÍSES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, visando à obtenção de grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Plinho Francisco Hertz

Co-orientador: Prof. Dr. Vitor Manfroi

Porto Alegre

2009

Naira Poerner  
(Química Industrial de Alimentos – UNIJUÍ/UERGS)

## DISSERTAÇÃO

COMPOSIÇÃO MINERAL E DIFERENCIAÇÃO DE VINHOS-BASE PRODUZIDOS  
EM DUAS REGIÕES DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL E DE VINHOS  
ESPUMANTES PROVENIENTES DE DIFERENTES PAÍSES

Submetida como parte dos requisitos para obtenção do grau de  
MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS.

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, RS, Brasil.

Aprovada em:...../...../.....  
Pela Comissão Examinadora:

Homologada em:...../...../.....

Prof. Dr. Plinho Francisco Hertz  
Orientador – PPGCTA/UFRGS

Prof. Dr. José Maria Wiest  
Coordenador do Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Alimentos (PPGCTA)

Prof. Dr. Vitor Manfroi  
Co-orientador - ICTA/UFRGS

Prof. Dr. Adriano Brandelli  
Diretor do Instituto de Ciência e  
Tecnologia de Alimentos (ICTA/UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Eugenio Daudt  
Banca - UFSM

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Neidi Garcia Penna  
Banca - UFSM

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Erna Vogt de Jong  
Banca - UFRGS

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por sempre estar ao meu lado;

Ao meu noivo Eliseu Rodrigues pela sua profunda dedicação como profissional, pela sua amizade, e companheirismo;

À minha família pelo apoio em todos os momentos, em especial à minha irmã Andréia Poerner que é um exemplo de dedicação aos estudos e de amizade. Agradeço à minha mãe por ter me ensinado a importância dos estudos e da dedicação a profissão. À minha irmã Nádia pela ajuda incondicional em todos os momentos e ao Nei pela importante orientação e apoio;

Ao Paulo Gustavo Celso pela oportunidade oferecida ao possibilitar a realização das análises, tanto das cachaças quanto dos vinhos, no laboratório e pelo grande auxílio nesta aprendizagem na área analítica;

Ao Prof. Plinho Francisco Hertz por ter possibilitado a realização deste trabalho de mestrado na área de bebidas que tanto me atrai, e também pela ajuda nos momentos certos. Quero que saiba que você é um exemplo de profissional, tanto como professor como pesquisador;

Ao Prof. Vitor Manfroi pelas longas conversas e dedicação para que o objetivo deste trabalho fosse alcançado;

À Aline Torres Venturini pela amizade, compreensão e pelos bons momentos do chimarrão;

Aos profissionais do laboratório de fertilizantes, Tiago Charão de Oliveira e Marshal Sanfelipe Biscaino, por compartilhar seus conhecimentos;

Aos colegas de laboratório, Ana, Tiago, Marina, Laura, Rodrigo, Vanessa, Thiago e Marlise, os quais me auxiliaram em algumas análises e pelo aprendizado no cotidiano.

“Dar o exemplo não é a melhor maneira de influenciar os outros. É a única”

Albert Schweitzer

POERNER, N. **Composição mineral e diferenciação de vinhos-base produzidos em duas regiões do Estado do Rio Grande do Sul e de vinhos espumantes provenientes de diferentes países.** 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [2009].

## **RESUMO**

O vinho possui uma composição química complexa que, além de água e etanol, contém grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas. Esta composição é influenciada por diversos fatores correspondentes à área específica de produção, como características do solo, condições ambientais, cultivar da uva e o processo de elaboração do vinho. Assim, o estudo dos elementos minerais apresenta grande interesse, sendo utilizado, aliado a ferramentas de análise estatística multivariada, na diferenciação de vinhos de acordo com sua origem geográfica. Neste trabalho são apresentados dois estudos que caracterizaram e diferenciaram vinhos pela sua composição mineral. O primeiro teve por objetivo caracterizar e diferenciar vinhos-base (cvs. Chardonnay e Pinot Noir) provenientes da Serra do Nordeste e Serra do Sudeste do Rio Grande do Sul através de parâmetros físico-químicos e elementos minerais combinada com técnicas de análise multivariada. O segundo teve por objetivo caracterizar e diferenciar amostras de vinhos espumantes produzidos no Brasil, Argentina, Chile, Espanha e França a partir da composição mineral aliada a ferramentas de estatística multivariada. Os parâmetros físico-químicos foram avaliados por espectrofotometria no infravermelho e os elementos minerais por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Na caracterização e diferenciação dos vinhos-base os elementos encontrados em maiores concentrações foram o K, Mg e Ca, e em menores concentrações o Ba, Fe, Sr e Al. A Análise de Componentes Principais (ACP) mostrou que há uma tendência natural de separação entre os vinhos-base da Serra do Nordeste e Serra do Sudeste. Através da Análise Discriminante (AD) obteve-se para os vinhos-base da cv. Chardonnay cinco descritores químicos (Mg, Ca, Mn, pH e grau alcoólico) e para a cv. Pinot Noir seis descritores (B, Mn, Fe, Na, pH, acidez volátil) com capacidade de distinguir as amostras de vinhos-base de acordo com a origem geográfica. Os elementos Mn e Mg parecem ser os elementos com maior capacidade de discriminação entre os vinhos-base da Serra do Nordeste e Serra do Sudeste. No trabalho de caracterização e diferenciação dos vinhos espumantes, em todas as amostras o elemento K foi encontrado em maiores concentrações, e em menores concentrações os elementos Ba, Cu e Li. A Análise de Agrupamento Hierárquico (AAH) e a ACP demonstraram que há uma tendência natural de separação entre os vinhos espumantes do Brasil e Argentina daqueles dos outros 3 países. Através do emprego da AD obteve-se uma correta classificação de 100, 95, 84, 90, e 83 % para os vinhos espumantes do Brasil, Argentina, Chile, França e Espanha, respectivamente. Os elementos Mn, Li, Sr e Mg foram encontrados como melhores descritores químicos para a discriminação dos vinhos espumantes destes cinco países.

Palavras-chave: vinho-base, vinho espumante, parâmetros físico-químicos, composição mineral, origem geográfica, denominação de origem.

POERNER, N. **Mineral composition and differentiation of base wine produced in two regions of Rio Grande do Sul State and of sparkling wines from five countries.** 81 p. Master Dissertation (Master's Degree in Food Science and Technology) - Institute of Food Science and Technology, Federal University of Rio Grande do Sul, [2009].

### **ABSTRACT**

Wine presents a complex chemical composition containing, besides water and ethanol, a large variety of organic and inorganic compounds. This composition is influenced by several factors concerning to specific production area such as soil characteristics, environmental conditions, grape cultivar and winemaking practices. The study of mineral elements presents high interest, being used, when analyzed by multivariate statistics, for wine differentiation according to its geographical origin. Two studies characterizing and differentiating wines by their mineral composition are presented in this work. First study aimed to characterize and differentiate base wines (cvs. Chardonnay and Pinot Noir) from Serra do Nordeste and Serra do Sudeste of Rio Grande do Sul by physicochemical parameters and mineral elements analysis followed by multivariate statistics. Second study aimed to characterize and differentiate samples of sparkling wines produced in Brazil, Argentina, Chile, Spain and France by mineral composition analysis followed by multivariate statistics. Physicochemical parameters were evaluated by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). In characterizing and differentiating base wines, elements found in higher and lower concentrations were, respectively, K, Mg, Ca and Ba, Fe, Sr, Al. Principal Component Analysis (PCA) showed that there is a natural separation tendency between wines from Serra do Nordeste and Serra do Sudeste. Five chemical descriptors were obtained by Discriminant Analysis (DA) for base wine from cv. Chardonnay (Mg, Ca, Mn, pH and alcohol) and six descriptors for base wine from cv. Pinot Noir (B, Mn, Fe, Na, pH and volatile acidity). These descriptors were capable of classify samples of base wines according to geographical origin. Mn and Mg elements seem to be the elements with higher discrimination capacity between base wines from Serra do Nordeste and Serra do Sudeste. In sparkling wines characterization and differentiation, element K was found in higher concentration in all samples and Ba, Cu and Li were found in lower concentrations. Hierarchical Cluster Analysis (HCA) and PCA showed that there is a natural separation tendency between sparkling wines from Brazil and Argentina and those from Chile, Spain and France. A classification of 100, 95, 84, 90 and 83 % was obtained by DA for sparkling wines produced in Brazil, Argentina, Chile, France and Spain, respectively. Elements Mn, Li, Sr and Mg were found as the best chemical descriptors for discriminating sparkling wines from these five countries.

Keywords: base wine, sparkling wine, physicochemical parameters, mineral composition, geographical origin, denomination of origin.

## LISTA DE FIGURAS

### **CAPÍTULO 1**

Figura 1. Províncias geomorfológicas do Estado do Rio Grande do Sul.  
Fonte: Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul (1998) .....18

### **CAPÍTULO 2**

Figura 1. Projeção dos vinhos-base (cv. Chardonnay) no gráfico formado pelos CP1 e CP2. ....61

Figura 2. Projeção dos vinhos-base (cv. Pinot Noir) no gráfico formado pelos CP1 e CP2. ....61

### **CAPÍTULO 3**

Figura 1. Dendrograma das amostras de vinhos espumantes do Brasil (B), Argentina (A), França (F), Espanha (E) e Chile (C).....79

Figura 2. Contribuição dos parâmetros para os *loadings* do CP1 e CP2. ....79

Figura 3. Projeção dos vinhos espumantes do Brasil, Argentina, Chile, Espanha e França no gráfico formado pelos CP1, CP2 e CP3. ....80

Figura 4. Projeção dos vinhos espumantes do Brasil, Argentina, Chile, Espanha e França no gráfico formado pelas duas primeiras funções discriminantes (F1 x F2)..80

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

Tabela 1. Coordenadas geográficas e dados climáticos das regiões vitivinícolas do Rio Grande do Sul..... 16

### CAPÍTULO 2

Tabela 1. Coordenadas geográficas, condições climáticas e característica do solo da Serra do Nordeste (SN) e da Serra do Sudeste (SS) do Rio Grande do Sul .....58

Tabela 2. Parâmetros instrumentais empregados no ICP-OES e linhas analíticas usadas para cada elemento .....58

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos de vinhos-base da Serra do Nordeste (SN) e da Serra do Sudeste (SS) .....59

Tabela 4. Elementos minerais em amostras de vinhos-base da Serra do Nordeste (SN) e da Serra do Sudeste (SS).....59

Tabela 5. Contribuição dos parâmetros para os *loadings* dos Componentes principais, *eigenvalues* e explicação da variância - cv. Chardonnay.....60

Tabela 6. Contribuição dos parâmetros para os *loadings* das Componentes principais, *eigenvalues* e explicação da variância - cv. Pinot Noir.....60

### CAPÍTULO 3

Tabela 1. Regiões vitícolas e número de amostras de vinho espumante de cada país .....76

Tabela 2. Parâmetros instrumentais empregados no ICP-OES e linhas analíticas usadas para cada elemento .....76

Tabela 3. Concentração média, desvio-padrão e intervalo de concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dos elementos minerais em amostras de vinhos espumantes provenientes do Brasil, Argentina, Chile, Espanha e França.....77

Tabela 4. Correta classificação dos vinhos espumantes usando os minerais Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na e Sr no modelo.....78

Tabela 5. Correta classificação dos vinhos espumantes usando os minerais Mn, Li, Sr e Mg no modelo .....78

## LISTA DE SÍMBOLOS

Al	alumínio
As	arsênio
B	boro
Ba	bário
Ca	cálcio
Cd	cádmio
Cl	cloro
Co	cobalto
Cr	cromo
Cs	césio
Cu	cobre
F	flúor
Fe	ferro
Ga	gálio
I	iodo
K	potássio
La	lantânio
Li	lítio
Mg	magnésio
Mn	manganês
Mo	molibdênio
Na	sódio
Nb	neodímio
Ni	níquel
P	fósforo
Pb	chumbo
Rb	rubídio
Sb	antimônio
Sc	escândio
Se	selênio
Si	silício
Sr	estrôncio
Ti	titânio
Tl	tálio
U	urânio
V	vanádio
W	tungstênio
Zn	zinco

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	13
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
1.1 VITIVINICULTURA NO RIO GRANDE DO SUL .....	14
1.2 VINHO ESPUMANTE .....	19
1.3 CONTEÚDO MINERAL DE VINHOS.....	22
1.4 DIFERENCIAÇÃO DE ORIGEM DE VINHOS ATRAVÉS DA COMPOSIÇÃO MINERAL.....	29
1.5 ANÁLISE DE MINERAIS EM VINHOS POR ICP-OES .....	33
1.6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....	36
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	44
ELEMENTOS MINERAIS E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA CARACTERIZAÇÃO E DIFERENCIAÇÃO DE VINHOS-BASE DA SERRA DO NORDESTE E SERRA DO SUDESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL .....	44
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	62
ELEMENTOS MINERAIS E ANÁLISE MULTIVARIADA NA DETERMINAÇÃO DA ORIGEM GEOGRÁFICA DE VINHOS ESPUMANTES DO BRASIL, ARGENTINA, CHILE, ESPANHA E FRANÇA.....	62
<b>DISCUSSÃO GERAL</b> .....	81

## INTRODUÇÃO

O vinho, avaliado do ponto de vista químico, é uma matriz complexa que, além dos componentes principais água e etanol, contém grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Esta composição é influenciada por muitos fatores relacionados às particularidades da área de produção, como: cultivar da uva, solo e clima, cultura, levedura, técnica de vinificação, transporte e armazenamento. Todos estes fatores possuem um efeito sobre a qualidade do vinho e são de grande importância para diferenciar e detectar possíveis fraudes em vinhos.

Uma classe de vinho de grande importância comercial é o vinho espumante, que é elaborado a partir de uma segunda fermentação alcoólica com formação natural de gás carbônico, conferindo características sensoriais específicas a este produto, sendo largamente consumido em todo o mundo. Alguns países possuem reconhecida tradição na produção de vinhos espumantes, tendo atribuída uma denominação de origem à sua bebida. Neste contexto destaca-se a cava produzida em determinadas regiões da Espanha, e o champagne elaborado exclusivamente na região de *Champagne* na França. A denominação de origem de vinhos apresenta grande relevância para consumidores e produtores, visto que ela fornece critérios para o estabelecimento de preços e garantias de origem e qualidade. Sendo assim, é de considerável interesse determinar a autenticidade deste tipo de produto, o que pode ser alcançado através da determinação de marcadores químicos. Atualmente, os elementos minerais vêm sendo bastante utilizados na discriminação de origem por apresentarem relação direta com a composição do solo.

No Brasil, o Rio Grande do Sul é o responsável por grande parte da produção de vinho e suco de uva. Este Estado teve sua face geográfica de produção ampliada nas últimas décadas. Além da Serra Gaúcha, que é a principal região produtora, outros pólos de produção estão em desenvolvimento, como a região da Campanha Central que tem como principal pólo produtor o município de Santana do Livramento, a região da Campanha Meridional onde destacam-se os municípios de Bagé e Candiota, e a região da Serra do Sudeste com os municípios de Pinheiro Machado e Encruzilhada do Sul. Nestas regiões há, principalmente, a implantação de vinhedos de cultivares *V. vinifera* L. para elaboração de vinhos finos.

O segmento de vinhos finos está tendo significativos investimentos na melhoria da qualidade com tendência a consolidação de novas indicações geográficas, a exemplo do Vale dos Vinhedos. Dentro deste segmento estão os vinhos espumantes, que, nos últimos anos, tiveram grande expansão de sua comercialização e apresentam elevada possibilidade de crescimento, pois, além do potencial de expansão no mercado interno, há o reconhecimento internacional quanto à sua qualidade.

Assim, considerando a importância da produção de vinhos espumantes para a vitivinicultura gaúcha, bem como, a significativa expansão de pólos produtivos em diferentes áreas do Estado realizou-se a caracterização físico-química e mineral de vinhos-base, provenientes de duas principais regiões de produção do Estado do Rio Grande do Sul, com o objetivo de caracterizá-los e diferenciá-los de acordo com sua origem, usando ferramentas estatísticas de análise multivariada. Neste trabalho também foram avaliados vinhos espumantes brasileiros e provenientes de outros 4 países quanto à sua composição mineral visando também caracterizá-los e diferenciá-los de acordo com a origem.

## **CAPÍTULO 1**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 VITIVINICULTURA NO RIO GRANDE DO SUL

O Rio Grande do Sul é o principal pólo de produção de uvas do Brasil, possuindo uma área de 48.474 hectares, o que representa 53,9 % da área total do país. No Estado gaúcho mais de 90 % da produção de uvas destina-se à elaboração de vinhos, sucos e outros derivados. Considerando a produção e comercialização de vinhos e sucos de uva, o Estado do Rio Grande do Sul é o responsável por mais de 90 % da produção nacional (MELLO, 2008a).

A Serra Gaúcha, localizada na região Nordeste, é a principal região produtora do Estado, apresentando uma viticultura de pequenas propriedades, pouco mecanizada devido à topografia acidentada, onde predomina o uso da mão-de-obra familiar. Cerca de 80 % da produção é de uvas americanas (*V. labrusca* e *V. bourquina*) e híbridas, sendo a Isabel a cultivar de maior expressão. A densidade de plantio situa-se entre 1600 a 3300 plantas por hectare e predomina o sistema de condução em latada ou pérgola (horizontal), proporcionando produção de 18 a 30 toneladas por hectare, de acordo com a cultivar e com a safra. As condições de temperatura e umidade durante a primavera e verão favorecem a incidência de doenças fúngicas, especialmente de antracnose (*Elsinoe ampelina*), míldio (*Plasmopara viticola*) e podridões do cacho, principalmente a causada por *Botrytis cinerea* (PROTAS, CAMARGO e MELLO, 2002).

A partir de meados da década de 80 começaram a ocorrer investimentos na implantação e modernização das vinícolas localizadas tanto nas regiões tradicionais quanto nos novos pólos produtores. Como conseqüência deste cenário verificou-se o surgimento de uma nova viticultura, nos pólos emergentes e parcialmente nos tradicionais, com forte base tecnológica e focada na produção de uvas da cultivar *Vitis vinifera* L. para a elaboração de vinhos finos de qualidade. Dentre os novos pólos emergentes no Estado pode-se citar a região da Campanha Central, que tem como principal pólo produtor o município de Santana do Livramento, a região da Campanha Meridional onde se destacam os municípios de Bagé e Candiota, e a região da Serra do Sudeste, com os municípios de Pinheiro Machado e Encruzilhada do Sul (PROTAS, CAMARGO e MELLO, 2002; PROTAS, 2008).

Os vinhos finos nacionais têm apresentado grande evolução qualitativa, reconhecida nacional e até internacionalmente, o que pode ser comprovado pelo bom desempenho de algumas vinícolas brasileiras em concursos internacionais de vinhos (PROTAS, CAMARGO e MELLO, 2002). No entanto, este setor tem sido fortemente atingido pelas importações perdendo gradativamente o mercado de vinhos finos para os importados. Isto pode ser percebido pela avaliação dos dados de 2007 onde os importados representaram mais de 70 % do total de vinhos finos comercializados no país (MELLO, 2008b). Outro fator limitante é que o consumo de vinho fino no Brasil ainda se encontra atrelado às ocasiões festivas e conviviais, não representando um hábito que faça parte do dia-a-dia do consumidor (MELLO, 2002).

No segmento de vinhos finos, os vinhos espumantes apresentam maiores perspectivas de mercado. Considerando a comercialização, no mercado interno e externo, de vinhos finos elaborados no Rio Grande do Sul, no período de 2002 a 2007, percebe-se redução de 15,5 % na comercialização de vinhos finos e aumento de 87,4 % para os vinhos espumantes, enquanto que a comercialização de vinho moscatel espumante triplicou neste período. Estes valores demonstram que os vinhos espumantes, apesar de apresentarem produção reduzida, destacam-se tanto no mercado interno como no externo (UVIBRA, 2008).

A atividade de produção vitivinícola precisa otimizar seu sistema produtivo para manter-se competitiva. No mundo inteiro crescem os estudos de zoneamento vitivinícola, o que implica inúmeras aplicações práticas. Dentre elas, está a identificação do potencial das diferentes regiões e, dentro delas, a seleção de áreas de maior potencialidade para a produção de vinhos, incluindo desde a escolha de solo e clima, topografias preferenciais, indicação de porta-enxertos, variedades, sistemas de cultivo e roteiros para o tratamento enológico para vinhos de qualidade. No Rio Grande do Sul está sendo desenvolvido um estudo de zoneamento vitivinícola abrangendo as regiões da Serra Gaúcha (Serra do Nordeste), da Serra do Sudeste e da Campanha, que serve de base para a delimitação de indicações geográficas de vinhos, como exemplo a Indicação de Procedência alcançada pelo Vale dos Vinhedos (FLORES et al., 2007a; VENCATO et al., 2007).

As características de clima e solo destas três regiões vitivinícolas geram vinhos com diferentes tipicidades apresentando perfil sensorial próprio (TONIETTO e CARBONNEAU, 1999). Estão apresentadas na Tabela 1 as coordenadas

geográficas e os dados climáticos das principais regiões vitivinícolas do Rio Grande do Sul - Serra do Nordeste, Serra do Sudeste e Campanha.

**Tabela 1.** Coordenadas geográficas e dados climáticos das regiões vitivinícolas do Rio Grande do Sul

	Serra do Nordeste	Serra do Sudeste	Campanha
Latitude (Sul)	29°10'	30°33'	30°53'
Longitude (Norte)	51°32'	52°31'	55°32'
Altitude (m)	640	420	210
Temperatura média do ar Média anual (°C)	17,2	16,4	17,8
Precipitação pluviométrica Total anual (mm)	1736	1419	1388
Insolação Total anual (h)	2255	2416	2371
Índice Heliotérmico de Huglin (IH)	Temperado quente	Temperado quente	Quente
Índice de Seca (IS)	Úmido	Úmido	Subúmido
Índice de Frio Noturno (IF)	De noites	De noites	De noites
Classe/Subclasse	temperadas/C	temperadas/B	temperadas/B

Fonte: Adaptada de Tonietto e Mandelli (2003).

