



MERENICE ROBERTO SOBRINHO

“CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO VINHO PAULISTA”

CAMPINAS

2013

i



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MERENICE ROBERTO SOBRINHO

“CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO VINHO PAULISTA”

Orientador (a): Profa. Dra. HELENA TEIXEIRA GODOY

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA MERENICE ROBERTO SOBRINHO
E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. HELENA TEIXEIRA GODOY**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
MÁRCIA REGINA GARBELINI SEVILLANO – CRB8/3647- BIBLIOTECA DA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

R54c Roberto Sobrinho, Merenice.
Caracterização físico-química do vinho paulista /
Merenice Roberto Sobrinho -- Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Helena Teixeira Godoy.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Vinho e vinificação - Análise. 2. Parâmetros Físico-
químicos. 3. Isótopos estáveis. 4. Carbono - Isótopos. 5.
Oxigênio - Isótopos. 6. Vinho e vinificação - Legislação. I.
Godoy, Helena Teixeira, 1957-. II. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Physicochemical Characterization of the Paulista Wine

Palavras-chave em inglês:

Wine and wine making - Analysis

Physical chemistry parameters

Stable isotopes

Carbon - Isotopes

Oxygen - Isotopes

Wine and wine making - Law and legislation

Área de concentração: Ciência de Alimentos

Titulação: Doutora em Ciência de Alimentos

Banca examinadora:

Helena Teixeira Godoy [Orientador]

Claudio Luiz Messias

Helder de Oliveira

Sandra Valduga Dutra

Severino Matias de Alencar

Data da defesa: 22-02-2013

Programa de Pós Graduação: Ciência de Alimentos

Banca Examidora

PROF (A). DRA. HELENA TEIXEIRA GODOY
Universidade Estadual de Campinas
(Orientadora)

PROF (A). DR. CLAUDIO LUIZ MESSIAS
Universidade Estadual de Campinas
(Membro)

PROF (A). DR. HELDER DE OLIVEIRA
Universidade de São Paulo
(Membro)

DRA. SANDRA VALDUGA DUTRA
Secretaria da Agricultura do Rio Grande do Sul
(Membro)

PROF (A). DR. SEVERINO MATIAS DE ALENCAR
Universidade de São Paulo
(Membro)

PROF (A). DRA. ADRIANA DILLENBURG MEINHART
Universidade Estadual de Campinas
(Suplente)

PROF (A) DR. JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLI
Universidade de São Paulo
(Suplente)

PROF (A) DR. MARCELO ALEXANDRE PRADO
Universidade Estadual de Campinas
(Suplente)

“O vinho é uma coisa maravilhosamente apropriada ao homem, tanto na saúde como na doença, se bebido com moderação e na quantidade exata, conforme a constituição de cada indivíduo”.

Hipócrates (460-367 a.C.)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas bênçãos que me concede.

A Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos e em especial ao Laboratório de Análise de Alimentos onde meu trabalho teve início.

A CAPES, CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho.

A professora Helena pelo acolhimento, orientação, dedicação, compreensão, apoio, carinho, amizade, e pela oportunidade desta conquista. Helena você é uma pessoa iluminada! Aos professores Marcelo e Juliana, pelo apoio e amizade e carinho, muito obrigada por tudo. Aos amigos do Laboratório de Análise de Alimentos: Sr. Dirceu, Cristina, Élede, Ciça, Cíntia, Carol, Scherer, Roger, Romina, Polly, Lucíula, Carlos, Stanis, Cláudia, Raquel, Paula, Milene, Marla, Sabrina, Dani Pane, Dani Bio, Dani Ferreira, Vivi, Joice, Paula, Janclei, Pedro, Wellington e Nathália, e em especial a Elede pelos almoços e ajuda na logística de coleta das águas, obrigada amiga! Ao Cris pela ajuda com os programas de estatística, obrigada você é demais! A Adriana pela colaboração ao final da caminhada, valeu amiga, jamais vou me esquecer. Ao Cosme e Marcão pela paciência, dedicação e atenção a mim dedicadas.