As coordenadas geográficas, latitude, longitude e altitude, indicadas correspondem aos pontos de referência para avaliação dos dados climáticos, sendo que estes valores podem variar dentro de cada região. A latitude é determinante no fotoperíodo e na radiação solar total recebida nas diferentes estações do ano, também influencia a temperatura do ar, a qual diminui a partir do Equador à medida que aumenta a latitude em direção aos Pólos (TONIETTO e MANDELLI, 2003).

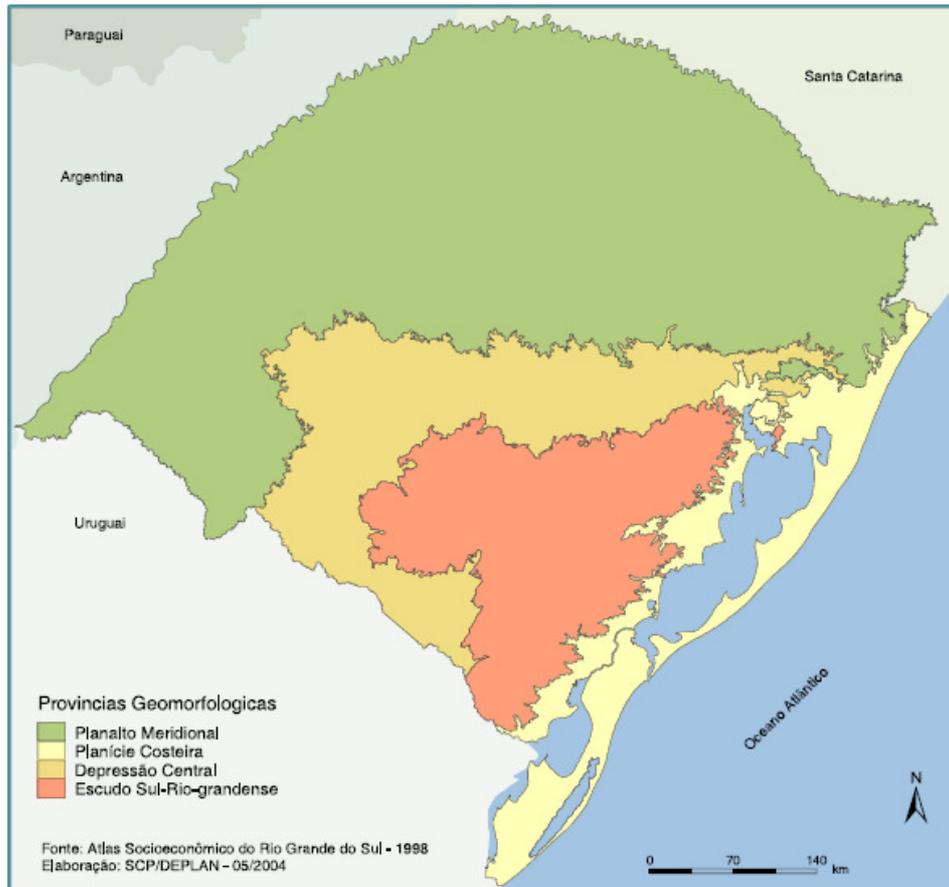
O efeito mais importante da altitude para a viticultura é o térmico, já que 100 metros de elevação representam uma redução ao redor de 0,6 °C na temperatura média do ar. Alguns países quentes buscam obter condições térmicas mais favoráveis à viticultura em zonas de maior altitude, compensando em certa medida o efeito latitude (TONIETTO e MANDELLI, 2003).

Em cada região produtora, as variáveis climáticas apresentam comportamento diferenciado ao longo do ano, incluindo as temperaturas, a insolação, a precipitação pluviométrica e os índices climáticos vitícolas. Estas situações caracterizam condições macroclimáticas diferenciadas, com importantes reflexos sobre o comportamento fisiológico da videira e sobre o potencial qualitativo

das uvas produzidas, indicando que cada região encontrará melhores condições para a produção de certas variedades, bem como determinados tipos de vinhos (TONIETTO e MANDELLI, 2003). Como exemplo pode ser citada a região da Serra Gaúcha que apresenta clima temperado quente (IH) e condições de clima úmido (IS) favorecendo a obtenção de uvas para vinhos brancos e vinhos espumantes por apresentarem uma acidez que valoriza os produtos obtidos (TONIETTO e CARBONNEAU, 1999).

A Tabela 1 apresenta a classificação das regiões segundo o "Sistema de Classificação Climática Multicritério (CCM) Geovítica" que permite definir o clima das regiões vitícolas a nível mundial. São utilizados três índices climáticos para a caracterização do clima das regiões vitícolas, o Índice de Seca (hídrico), o Índice Heliotérmico (heliotérmico) e o Índice de Frio Noturno (nictotérmico) (TONIETTO e CARBONNEAU, 2000; TONIETTO e CARBONNEAU, 2004). De acordo com esta classificação, a Serra do Nordeste e Serra do Sudeste estão enquadradas em semelhantes classes de clima em relação ao potencial heliotérmico, ao regime hídrico do ciclo da videira e à condição nictotérmica que afeta a maturação das uvas. Já a região da Campanha apresenta diferenças nestes índices quando comparada com a Serra do Nordeste e Serra do Sudeste.

O Estado do Rio Grande do Sul apresenta quatro grandes províncias geomorfológicas, que tem origens geológicas distintas. Dentre estas há a província do Escudo Sul-Rio-Grandense (engloba a região da Serra do Sudeste), a província do Planalto (engloba a região da Serra do Nordeste) e a província da Depressão Periférica (engloba a região da Campanha), como demonstrado no mapa da Figura 1. Assim, as principais regiões vitivinícolas do Rio Grande do Sul apresentam diferenças com relação ao material geológico que dá origem aos solos de cada uma delas. Na Serra do Nordeste o material de origem dos solos é predominantemente o basalto, enquanto na Serra do Sudeste são as rochas de origem graníticas. Na região da Campanha há predominância de arenitos como material de origem dos solos que são utilizados pela viticultura (STRECK et al., 2008). Estas diferenças em relação ao material de origem dos solos já são significativas para gerar tipicidade aos produtos vitivinícolas de cada região. Por outro lado, a interação com o clima (precipitação e temperatura), radiação, regime hídrico, exposição e declividade do terreno certamente acentuam a tipicidade dos produtos da videira (FLORES et al., 2007b; TONIETTO et al., 2008).



**Figura 1.** Províncias geomorfológicas do Estado do Rio Grande do Sul.  
Fonte: Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul (1998)

O solo é o produto de uma combinação de fatores ambientais, dentre estes os que mais influenciam a diferenciação dos solos do Rio Grande do Sul são: o material de origem, o relevo e o clima (STRECK et al., 2008). Os solos da Serra do Nordeste são de origem vulcânica com predominância da rocha basáltica, de pH baixo e de textura argilo arenosa. Em relação à fertilidade, a maior parte deles possui de 2 a 4 % de matéria orgânica, concentração baixa de fósforo e elevada de potássio (RIZZON, SALVADOR e MIELE, 2008). De acordo com levantamento semidetalhado dos solos da região da Serra do Sudeste (Folha Pinheiro Machado), 83 % da área é coberta pela classe de solos Cambissolos, os quais são caracterizados por serem relativamente rasos ou pouco profundos, bem drenados, sendo derivados de rochas eruptivas básicas, intermediárias ou ácidas. Nestes solos é muito comum a presença de pedras, calhaus e matacões, tanto na superfície como no corpo do solo. São características marcantes nestes solos os altos teores de silte, presença de minerais primários pouco resistentes ao intemperismo ou à presença de

pequenos fragmentos de rocha, pequena profundidade do solum (A+B), e maior conteúdo de argila no horizonte Bi do que no horizonte A (FLORES et al., 2007b).

O levantamento de solos da região da Campanha (Folha Palomas) encontrou maior proporção da classe de solos Argissolos na área mapeada, correspondendo a 48,37 %. Esta classe é originária de rochas eruptivas ácidas, conseqüentemente, são solos ácidos de baixa fertilidade natural com baixos a médios teores de matéria orgânica e em alguns casos altos teores de alumínio no horizonte B. Os Argissolos originados do arenito apresentam teores elevados de areia e baixos de argila no horizonte A. No horizonte B os teores de argila são médios, porém, quase sempre com o caráter arênico, indicando alta susceptibilidade à erosão (FLORES et al., 2007a).

Tonietto e Carbonneau (1999) avaliaram descritores organolépticos de vinhos varietais Cabernet Franc, Cabernet Sauvignon, Merlot, Gamay e Riesling Itálico elaborados com uvas provenientes de Bento Gonçalves (Serra do Nordeste), Pinheiro Machado (Serra do Sudeste) e Santana do Livramento (Campanha). Globalmente, os vinhos de Pinheiro Machado e de Bento Gonçalves são mais próximos em tipicidade do que os de Santana do Livramento. Estas diferenças de tipicidade são essencialmente devidas aos fatores naturais, onde o clima exerce influência marcante e onde o solo também é um elemento importante a ser considerado.

A qualidade e tipicidade dos vinhos dependem de fatores naturais e humanos. O clima interage com os demais componentes do meio natural, em particular com o solo, assim como com a cultivar e com as técnicas agrônômicas de cultivo da videira. Conseqüência disto é que grande parte da diversidade encontrada nos produtos vitivinícolas, seja quanto aos tipos de produtos, seja no que diz respeito aos aspectos qualitativos e de tipicidade, deve-se ao efeito do clima das regiões vitícolas (TONIETTO e CARBONNEAU, 2004).

## 1.2 VINHO ESPUMANTE

Os vinhos espumantes são geralmente elaborados segundo um processo de duas etapas. A primeira etapa consiste na elaboração de um vinho-base num procedimento semelhante ao da vinificação em branco. A primeira fase desta vinificação consiste na extração do mosto com sistemas mecânicos suaves, com

pouca formação de borras, e que permitam obter melhor clarificação. Uma das principais características dos vinhos brancos é que os mesmos são obtidos pela fermentação dos mostos sem a presença, ou sem a maceração, das partes sólidas que compõem a uva, principalmente a película, por tempos prolongados. A separação rápida das cascas, como propõe a vinificação tradicional, permite obter vinhos com ótimas características qualitativas em termos olfativos, possuidores de aromas secundários obtidos da fermentação (MANFROI, 1999). Segundo o mesmo autor, em termos de composição, a maior diferença dos vinhos brancos e tintos é a quantidade de polifenóis totais (flavonóides e não flavonóides) - sempre maior nos tintos - dos quais derivam os seus diversos graus de oxidação, característica que também diferencia vinhos brancos e tintos. A segunda fase da vinificação em branco consiste na clarificação dos mostos, também chamada de *debouillage*, a qual é realizada antes da fermentação e serve para limitar os fenômenos negativos de eventual maceração, e sobretudo para eliminar as partículas em suspensão no mosto, capazes de imprimir características prejudiciais ao vinho, bem como facilitar a fase final de limpeza do vinho. As partículas em suspensão, que irão dar turbidez ao mosto ou formar as chamadas borras (depósitos que precipitam no fundo dos recipientes), são constituídas de fragmentos das partes sólidas da uva (películas, sementes, engace, folhas), resíduos de terra, insetos, membranas das paredes celulares, mucilagens, substâncias pécticas, proteínas e colóides. Constituem-se numa fonte indesejável, por exemplo, de compostos fenólicos e de metais pesados, e também de aumento da atividade oxidásica. Portanto, a retirada das borras antes da fermentação é indispensável na vinificação em branco. Posteriormente inicia-se o processo fermentativo que é conduzido em temperaturas baixas, geralmente na faixa entre 15 °C e 18 °C, chegando até 20 °C na elaboração de vinhos mais maduros ou que servirão de base para espumantes naturais (MANFROI, 1999). O objetivo desta primeira fermentação é obter um vinho-base com um conteúdo moderado de álcool, com um máximo de 11 % em volume, e um vinho com frescor a fim de garantir uma correta harmonização do produto final (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Apesar do vinho-base ser elaborado num processo semelhante ao da vinificação em branco, este apresenta algumas diferenças quanto ao uso moderado de clarificantes, que de alguma forma podem influenciar na qualidade da espuma; à temperatura de fermentação, que pode ser um pouco mais elevada, a fim de obter vinhos um pouco mais maduros; à fermentação malolática, que deve ser efetuada ao

menos em parte nos vinhos que irão participar do corte final do vinho-base; à acidez fixa mais elevada, e à utilização de vinhos brancos elaborados a partir de uvas tintas, para aumentar a estrutura do vinho, e sua complexidade aromática (MANFROI, 2000).

O vinho-base pode ser obtido de cultivares de uvas brancas (base *blanc de blancs*) ou de cultivares de uvas tintas, usadas na produção de espumantes rosé (parcialmente fermentadas com casca) e espumantes *blanc de noir* (fermentadas sem casca) (LONA, 1997; POZO-BAYÓN et al., 2004). As características químicas e sensoriais do vinho espumante estão relacionadas às características do vinho-base empregado, o qual pode ser um vinho-base varietal ou uma mistura de vinhos-base, denominado *assemblage* (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

A segunda etapa da elaboração do vinho espumante consiste numa segunda fermentação alcoólica que é efetuada em recipiente hermeticamente fechado tendo por finalidade a “tomada de espuma” ou a dissolução do gás carbônico natural da fermentação no líquido. Esta pode ser realizada através do método *Charmat* (em grandes recipientes vinários) ou *Champenoise* (na própria garrafa) (RIZZON, MIELE e ZANUZ, 1994; LONA, 1997; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

O método *Charmat* é iniciado com a escolha de um *assemblage* (mistura harmoniosa entre os vinhos que farão parte do produto final) ou de um vinho varietal (vinho com no mínimo 75 % de uma determinada uva). O vinho-base é transferido para recipientes vinários resistentes à pressão (autoclaves) e adicionado do licor de *tirage*, o qual consiste numa parcela de vinho-base, açúcar, leveduras, em uma proporção necessária para atingir uma pressão de cerca de 6 atmosferas e, clarificante. A fermentação é realizada em autoclaves, com parede dupla, para permitir a refrigeração de modo a realizar a fermentação a temperatura baixa ou autoclaves colocadas em câmaras frias controladas automaticamente. Dessa maneira, as temperaturas de trabalho não são superiores a 15 °C e as fermentações duram em média de 35 a 45 dias. Em seguida, processa-se a separação das impurezas, como leveduras, com auxílio de filtros. Então, adiciona-se ao produto o licor de expedição (mistura de sacarose e vinho) e reduz-se a temperatura entre 3 e 5 °C negativos com a finalidade de precipitar os sais de ácido tartárico, estabilizando, assim, o espumante que será, posteriormente, engarrafado (LONA, 1990; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

O método *Champenoise*, ou método tradicional, também é iniciado com a obtenção do vinho-base (*assemblage* ou varietal). Este vinho é engarrafado e adiciona-se o licor de *tirage*. As garrafas são colocadas em pilhas, na posição horizontal onde, num período de aproximadamente 45 a 60 dias, se realiza a fermentação. A próxima etapa é a de envelhecimento, em que o vinho espumante permanece por um período mínimo de 6 meses a uma temperatura que varia de 15 a 18 °C, período no qual as células de levedura sofrem autólise e liberam vários componentes celulares no vinho. Assim que é finalizado o envelhecimento do vinho, procede-se a eliminação das impurezas através de duas etapas: etapa do pupitre ou *remuage* que consiste em levar lentamente as impurezas até a proximidade da boca da garrafa, para posterior eliminação; e etapa de *dégorgement*, que consiste na eliminação definitiva das impurezas já depositadas na boca da garrafa. Finalmente, o volume inicial é restaurado com o licor de expedição e a garrafa é fechada (LONA, 1990; TODD, FLEET e HENSCHKE, 2000; JOS et al., 2004; CEBOLLERO, CARRASCOSA e GONZALES, 2005).

A adição do licor de expedição tanto no método *Charmat* quanto no *Champenoise*, tem como objetivo atingir um determinado teor de açúcares, expressos em glicose, que caracterizará o produto final. Assim, de acordo com a legislação brasileira, os vinhos espumantes com até 6,0 g.L<sup>-1</sup> são classificados como extra-brut, de 6,1 a 15,0 g.L<sup>-1</sup> como brut, de 15,1 a 20,0 g.L<sup>-1</sup> como seco, de 20,1 a 60,0 g.L<sup>-1</sup> como demi-sec e com mais de 60,0 g.L<sup>-1</sup> como doce (BRASIL, 1990). Os vinhos espumantes devem possuir o gás carbônico proveniente exclusivamente de uma segunda fermentação alcoólica, alcançando pressão mínima de 4 atmosferas a 20 °C, e teor alcoólico entre 10 e 13 % em volume (BRASIL, 2004).

### 1.3 CONTEÚDO MINERAL DE VINHOS

Os componentes inorgânicos das uvas influenciam, de forma significativa, a produção e qualidade de vinhos e são fundamentais para a nutrição humana (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). A determinação de minerais no vinho também é importante devido à natureza tóxica de alguns metais, ao efeito nas propriedades organolépticas, e à contribuição que o conteúdo mineral pode trazer para a caracterização de vinhos de acordo com a região de produção (ALMEIDA et al., 1992).

A qualidade do mosto e, subseqüentemente, do vinho depende, em parte, dos elementos metálicos presentes (PUIG-DEU et al., 1994). Elementos como o ferro, cobre, alumínio, zinco e níquel contribuem para a formação de precipitados e podem causar efeito na cor, aroma ou sabor do vinho (GALANI-NIKOLAKAKI, KALLITHRAKAS-KONTOS e KATSANOS, 2002). Ferro e cobre apresentam um papel importante na estabilidade do vinho e por isso, uma quantidade excessiva destes elementos sob determinadas condições (acidez, temperatura, aeração, presença de taninos, etc.) pode produzir escurecimento e precipitações que alteram o aspecto, cheiro e sabor do vinho (PUIG-DEU et al., 1994; RIZZON, MIELE e ZANUZ, 1994; COSTA, CARDOSO e ARAÚJO, 2000; TASEV et al., 2006). O ferro, em doses elevadas (7 a 10 mg.L<sup>-1</sup>), é responsável pela ocorrência da casse férrica que pode causar mudanças na coloração ou turvação, no vinho branco, devido à formação de fosfato férrico pela ação do ar. Em vinhos tintos o ferro (Fe<sup>3+</sup>) é responsável pela formação de combinações insolúveis com alguns compostos fenólicos, provocando a casse azul (DAUDT e GARCIA, 1987). O cobre, quando em concentrações maiores que 0,7 mg.L<sup>-1</sup>, poderá provocar a casse cúprica, principalmente durante a conservação do vinho. Assim, os elementos cobre e ferro participam de modo importante nas reações de oxirredução dos vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b; RIZZON e SALVADOR, 1987).

O ferro é encontrado em quantidades substanciais em todas as variedades de uva e vinho (LARA et al., 2005). Este pode ser derivado do solo através de partículas que se aderem à casca da uva, bem como, através da absorção pelas raízes das plantas. Baseados nestas fontes de ferro Galani-Nikolakaki, Kallithrakas-Kontos e Katsanos (2002) realizaram pesquisa utilizando amostras de uvas submetidas a dois tratamentos: uma parte das uvas foi lavada com solução de ácido nítrico 5 % (v.v<sup>-1</sup>) e a outra parte não. A partir destes dois tratamentos foram elaborados vinhos e realizadas análises de alguns elementos (Al, As, Cd, Mn, Cu, Fe, Cr, Ni, Pb e Zn) nas amostras de vinho e nos precipitados formados durante a fermentação. Nos vinhos elaborados a partir de uvas que não sofreram lavagem ácida encontrou-se significativa quantidade de ferro (1,1 a 5,6 mg.L<sup>-1</sup>) quando comparado com vinhos elaborados com uvas lavadas (0,6 a 3,7 mg.L<sup>-1</sup>), evidenciando a presença deste elemento nas cascas das uvas. Os precipitados formados durante o processo fermentativo apresentaram alta concentração de ferro e alumínio, principalmente nos vinhos elaborados com uvas que não sofreram

processo de lavagem ácida, indicando que grande parte do ferro e do alumínio presentes no mosto são precipitados durante a fermentação.

Adicionalmente, novas fontes de contaminação de ferro surgem durante a vindima e nos processos tecnológicos de vinificação, conservação e estabilização do vinho através dos utensílios e maquinários usados (SILVA et al., 1999, GALANI-NIKOLAKAKI, KALLITHRAKAS-KONTOS e KATSANOS, 2002). Puig-Deu et al. (1994) desenvolveram estudo determinando o conteúdo de ferro e cobre em três cultivares de uva da região de Penedès, Espanha. O mosto da cultivar Parellada apresentou alto conteúdo de ferro quando comparado com os mostos das outras duas cultivares (Macabeo e Xarel·lo), isto devido ao fato da cultivar Parellada ser colhida posteriormente, época em que geralmente ocorre chuva, proporcionando maior infestação fúngica. Por esta razão, esta cultivar recebe tratamentos antifúngicos que podem estar contaminados com metais. Com relação ao cobre, altas concentrações foram encontradas nos mostos obtidos das três cultivares de uvas.

A concentração de cobre nos vinhos pode ser de origem endógena ou exógena. A maioria do cobre exógeno é devido à utilização de fertilizantes ou fungicidas que contenham sais de cobre em sua composição (PUIG-DEU et al., 1994; AYRES, 1997; GALANI-NIKOLAKAKI, KALLITHRAKAS-KONTOS e KATSANOS, 2002; RIZZON e MIELLE, 2003). Portanto, o nível de cobre dependerá, além de outros fatores, das condições climáticas que podem ser favoráveis a infecções, da composição química e das quantidades de produtos fitossanitários empregados em cada vinhedo, do tempo de duração entre a aplicação e a colheita, e da quantidade de chuvas durante o período (PUIG-DEU et al., 1994). A concentração de cobre também pode aumentar devido à utilização de recipientes de cobre ou bronze durante a fermentação e armazenamento do vinho (DAUDT, GARCIA e RIZZON, 1987).