A banca examinadora Sandra, Professores Helder, Claudio e Severino, agradeço pelo aceite, qualidade das sugestões de melhoria e, ensinamentos durante a vida acadêmica.

Aos produtores de uvas das regiões de Jundiaí, São Roque e São Miguel arcanjo, pela doação das uvas para composição do banco de dados, sem o qual, este trabalho não seria possível.

Aos pesquisadores José Luiz Hernandez e Mário José Pedro Júnior Do Instituto Agrônomo de Campinas, pelas informações sobre dados climáticos e

citação correta das variedades.

Ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI – pela disponibilidade de infraestrutura para que esse trabalho fosse realizado. Ao Diretor da Escola SENAI “Prof. Dr Euryclides de Jesus Zerbini” prof. Claudemir Alves Pereira, pela oportunidade de realização deste trabalho. Ao coordenador de atividades técnicas, prof Dr. Eidiomar Angelucci, pelo apoio e incentivo sempre, muito obrigada mesmo! A minha amiga e colaboradora Michele pela amizade e valiosa ajuda na execução dos ensaios, obrigada amiga! A todos os meus amigos do SENAI que passaram a fazer parte da minha vida, obrigada a todos.

A minha mãe, Dalva, pelo amor, atenção e carinho, mas principalmente pelo apoio na educação dos meus filhos, mãe eu te amo! Aos meus avós, Guilherme e Maria e a minha querida tia Nair, que já não se encontram mais entre nós, mas que, de onde estiverem tenho certeza que estão muito felizes pela minha conquista, vocês foram muito importantes na minha vida. A Edna, pelos cuidados com a tia Nair, sua ajuda não tem preço, muito obrigada mesmo.

Aos meus sogros, Benedito e Annita (in memorian), meus irmãos, Ronaldo, David e Jeferson, minhas cunhadas, Ana Paula, Dani, Eloisa e Eloá, e concunhados João e Norival, minhas sobrinhas Patrícia, Taís, Simone, Danusa, e sobrinhos, Lucas e Phillipi meu muito obrigada pela compreensão nos momentos mais difíceis deste trabalho, agradeço por vocês fazerem parte da minha vida.

A Danusa, ao João Felipe e a Amanda, pela grande ajuda na tradução dos resumos e confecção dos mapas. Obrigada, adoro vocês.

Ao meu marido, Edécio, pelo amor, companheirismo, amizade e principalmente pelo incentivo incondicional para que o meu sonho de realização pessoal e profissional se tornasse realidade. Amo você!

E por fim aos meus filhos, Guilherme e Gustavo, e minhas netas Luiza e Isadora, razão da minha existência, Amo, Amo, Amo, e as minhas noras, Lígia e Carina, porque agora fazem parte da minha família, adoro vocês!

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	3
INTRODUÇÃO GERAL	5
OBJETIVOS	9
CAPÍTULO 1: PANORAMA DA VITIVINICULTURA PAULISTA	11
1. HITÓRICO DA VITIVINICULTURA PAULISTA	12
2. CLASSIFICAÇÃO DE UVAS E VINHOS	19
3. PANORAMA DA VITIVINICULTURA	19
4. VINHO E QUALIDADE	24
5. CONTROLE DE QUALIDADE DE VINHOS	27
5.1. Grau Alcoólico	27
5.2. Acidez	28
5.3. Açúcares	29
5.4. Anidrido Sulfuroso Total ou Dióxido de Enxofre Total	30
5.5. pH (potencial hidrogeniônico)	31
5.6. Compostos Voláteis	32
5.7. Razão Isotópica	36
CONCLUSÃO	55
AGRADECIMENTOS	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