A concentração de alumínio em vinhos pode ser aumentada devido ao uso de produtos enológicos, como no emprego da bentonite na filtração e, em menor escala, ao contato com superfícies de alumínio (ALMEIDA et al., 1992). As plantas absorvem zinco para o crescimento em pequenas quantidades. No entanto, o conteúdo deste metal em vinhos aumenta quando recipientes de zinco são usados durante o processamento e envelhecimento e, também quando pesticidas contendo este elemento são empregados. A maior parte do zinco é precipitada na fermentação

e no processo de envelhecimento (GALANI-NIKOLAKAKI, KALLITHRAKAS-KONTOS e KATSANOS, 2002; LARA et al., 2005).

Com relação à concentração de níquel em vinhos, Galani-Nikolakaki, Kallithrakas-Kontos e Katsanos (2002) e Lara et al. (2005) descrevem que esta é independente dos tipos de recipientes utilizados e não mudam em função do tempo de armazenamento do vinho no interior do recipiente. Dados contrários a esta informação foram relatados por Teissedre et al. (1998), os quais realizaram a análise de vinho comercial elaborado na França em diferentes safras (1980, 1983, 1988, 1989, 1990, 1991, e 1993), provenientes do mesmo vinhedo e mesmo produtor. Os vinhos elaborados em safras mais antigas tiveram maiores concentrações de níquel, o que pode ser atribuído à contaminação pelos tanques de aço inoxidável durante o armazenamento ou durante o envelhecimento através de elementos empregados na pigmentação da garrafa. Os autores destacam a necessidade de controle da concentração de níquel em alimentos e bebidas, pois, apesar de ser essencial em baixas concentrações, podem surgir problemas de toxicidade quando suas concentrações excedem os níveis seguros. Geralmente, uma dieta com mais de  $250 \mu\text{g Ni.g}^{-1}$  é suficiente para produzir sintomas de toxicidade do níquel em animais, como dificuldade de crescimento e anemia.

O vinho também pode contribuir significativamente nos suprimentos de elementos essenciais ao organismo humano, como K, Ca, Mg, Cr, Co, Fe, F, I, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, Zn, quando consumido diariamente em quantidades moderadas (ESCHNAUER e NEEB, 1988 *apud* LARA et al., 2005). O teor de potássio presente no vinho é função da cultivar, das condições climáticas durante seu desenvolvimento, do solo, da época de colheita, das temperaturas de fermentação e de armazenamento, do tempo de armazenamento, do pH, da porcentagem de álcool e do equilíbrio iônico do vinho (DAUDT e GARCIA, 1987; HABA, MULET e BERNA, 1997). O acúmulo de potássio é essencial para o crescimento e desenvolvimento da videira (*Vitis vinifera* L.), mas níveis excessivos em bagas colhidas podem reduzir a qualidade do vinho, particularmente em vinhos tintos. O potássio pode combinar-se com o ácido tartárico para formar o bitartarato de potássio insolúvel, durante a produção e estocagem do vinho, resultando em aumento do pH, o qual está associado a impactos negativos na cor, sabor e estabilidade microbiológica do vinho (RIZZON, MIELE e ZANUS, 1998; DAVIES et al., 2006).

O cálcio, apesar de ser um componente natural das uvas, pode ser adicionado ao vinho como desacidificante, na forma de carbonato de cálcio, resultando na redução da acidez total devido à salificação do ácido tartárico, insolubilização e precipitação do tartarato de cálcio (MARENGO e ACETO, 2003; RIZZON e GASPARIN, 2005; ÁLVAREZ et al., 2007a). Embora as práticas de estabilização do bitartarato de potássio sejam suficientes para remover o tartarato de cálcio do vinho, doses excessivas de carbonato de cálcio, além de descaracterizá-los, podem causar problemas de turvação devido ao excesso de cálcio, que geralmente ocorrem no vinho engarrafado (RIZZON e MIELLE, 2003; RIZZON e GASPARIN, 2005).

A adição de cálcio pode ocorrer, também, através do uso da bentonite que é um produto enológico com vasta aplicação na clarificação e estabilização protéica de mostos e vinhos brancos (SAUVAGE et al., 2002; GOUGEON et al., 2003; CATARINO et al., 2004). Catarino et al. (2004) desenvolveram estudo avaliando a liberação de elementos minerais em vinhos através do uso de seis tipos diferentes de bentonites. Os autores concluíram que as características físico-químicas das bentonites utilizadas são um dos fatores determinantes das concentrações de elementos minerais no vinho, verificando, em todos os casos, aumento nos teores de cálcio, sódio e alumínio. Outra fonte de cálcio pode ocorrer através da pulverização da calda bordalesa, juntamente com o cobre, nos vinhedos para o controle de doenças fúngicas (RIZZON e MIELE, 2003).

O magnésio pode ser encontrado em maior concentração nos vinhos tintos, devido a maior extração inicial e maior liberação do mineral para o mosto durante o período de maceração, além disso apresenta maior solubilidade do que o cálcio possibilitando maior teor de magnésio nos vinhos, quando comparado com o cálcio (MANFROI et al., 2006). O sódio provém naturalmente do solo ou da adição ilícita, como cloreto, em tratamentos com sal visando evitar problemas legais em relação aos teores de cinzas e extrato seco reduzido (MARENGO e ACETO, 2003).

A concentração de manganês nos vinhos pode ser devido a diferenças na composição do solo, bem como à etapa de produção, sendo a vinificação em tinto responsável por aumento dos teores deste elemento, uma vez que as sementes são ricas em manganês (RIZZON e SALVADOR, 1987; GALANI-NIKOLAKAKI, KALLITHRAKAS-KONTOS e KATSANOS, 2002). Cabrera-Vique et al. (2000) realizaram análises de manganês em vinhos tinto, branco, rosé, e champagne,

provenientes de diferentes regiões da França. A concentração de manganês encontrada foi maior nos vinhos tintos, sendo os valores na faixa de 0,435 a 7,836 mg.L<sup>-1</sup>, no vinho branco de 0,674 a 2,203 mg.L<sup>-1</sup>, no vinho rosé de 0,844 a 1,805 mg.L<sup>-1</sup> e as amostras de champagne apresentaram menores concentrações, variando de 0,358 a 0,733 mg.L<sup>-1</sup>.

Há, também, alguns elementos considerados de interesse devido ao seu potencial tóxico, principalmente, quando em excesso, como o chumbo, cádmio e arsênio (GALANI-NIKOLAKAKI, KALLITHRAKAS-KONTOS e KATSANOS, 2002; ALMEIDA e VASCONCELOS, 2003). A presença de chumbo no vinho pode ser atribuída a uma origem primária através da transferência deste metal do solo e de águas subterrâneas para as uvas, ou pela deposição atmosférica de partículas na uva. A origem secundária do chumbo inclui o processo de vinificação (agentes clarificantes), equipamentos de processamento do vinho (válvulas, pipas, bombas, tanques de bronze), garrafas através das rolhas utilizadas para selar (LE MOS, GUARDIA e FERREIRA, 2002; KARADJOVA et al., 2007), e através da poluição ambiental causada pelo tráfego de veículos próximo aos vinhedos (GALANI-NIKOLAKAKI, KALLITHRAKAS-KONTOS e KATSANOS, 2002).

Níveis de cádmio em vinhos podem estar relacionados à aplicação de produtos agroquímicos, como inseticidas e fungicidas; este elemento também pode provir da contaminação ambiental, como por exemplo, da exaustão dos carros. Além disso, quantidade significativa de cádmio pode contaminar o vinho devido ao contato com aparelhos usados na sua produção e embalagem e, aos produtos enológicos empregados no processamento do mesmo. Geralmente, o conteúdo de cádmio encontrado no vinho é baixo, no entanto, quando o vinho é consumido em grande quantidade causa aumento de cádmio na dieta que pode alcançar níveis máximos, provocando significativo efeito fisiológico (LARA et al., 2005). O arsênio provém principalmente de fontes exógenas devido ao seu emprego como herbicida, inseticida e conservador de madeira (AYRES, 1997; KMENT et al., 2005).

Apesar de diferentes variáveis influenciarem o teor de minerais nos vinhos, estes são os parâmetros químicos mais usados para a diferenciação de acordo com a origem geográfica, objetivando estabelecer uma relação entre o conteúdo mineral das amostras e a composição do solo (ÁLVAREZ et al., 2007a). Almeida e Vasconcelos (2003) determinaram a composição multielementar em amostras de solo, do suco de uva e de dois tipos de vinhos (vinho tinto de mesa monovarietal e

vinho tinto fortificado polivarietal) elaborados com uvas provenientes de dois diferentes vinhedos do distrito do Douro, Portugal. Obtiveram-se correlação positiva entre a composição do vinho e do solo ( $r^2 = 0.994$ ,  $n = 19$ ,  $p < 0.01$ ) para um determinado grupo de elementos em comum nos diferentes tipos de amostras, indicando que a composição do vinho parece depender da composição elementar do solo. Já o estudo desenvolvido por Kment et al. (2005) avaliando a composição de elementos traço e majoritários em vinhos e extratos de solos de seis vinhedos localizados na República Tcheca, apesar de agrupar corretamente as amostras de vinho e solo de acordo com sua procedência, não encontraram correlação entre o grupo de vinhos e o grupo de solos de uma mesma região. Isto pode ser explicado pelo fato dos marcadores químicos dos vinhos estarem relacionados, além da composição química do solo, com elementos poluentes e com as práticas de produção específicas de cada vitivicultor. De acordo com Marengo e Aceto (2003) três grupos de elementos podem ser utilizados na diferenciação da origem de produção de vinhos dependendo da capacidade de discriminação de cada um:

a) Elementos cuja concentração no vinho não é influenciada pelo ciclo de produção, sendo afetada pela contribuição mineral do solo ou pela capacidade da uva em abastecer-se da videira, a qual é influenciada pela raiz da videira (porta-enxerto). Al, B, Ba, Li, Mn, Mo, Rb, Si, Sr e Ti são elementos, dos quais se espera que sigam este caminho, ocasionalmente alguns destes elementos podem provir de fontes artificiais ou de tratamentos ilícitos empregados na produção do vinho.

b) Elementos cuja concentração é a soma de diversos fatores, alguns naturais e alguns derivados do ciclo de produção. Este comportamento é típico de muitos elementos. Ca e Mg são constituintes naturais de mostos, mas a adição de carbonatos, como desacidificantes, aumenta suas concentrações no vinho; Cu e Zn provém naturalmente do solo e de tratamentos fungicidas ou de equipamentos de vinificação; o Fe é proveniente, em parte, de fontes naturais e de fontes artificiais; o K é um cátion predominante no mosto de *Vitis vinifera* L., mas ele também é adicionado como metabissulfito ou carbonato durante a vinificação; o Na vem naturalmente do solo ou da adição ilícita, como cloreto, em tratamentos com sal; e P que está presente naturalmente como fosfato orgânico e inorgânico, mas pode ser adicionado ao mosto como sais de cálcio ou amônio.

c) Elementos cuja concentração é quase exclusivamente influenciada por fontes artificiais. O chumbo, por exemplo, vem em mínima parte do solo sendo sua concentração derivada principalmente de tratamentos fungicidas, recipientes de lata ou do tráfego de veículos; Co, Cr, Ni e V estão presentes no vinho em baixas concentrações, apresentam maior probabilidade de interagir em mostos e vinhos devido à contaminação com recipientes metálicos do que de fontes naturais.

As variáveis mais promissoras, do ponto de vista de capacidade de discriminação dos vinhos de acordo com o local de produção, são as do primeiro grupo, visto que estas melhor refletem as peculiaridades do solo e da uva empregada na elaboração do vinho (LATORRE et al., 1994; MARENGO e ACETO, 2003).

#### 1.4 DIFERENCIAÇÃO DE ORIGEM DE VINHOS ATRAVÉS DA COMPOSIÇÃO MINERAL

A composição mineral de vinhos aliada à aplicação de métodos estatísticos de padrão de reconhecimento tem sido muito utilizada, nos últimos anos, como uma ferramenta na discriminação de vinhos de acordo com as diferentes áreas geográficas de produção, no estabelecimento de critérios de autenticidade para melhorar a qualidade e também para assegurar a origem dos vinhos produzidos numa região delimitada (MARENGO e ACETO, 2003; ARIYAMA e YASUI, 2006).

A análise do conteúdo mineral possibilita distinguir a origem dos produtos agrícolas baseada na diferença da composição dos seus elementos inorgânicos devido às diferenças nas condições de cultivo. Esta técnica de determinação da origem geográfica baseada na composição dos elementos inorgânicos requer análise multielementar, em várias amostras, devido à extrema dificuldade em determinar a origem usando somente um ou dois elementos. Posteriormente, os dados são analisados estatisticamente e classificados em grupos através de métodos de reconhecimento de padrões quimiométricos (ARIYAMA e YASUI, 2006).

Jos et al. (2004) determinaram o conteúdo mineral em amostras de vinho espumante brut (18 amostras de cava e 17 amostras de champagne), ambas elaboradas pelo método *Champenoise*, diferindo somente quanto à localização geográfica (solo e clima) e quanto às cultivares de uvas de cada região. O emprego de métodos de reconhecimento de padrões supervisionados como análise

discriminatória linear (LDA) e *soft independent modeling of class analogy* (SIMCA) apontou os elementos minerais Zn, Sr, Pb, Na, Cu, Ni, As, P e Cd como importantes descritores na diferenciação entre as amostras de cava e de champagne. Estes descritores não geraram nenhum resultado falso positivo ou falso negativo demonstrando a possibilidade do emprego de elementos minerais na comprovação da autenticidade de produtos distintos.

Sun, Danzer e Thiel (1997) realizaram a análise dos elementos B, V, Mn, Zn, Fe, Al, Cu, Sr, Ba, Rb, Na, P, Ca, Mg e K por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) em 17 amostras de vinhos provenientes de seis diferentes regiões de produção da Alemanha. O modelo estatístico de Redes Neurais Artificiais (RNAs) foi usado para classificar as amostras de vinho resultando num grau de discriminação de 100 % entre as amostras de vinho das diferentes regiões.

O conteúdo de 27 elementos minerais, dentre estes alguns elementos traço, foram determinados em cinquenta amostras de vinhos tinto e branco da safra de 2000 e em três amostras da safra de 2001, provenientes de quatro principais regiões vitivinícolas de Bohemia, República Tcheca. A identificação da origem das amostras foi alcançada através de um grupo de elementos Al, Ba, Ca, Co, K, Li, Mg, Mn, Mo, Rb, Sr, V e da razão Sr/Ba, Sr/Ca e Sr/Mg, obtendo-se 97,4 % de correta classificação para os vinhos brancos e de 100 % para os vinhos tintos. Além disso, foram avaliadas três amostras de vinhos da safra de 2001, utilizando o mesmo grupo de elementos, obtendo correta classificação. Apesar do número pequeno de amostras e de safras avaliadas pode-se concluir que muitos dos parâmetros avaliados não são dependentes do ano de produção (SPERKOVÁ e SUCHÁNEK, 2005).

A influência da safra na composição elementar do vinho também foi avaliada pelo estudo desenvolvido por Galgano et al. (2008). Os autores determinaram o conteúdo de macro, micro elementos e lantanídeos em 120 amostras de vinho tinto produzidos em três principais regiões vitivinícolas do sul da Itália (Basilicata, Calabria e Campania) elaboradas nos anos de 2000 - 2002. Análise estatística multivariada da composição elementar foi usada na discriminação dos vinhos de acordo com a origem geográfica. Os resultados indicaram que a análise elementar apresentou boa possibilidade de discriminação de vinhos de acordo com a região e que a composição elementar não foi dependente do ano de produção do vinho.

Haba, Mulet e Berna (1997) avaliaram 40 variáveis químicas em 31 amostras de vinho rosé com certificado de origem, elaborados a partir da cultivar de uva Bobal, provenientes da região de Utiel-Requena, Espanha. De acordo com alguns autores esta região pode ser subdividida em duas zonas de produção: Low Zone-Requena e High Zone-Utiel. Estas zonas são adjacentes apresentando características de solos muito similares, sendo que alguma diferença entre os vinhos poderá estar relacionada a diferenças nas condições climáticas. Assim, aplicando-se o método de análise discriminatória obtiveram correta classificação de 93,5 % das amostras de vinho, da safra de 1988, provenientes destas duas zonas de produção através das variáveis: etanol, antocianinas, potássio e sódio. Neste mesmo estudo, estas 4 variáveis foram empregadas na diferenciação de 307 amostras de vinho, provenientes de 8 safras, obtendo-se resultados igualmente satisfatórios (correta classificação acima de 85 % das amostras) demonstrando a estabilidade destas variáveis. As amostras classificadas erroneamente foram elaboradas com uvas cultivadas na fronteira entre as duas zonas de produção justificando a dificuldade em discriminar a origem destes vinhos.

A composição elementar de 68 amostras de vinho tinto provenientes de 5 zonas vitivinícolas da província de Cuneo (Piedmont, Itália) foi determinada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), sendo quantificados 56 elementos, principalmente em nível de traços. Os vinhos elaborados com a mesma cultivar de uva Nebbiolo, diferiram quanto ao tempo de envelhecimento e quanto à região de cultivo. Os vinhos da região de *Barolo* são envelhecidos por 3 anos, da região de *Barbaresco* por 2 anos, da região de *Nebbiolo d'Alba* por 1 ano, da região de *Roero* por 6 meses e da região de *Langhe Nebbiolo* não sofrem processo de envelhecimento. Devido às características sensoriais desenvolvidas no processo de vindima, os vinhos de *Barolo* e de *Barbaresco* são considerados de melhor qualidade do que os outros três vinhos. A aplicação de procedimentos quimiométricos possibilitou discriminar os dois vinhos de melhor qualidade dos outros três vinhos. As variáveis com maior poder de discriminação são Si, Mg, Ti, Mn e Mo, as quais são influenciadas principalmente pelas propriedades minerais do solo e/ou da capacidade das uvas em captar estes minerais (MARENGO e ACETO, 2003).

Elementos minerais têm sido freqüentemente usados na diferenciação de vinhos espanhóis de acordo com a origem geográfica. Em trabalho desenvolvido por

Moreno et al. (2007) foram analisadas 54 amostras de vinhos elaborados em duas regiões com denominação de origem controlada - Tacoronte-Acentejo e Valle de la Orotava - nas Ilhas Canárias, Espanha. Os vinhos produzidos nas Ilhas Canárias apresentam algumas particularidades, sendo elaborados com variedades autóctones, as quais não podem ser encontradas em nenhum outro lugar do mundo, os vinhedos não são contaminados com filoxera e os solos são vulcânicos. A região de Tacoronte-Acentejo cultiva uvas pertencentes às cultivares Listán Negro e Negramoll, o solo apresenta coloração vermelha e é rico em elementos orgânicos, deficiente em cal (óxido de cálcio), mas rico em nitrogênio, fósforo e potássio. A região do Valle de la Orotava cultiva somente a variedade Listán Negro, o solo típico do vinhedo é permeável, rico em nutrientes minerais e com pH levemente ácido devido à origem vulcânica. As diferenças nas características do solo e, em menor extensão, nas variedades de uva poderão refletir no conteúdo mineral dos vinhos destas regiões. Para avaliação dos dados empregou-se análise estatística multivariada dos descritores químicos Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sr, Zn, Ca, K, Na, Mg, Ni e Pb obtendo especificidade e sensibilidade maior do que 95 % na classificação dos vinhos provenientes das duas regiões avaliadas.

Em estudo semelhante, vinhos secos e suaves elaborados em três Ilhas Canárias - El Hierro, La Palma e Lanzarote - foram diferenciados através da análise quimiométrica de onze elementos minerais K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Sr, Li e Rb (FRÍAS et al., 2003). No nordeste da Espanha, Rebolo et al. (2000) avaliaram a autenticidade de vinhos elaborados na região de Ribeira Sacra, Galícia. Para tanto, foram analisadas 34 variáveis químicas envolvendo metais (Li, Na, K, Rb, Zn, Fe, Mn, Ni e Co), compostos voláteis e fenólicos. Destas, somente cinco variáveis (Fe, Li, Rb, delfinidina e epicatequina) proveram informações suficientes para o desenvolvimento de regras de classificação para a identificação dos vinhos de acordo com a origem.

Taylor, Longerich e Greenough (2003) avaliaram elementos traços em vinhos elaborados nas duas principais regiões de produção no Canadá, o Vale de Okanagan e a Península de Niágara, com o propósito de investigar diferenças na composição destes elementos no vinho de acordo com a região de origem e identificar elementos importantes para determinar a procedência. As duas regiões foram discriminadas com 100 % de exatidão usando 10 elementos traço - U, V, Al, Sb, Co, Zn, Sr, Rb, Mo, Mn. Diferenças químicas no solo dos vinhedos de Okanagan

e Niágara foram evidentes. O elemento estrôncio foi encontrado como um bom indicador de procedência.

A difusão da adulteração de vinhos, principalmente em termos de variedades e regiões geográficas de origem levou ao estudo de Koreňovská e Suhaj (2005). Estes propuseram um modelo de rastreabilidade dos vinhos brancos secos de acordo com as regiões dos vinhedos e uma tentativa de diferenciá-los dos vinhos importados através do uso de elementos minerais marcadores. Para a separação dos vinhos regionais da Eslováquia de acordo com as áreas de cultivo dos vinhedos, os elementos Ca, Mg, Rb, Sr, Ba e V foram selecionados como marcadores específicos de origem. Os elementos Ca, Mg, Rb, e Sr demonstraram ser eficientes marcadores na diferenciação dos vinhos da Eslováquia quando comparados com vinhos produzidos em outros países europeus como Portugal, Itália e Espanha, no entanto, para os vinhos provenientes da França obteve-se diferenciação parcial.