CAPÍTULO 2: AVALIAÇÃO DA QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA DO VINHO	
PAULISTA	67
RESUMO	68
ABSTRACT	69
INTRODUÇÃO	70
MATERIAL E MÉTODOS	73
RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
CONCLUSÃO	86
AGRADECIMENTOS	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
CAPÍTULO 3: RAZÃO ISOTÓPICA DE CARBONO e OXIGÊNIO EM VINHOS DO	
ESTADO DE SÃO PAULO DA SAFRA DE 2011	91
RESUMO	92
ABSTRACT	93
INTRODUÇÃO	95
MATERIAL E MÉTODOS	99
RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
CONCLUSÃO	112
AGRADECIMENTOS	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
CONCLUSÃO GERAL	117
ANEXOS	119

RESUMO

A legislação brasileira define o vinho como um produto elaborado com uvas frescas, sãs e maduras, produzido por processo fermentativo adequado. Não é permitida a adição de água como constituinte do produto; a adição de sacarose na correção do mosto é restrita a 3°GL (20°C) e a presença de contaminantes deve controlada a fim de garantir a saúde pública. A vitivinicultura do estado de São Paulo está passando por um processo de revitalização cujo objetivo é a melhoria da qualidade do produto. As variedades de uvas mais utilizadas, *Vitis labrusca* e híbridas não são as mais indicadas para a vinificação. O uso de matéria prima inadequada ou a realização do processo fermentativo de forma equivocada pode levar à obtenção de um vinho com parâmetros de identidade e qualidade em desacordo com a legislação brasileira, comprometendo a ascensão de mercado. Dentre a literatura consultada, são escassos os dados quanto a composição dos vinhos produzidos no estado de São Paulo. O objetivo desse trabalho foi realizar a caracterização físico-química e investigar os padrões de identidade e qualidade dos vinhos paulistas. Neste estudo, foram realizadas diversas análises a fim de proporcionar dados que possam contribuir para a avaliação da qualidade do vinho paulista e, conseqüentemente, direcionar as correções necessárias nos processos de vinificação. Para tanto, foram realizadas análises de pH, acidez total, acidez volátil bruta, acidez volátil corrigida, açúcares totais, anidrido sulfuroso total, grau alcoólico, acetaldeído, metanol, razão isotópica de carbono e oxigênio. Foram analisadas 24 amostras de vinhos paulistas, elaborados por 12 produtores, a partir de uvas americanas, híbridas e viníferas na safra de 2011. A partir dos resultados

obtidos foi possível observar que 87,5% das amostras estudadas atenderam aos requisitos legais do Padrão de Identidade e Qualidade. Apenas duas amostras, de produtores diferentes, excederam os limites legais para acidez, que pode ser explicado pelo excesso de chuvas verificado durante a safra de 2011 na região. Quanto ao teor de açúcares, apenas uma amostra apresentou divergência entre o valor referenciado na rotulagem e o encontrado nos ensaios. Todos os vinhos avaliados apresentaram graduação alcoólica adequada aos limites legais, porém houve divergência de até 16,4% entre os teores registrados nos rótulos e os verificados nos ensaios. Os níveis de metanol encontrados estiveram abaixo do limite máximo estabelecido. Para o acetaldeído as concentrações variaram entre $4,51 \pm 0,52 \text{ mg.L}^{-1}$ e $87,22 \pm 2,21 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo que o recomendado na literatura é de até 50 mg.L^{-1} . Os resultados para a razão isotópica de carbono demonstraram que 55% dos vinhos avaliados se apresentaram fora dos limites legais para a correção da graduação alcoólica. Para a razão isotópica de oxigênio todas as amostras analisadas se encontraram acima dos valores de referência para vinhos de São Paulo da safra de 2011, indicando que não há adição de água exógena. No entanto, amostras que se apresentaram em desacordo com a legislação, indicam que há necessidade de intensificar as orientações aos produtores para que possam realizar um controle mais efetivo no processo de produção para a melhoria da qualidade do produto.