A análise multielementar e classificação de acordo com a origem também foram realizadas em 40 amostras de vinhos tinto e branco, da safra de 2004, elaborados em três importantes regiões produtoras da África do Sul - Stellenbosch, Robertson, e Swartland. Neste trabalho foram quantificados 40 elementos minerais, destes, 20 elementos (Li, B, Mg, Al, Si, Cl, Sc, Mn, Ni, Ga, Se, Rb, Sr, Nb, Cs, Ba, La, W, Tl, e U) apresentaram diferenças entre as três regiões possibilitando a correta classificação dos vinhos de acordo com a região de produção (COETZEE et al., 2005).

Assim, é de extrema relevância a quantificação dos elementos minerais nos vinhos, especialmente aqueles que apresentam alto poder de discriminação entre os solos de diferentes áreas de produção. Estes elementos, geralmente, estão em baixas concentrações no vinho exigindo a aplicação de técnicas de análise com alta sensibilidade e precisão.

## 1.5 ANÁLISE DE MINERAIS EM VINHOS POR ICP-OES

Diferentes técnicas analíticas são empregadas na determinação de minerais em vinhos, incluindo espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) (FRÍAS, et al., 2003; KMENT, et al., 2005), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) (MORENO et al., 2004; MORENO et al., 2007) e fluorescência de raios X (ANJOS, et al., 2003; GRUBER, et al., 2006). Contudo, as

técnicas mais extensivamente utilizadas na caracterização mineral dos vinhos são a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), as quais possibilitam a determinação simultânea de elementos a níveis traço e ultra-traço (SUN, DANZER e THIEL, 1997; MARENGO e ACETO, 2003; COETZEE, et al., 2005; SPERKOVÁ e SUCHÁNEK, 2005; ÁLVAREZ, et al., 2007a; ÁLVAREZ, et al., 2007b; MORENO et al., 2008; GONZÁLVES et al., 2009).

A análise por ICP-OES é uma importante técnica que pode ser utilizada na determinação simultânea de aproximadamente 70 elementos numa ampla variedade de matrizes, gerando resultados em curto intervalo de tempo (NÖLTE, 2003). Nesta técnica, o plasma, um gás parcialmente ionizado, é produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte (argônio), mediante aquecimento por indução em uma tocha de quartzo localizada dentro de uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência, operando com frequência e potência apropriadas. Um campo eletromagnético oscilante é gerado quando se aplica uma corrente elétrica na bobina de indução, através desse campo magnético passa o argônio, onde ocorre grande número de choques e aquecimento por colisões entre as espécies existentes (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000; NÖLTE, 2003). O aquecimento gerado nestas colisões pode elevar a temperatura do plasma a 10000 Kelvin, o que garante a completa atomização e/ou ionização da maioria dos elementos presentes e, também, possibilita a determinação de modo extremamente sensível de alguns elementos que, normalmente, apresentam grande dificuldade em outras técnicas analíticas, como metais refratários, terras raras e elementos leves, como o boro (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

O sistema de introdução de amostras é composto por um nebulizador e câmara de nebulização. O processo de introdução de amostras em solução tem início com a aspiração da amostra por bomba peristáltica, seguida da nebulização da amostra pelo fluxo de gás. A amostra líquida e o fluxo de gás se misturam, através de um nebulizador, de modo a produzir aerossol (gotículas dispersas em gás) no interior da câmara de nebulização que separa adequadamente as partículas, sendo as gotículas com tamanho médio maior do que 10 a 20  $\mu\text{m}$  descartadas. Após a nebulização, o aerossol formado é conduzido até o plasma onde ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, dissociação e atomização, excitação e ionização. A tendência dos elétrons excitados é de voltarem ao estado fundamental,

sendo que neste processo, devolvem a energia de emissão, onde os comprimentos de onda são característicos de cada elemento e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em análise (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000; SKOOG, HOOLER e NIEMAN, 2002).

A análise de vinhos por ICP-OES é geralmente realizada após extensos métodos de preparo da amostra para remoção da matéria orgânica com o objetivo de evitar que efeitos de matriz comprometam a análise. Assim, a etapa de preparo da amostra é considerada uma etapa crítica da análise, podendo levar a erros no resultado final, devido principalmente à contaminação da amostra ou à perda do analito por adsorção ou volatilização (THIEL e DANZER, 1997; MORENO et al., 2008). A digestão da amostra pode ser realizada por via seca (carbonização em bico de Bünsen), seguida de calcinação em mufla com temperatura variando de 400 a 550 °C (dependendo do elemento), ou por via úmida, utilizando-se misturas oxidantes como ácido nítrico, sulfúrico, perclórico, peridrol, entre outros. O tratamento da amostra via úmida é geralmente realizado empregando-se como fonte de aquecimento uma chapa aquecedora (método tradicional), mas também pode-se utilizar, entre outras, um sistema de microondas aberto ou fechado. A principal desvantagem da digestão via seca é o aquecimento excessivo que pode levar à perda do analito por volatilização e/ou tornar certos compostos metálicos insolúveis. Já a via úmida não apresenta estas desvantagens, porém há limitação com relação à quantidade de amostra, por utilizar grandes quantidades de oxidantes, acarretando maior custo além do alto risco de contaminação da amostra pelos reagentes e de exigir maiores cuidados por parte do analista (BRASIL, 2005).

Moreno et al. (2008) avaliaram a eficiência dos métodos de digestão em amostras de vinho tinto para análise do conteúdo mineral (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr e Zn) por ICP-OES. As amostras sofreram o processo de digestão via seca, via úmida e de evaporação do álcool por aquecimento em chapa aquecedora. Realizou-se fortificação das amostras com os elementos de interesse, em concentração conhecida, antes das etapas de digestão ou evaporação a fim de avaliar a influência de todo o procedimento analítico na concentração dos elementos. Foi obtida recuperação em torno de 100 % para os três métodos avaliados, sendo que os métodos de digestão via seca e via úmida apresentaram valores de incerteza menor do que o método de evaporação do álcool. Por outro lado, alguns trabalhos realizaram análise de vinhos sem pré-tratamento da amostra

ou realizando uma simples diluição da mesma (THIEL e DANZER, 1997; SUN, DANZER e THIEL, 1997; MARENGO e ACETO, 2003; THIEL et al., 2004, COETZEE et al., 2005; GALGANO et al., 2008). Neste caso, a curva de calibração é preparada com concentração de álcool similar ao das amostras. Esta compatibilização de matriz tem o objetivo de minimizar diferenças nas intensidades de emissão devido a mudanças na viscosidade das soluções orgânicas durante a nebulização. Além de ser um método mais rápido, evita a contaminação através da manipulação das amostras ou pela adição de reagentes concentrados.

De acordo com Dennaud et al. (2001) é necessário obter condições de operação do ICP que permitam algumas mudanças na natureza ou na concentração dos componentes da matriz sem implicar numa mudança significativa dos sinais analíticos. Estas condições são conhecidas como condições robustas de operação que são utilizadas para expressar coletivamente transferência de energia, tempo de residência, e resposta do plasma a mudanças nas condições de atomização e excitação e, na composição química da solução aspirada. Mermet (1991) avaliou uma maneira simples de verificar a robustez do plasma através da razão da intensidade da linha iônica pela linha atômica do elemento magnésio. Valores de razão acima de 10 correspondem à otimização do ICP e à minimização dos efeitos da interferência de elementos facilmente ionizáveis. Assim, análises realizadas sob condições de operação do equipamento otimizadas possibilitam obter resultados com boa exatidão e precisão (DENNAUD et al., 2001).

## 1.6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALMEIDA, A. A.; BASTOS, M. L.; CARDOSO, M. I.; FERREIRA, M. A.; LIMA, J. L. F. C.; SOARES, M. E. Determination of lead and aluminium in Port wine by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, p. 1281-1285, 1992.

ALMEIDA, C. M. R.; VASCONCELOS, M. T. S. D. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 16, p. 4788-4798, 2003.

ÁLVAREZ, M.; MORENO, I. M.; JOS, A. M.; CAMEÁN, A. M.; GONZÁLEZ, A. G. 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, 2007a.

ÁLVAREZ, M.; MORENO, I. M.; JOS, A. M.; CAMEÁN, A. M.; GONZÁLEZ, A. G. Differentiation of two Andalusian DO “fino” wines according to their metal content from ICP-OES by using supervised pattern recognition methods. **Microchemical Journal**, v. 87, p. 72-76, 2007b.

ANJOS, M.J.; LOPES, R.T.; JESUS E. F. O.; MOREIRA, S.; BARROSO, R.C.; CASTRO, C.R.F. Trace elements determination in red and white wines using total-reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 2227-2232, 2003.

ARIYAMA, K.; YASUI, A. The determination technique of the geographic origin of welsh onions by mineral composition and perspectives for the future. **Japan Agricultural Research Quarterly**, v. 40, n. 4, p. 333-339, 2006.

ATLAS SOCIOECONÔMICO DO RIO GRANDE DO SUL. **Hipsometria e províncias geomorfológicas**, 1998. Disponível em: <<http://www.scp.rs.gov.br/atlas/atlas.asp?menu=339>>. Acesso em 05 de dez. de 2008.

AYRES, R. U. Metals recycling: economic and environmental implications. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 21, p. 145-173, 1997.

BRASIL. Decreto nº 99.066, de 08 de março de 1990. **Diário Oficial da União**. Regulamenta a Lei nº 7678, de 08 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados do vinho e da uva. Brasília: Ministério da Agricultura, 1990.

BRASIL. Lei nº 10.970, de 12 de novembro de 2004. **Diário Oficial da União**. Altera dispositivos da Lei nº 7.678, de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. Brasília: Ministério da Agricultura, 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Manual Técnico do Instituto Adolfo Lutz (Série A: Normas e Manuais Técnicos), 4ª ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2005, 1018 p.

CABRERA-VIQUE C., TEISSEDRE P. L., CABANIS M. T., CABANIS J. C. Manganese determination in grapes and wines from different regions of France. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 51, n. 2, p.103-107, 2000.

CATARINO, S.; SOARES, J.; CURVELO-GARCIA, A. S.; SOUSA, R. B. Implicações da utilização de bentonites sobre a fracção mineral de vinhos: potássio, sódio, cálcio, alumínio e chumbo. Efeito do pH. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 19, n. 1, p.29-45, 2004.

CEBOLLERO, E.; CARRASCOSA, A. V.; GONZALEZ, R. Evidence for yeast autophagy during simulation of sparkling wine aging: a reappraisal of the mechanism of yeast autolysis in wine. **Biotechnology Progress**, v. 21, p. 614-616, 2005.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**, Interciência: Rio de Janeiro, 2000, 606 p.

COETZEE, P. P.; STEFFENS, F. E.; EISELEN, R. J.; AUGUSTYN, O. P.; BALCAEN, L.; VANHAECKE, F. 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, p. 5060-5066, 2005.

COSTA, R. C. C.; CARDOSO, M. I.; ARAÚJO, A. N. Metals determination in wines by sequential injection analysis with flame atomic absorption spectrometry. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 51, n. 2, p. 131-136, 2000.

DAUDT, C. E.; GARCIA, N. G. Minerais em videiras, mostos e vinhos brasileiros. I - Minerais em vinhos. **Revista da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 7, n. 1, p.72-81, 1987.

DAUDT, C. E.; GARCIA, N.G.; RIZZON, L.A. Minerais em videiras, mostos e vinhos. II - minerais em mostos, sua utilização durante a fermentação e presença em vinhos. **Revista da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 7, n. 2, p.189-204, 1987.

DAVIES, C.; SHIN, R.; LIU, W.; THOMAS, M. R.; SCHACHTMAN, D. P. Transporters expressed during grape berry (*Vitis vinifera* L.) development are associated with an increase in berry size and berry potassium accumulation. **Journal of Experimental Botany**, v. 57, n. 12, p. 3209-3216, 2006.

DENNAUD, J.; HOWES, A.; POUSSEL, E.; MERMET, J. Study of ionic-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 56, p. 101-112, 2001.

FLORES, C. A.; PÖTTER, R. O.; FASOLO, P. J.; HASENACK, H.; WEBER, E. **Levantamento semidetalhado de solos: região da Campanha - Folha de Palomas**, Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2007a.

FLORES, C.A.; PÖTTER, R.O.; HASENACK, H.; WEBER, E. Levantamento semidetalhado dos solos na Serra do Sudeste, RS como subsídio ao zoneamento vitivinícola: folha Pinheiro Machado. In: **Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, 31., 2007, Gramado. Conquistas & Desafios da Ciência do Solo Brasileiro: Anais... Porto Alegre: UFRGS: SBCS, 2007b.

FRÍAS, S.; CONDE, J. E.; RODRÍGUEZ-BENCOMO, J. J.; GARCÍA-MONTELONGO, F.; PÉREZ-TRUJILLO, J. P. Classification of commercial wines from the Canary Islands (Spain) by chemometric techniques using metallic contents. **Talanta**, v. 59, p. 335-344, 2003.

GALANI-NIKOLAKAKI, S.; KALLITHRAKAS-KONTOS, N.; KATSANOS, A.A. Trace element analysis of Cretan wines and wine products. **The Science of the Total Environment**, v. 285, p. 155-163, 2002.

GALGANO, F.; FAVATI, F.; CARUSO, M.; SCARPA, T.; PALMA, A. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p. 1808-1815, 2008.

GONZÁLVEZ, A.; LLORENS, A.; CERVERA, M. L.; ARMENTA, S.; GUARDIA, M. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. **Food Chemistry**, v. 112, p. 26–34, 2009.

GOUGEON, R. D.; SOULARD, M.; MIEHÉ-BRENDLÉ, J.; CHÉZEAU, J.; DRED R.; JEANDET, P.; MARCHAL, R. Analysis of two bentonites of enological interest before and after commercial activation by solid  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p.4096-4100, 2003.

GRUBER, X.; KREGSAMER, P.; WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C. Total-reflection X-ray fluorescence analysis of Austrian wine. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 1214-1218, 2006.

HABA, M.; MULET, A.; BERNA, A. Stability in wine differentiation of two close viticultural zones. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 48, n. 3, p. 285-290, 1997.

JOS, A; MORENO, I.; GONZÁLEZ, A. G.; REPETTO, G.; CAMEÁN, A. M. Differentiation of sparkling wines (cava and champagne) according to their mineral content. **Talanta**, v. 63, p. 377-382, 2004.

KARADJOVA, I. B.; LAMPUGNANI, L.; D'ULIVO, A.; ONOR, M.; TSALEV, D. L. Determination of lead in wine by hydride generation atomic fluorescence spectrometry in the presence of hexacyanoferrate (III). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, p. 801–807, 2007.

KMENT, P.; MIHALJEVIC, M.; VOJTECH, E.; SEBEK, O.; STRNAD, L.; ROHLOVÁ, L. Differentiation of Czech wines using multielement composition - A comparison with vineyard soil. **Food Chemistry**, v. 91, p. 157-165, 2005.

KOREŇOVSKÁ, M.; SUHAJ, M. Identification of some Slovakian and European wines origin by the use of factor analysis of elemental data. **European Food Research and Technology**, v. 221, p. 550-558, 2005.

LARA, R.; CERUTTI, S.; SALONIA, J.A.; OLSINA, R.A.; MARTINEZ, L.D. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS e USN-ICP-OES. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, p. 293-297, 2005.

LATORRE, M. J.; GARCIA-JARES, C.; MEDINA, B.; HERRERO, C. Pattern recognition analysis applied to classification of wines from Galicia (Northwestern Spain) with Certified Brand of Origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 1451-1455, 1994.

LEMOES, V. A.; GUARDIA, M.; FERREIRA, S. L. C. An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS. **Talanta**, v. 58, p. 475-480, 2002.

LONA, A. A. Princípios básicos de elaboração de vinhos e espumantes. **Alimentos e Tecnologia**, ano VI, n. 29, p. 66-74, 1990.

LONA, A. A. **Vinhos: degustação, elaboração e serviço**. 2 ed. Porto Alegre: AGE, 1997.

MANFROI, V. **Vinificação em branco**. In: Curso de Especialização por Tutoria à Distância: Módulo: Módulo 8 - Vinificação em Branco e Tinto. Brasília: ABEAS; UFRGS, p. 1-29, 1999.

MANFROI, V. **Elaboração de espumantes**. In: Curso de Especialização por Tutoria à Distância: Módulo 11 - Vinificações Especiais e Subprodutos da Uva e do Vinho. Brasília: ABEAS; UFRGS, p. 20-24, 2000.

MANFROI, L.; MIELE, A.; RIZZON, L. A.; BARRADAS, C. I. N. Composição físico-química do vinho Cabernet Franc proveniente de videiras conduzidas no sistema lira aberta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 2, p. 290-296, 2006.

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

MELLO, L. M. R. Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2007. Artigos Técnicos. Bento Gonçalves: **Embrapa Uva e Vinho**, 2008a. Disponível em: <[http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/panorama2007\\_vitivinicultura.pdf](http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/panorama2007_vitivinicultura.pdf)>. Acesso em 03 de set. de 2008.

MELLO, L. M. R. Atuação do Brasil no Mercado Vitivinícola Mundial - Panorama 2007. Artigos Técnicos. Bento Gonçalves: **Embrapa Uva e Vinho**, 2008b. Disponível em: <[http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/panorama2007\\_vitivinicola\\_mundial.pdf](http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/panorama2007_vitivinicola_mundial.pdf)>. Acesso em 03 de set. de 2008.

MELLO, L. M. R. Tendência de Consumo e Perspectivas do Mercado de Vinho no Brasil. Artigos Técnicos. Bento Gonçalves: **Embrapa Uva e Vinho**, 2002. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/tendencia.pdf>>. Acesso em 03 de set. de 2008.

MERMET, J. M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics. **Analytica Chimica Acta**, v. 250, p. 85-94, 1991.

MORENO, I. M.; GONZÁLES-WELLER, D.; GUTIERREZ, V.; MARINO, M.; CAMEÁN, A. M.; GONZÁLES, A. G.; HARDISSON, A. Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn in red wine samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry: Evaluation of preliminary sample treatments. **Microchemical Journal**, v. 88, p. 56-61, 2008.

MORENO, I. M.; GONZÁLES-WELLER, D.; GUTIERREZ, V.; MARINO, M.; CAMEÁN, A. M.; GONZÁLES, A. G.; HARDISSON, A. Differentiation of two Canary DO red wines according to their metal content from inductively coupled plasma

optical emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry by using Probabilistic Neural Networks. **Talanta**, v. 72, p. 263-268, 2007.

MORENO, I.; JOS, A.; GONZÁLEZ, A. G.; LÓPEZ-ARTÍGUES, M.; CAMEÁN, A. M. Study of the mineral profile of Catalonian "brut" cava using atomic spectrometric methods. **European Food Research and Technology**, v. 218, p. 448-451, 2004.

NÖLTE, J. **ICP Emission Spectrometry**, A Practical Guide, Willey-VCH: Weinheim, 2003, 267 p.

POZO-BAYÓN, M. Á.; MONAGAS, M.; POLO, M. C.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C. Occurrence of pyranoanthocyanins in sparkling wines manufactured with red grape varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 5, p. 1300-1306, 2004.

PROTAS, J. F. S.; CAMARGO, U. A.; MELLO, L. M. R. A vitivinicultura brasileira: realidade e perspectivas. Artigos Técnicos. Bento Gonçalves: **Embrapa Uva e Vinho**, 2002. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/vitivinicultura/>>. Acesso em 03 de set. de 2008.

PROTAS, J. F. S. A produção de vinhos finos: um flash do desafio brasileiro. **Agropecuária Catarinense**, v.21, n.1, mar. 2008.

PUIG-DEU, M; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M.; BUXADERAS, S.; TORRE-BORONAT, C. Determination of copper and iron in must: comparison of wet and dry ashing. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 45, n. 1, p. 25-28, 1994.

REBOLO, S.; PEÑA, R. M.; LATORRE, M. J.; GARCÍA S.; BOTANA, A. M.; HERRERO, C. Characterisation of Galician (NW Spain) Ribeira Sacra wines using pattern recognition analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 417, p. 211-220, 2000.

RIBÉREAU-GAYON, P.; DUBOURDIEU, D.; DONÈCHE, B.; LONVAUD, A. **Handbook of enology**. 2<sup>a</sup> ed., v. 1, França: John Wiley e Sons, Ltd, 2006a, 497 p.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D.; DONÈCHE, B. **Handbook of enology**. 2<sup>a</sup> ed., v. 2, França: John Wiley e Sons, Ltd, 2006b, 441 p.

RIZZON, L. A.; GASPARIN, A. M. O carbonato de cálcio na desacidificação do vinho Isabel. **Ciência Rural**, v. 35, n. 3, p. 720-723, mai./jun. 2005.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da Cv. Merlot para elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 156-161, dez. 2003.

RIZZON, L. A.; MIELE, A.; ZANUZ, M. C. Composição química de alguns vinhos espumantes brasileiros. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 25-32, jan./jun. 1994.

RIZZON, L. A.; MIELE, A.; ZANUZ, M. C. Evolução da acidez durante a vinificação de uvas tintas de três regiões vitícolas do Rio Grande do Sul. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 2, p. 179-183, 1998.

RIZZON, L. A.; SALVADOR, M. B. G. Teores de cátions dos vinhos da microrregião homogênea vinicultora de Caxias do Sul (MRH 311). Comunicado técnico, n. 4, p. 1-4. Bento Gonçalves: **Embrapa - CNPUV**, 1987.

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. 3, p. 635-641, jul./set. 2008.

SAUVAGE, L.; FRANK, D.; STEARNE, J.; MILLIKAN, M.B. Trace metal studies of selected white wines: an alternative approach. **Analytica Chimica Acta**, v. 458, p.223–230, 2002.

SILVA, T. G.; REGINA, M. A.; ROSIER, J. P.; RIZZON, L. A.; CHALFUN, N. N. J. Diagnóstico Vinícola do Sul de Minas Gerais II. Teores de minerais dos vinhos. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 23, n. 3, p.638-642, jul./set. 1999.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, T. **Princípios de Análise Instrumental**. Trad.: Ignez Caracelli...et al. 5ª ed.. Porto Alegre: Bookman, 2002.

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

STRECK, E. V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C.; SCHNEIDER, P.; GIASSON, E.; PINTO, L. F. S. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2ª ed. Porto Alegre: EMATER/RS-ASCAR, 2008.

SUN, L.; DANZER, K.; THIEL, G. Classification of wine samples by means of artificial neural networks and discrimination analytical methods. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 359, p. 143-149, 1997.

TASEV, K.; KARADJOVA, I.; ARPADJAN, S.; CVETKOVIC, J.; STAFILOV, T. Liquid/liquid extraction and column solid phase extraction procedures for iron species determination in wines. **Food Control**, v. 17, p. 484-488, 2006.

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 Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 856-860, 2003.

TEISSEDRE, P. L.; VIQUE, C. C.; CABANIS, M. T.; CABANIS, J. C. Determination of nickel in French wines and grapes. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 49, n. 2, p. 205-210, 1998.

THIEL, G.; DANZER, K. Direct analysis of mineral components in wine by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 357, p. 553-557, 1997.

THIEL, G.; GEISLER, G.; BLECHSCHMIDT, I.; DANZER, K. Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 378, p. 1630-1636, 2004.

TODD, B. E. N.; FLEET, G. H.; HENSCHKE, P. A. Promotion of autolysis through the interaction of killer and sensitive yeasts: potencial application in sparkling wine production. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 51, n. 1, p. 65-72, 2000.

TONIETTO, J.; CARBONNEAU, A. Análise mundial do clima das regiões vitícolas e de sua influência sobre a tipicidade dos vinhos: a posição da viticultura brasileira comparada a 100 regiões em 30 países. In: **IX Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia**, 1999, Bento Gonçalves. Anais. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 1999. pg 75-90.

TONIETTO, J.; CARBONNEAU, A. Système de Classification Climatique Multicritères (CCM) Géoviticole. In: **Simpósio Internacional Zonificación Vitivinícola**, 3, Puerto de la Cruz, Tenerife, 2000. Annales. Puerto de la Cruz, Tenerife: OIV/Gesco, 2000. v.2. p.1-16.

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

TONIETTO, J.; GUERRA, C. C.; MANDELLI, F.; SILVA, G. A.; MELLO, L. M. R.; ZANUS, M. C.; HOFF, R. Características da identidade regional para uma Indicação Geográfica de vinhos. Circular Técnica. Bento Gonçalves: **Embrapa Uva e Vinho**, 2008.

TONIETTO, J.; MANDELLI, F. Uvas Viníferas para Processamento em Regiões de Clima Temperado - Clima. Sistemas de Produção, 4 ISSN 1678-8761. Bento Gonçalves: **Embrapa Uva e Vinho**, 2003. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/UvasViniferasRegioesClimaTemperado/clima.htm>>. Acesso em 03 de set. de 2008.

UVIBRA - **União Brasileira de Vitivinicultura**. Comercialização de vinhos e derivados elaborados no RS de 2002 à 2007 - mercado interno e externo - em litros. Disponível em: <[http://www.uvibra.com.br/pdf/comercializacao2002a2007\\_jan\\_dez.pdf](http://www.uvibra.com.br/pdf/comercializacao2002a2007_jan_dez.pdf)>. Acesso em 09 de set. de 2008.

VENCATO, A.; RIGON, L.; CORRÊA, S.; REETZ, E.; ROSA, G. R.; BELING, R. R. **Anuário brasileiro da uva e do vinho 2007**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2007.

## **CAPÍTULO 2**

### **ELEMENTOS MINERAIS E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA CARACTERIZAÇÃO E DIFERENCIAÇÃO DE VINHOS-BASE DA SERRA DO NORDESTE E SERRA DO SUDESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL**

**Artigo a ser submetido para publicação na revista Química Nova e formatado de acordo com as normas desta revista.**

**ELEMENTOS MINERAIS E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA CARACTERIZAÇÃO E DIFERENCIAÇÃO DE VINHOS-BASE DA SERRA DO NORDESTE E SERRA DO SUDESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL**

Naira POERNER;<sup>1\*</sup> Vitor MANFROI;<sup>1</sup> Plinho Francisco HERTZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

Eliseu RODRIGUES<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

Paulo Gustavo CELSO<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Laboratório de Análise de Bebidas do Laboratório Nacional Agropecuário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, Porto Alegre, RS, Brasil.

\*Correspondência ao autor: Avenida Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, Porto Alegre, RS - Brasil. CEP: 91501-970. Fone: +55 - 51 - 3308 - 7094.  
E-mail: nairapoernersa@gmail.com

## **MINERAL ELEMENTS AND PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS FOR CHARACTERIZATION AND DIFFERENTIATION OF BASE WINES FROM SERRA DO NORDESTE AND SERRA DO SUDESTE FROM RIO GRANDE DO SUL, BRAZIL**

### **ABSTRACT**

The state of Rio Grande do Sul is responsible for more than 90 % of the wine production in Brazil, mainly in the region of Serra do Nordeste and Serra do Sudeste. Edaphoclimatic conditions from these two regions allow winemaking with peculiar quality and typicity. The aim of the present work was to characterize and differentiate base wines (cvs. Chardonnay and Pinot Noir) from these two regions by physicochemical parameters and mineral elements followed by multivariate statistical analysis. Nine physicochemical parameters were analyzed by infrared spectrophotometry and eleven mineral elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Elements found in higher and lower concentrations were, respectively, K, Mg, Ca and Ba, Fe, Sr, Al. Principal Component Analysis (PCA) showed that there is a natural separation tendency between wines from Serra do Nordeste and Serra do Sudeste. Five descriptors were obtained by Discriminant Analysis (DA) for base wine from cv. Chardonnay (Mg, Ca, Mn, pH and alcoholic content) and six descriptors for base wine from cv. Pinot Noir (B, Mn, Fe, Na, pH and volatile acidity). These descriptors were capable of classify samples of base wines according to geographical origin. Mn and Mg elements seem to be the elements with higher discrimination capacity between base wines from Serra do Nordeste and Serra do Sudeste.

**Keywords:** base wine, mineral composition, geographical origin.

## INTRODUÇÃO

O Rio Grande do Sul é o principal pólo de produção de uvas do Brasil, possuindo uma área de 48.474 hectares, o que representa 53,9 % da área total de cultivo do país. O Estado gaúcho responde por mais de 90 % da produção nacional de vinho e suco de uva.<sup>1</sup> Nos últimos anos houve uma ampliação da sua área de cultivo, principalmente com vinhedos *Vitis vinifera* L. para elaboração de vinhos finos, com destaque para os vinhos espumantes. Além da tradicional região produtora Serra do Nordeste, também conhecida como Serra Gaúcha, há a implantação de cultivares de uvas viníferas na Serra do Sudeste, a qual abrange os municípios de Encruzilhada do Sul e Pinheiro Machado. Estas duas regiões apresentam características de produção distintas, sendo a primeira marcada pela agricultura familiar e a segunda pela mecanização.<sup>2</sup> Além disso, apresentam diferenças com relação ao material geológico que dá origem aos solos, onde o material de origem dos solos da Serra do Nordeste é predominantemente o basalto e o da Serra do Sudeste são as rochas de origem graníticas.<sup>3</sup> Quanto às condições climáticas ambas apresentam semelhantes classes de clima, sendo classificadas como temperado quente, úmido e de noites temperadas. De acordo com Tonietto e Carbonneau<sup>4</sup> estas diferenças, dos fatores naturais e humanos, são suficientes para gerar vinhos com qualidade e tipicidade próprias.

Os vinhos finos nacionais têm apresentado grande evolução qualitativa, reconhecida nacional e até internacionalmente, o que pode ser comprovado pelo bom desempenho de algumas vinícolas brasileiras em concursos internacionais de vinhos. Na categoria dos vinhos finos destaca-se o vinho espumante gaúcho que é um produto de qualidade reconhecida e que apresenta grandes perspectivas de mercado.<sup>2,5</sup> É elaborado a partir de uma segunda fermentação alcoólica conduzida num vinho-base apresentando, portanto, características químicas e sensoriais relacionadas ao vinho-base utilizado. A sua composição é influenciada por diversos fatores correspondentes à área específica de produção, como a cultivar de uva, solo e clima, cultura, levedura, processo de elaboração do vinho, transporte e armazenamento.<sup>6,7</sup>

O progresso das técnicas de análise multielementar tem aumentado rapidamente nos últimos anos e de modo paralelo o número de trabalhos que visam caracterizar e diferenciar os vinhos de acordo com o local de produção. Estes trabalhos utilizam diferentes parâmetros químicos, como a análise de elementos

minerais,<sup>6,8,9,10,11,12,13,14,15,16</sup> a razão destes elementos,<sup>17</sup> a composição isotópica,<sup>18,19</sup> os compostos voláteis e fenólicos<sup>20,21</sup> e alguns parâmetros físico-químicos.<sup>22,23,24</sup> Apesar de vários trabalhos já terem sido publicados buscando a diferenciação de vinhos, são escassos aqueles que avaliaram os vinhos-base empregados na elaboração de vinhos espumantes. Assim, a proposta deste trabalho foi caracterizar e diferenciar os vinhos-base das cvs. Chardonnay e Pinot Noir provenientes da Serra do Nordeste e Serra do Sudeste do Rio Grande do Sul. Para tanto foram avaliados parâmetros físico-químicos por espectrofotometria no infravermelho e a composição mineral por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), conjuntamente com a aplicação de técnicas de análise multivariada.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Amostras**

Foram analisadas 66 amostras de vinhos-base das cvs. Chardonnay e Pinot Noir, da safra de 2008, provenientes de duas principais regiões de produção de uvas *Vitis vinifera* L. do Estado do Rio Grande do Sul, a Serra do Nordeste (SN) e a Serra do Sudeste (SS). Do total de amostras coletadas, 31 foram da cv. Chardonnay (21 da SN e 10 da SS) e 35 da cv. Pinot Noir (17 da SN e 18 da SS). As coordenadas geográficas, condições climáticas e características do solo das duas regiões estão apresentadas na Tabela 1. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Bebidas do Laboratório Nacional Agropecuário (Lanagro/RS).

### **Tabela 1**

#### **Análises físico-químicas**

As amostras foram previamente degaseificadas em equipamento ultra-som (USC-1400 Unique). Os parâmetros grau alcoólico (GA) e extrato seco total (EST) foram determinados por espectrofotometria no infravermelho próximo (NIR) através do aparelho Alcolyser Wine (Anton Paar, Graz, Áustria) acoplado a um densímetro digital, o DMA 4500 (Anton Paar, Graz, Áustria). Acidez total (AT) e volátil (AV), pH e açúcares redutores (AR) foram determinados por espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando o aparelho WineScan

(Foss, Dinamarca). A acidez fixa (AF) e extrato seco reduzido (ESR) foram determinados a partir de cálculo.<sup>26</sup>

## **Análise mineral**

### **Reagentes**

Solução padrão multielementar contendo 1000 mg.L<sup>-1</sup> de Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl e Zn dissolvida em HNO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> (Merck, Alemanha) foi utilizada como solução estoque para calibração. O etanol absoluto usado foi da Sigma-Aldrich (EUA) e o ácido nítrico utilizado foi destilado abaixo do ponto de ebulição empregando sub-destilador de ácidos (Milestone, Itália). A água utilizada foi obtida de um sistema de purificação Milli-Q<sup>®</sup> com resistividade de 18 MΩ cm<sup>-1</sup> (Millipore, Bedford, EUA).

### **Instrumentação**

A determinação de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Sr foi realizada empregando um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado simultâneo, modelo MPX-CCD da Varian (Mulgrave, Austrália) que possui tocha na configuração radial. O sistema é equipado com detector de estado sólido com arranjo CCD (*Charge Coupled Device*) e sistema Peltier refrigerado a -35 °C. O policromador Echelle foi termostaticado a 34 °C e promoveu cobertura das linhas de emissão compreendidas na faixa espectral entre 167 a 785 nm. A altura de observação usada foi ajustada de modo a alcançar a maior razão sinal/fundo (SBR) para a maioria dos elementos avaliados. Condições robustas de análise foram empregadas, sendo os parâmetros instrumentais apresentados na Tabela 2.

## **Tabela 2**

### **Quantificação**

As amostras de vinhos-base foram previamente degaseificadas em equipamento ultra-som (USC-1400 Unique), sendo realizada a análise direta dos elementos Al, B, Ba, Cu, Fe, Mn e Sr. Na determinação de Ca, K, Mg e Na as amostras foram diluídas num fator de dez vezes em ácido nítrico 1 mol.L<sup>-1</sup>. A quantificação foi conduzida pelo método de calibração externa utilizando solução

padrão multielementar em etanol 12 % v.v<sup>-1</sup> (faixa de concentração de 0,1 a 10 mg.L<sup>-1</sup>) e etanol 1,2 % v.v<sup>-1</sup> (faixa de concentração de 1 a 100 mg.L<sup>-1</sup>) para análise das amostras sem diluição e das amostras diluídas, respectivamente. A concentração final de ácido nítrico foi de 1 mol.L<sup>-1</sup> em ambos preparos. A compatibilização da matriz foi realizada de acordo com o grau alcoólico das amostras com o objetivo de minimizar diferenças nas intensidades de emissão devido a mudanças na viscosidade das soluções orgânicas durante a nebulização. O método foi validado através de estudos de recuperação, sendo este parâmetro adotado na seleção dos elementos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, e Sr para avaliação nas amostras de vinhos-base.

Todos os frascos, ponteiras e vidrarias usados foram previamente descontaminados por meio de imersão em solução de ácido nítrico 5 % (v.v<sup>-1</sup>) por 24 horas, seguido de enxágüe com água destilada e deionizada e secos em estufa com circulação de ar.

### **Análise Estatística**

As determinações foram realizadas em triplicata e os dados estão apresentados como média  $\pm$  desvio-padrão. A avaliação das diferenças entre as médias foi realizada pela aplicação da ANOVA considerando o nível de 5 % de significância. As técnicas multivariadas Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise Discriminante (AD) foram executadas em dados previamente auto-escalados, uma vez que existe grande variação das respostas das diversas variáveis, ou seja, elas diferem em ordem de grandeza. Na ACP foram selecionados os CPs que apresentaram valores de *eigenvalue* superiores a 1. Para a AD foi realizado um teste de validação cruzada, onde uma amostra é removida do grupo de dados. A classificação é reconstruída e a amostra é classificada neste novo modelo. Todas as amostras são seqüencialmente removidas e reclassificadas. Finalmente uma porcentagem de boa classificação foi calculada. Todas as análises estatísticas foram executadas no software Statistica 6.0<sup>®</sup>.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Análises físico-químicas**

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises físico-químicas das amostras de vinhos-base das cvs. Chardonnay e Pinot Noir provenientes da SN e SS. A análise de variância (ANOVA) demonstra que os parâmetros físico-químicos D, EST, ESR, AV e AR não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre os vinhos-base da cv. Chardonnay das duas regiões. De modo contrário, foram encontradas diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) para os parâmetros GA, AT, AF e pH, apresentando valores maiores as amostras da SS com exceção do pH. As amostras de vinhos-base, cv. Pinot Noir, da SN e SS não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) para D, EST, ESR, AT e AF. Porém, apresentaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) para o GA, AV, pH e AR, sendo os teores maiores nos vinhos-base da SS. Em geral, os resultados das análises físico-químicas são semelhantes aos obtidos por Stefenon,<sup>27</sup> a qual avaliou cinco amostras de vinhos-base das mesmas regiões estudadas.

### **Tabela 3**

#### **Composição mineral - Caracterização e correlação**

Os resultados da análise da composição mineral estão apresentados na Tabela 4. Conforme pode ser observado não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre as amostras de vinhos-base da cv. Chardonnay para os elementos B, Ba, Cu, K e Na, e para os elementos Al, Cu, Sr e K nas amostras de vinhos-base da cv. Pinot Noir da SN e SS. O K foi o elemento encontrado em maiores concentrações em todas as amostras de vinhos-base, sendo que para ambas cultivares não foi observada diferença significativa ( $p > 0,05$ ) no teor deste elemento entre as regiões estudadas. Já para o conteúdo de Mn, Mg, Fe e Ca houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os vinhos-base da SN e SS, para ambas cultivares. Os elementos Mn e Mg estão presentes em concentrações superiores nos vinhos-base da SS quando comparados aos da SN, independente da cultivar avaliada. Observou-se um comportamento inverso quando foram considerados os elementos Fe e Ca, ou seja, estavam presentes em concentrações superiores nas amostras da SN.

### **Tabela 4**

A análise da matriz de correlação de Pearson (dados não apresentados) dos elementos minerais nos vinhos-base da cv. Chardonnay mostrou grande número de valores com coeficiente de correlação ( $r^2$ ) > 0,70, sendo destaque a alta correlação negativa entre os elementos Cu e Fe (-0,92); Mn e B (-0,91); Mn e Ba (-0,89); Mg e Ba (-0,80). Houve uma forte correlação positiva entre os elementos Mn e Mg (0,85); Mg e Na (0,84); B e Ba (0,82); Fe e Sr (0,71); K e Ca (0,70); Mn e Na (0,69). Para a cv. Pinot Noir destaca-se a correlação negativa entre Ca e Mn (-0,92); Ca e Na (-0,86); Cu e Mg (-0,84); Fe e Mn (-0,84); Mg e Al (-0,79); Ba e Mn (-0,78); Ba e Na (-0,71). Com correlação positiva para esta cultivar destaca-se os elementos Al e Cu (0,98); B e Sr (0,94); Fe e Ca (0,94); Mn e Na (0,98); Mg e Na (0,85), Mn e Mg (0,77). Em ambas cultivares os elementos Mg, Na e Mn apresentaram uma correlação positiva, o que pode estar relacionado com a origem litofílica destes elementos.<sup>11</sup>

Apesar de algumas informações interessantes poderem ser obtidas pela aplicação de técnicas univariadas como a ANOVA, não foi possível diferenciar os vinhos-base das duas regiões estudadas simplesmente pela avaliação dos resultados gerados por ela. Assim, procedeu-se as técnicas de análise multivariada, ACP e AD, visando obter uma diferenciação dos vinhos-base de acordo com o local de produção: SN ou SS. As variáveis consideradas para estas análises foram somente aquelas que apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) na ANOVA.

## **Análise Multivariada**

### Análise de componentes principais (ACP)

A ACP foi aplicada visando reduzir a dimensão dos dados em componentes principais e visualizar suas similaridades. Esta técnica gera um novo grupo de variáveis, obtida através da melhor combinação linear dos parâmetros originais, que são os principais contribuintes para a variância.

Nas amostras de vinhos-base da cv. Chardonnay foram avaliados 10 parâmetros, sendo eles: GA, AT, AF, pH, Al, Fe, Mn, Sr, Ca e Mg. Para os vinhos-base da cv. Pinot Noir foram considerados 11 parâmetros, sendo: GA, AV, pH, AR, B, Ba, Fe, Mn, Ca, Mg e Na. Os demais parâmetros foram removidos da matriz dos dados, pois não apresentaram contribuição significativa para diferenciar os vinhos-base de acordo com a origem geográfica. Na Tabela 5 está apresentada a ACP

executada com o objetivo de diferenciar os vinhos-base cv. Chardonnay provenientes da SN e SS. Conforme pode ser observado os quatro primeiros CPs respondem por 93,23 % do total da variância. O CP1 responde por 37,23 % da variância total, sendo explicado principalmente pelo Al, Mg, Mn, AT e AF.

### Tabela 5

Na Figura 1 está demonstrado o gráfico da projeção dos vinhos-base pelos CP1 e CP2. Este gráfico demonstra que há uma separação natural entre os vinhos-base da cv. Chardonnay provenientes das duas regiões estudadas. Esta separação pode ser explicada pelos valores de *loadings* demonstrados na Tabela 5. Assim, os parâmetros Mg (-0.683618), Mn (-0.621966), AT (-0.833815) e AF (-0.827400), que apresentam *loadings* negativos, separam os vinhos-base das duas regiões devido a maior concentração de Mg e Mn e maior AT e AF nos vinhos-base da SS. Já os vinhos-base da SN são diferenciados por apresentar maior concentração de Al (*loading* positivo). De acordo com Marengo e Aceto<sup>8</sup> o Al pertence ao grupo de elementos cuja concentração no vinho não é influenciada pelo ciclo de produção, sendo afetada pela contribuição mineral do solo ou pela capacidade de absorção através do sistema radicular da videira.

### Figura 1

Conforme pode ser observado na Tabela 6, os três primeiros CPs explicam a maior parte da variância (83,44 %) dos vinhos-base da cv. Pinot Noir. O CP1, que responde por 48,07 % da variância, é explicado principalmente pelo Mn, Na, Mg, GA e AR. Na Figura 2 pode-se observar que há uma tendência de separação, mas não uma separação completa entre os vinhos-base da cv. Pinot Noir provenientes da SN e SS. Esta tendência de separação ocorre pois os vinhos-base da SS quase em sua totalidade apresentam escores positivos para CP1, devido as maiores concentrações de Mn, Na, Mg, GA e AR (*loadings* positivos). O fato de a separação não ter sido completa é devido a 3 amostras da SS apresentarem um padrão de composição diferente da região de origem e similar ao daquelas da SN.

### Tabela 6

## Figura 2

Manganês e magnésio foram os elementos que apresentaram influência significativa no CP1 das duas cultivares, sendo esta participação devido as amostras provenientes da SS apresentarem como característica concentrações superiores destes elementos. Segundo Rizzon et al.<sup>28</sup> os vinhos da Serra do Nordeste (Serra Gaúcha) apresentam concentração inferior de Mg do que outras regiões vitícolas em decorrência da menor presença deste elemento no solo. Estudo desenvolvido por Kment et al.<sup>11</sup> confirma que há correlação positiva (0,616) entre a concentração do Mg presente no solo e no vinho, destacando que o conteúdo deste elemento é fortemente influenciado pela composição da matriz rochosa. Frías et al.<sup>29</sup> descreveram que o Mg é um dos elementos mais empregados na discriminação de origem de vinhos. Já a concentração superior de Mn pode ser explicada pela maior acidez do solo da SS, visto que os vinhedos cultivados neste tipo de solo absorvem maior quantidade de Mn pela raiz da videira.<sup>3,28</sup>

### Análise discriminante (AD)

A AD foi aplicada visando obter descritores químicos que pudessem classificar corretamente os vinhos-base das duas cultivares estudadas de acordo com a região de produção. A AD aplicada aos dados dos vinhos-base da cv. Chardonnay mostrou que os elementos Mg, Ca e Mn e os parâmetros GA e pH foram aqueles que permitiram a diferenciação completa das amostras destas duas regiões. Através destas variáveis obteve-se 100 % de correta classificação. Para os vinhos-base da cv. Pinot Noir foram selecionados seis variáveis (B, Mn, Fe, Na, AV e pH) que também permitiram 100 % de correta classificação. Estes resultados indicam que um número reduzido de variáveis contém a mesma informação que as 20 variáveis avaliadas neste trabalho e podem ser usadas para identificar a origem dos vinhos-base da SN e SS. As informações obtidas na AD estão de acordo com as apresentadas pela ACP, principalmente na demonstração da importância do elemento Mn na diferenciação da origem geográfica dos vinhos-base de ambas cultivares. Considerando o potencial estimado para os elementos Mn e Mg na diferenciação dos vinhos-base das duas regiões foi produzido um modelo de classificação baseado nestes dois elementos. Ao realizar uma nova AD utilizando

somente estes elementos obteve-se correta classificação de 83,3 % para os vinhos-base da SS e de 100 % da SN em ambas cultivares.

## **CONCLUSÃO**

Os elementos minerais presentes em maiores concentrações nos vinhos-base das cvs. Chardonnay e Pinot Noir foram o K, Mg e Ca, e em menores concentrações o Ba, Fe, Sr e Al. A ACP mostrou que há uma tendência natural de separação entre os vinhos-base provenientes da SN e SS. A AD permitiu encontrar um número reduzido de descritores químicos com a informação necessária para classificar os vinhos-base como pertencentes a uma das regiões avaliadas. Os vinhos-base da cv. Chardonnay foram classificados em um modelo a partir de cinco descritores químicos (Mg, Ca, Mn, GA e pH) e da cv. Pinot Noir a partir de seis descritores químicos (B, Mn, Fe, Na, AV e pH) que possibilitaram discriminação completa das amostras quanto a seu local de produção. Manganês e magnésio parecem ser os elementos com maior potencial de discriminação entre os vinhos-base da Serra do Nordeste e Serra do Sudeste.

## **AGRADECIMENTOS**

À Capes pelo auxílio financeiro, e às empresas Möet Hennessy do Brasil, Cooperativa Vinícola Aurora, Cooperativa Vinícola Garibaldi, Cooperativa Vitivinícola Aliança e Casa Valduga pelo fornecimento das amostras.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. [http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/panorama2007\\_vitivinicultura.pdf](http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/panorama2007_vitivinicultura.pdf), acessada em Dezembro 2008.
2. <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/vitivinicultura/>, acessada em Dezembro 2008.
3. Streck, E. V.; Kämpf, N.; Dalmolin, R. S. D.; Klamt, E.; Nascimento, P. C.; Schneider, P.; Giasson, E.; Pinto, L. F. S. Solos do Rio Grande do Sul, 2<sup>a</sup> ed., Porto Alegre: EMATER/RS-ASCAR, 2008.
4. Tonietto, J.; Carbonneau, A. Agricultural and Forest Meteorology. 2004, 124, 81.

5. [http://www.uvibra.com.br/pdf/comercializacao2002a2007\\_jan\\_dez.pdf](http://www.uvibra.com.br/pdf/comercializacao2002a2007_jan_dez.pdf), acessada em Dezembro 2008.
6. Jos, A.; Moreno, I.; González, A. G.; Repetto, G.; Cameán, A. M. *Talanta*, 2004, 63, 377.
7. Sperková, J.; Suchánek, M. *Food Chem.* 2005, 93, 659.
8. Marengo, E.; Aceto, M. *Food Chem.* 2003, 81, 621.
9. Taylor, V. F.; Longerich, H. P.; Greenough, J. D. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 856.
10. Coetzee, P. P.; Steffens, F. E.; Eiselen, R. J.; Augustyn, O. P.; Balcaen, L.; Vanhaecke, F. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 5060.
11. Kment, P.; Mihaljevic, M.; Vojtech, E.; Sebek, O.; Strnad, L.; Rohlová, L. *Food Chem.* 2005, 91, 157.
12. Koreňovská, M.; Suhaj, M. *Eur. Food Res. Technol.* 2005, 221, 550.
13. Álvarez, M.; Moreno, I. M.; Jos, A. M.; Cameán, A. M.; González, A. G. *Microchem. J.* 2007, 87, 72.
14. Moreno, I. M.; González-weller, D.; Gutierrez, V.; Marino, M.; Cameán, A. M.; González, A. G.; Hardisson, A. *Talanta*, 2007, 72, 263.
15. Galgano, F.; Favati, F.; Caruso, M.; Scarpa, T.; Palma, A. *LWT - Food Sci. Technol.* 2008, 41, 1808.
16. González, A.; Llorens, A.; Cervera, M. L.; Armenta, S.; Guardia, M. *Food Chem.* 2009, 112, 269.
17. Sperková, J.; Suchánek, M. *Food Chem.* 2005, 93, 659.
18. Day, M. P.; Zhang B.; Martin G. J. *J. Sci. Food Agric.* 1995, 67, 113.
19. Almeida, C. M.; Vasconcelos, M. T. S. D. *J. Anal. At. Spectrom.* 2001, 16, 607.
20. Moret, I.; Scarponi, G.; Cescon, P. *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42, 1143.

21. Rebolo, S.; Peña, R. M.; Latorre, M. J.; García, S.; Botana, A. M.; Herrero, C. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 417, 211.
22. Haba, M.; Mulet, A.; Berna, A. *Am. J. Enol.Vitic.* 1997, 48, 285.
23. Pérez-Magariño, S.; Ortega-Heras, M.; José, M. L. G. *Anal. Chim. Acta*, 2002, 458, 187.
24. Andrade, M. F.; Souza, D. J. P.; Silva, J. B. P.; Paim, A. P. S. *Quím. Nova*, 2008, 31, 296.
25. <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/UvasViniferasRegioesClimaTemperado/clima.htm>, acessada em Dezembro 2008.
26. Brasil. Instrução Normativa nº 24, de 8 de setembro de 2005. Diário Oficial da União. Aprova o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres. Brasília: Ministério da Agricultura, 2005.
27. Stefenon, C. A.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Brasil, 2006.
28. Rizzon, L. A.; Salvador, M. B. G.; Miele, A. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2008, 28, 635.
29. Fríaz, S.; Trujillo, J. P. P.; Peña, E. M.; Conde, J. E. *Eur. Food Res. Technol.* 2001, 213, 145.

**Tabela 1.** Coordenadas geográficas, condições climáticas e característica do solo da Serra do Nordeste (SN) e da Serra do Sudeste (SS) do Rio Grande do Sul

	SN	SS
Latitude (Sul)	29°10'	30°33'
Longitude (Norte)	51°32'	52°31'
Altitude média (m)	640	420
Temperatura média do ar Média anual (°C)	17,2	16,4
Precipitação pluviométrica Total anual (mm)	1736	1419
Insolação Total anual (h)	2255	2416
Índice Heliotérmico de Huglin (IH)	Temperado quente	Temperado quente
Índice de Seca (IS)	Úmido	Úmido
Índice de Frio Noturno (IF) Classe/Subclasse	De noites temperadas/C	De noites temperadas/B
Material de origem dos solos*	Basalto	Granito

Fonte: Tonietto e Mandelli<sup>25</sup>, \* Streck et al.<sup>3</sup>

**Tabela 2.** Parâmetros instrumentais empregados no ICP-OES e linhas analíticas usadas para cada elemento

Parâmetros	Condições Instrumentais		
Rádio-freqüência do gerador	40 MHz		
Potência aplicada	1,2 kW		
Vazão do gás do plasma	15 L min <sup>-1</sup>		
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min <sup>-1</sup>		
Vazão de bombeamento da amostra	1,3 mL min <sup>-1</sup> ou 1,0 mL min <sup>-1</sup> *		
Pressão do gás de nebulização	220 kPa ou 180 kPa*		
Altura de observação	10 mm		
Diâmetro interno do tubo central da tocha	1,8 mm		
Nebulizador	Ranhura em V		
Câmara de nebulização	Sturman-Masters		
Linhas de emissão (nm)	Al 396,152	Cu 324,754	Mn 257,610
	B 249,772	Fe 259,940	Na 588,995
	Ba 493,408	K 766,491	Sr 460,733
	Ca 396,847	Mg 285,213	

\*Condições empregadas na análise de amostras diluídas

**Tabela 3.** Parâmetros físico-químicos de vinhos-base da Serra do Nordeste (SN) e da Serra do Sudeste (SS)

Parâmetros físico-químicos	Vinho-base cv. Chardonnay		Vinho-base cv. Pinot Noir	
	SN (n=21)	SS (n=10)	SN (n=17)	SS (n=18)
D	0.9909 ± 0.0009 <sup>A</sup>	0.9901 ± 0.0015 <sup>A</sup>	0.9915 ± 0.0007 <sup>a</sup>	0.9912 ± 0.0008 <sup>a</sup>
GA (% v.v <sup>-1</sup> )	11.40 ± 0.46 <sup>A</sup>	12.29 ± 0.82 <sup>B</sup>	11.00 ± 0.20 <sup>a</sup>	11.55 ± 0.61 <sup>b</sup>
EST (g.L <sup>-1</sup> )	20.28 ± 1.72 <sup>A</sup>	20.98 ± 1.62 <sup>A</sup>	20.65 ± 1.33 <sup>a</sup>	21.43 ± 1.03 <sup>a</sup>
ESR (g.L <sup>-1</sup> )	19.70 ± 1.37 <sup>A</sup>	20.58 ± 1.42 <sup>A</sup>	19.93 ± 1.14 <sup>a</sup>	20.20 ± 1.19 <sup>a</sup>
AT (meq.L <sup>-1</sup> )	87.95 ± 15.30 <sup>A</sup>	99.89 ± 11.96 <sup>B</sup>	92.69 ± 14.97 <sup>a</sup>	94.64 ± 14.83 <sup>a</sup>
AV (meq.L <sup>-1</sup> )	10.49 ± 4.18 <sup>A</sup>	10.75 ± 4.07 <sup>A</sup>	12.31 ± 2.54 <sup>a</sup>	13.79 ± 0.31 <sup>b</sup>
AF (meq.L <sup>-1</sup> )	77.46 ± 12.80 <sup>A</sup>	89.15 ± 10.18 <sup>B</sup>	80.38 ± 12.59 <sup>a</sup>	80.85 ± 14.76 <sup>a</sup>
pH	3.46 ± 0.09 <sup>A</sup>	3.41 ± 0.16 <sup>B</sup>	3.35 ± 0.11 <sup>a</sup>	3.44 ± 0.13 <sup>b</sup>
AR (g.L <sup>-1</sup> )	1.58 ± 0.42 <sup>A</sup>	1.40 ± 0.22 <sup>A</sup>	1.71 ± 0.27 <sup>a</sup>	2.23 ± 0.47 <sup>b</sup>

Os dados estão apresentados como média ± desvio-padrão

D: densidade; GA: grau alcoólico; EST: extrato seco total; ESR: extrato seco reduzido; AT: acidez total; AV: acidez volátil; AF: acidez fixa; AR: açúcares redutores

\* Valores seguidos de letras diferentes, na mesma linha, dentro de cada cultivar, apresentam diferença significativa ao nível de 5 % de significância

**Tabela 4.** Elementos minerais em amostras de vinhos-base da Serra do Nordeste (SN) e da Serra do Sudeste (SS)

Elementos	Vinho-base cv. Chardonnay		Vinho-base cv. Pinot Noir	
	SN (n=21)	SS (n=10)	SN (n=17)	SS (n=18)
Al	0.32 ± 0.15 <sup>A</sup>	0.16 ± 0.11 <sup>B</sup>	0.33 ± 0.26 <sup>a</sup>	0.30 ± 0.33 <sup>a</sup>
B	3.01 ± 0.16 <sup>A</sup>	3.03 ± 0.60 <sup>A</sup>	2.82 ± 0.67 <sup>a</sup>	3.07 ± 0.30 <sup>b</sup>
Ba	0.24 ± 0.05 <sup>A</sup>	0.26 ± 0.18 <sup>A</sup>	0.21 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.04 <sup>b</sup>
Cu	0.57 ± 0.42 <sup>A</sup>	0.57 ± 0.42 <sup>A</sup>	0.76 ± 0.43 <sup>a</sup>	0.70 ± 0.39 <sup>a</sup>
Fe	0.44 ± 0.48 <sup>A</sup>	0.23 ± 0.17 <sup>B</sup>	0.23 ± 0.12 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.04 <sup>b</sup>
Mn	2.19 ± 0.44 <sup>A</sup>	3.52 ± 1.79 <sup>B</sup>	2.00 ± 0.25 <sup>a</sup>	3.23 ± 0.61 <sup>b</sup>
Sr	0.38 ± 0.09 <sup>A</sup>	0.32 ± 0.04 <sup>B</sup>	0.29 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.30 ± 0.06 <sup>a</sup>
Ca	72.55 ± 11.82 <sup>A</sup>	60.16 ± 7.29 <sup>B</sup>	64.95 ± 10.41 <sup>a</sup>	57.83 ± 6.11 <sup>b</sup>
K	676.82 ± 177.42 <sup>A</sup>	664.11 ± 246.82 <sup>A</sup>	583.68 ± 110.48 <sup>a</sup>	591.53 ± 33.31 <sup>a</sup>
Mg	61.95 ± 4.28 <sup>A</sup>	75.69 ± 4.50 <sup>B</sup>	52.24 ± 5.41 <sup>a</sup>	60.52 ± 6.76 <sup>b</sup>
Na	9.23 ± 13.21 <sup>A</sup>	9.78 ± 5.76 <sup>A</sup>	5.55 ± 1.03 <sup>a</sup>	8.50 ± 1.90 <sup>b</sup>

Os dados estão apresentados como média (mg.L<sup>-1</sup>) ± desvio-padrão

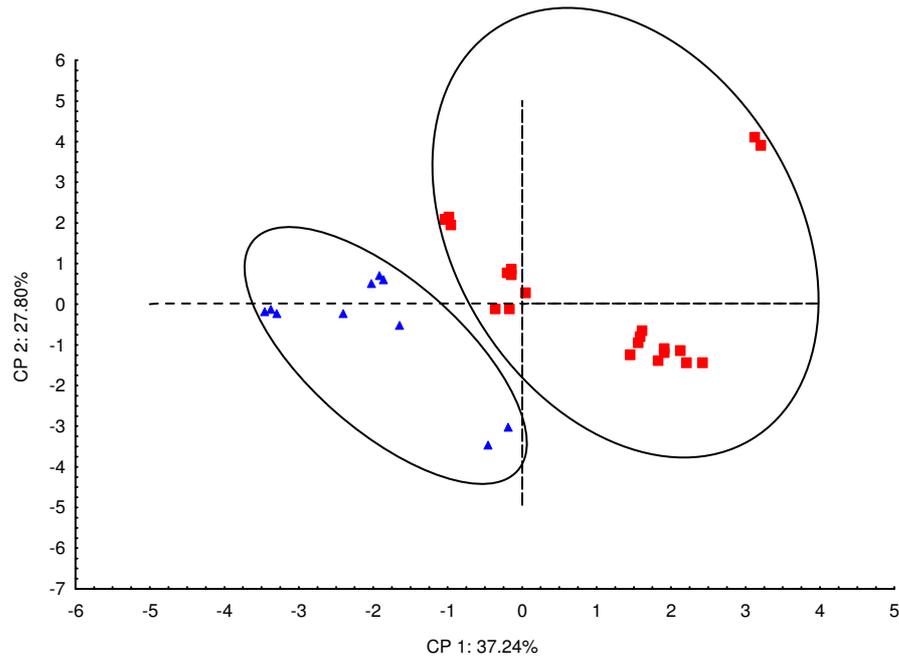
\* Valores seguidos de letras diferentes, na mesma linha, dentro de cada cultivar, apresentam diferença significativa ao nível de 5 % de significância

**Tabela 5.** Contribuição dos parâmetros para os *loadings* dos Componentes principais, *eigenvalues* e explicação da variância - cv. Chardonnay

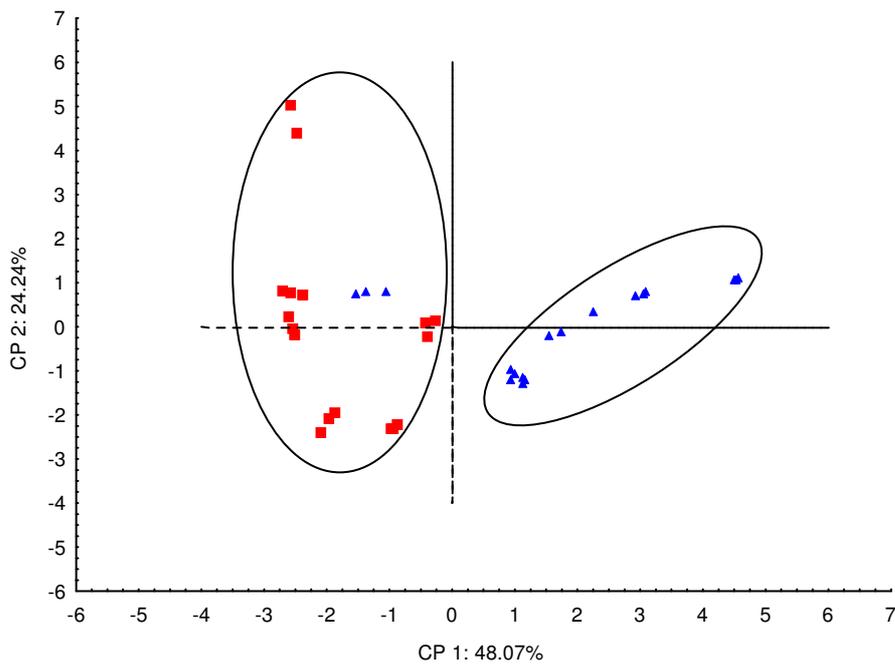
Elementos	<i>Loadings</i>			
	CP1	CP2	CP3	CP4
Al	0.694798	0.422273	-0.418462	-0.332808
Fe	0.512290	0.480865	0.484503	-0.485447
Mn	-0.621966	0.217898	-0.312634	-0.611385
Sr	0.380742	0.774011	0.397801	-0.077291
Ca	0.334061	0.503828	0.578696	0.383469
Mg	-0.683618	-0.252483	0.565520	-0.347379
GA	-0.321623	-0.653101	0.641131	-0.120053
AT	-0.833815	0.451530	-0.171285	0.134213
AF	-0.827400	0.526861	0.004656	0.093153
pH	0.619940	-0.705640	-0.069123	-0.138907
<i>Eigenvalues</i>	3.723526	2.779640	1.765728	1.054305
% variância	37.23526	27.79640	17.65728	10.54305
% variância acumulada	37.2353	65.0317	82.6889	93.2320

**Tabela 6.** Contribuição dos parâmetros para os *loadings* das Componentes principais, *eigenvalues* e explicação da variância - cv. Pinot Noir

Elementos	<i>Loadings</i>		
	CP1	CP2	CP3
B	0.176758	0.675411	0.378612
Ba	-0.654139	-0.035446	0.600110
Fe	-0.633820	0.693196	-0.194603
Mn	0.947743	-0.056055	-0.120363
Ca	-0.572509	0.752758	0.198605
Mg	0.833954	0.449039	-0.017827
Na	0.926816	0.040618	-0.242991
GA	0.850604	0.247293	-0.036464
AR	0.744368	0.048394	0.554969
AV	0.358970	-0.625243	0.587417
pH	0.489971	0.707849	0.157542
<i>Eigenvalues</i>	5.287860	2.666505	1.333842
% variância	48.07145	24.24096	12.12584
% variância acumulada	48.07145	72.3124	84.4382



**Figura 1.** Projeção dos vinhos-base (cv. Chardonnay) no gráfico formado pelos CP1 e CP2.  
 ■ SN: Serra do Nordeste    ▲ SS: Serra do Sudeste



**Figura 2.** Projeção dos vinhos-base (cv. Pinot Noir) no gráfico formado pelos CP1 e CP2.  
 ■ SN: Serra do Nordeste    ▲ SS: Serra do Sudeste

### **CAPÍTULO 3**

## **ELEMENTOS MINERAIS E ANÁLISE MULTIVARIADA NA DETERMINAÇÃO DA ORIGEM GEOGRÁFICA DE VINHOS ESPUMANTES DO BRASIL, ARGENTINA, CHILE, ESPANHA E FRANÇA**

**Artigo a ser submetido para publicação na revista Química Nova e formatado de acordo com as normas desta revista.**

**ELEMENTOS MINERAIS E ANÁLISE MULTIVARIADA NA DETERMINAÇÃO DA ORIGEM GEOGRÁFICA DE VINHOS ESPUMANTES DO BRASIL, ARGENTINA, CHILE, ESPANHA E FRANÇA**

Naira POERNER;<sup>1\*</sup> Vitor MANFROI;<sup>1</sup> Plinho Francisco HERTZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

Eliseu RODRIGUES<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

Paulo Gustavo CELSO<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Laboratório de Análise de Bebidas do Laboratório Nacional Agropecuário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, Porto Alegre, RS, Brasil.

\*Correspondência ao autor: Avenida Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, Porto Alegre, RS - Brasil. CEP: 91501-970. Fone: +55 - 51 - 3308 - 7094.  
E-mail: nairapoernersa@gmail.com

## **MINERAL ELEMENTS AND MULTIVARIATE ANALYSIS FOR DETERMINING GEOGRAPHICAL ORIGIN OF SPARKLING WINES FROM BRAZIL, ARGENTINA, CHILE, SPAIN AND FRANCE**

### **ABSTRACT**

Twelve mineral elements (Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na and Sr) were determined aiming the characterization and differentiation of sparkling wines produced in Brazil, Argentina, Chile, Spain and France. Mineral elements were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Element K was found in higher concentration in all samples and Ba, Cu and Li were found in lower concentrations. Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) showed that there is a natural separation tendency between sparkling wines from Brazil and Argentina and those from Chile, Spain and France. A classification of 100, 95, 84, 90 and 83 % was obtained by Discriminant Analysis (DA) for sparkling wines produced in Brazil, Argentina, Chile, France and Spain, respectively. Elements Mn, Li, Sr and Mg were found as the best chemical descriptors for discriminating sparkling wines from these five countries.

**Keywords:** sparkling wines, mineral elements, denomination of origin.

## INTRODUÇÃO

O vinho espumante é uma bebida largamente consumida em todo o mundo, possuindo grande valor comercial e social. É um produto resultante de uma segunda fermentação alcoólica conduzida num vinho-base, apresentando uma composição química muito complexa que, além de água e etanol, contém grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas.<sup>1,2</sup> A composição mineral é influenciada por diversos fatores correspondentes à área específica de produção, como características do solo, condições ambientais, cultivar da uva, processo de elaboração do vinho, transporte e armazenamento.<sup>3</sup> Assim, o estudo dos elementos minerais apresenta grande interesse, sendo utilizado, aliado a ferramentas de análise estatística multivariada, na diferenciação de vinhos de acordo com a origem geográfica.<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12</sup>

Alguns países possuem regiões de tradição reconhecida na produção de vinhos espumantes, tendo atribuída Denominação de Origem (DO) à sua bebida. A DO de vinhos é de grande relevância para consumidores e produtores, visto que ela fornece critérios para o estabelecimento de preços e garantias de origem e qualidade. As regiões com DO possuem rigoroso controle principalmente com relação à origem da matéria-prima, ao método de produção e à cultivar de uva empregada na elaboração dos vinhos espumantes.<sup>1,2,8</sup> Na Espanha destaca-se a cava que é um vinho espumante de qualidade produzido em algumas regiões deste país através do método *Champenoise*. A zona de produção da cava corresponde a 160 municípios situados em 7 comunidades autônomas. As principais cultivares de uvas empregadas na elaboração da cava são Macabeo, Xarel'lo e Parellada. Na França, na tradicional região da *Champagne*, são permitidos o uso das cultivares Pinot Noir, Pinot Meunier e Chardonnay para a produção do champagne, que deve ser elaborado pelo método *Champenoise*.<sup>1,13</sup> Além da região de *Champagne*, há outras regiões que produzem vinhos espumantes com Apelação de Origem Controlada como *Bordeaux* e *Bourgogne*. Na América do Sul, o Chile legalizou a DO, enquanto que a Argentina e o Brasil implantaram a Indicação de Procedência, delimitando as regiões de produção e estabelecendo parâmetros de qualidade aos vinhos espumantes.

No Brasil, a Serra Gaúcha, principal região produtora de vinhos do país, apresenta clima úmido, temperado quente e de noites temperadas segundo o Sistema de Classificação Climática Multicritério.<sup>14</sup> Esta condição climática é

particularmente distinta daquelas encontradas na maioria das regiões vitícolas mundiais, favorecendo a produção de uvas para vinhos brancos e vinhos espumantes por apresentarem uma acidez que valoriza estes produtos. O clima vitícola da Serra Gaúcha é um elemento importante para a tipicidade dos produtos nela elaborados. É ele igualmente que faz com que tais produtos sejam distintos dos elaborados em regiões vitícolas encontradas na Argentina, Chile, Espanha, França, Estados Unidos, Austrália e África do Sul.<sup>15</sup>

Um grande número de trabalhos já foi desenvolvido buscando diferenciar e classificar os vinhos de acordo com a origem geográfica, usando como parâmetro os elementos minerais. Entretanto, são escassos os que avaliaram vinhos espumantes. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar e diferenciar amostras de vinhos espumantes produzidos no Brasil, Argentina, Chile, Espanha e França a partir da composição mineral determinada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) aliada a ferramentas de análise multivariada.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Amostras**

Foram avaliadas 118 amostras de vinhos espumantes provenientes do Brasil (n= 41), Argentina (n= 42), Chile (n= 7), Espanha (n= 11) e França (n= 17). O grupo de vinhos espumantes de cada país é proveniente de diferentes regiões vitícolas (Tabela 1), cultivares de uvas, safras, e níveis de qualidade. As amostras foram mantidas em sala climatizada a 20 °C até o momento das análises. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Bebidas do Laboratório Nacional Agropecuário (Lanagro/RS).

### **Tabela 1**

### **Análise mineral**

### **Reagentes**

Solução padrão multielementar contendo 1000 mg.L<sup>-1</sup> de Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl e Zn dissolvida em HNO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> (Merck, Alemanha) foi utilizada como solução estoque para

calibração. O etanol absoluto usado foi da Sigma-Aldrich (Estados Unidos) e o ácido nítrico utilizado foi destilado abaixo do ponto de ebulição empregando sub-destilador de ácidos (Milestone, Itália). A água utilizada foi obtida de um sistema de purificação Milli-Q<sup>®</sup> com resistividade de  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  (Millipore, Bedford, EUA).

### **Instrumentação**

A determinação de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na e Sr foi realizada empregando um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado simultâneo, modelo MPX-CCD da Varian (Mulgrave, Austrália) que possui tocha na configuração radial. O sistema é equipado com detector de estado sólido com arranjo CCD (*Charge Coupled Device*) e sistema Peltier refrigerado a  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ . O policromador Echelle foi termostaticado a  $34 \text{ }^\circ\text{C}$  e promoveu cobertura das linhas de emissão compreendidas na faixa espectral entre 167 a 785 nm. A altura de observação usada foi ajustada de modo a alcançar a maior razão sinal/fundo (SBR) para a maioria dos elementos avaliados. Condições robustas de análise foram empregadas, sendo os parâmetros instrumentais apresentados na Tabela 2.

### **Tabela 2**

#### **Quantificação**

As amostras de vinhos espumantes foram previamente degaseificadas em equipamento ultra-som (USC-1400 Unique), sendo realizada a análise direta dos elementos Al, B, Ba, Cu, Fe, Li, Mn e Sr. Na determinação de Ca, K, Mg e Na as amostras foram diluídas num fator de dez vezes em ácido nítrico  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . A quantificação foi conduzida pelo método de calibração externa utilizando solução padrão multielementar em etanol  $12 \text{ } \%$  v.v<sup>-1</sup> (faixa de concentração de 0,1 a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e etanol  $1,2 \text{ } \%$  v.v<sup>-1</sup> (faixa de concentração de 1 a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) para análise das amostras sem diluição e das amostras diluídas, respectivamente. A concentração final de ácido nítrico foi de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  em ambos preparos. A compatibilização da matriz foi realizada de acordo com o grau alcoólico das amostras com o objetivo de minimizar diferenças nas intensidades de emissão devido a mudanças na viscosidade das soluções orgânicas durante a nebulização. O método foi validado através de estudos de recuperação, sendo este parâmetro

adotado na seleção dos elementos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, e Sr para avaliação nas amostras de vinhos espumantes.

Todos os frascos, ponteiros e vidrarias usados foram previamente descontaminados por meio de imersão em solução de ácido nítrico 5 % (v.v<sup>-1</sup>) por 24 horas, seguido de enxágüe com água destilada e deionizada e secos em estufa com circulação de ar.

### **Análise Estatística**

As determinações foram realizadas em triplicata e os dados apresentados como média  $\pm$  desvio-padrão. A avaliação das diferenças entre as médias foi realizada pela aplicação da ANOVA e o teste de Tukey, considerando o nível de 5 % de significância.

A análise multivariada consistiu na aplicação dos métodos de Análise de Agrupamento Hierárquico (AAH), Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise Discriminante (AD). Estas análises foram executadas em dados previamente auto-escalonados, uma vez que existe grande variação nas concentrações dos elementos avaliados. O conjunto de dados originais consistiu numa matriz de 118 linhas (amostras de vinhos espumantes) e 12 colunas (elementos minerais). Para as amostras que resultaram concentrações abaixo do limite de detecção incluiu-se o valor deste limite, a fim de evitar lacunas na matriz de dados. Na AAH utilizou-se o método de ligação completa entre os agrupamentos e como métrica a distância Euclidiana. Para a AD foi realizado um teste de validação cruzada, onde uma amostra foi removida do grupo de dados. A classificação foi reconstruída e a amostra classificada neste novo modelo. Todas as amostras foram seqüencialmente removidas e reclassificadas. Finalmente uma porcentagem de correta classificação foi calculada. Todas as análises estatísticas foram executadas no software Statistica 6.0<sup>®</sup>.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Conteúdo mineral - Caracterização e correlação**

Os valores médios e a faixa de quantificação dos elementos minerais avaliados nos vinhos espumantes estão apresentados na Tabela 3. Conforme pode ser observado, o K foi encontrado como elemento majoritário em todas as amostras,

destacando-se a maior concentração média deste elemento nos vinhos espumantes do Brasil e Argentina. Em contrapartida, os elementos Cu, Ba e Li foram encontrados em menores concentrações. Os valores médios de concentração dos elementos K, Na, Ca e Mg encontrados nos vinhos espumantes do Brasil são próximos aos teores encontrados por Rizzon et al.,<sup>16</sup> que avaliaram 22 amostras de vinhos espumantes brasileiros. As amostras de cava, da Espanha, apresentaram concentração dos elementos K, Ba, Ca, Mg, Mn e Na muito similar ao descrito por Jos et al.<sup>1</sup> na avaliação de 18 amostras de cava. Estes autores também analisaram amostras de champagne, sendo as concentrações de Al, Ca e K semelhantes às encontradas nos vinhos espumantes e champagne analisados no presente trabalho.

Em seqüência ao K, aparecem em ordem decrescente de concentração os elementos Ca > Mg > Na. Os vinhos espumantes da Argentina destacaram-se pelas concentrações elevadas deste último elemento quando comparados aos outros países estudados. Além disso, apresentaram alta concentração de B, com valores médios de 6,2 mg.L<sup>-1</sup>. O conteúdo de B nos vinhos pode estar relacionado com a sua absorção do solo, sendo aqueles de origem vulcânica ricos neste elemento. Este elemento também pode ser proveniente do uso de fertilizantes ou através de tratamentos enológicos dos vinhos.<sup>17</sup> Destaca-se também a alta concentração de Mn apresentada pelos vinhos espumantes brasileiros. Porém, o valor médio de Mn encontrado nas amostras do Brasil, de 1,59 mg.L<sup>-1</sup>, é ainda inferior ao encontrado por Rizzon et al.,<sup>16</sup> que detectaram concentração média de 2,2 mg.L<sup>-1</sup>.

Duas amostras de vinhos espumantes provenientes da Argentina apresentaram valores de Cu acima do permitido pela legislação (1 mg.L<sup>-1</sup>),<sup>18</sup> sendo um vinho espumante da região de *San Juan* com concentração média de 1,06 mg.L<sup>-1</sup> e uma amostra proveniente de *Mendoza* com 6,76 mg.L<sup>-1</sup> de Cu. O excesso deste mineral pode provocar turvações no vinho passando do estado cúprico (Cu<sup>++</sup>) para o cuproso (Cu<sup>+</sup>) e reduzindo o dióxido de enxofre a ácido sulfídrico, o que pode causar alterações no aspecto, cheiro e sabor do vinho.<sup>19,20</sup> Além disso, o excesso de Cu pode provocar problemas à saúde devido à sua afinidade por grupos SH de muitas enzimas, sendo associado a doenças como epilepsia, melanoma e artrite reumatóide, bem como à perda de paladar.<sup>21</sup>

### Tabela 3

A matriz de correlação de Pearson (dados não demonstrados) mostra grande número de elementos com baixos valores para o coeficiente de correlação ( $r^2$ ), sendo possível destacar apenas a correlação positiva entre os elementos B e Li ( $r^2 = 0,85$ ), Li e Na ( $r^2 = 0,78$ ), Ba e Mn ( $r^2 = 0,75$ ) e Mg e Na ( $r^2 = 0,66$ ). Destaca-se a correlação entre os elementos representantes do grupo de alcalinos como o Na e Li, e entre os alcalinos e alcalino-terrosos, como entre Mg e Na.

### **Conteúdo mineral - Análise Multivariada**

#### Análise de Agrupamento Hierárquico (AAH)

A primeira análise foi conduzida para visualizar a estrutura do grupo de dados. Assim, aplicou-se a AAH para observar a similaridade entre as amostras de vinhos espumantes, utilizando os doze elementos minerais analisados como descritores químicos. Conforme pode ser observado no dendrograma (Figura 1), há formação de grupos dos vinhos espumantes de acordo com o país de origem. Os vinhos espumantes da Argentina formaram um grande agrupamento localizado a esquerda do dendrograma, porém há um determinado número de amostras distanciadas, as quais formam um novo grupo homogêneo entre as amostras do Chile e do Brasil. O Brasil apresenta dois grandes grupos localizados à direita do dendrograma, com apenas três amostras apresentando um distanciamento considerável. Os vinhos espumantes da França também tendem a se agrupar, porém há três amostras que não fazem parte do mesmo, apresentando uma proximidade com as amostras da Espanha. Trata-se de duas amostras da região de *Champagne* e uma da região de *Bordeaux*. Já o Chile, formou um agrupamento com cinco amostras, sendo as outras duas localizadas próximas da Espanha. As amostras da Espanha, apesar de serem todas da DO cava, não apresentaram a formação de agrupamentos homogêneos.

### **Figura 1**

#### Análise de Componentes Principais (ACP)

A ACP foi aplicada visando reduzir a dimensão dos dados em componentes que são os principais responsáveis pelas diferenças apresentadas pelos vinhos espumantes dos 5 países avaliados. Os quatro primeiros CPs respondem por

74,25 % da variância total. O CP1 responde por 36,50 % da variância, sendo explicado principalmente pelos elementos (Figura 2), em ordem de *loadings* negativos,  $Li > Na > B > Mg > Sr$ . O CP2 que é responsável por 17,63 % da variância, tem influência significativa de apenas dois elementos: Mn e Ba.

## Figura 2

A Figura 3 apresenta a projeção dos três componentes principais, que respondem por 65,43 % da variância dos dados. O CP3 responde por 11,31 % da variância, sendo explicado principalmente pelo elemento Ca que apresenta *loading* negativo (-0,66).

## Figura 3

Conforme pode ser observado na Figura 3, há uma separação natural entre os vinhos espumantes da Argentina e Brasil daqueles provenientes dos outros três países. Os vinhos espumantes da Argentina apresentaram valores negativos para CP1, ocupando posição a esquerda do eixo deste componente. Isto ocorre principalmente devido as amostras deste país apresentarem concentrações superiores dos elementos Li, Na e B. Rizzon et al.<sup>22</sup> também encontraram elevada concentração de Li em amostras de vinho argentino quando comparados com vinhos brasileiros elaborados na região da Serra Gaúcha. Mesmo sendo recente e escassa a literatura sobre os teores de Li em mostos e vinhos, a pouca informação disponível apresenta este elemento como de interesse na caracterização e diferenciação do vinho em função da região vitícola.<sup>20</sup> A separação dos vinhos espumantes brasileiros deve-se aos valores positivos apresentados para CP1 e principalmente para os valores negativos para CP2. Todas as amostras de vinhos espumantes do Brasil apresentaram valores negativos para o CP2 devido aos maiores teores dos elementos Mn e Ba.

Os vinhos espumantes provenientes da França tiveram uma separação razoável daqueles dos demais países pelos valores positivos para CP1 e para CP2. Pode-se observar no gráfico da Figura 3 que as amostras deste país apresentam homogeneidade em sua composição mineral. Apenas uma amostra parece apresentar padrão de composição diferente, sendo observada mais separada do

grupo. Esta amostra é proveniente da região de *Bordeaux*. Assim, pode-se perceber que o champagne e os vinhos espumantes da região de *Bourgogne* apresentaram padrão de composição mineral muito semelhante, sendo consideradas como pertencentes ao mesmo grupo, o que está de acordo com o concluído pela AAH. Em contrapartida, os vinhos espumantes da Espanha não tiveram boa separação, o que pode ser visualizado tanto no dendrograma (Figura 1) quanto no gráfico de projeção dos três componentes principais (Figura 3). Nesta figura pode ser observado que algumas amostras do Chile e Argentina possuem padrão de composição mineral semelhante aos vinhos espumantes da Espanha.

#### Análise discriminante (AD)

Na AD é maximizada a variância entre classes e minimizada a variância dentro das classes ou categorias. Neste teste um julgamento reduz o número de variáveis que permitem a distinção entre classes pela criação de novas variáveis, que são combinações lineares das variáveis originais (variáveis canônicas ou funções discriminantes canônicas). A primeira análise buscando um modelo para classificação dos vinhos espumantes foi conduzida no método *standard*, onde são usadas todas as variáveis (elementos minerais) avaliadas para construção do modelo. Conforme pode ser observado na Tabela 4, o uso de todas as variáveis possibilitou uma ótima capacidade de classificação para as amostras do Brasil e Argentina e uma razoável capacidade de classificação para as amostras da Espanha, França e Chile.

#### **Tabela 4**

A segunda análise buscando a classificação dos vinhos espumantes de acordo com o país de origem foi conduzida no método *forward stepwise*, no qual é construído um modelo com todas as variáveis que apresentam contribuição para diferenciação e conseqüente eliminação daquelas que não apresentam nenhuma contribuição. Assim, foi construído um modelo com 11 variáveis, ou seja, com a eliminação de apenas uma variável, o elemento Cu. Esta eliminação pode estar relacionada com as diversas fontes de cobre no vinho, pois além da absorção deste elemento do solo, este pode ser proveniente do emprego de fertilizantes ou fungicidas que contenham sais de cobre em sua composição, bem como através da

utilização de recipientes de cobre ou bronze no armazenamento do vinho.<sup>19,20,23</sup> O modelo de classificação usando as 11 variáveis possibilitou a mesma porcentagem de correta classificação que o modelo anterior usando todas as variáveis (Tabela 4), confirmando que o Cu é um elemento que não apresenta contribuição para a diferenciação dos vinhos espumantes produzidos no Brasil, Argentina, Chile, França e Espanha.

Na Figura 4 está demonstrado o gráfico da projeção das funções discriminantes formado pelas variáveis Mn, Li, Sr, Mg, Ba, K, Ca, Na, B, Fe e Al. Conforme pode ser observado, os vinhos espumantes do Brasil e Argentina foram diferenciados daqueles produzidos na França, Espanha e Chile. Assim, para ambos países o modelo de classificação construído possibilitou ótima capacidade de discriminação (Tabela 4). No entanto, o grupo de amostras da Espanha apresentou razoável capacidade de classificação, visto que o modelo construído reconheceu vinhos espumantes da Argentina, Chile e França como sendo do tipo cava. O mesmo pode ser estendido para a França, onde uma amostra da região de *Champagne* foi classificada como sendo do Chile e uma amostra da região de *Bordeaux* como sendo da Espanha. Em trabalho desenvolvido por Jos et al.<sup>1</sup> foi obtido uma correta classificação de 100 % para amostras de cava e champagne utilizando 9 descritores químicos, sendo eles: Zn, Sr, Pb, Na, Cu, Ni, As, P e Cd.

#### Figura 4

O terceiro modelo de classificação da AD foi construído no método *backward stepwise*, no qual a classificação é construída apenas com aquelas variáveis que apresentam maior capacidade de diferenciação. Neste método foi construído um modelo com os 4 elementos com maior capacidade discriminante: Mn, Li, Sr e Mg. Esta seleção de variáveis está de acordo com a matriz de correlação, visto que quatro dos elementos eliminados do modelo apresentam correlação positiva com os elementos selecionados, tais como B e Na com Li, Ba com Mn, e Fe com Sr. Este modelo apresentou ótima capacidade de classificação para os vinhos espumantes do Brasil e Argentina, com correta classificação de 99 e 93 %, respectivamente (Tabela 5). Houve redução sensível na capacidade de correta classificação para as amostras do Chile, França e Espanha.

## **Tabela 5**

Todos os minerais considerados como melhores descritores (Mn, Li, Sr e Mg) neste trabalho apresentam, de acordo com a literatura, uma relação direta com o solo da região de produção. Kment et al.<sup>7</sup> descreve que o conteúdo de Mg é fortemente influenciado pela composição da matriz rochosa e, portanto, pode ser empregado na discriminação da origem dos vinhos. A concentração de Mn também é uma característica da região produtora, sendo que os solos ácidos disponibilizam maior quantidade deste elemento para a raiz da videira.<sup>20</sup> De acordo com diversos autores, a concentração de Li e Sr depende do conteúdo presente nos solos onde os vinhedos são cultivados.<sup>4,23,24</sup>

## **CONCLUSÃO**

A investigação da composição mineral dos vinhos espumantes do Brasil, Argentina, Chile, Espanha e França mostrou que o elemento K está presente em maiores concentrações, e em menores concentrações os elementos Ba, Cu e Li. A Análise de Componentes Principais (ACP) e a Análise de Agrupamento Hierárquico (AAH) demonstraram que há uma tendência natural de separação entre os vinhos espumantes do Brasil e Argentina daqueles dos outros 3 países. Através do emprego da AD, considerando 11 elementos minerais como descritores químicos, obteve-se correta classificação de 100, 95, 84, 90, e 83 % para os vinhos espumantes do Brasil, Argentina, Chile, França e Espanha, respectivamente. Os elementos Mn, Li, Sr e Mg foram encontrados como melhores descritores químicos para a discriminação dos vinhos espumantes destes cinco países.

## **AGRADECIMENTOS**

À Capes pelo auxílio financeiro, e às empresas Cooperativa Vinícola Aurora, Vinícola Perini, Vinícola Château Lacave, União de Vinhos do Rio Grande, Vinícola Peterlongo, Cooperativa Vinícola Garibaldi, Cave de Pedra, Adega Cavalleri, Casa Pedrucci, Calza Junior, Vinícola Valmarino, Casa Valduga pelo fornecimento das amostras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jos, A; Moreno, I.; González, A. G.; Repetto, G.; Cameán, A. M. *Talanta*, 2004, 63, 377.
2. Álvarez, M.; Moreno, I. M.; Jos, A. M.; Cameán, A. M.; González, A. G. *Microchem. J.* 2007, 87, 72.
3. Marengo, E.; Aceto, M. *Food Chem.* 2003, 81, 621.
4. Frías, S.; Conde, J. E.; Rodríguez-Bencomo, J. J.; García-Montelongo, F.; Pérez-Trujillo, J. P. *Talanta*, 2003, 59, 335.
5. Taylor, V. F.; Longerich, H. P.; Greenough, J. D. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 856.
6. Coetzee, P. P.; Steffens, F. E.; Eiselen, R. J.; Augustyn, O. P.; Balcaen, L.; Vanhaecke, F. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 5060.
7. Kment, P.; Mihaljevic, M.; Vojtech, E.; Sebek, O.; Strnad, L.; Rohlová, L. *Food Chem.* 2005, 91, 157.
8. Koreňovská, M.; Suhaj, M. *Eur. Food Res. Technol.* 2005, 221, 550.
9. Sperková, J.; Suchánek, M. *Food Chem.* 2005, 93, 659.
10. Moreno, I. M.; González-weller, D.; Gutierrez, V.; Marino, M.; Cameán, A. M.; González, A. G.; Hardisson, A. *Talanta*, 2007, 72, 263.
11. Galgano, F.; Favati, F.; Caruso, M.; Scarpa, T.; Palma, A. *LWT - Food Sci. Technol.* 2008, 41, 1808.
12. González, A.; Llorens, A.; Cervera, M. L.; Armenta, S.; Guardia, M. *Food Chem.* 2009, 112, 269.
13. Jos, A; Moreno, I.; González, A. G.; López-Artígues, M.; Cameán, A. M. *Eur. Food Res. Technol.* 2004, 218, 448.
14. Tonietto, J.; Carbonneau, A. *Agricultural and Forest Meteorology.* 2004, 124, 81.
15. Tonietto, J.; Carnonneau, A. *Anais do IX Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia*, Bento Gonçalves, Brasil, 1999.

16. Rizzon, L. A.; Miele, A.; Zanuz, M. C. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciênc. Tecnol. Aliment. 1994, 28, 25.
17. Hernández, G. G.; Torre, A. H.; León, J. J. Food Chem. 1997, 60, 339.
18. O. I. V. Recueil des méthodes internationales d`analyse des vins et des moûts; OIV: Paris, 1990.
19. Puig-Deu, M; Lamuela-Raventós, R. M.; Buxaderas, S.; Torre-Boronat, C. Am. J. Enol.Vitic. 1994, 45, 25.
20. Rizzon, L. A.; Salvador, M. B. G.; Miele, A. Ciênc. Tecnol. Aliment. 2008, 28, 635.
21. Sargentelli, V.; Mauro, A. E.; Massabni, A. C. Quím. Nova, 1996, 19, 290.
22. Rizzon, L. A.; Miele, A.; Rosier, J. P. Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1997, 31, 43.
23. Rizzon, L. A.; Miele, A. Ciênc. Tecnol. Aliment. 2003, 23, 156.
24. Rebolo, S.; Peña, R. M.; Latorre, M. J.; García, S.; Botana, A. M.; Herrero, C. Anal. Chim. Acta, 2000, 417, 211.

**Tabela 1.** Regiões vitícolas e número de amostras de vinho espumante de cada país

País	Região Vitícola	Número de amostras
Brasil	Serra Gaúcha	41
Argentina	<i>Mendoza</i>	39
	<i>San Juan</i>	3
Chile	<i>Valle Central</i>	7
Espanha	<i>Penedès</i>	11
	<i>Champagne</i>	14
França	<i>Bourgogne</i>	2
	<i>Bordeaux</i>	1

**Tabela 2.** Parâmetros instrumentais empregados no ICP-OES e linhas analíticas usadas para cada elemento

Parâmetros	Condições Instrumentais
Rádio-freqüência do gerador	40 MHz
Potência aplicada	1,2 kW
Vazão do gás do plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min <sup>-1</sup>
Vazão de bombeamento da amostra	1,3 mL min <sup>-1</sup> ou 1,0 mL min <sup>-1</sup> *
Pressão do gás de nebulização	220 kPa ou 180 kPa*
Altura de observação	10 mm
Diâmetro interno do tubo central da tocha	1,8 mm
Nebulizador	Ranhura em V
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Linhas de emissão (nm)	Al 396,152    Cu 324,754    Mg 285,213
	B 249,772    Fe 259,940    Mn 257,610
	Ba 493,408    K 766,491    Na 588,995
	Ca 396,847    Li 670,783    Sr 460,733

\*Condições empregadas na análise de amostras diluídas

**Tabela 3.** Concentração média, desvio-padrão e intervalo de concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dos elementos minerais em amostras de vinhos espumantes provenientes do Brasil, Argentina, Chile, Espanha e França.

EL	Brasil (n=41)		Argentina (n= 42)		Chile (n= 7)		Espanha (n= 11)		França (n= 17)	
	Média $\pm$ DP	FQ	Média $\pm$ DP	FQ	Média $\pm$ DP	FQ	Média $\pm$ DP	FQ	Média $\pm$ DP	FQ
Al	0.77 $\pm$ 0.26 bc	0.19-1.46	0.81 $\pm$ 0.34 c	0.18-1.74	0.54 $\pm$ 0.32 a	0.3-1.23	0.76 $\pm$ 0.2 bc	0.4-0.97	0.68 $\pm$ 0.26 ab	0.19-1.21
B	2.84 $\pm$ 0.39 a	2.04-3.78	6.2 $\pm$ 3.27 c	2.98-14.9	4.25 $\pm$ 0.95 b	2.57-5.56	3.64 $\pm$ 0.53 ab	2.68-4.36	2.6 $\pm$ 0.39 a	2.12-3.52
Ba	0.07 $\pm$ 0.02 c	0.03-0.13	0.02 $\pm$ 0.02 a	0.001-0.065	0.05 $\pm$ 0.02 b	0.03-0.08	0.04 $\pm$ 0.01 b	0.02-0.06	0.014 $\pm$ 0.009 a	0.002-0.031
Cu	0.05 $\pm$ 0.05 a	0.003-0.23	0.45 $\pm$ 1.43 a	0.003-6.76	0.34 $\pm$ 0.37 a	0.102-0.991	0.07 $\pm$ 0.05 a	0.005-0.111	0.011 $\pm$ 0.006 a	0.005-0.021
Fe	1.37 $\pm$ 0.86 a	0.46-4.46	1.85 $\pm$ 1,00 b	0.59-4.46	1.06 $\pm$ 0.58 a	0.6-2.12	1.07 $\pm$ 0.43 a	0.51-2,00	1.16 $\pm$ 0.35 a	0.65-1.82
Li	0.0045 $\pm$ 0.0031 a	0.0018-0.0139	0.1444 $\pm$ 0.0745 b	0.0142-0.3599	0.0102 $\pm$ 0.0035 a	0.0053-0.0167	0.0141 $\pm$ 0.0034 a	0.0102-0.0228	0.0052 $\pm$ 0.0063 a	0.002-0.0226
Mn	1.59 $\pm$ 0.37 b	1.12-2.86	0.59 $\pm$ 0.16 a	0.15-1.01	0.65 $\pm$ 0.11 a	0.53-0.81	0.6 $\pm$ 0.10 a	0.48-0.82	0.51 $\pm$ 0.07 a	0.39-0.65
Sr	0.39 $\pm$ 0.18 b	0.15-1.34	0.74 $\pm$ 0.21 d	0.38-1.29	0.38 $\pm$ 0.04 b	0.33-0.45	0.54 $\pm$ 0.27 c	0.25-1.02	0.18 $\pm$ 0.09 a	0.07-0.46
Ca	87.73 $\pm$ 13.66 a	67.56-140.73	94.49 $\pm$ 23.41 b	34.36-128.99	89.87 $\pm$ 12.22 ab	79.52-109.92	107.94 $\pm$ 9.15 c	90.88-119.64	80.22 $\pm$ 13.26 a	61.01-105.68
K	678.95 $\pm$ 156.39 c	401.95-1134.08	685.83 $\pm$ 216.02 c	404.05-1475.22	517.23 $\pm$ 219.21 b	265.15-973.48	358.3 $\pm$ 79.28 a	275.59-481.69	387.9 $\pm$ 78.5 a	298.82-566.91
Mg	70.3 $\pm$ 7.35 b	55.24-89.15	79.26 $\pm$ 14.3 c	56.71-147.45	84.15 $\pm$ 6.91 c	77.02-97.51	73.52 $\pm$ 11.03 b	53.94-92.64	62.11 $\pm$ 5.81 a	51.75-78.87
Na	43.83 $\pm$ 18.09 b	13.91-83.42	95.37 $\pm$ 68.16 c	27.62-344.18	25.83 $\pm$ 4.57 ab	20.06-32.74	20.38 $\pm$ 7.28 a	6.19-29.08	7.97 $\pm$ 4,00 a	4.04-19.23

As médias seguidas de letras diferentes, na mesma linha, são diferentes ao nível de 5 % de significância

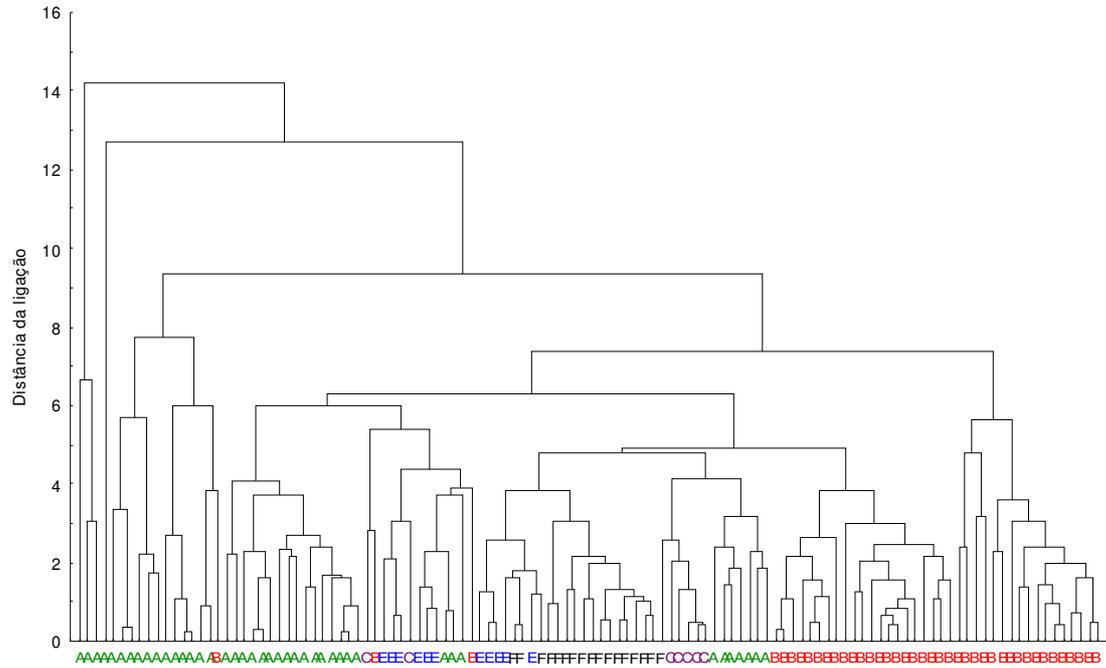
DP: desvio padrão; FQ: faixa de quantificação; n = número de amostras

**Tabela 4.** Correta classificação dos vinhos espumantes usando os minerais Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na e Sr no modelo

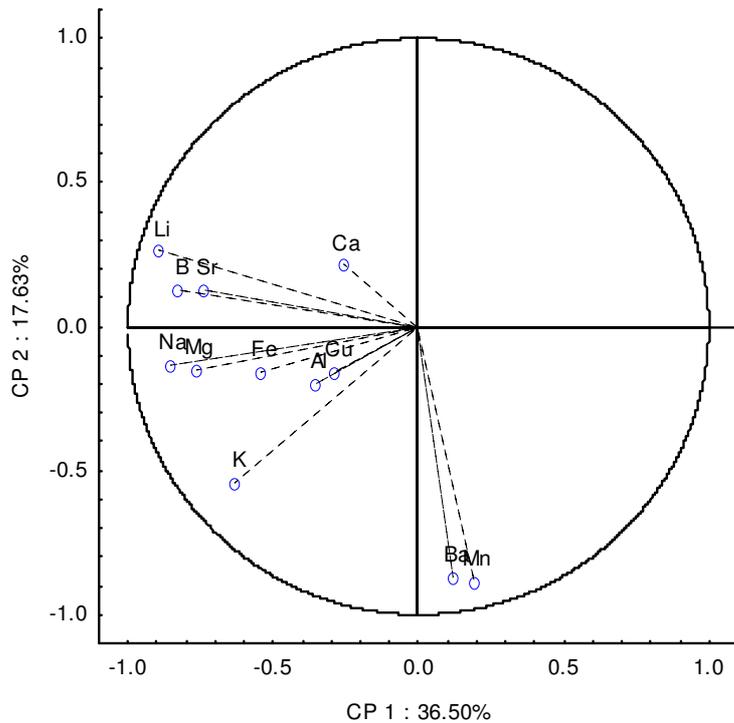
País	% Correta classificação
Brasil	100
Argentina	95
Chile	84
França	90
Espanha	83

**Tabela 5.** Correta classificação dos vinhos espumantes usando os minerais Mn, Li, Sr e Mg no modelo

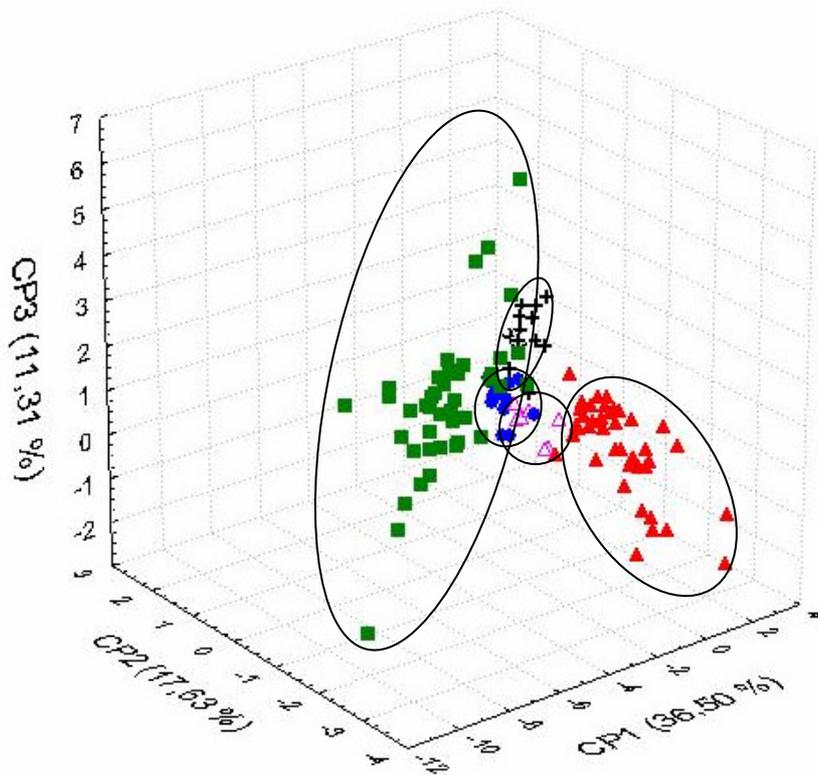
País	% Correta classificação
Brasil	99
Argentina	93
Chile	62
França	86
Espanha	46



**Figura 1.** Dendrograma das amostras de vinhos espumantes do Brasil (B), Argentina (A), França (F), Espanha (E) e Chile (C).

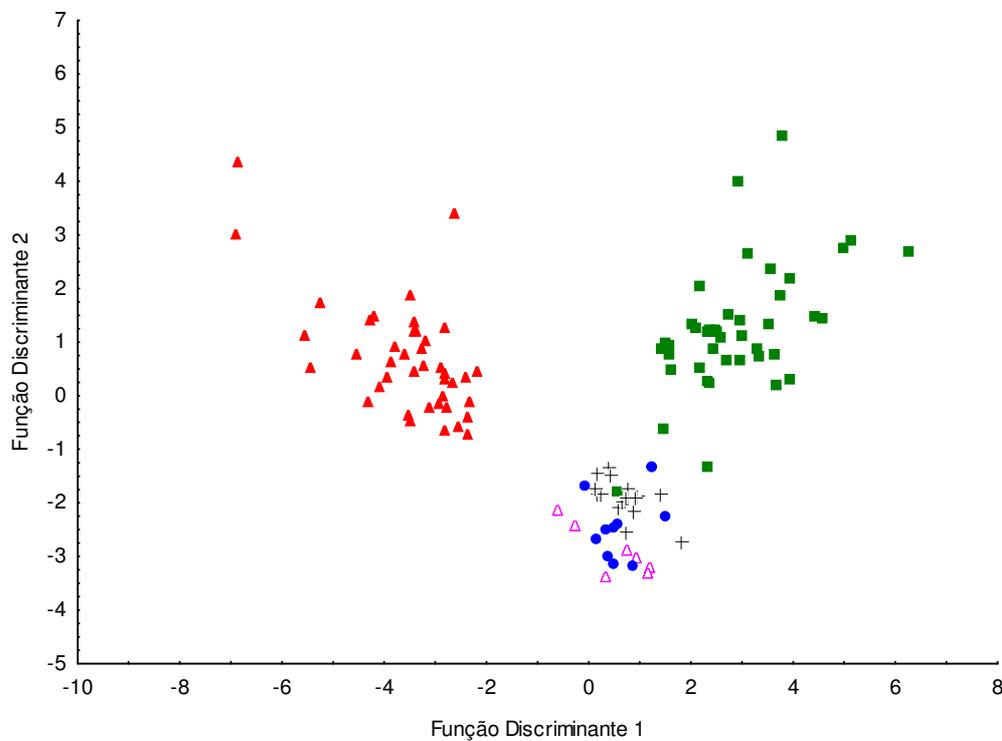


**Figura 2.** Contribuição dos parâmetros para os *loadings* do CP1 e CP2.



**Figura 3.** Projeção dos vinhos espumantes do Brasil, Argentina, Chile, Espanha e França no gráfico formado pelos CP1, CP2 e CP3.

■ Argentina ▲ Brasil + França ● Espanha ▲ Chile



**Figura 4.** Projeção dos vinhos espumantes do Brasil, Argentina, Chile, Espanha e França no gráfico formado pelas duas primeiras funções discriminantes (F1 x F2).

■ Argentina ▲ Brasil + França ● Espanha ▲ Chile

## DISCUSSÃO GERAL

Neste trabalho foram apresentados dois estudos que caracterizaram e diferenciaram vinhos de acordo com sua origem utilizando ferramentas de análise estatística multivariada. No primeiro estudo foram discriminados vinhos-base, provenientes de duas importantes regiões vitícolas do Estado, através de parâmetros físico-químicos e do conteúdo mineral. Os elementos minerais presentes em maiores concentrações nos vinhos-base foram o K, Mg e Ca, e em menores concentrações o Ba, Fe, Sr e Al. Os vinhos-base foram classificados num modelo a partir de descritores químicos, incluindo os parâmetros físico-químicos e conteúdo mineral, que possibilitaram a discriminação completa das amostras quanto a seu local de produção. Os elementos Mn e Mg parecem ser os elementos com maior potencial de discriminação entre os vinhos-base da Serra do Nordeste e Serra do Sudeste. No segundo estudo foram caracterizados e diferenciados vinhos espumantes provenientes de cinco países através da composição mineral aliada a técnica de análise estatística multivariada. Em todas as amostras de vinhos espumantes o elemento K foi encontrado em maiores concentrações, e em menores concentrações os elementos Ba, Cu e Li. Os elementos Mn, Li, Sr e Mg foram encontrados como melhores descritores químicos para a discriminação dos vinhos espumantes destes cinco países.

Em ambos estudos o elemento K foi encontrado em maiores concentrações e em menores concentrações o Ba. Os elementos minerais, principalmente Mn e Mg, apresentaram importante potencial de discriminação da origem geográfica dos vinhos-base e dos vinhos espumantes. Trabalhos posteriores devem ser feitos considerando maior número de safras e possivelmente com microvinificações para controle maior sobre variáveis que possam afetar os parâmetros físico-químicos e o conteúdo mineral dos vinhos-base. Em relação aos vinhos espumantes deve-se coletar número maior de amostras daqueles provenientes do Chile, Espanha e França. Além disso, deve-se buscar técnicas analíticas mais sensíveis que possibilitem a análise de um número maior de elementos minerais.