ABSTRACT

The wine industry in the state of São Paulo is undergoing a revitalization process aimed at improving the quality of the product. Brazilian law defines wine as a product made from fresh, healthy and ripe grapes, produced by appropriate fermentation. It is not permitted to add water as a constituent of the product; adding sucrose to correct the wort is restricted to 3 GL (20 ° C) and the presence of contaminants must be controlled to ensure public health. The most utilized varieties are vitis labrusca and hybrid, but they are not quite suitable for winemaking. The use of inappropriate raw material or inadequate performance of the fermentation process can lead to obtaining a wine with parameters of quality and identity that differ from the Brazilian legislation, undermining the rising market. Among the literature, there are few data regarding the composition of the wines produced in the state of São Paulo. In this study, several analysis were conducted to provide data that can help to evaluate the quality of the Paulista wine and consequently direct the necessary corrections in the process of winemaking. The aim of this study was to characterize physico-chemically and investigate the patterns of identity and quality of the wines described by Brazilian law. Thus, we performed analyzes of pH, total acidity, volatile acidity crude, volatile acidity adjusted, total sugars, total sulfur dioxide, alcohol content, acetaldehyde, methanol, and carbon isotope ratio of oxygen. We analyzed 24 samples of Paulista wines, processed by 12 producers from American, wine grapes and hybrid grapes from the 2011 harvest. From the results, it was observed that 87.5% of the samples met the legal requirements. Only two samples from different producers, exceeded

the legal limits for acidity, which can be explained by excessive rainfall occurred during the harvest of 2011. As for the sugar content, only one sample showed divergence between the value found in the assays and the value referenced in labeling. All wines showed high alcohol content appropriate to the legal limits, but there was a difference of up to 15% percent from the levels recorded on labels and checked in for tests. The levels of methanol were found below the limit. For acetaldehyde concentrations ranged between $4.51 \pm 0.52 \text{ mg.L}^{-1}$ and $87.22 \pm 2.21 \text{ mg.L}^{-1}$, and the recommended is 50 mg.L^{-1} . The results for the carbon isotope ratio demonstrated that 55% of the wines evaluated were out of the legal limits for correction of alcoholic content. For oxygen isotope ratio of all samples were found above the reference values for wines from São Paulo crop of 2011, indicating no addition of exogenous water. However, the samples that are at odds with the legislation indicate that there is a need to strengthen the guidelines for producers and perform a more effective control of the production process.

INTRODUÇÃO GERAL

A vitivinicultura é uma atividade importante para a sustentabilidade da pequena propriedade no Brasil. No Estado de São Paulo é caracterizada, na sua grande maioria, por associações de pequenos proprietários rurais que produzem vinhos de mesa, conhecidos como regionais ou artesanais, e são comercializados nas rotas de enoturismo e circuito das frutas (VERDI et al., 2009). Transformações recentes na vitivinicultura tem estimulado a articulação dos produtores para reivindicar a adoção de políticas públicas cujo objetivo é revitalizar a vitivinicultura Paulista (OTANI, 2010).

Várias ações públicas e privadas têm sido desenvolvidas com a finalidade de fortalecer o setor. Dentre essas, destacam-se a criação das Câmaras Setoriais que aproximou os produtores dos órgãos públicos; o estímulo ao empreendedorismo com a criação das rotas de “enoturismo” e “circuito das frutas”, que tem agregado valor a esse mercado (OTANI, 2010); o projeto “SP Vinho” criado para articular a revitalização da vitivinicultura paulista, coordenado pelo Instituto de Economia Agrícola que cadastrou e caracterizou as propriedades produtoras de uvas para vinificação do Estado de São Paulo (VERDI et al., 2009); o projeto de zoneamento pedoclimático vitícola da Embrapa Informática e Meio Ambiente que estudou as regiões do estado mais indicadas ao cultivo de videiras, considerando clima e solo (MARIN, 2005); a implementação de um Laboratório de Ensaios em Bebidas do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial com

infraestrutura específica e de última geração, implementado à pedido dos Sindicatos da Uva e do Vinho de São Roque e Jundiaí e instalado em Campinas (GIORDANO, 2012); e a implantação do “PAS (Programa Alimento Seguro) Uvas para Processamento”, desenvolvido pelo sistema S (Senac, Sesc, Senai, Sesi, Sebrae, Senar e Senat) e coordenado pelo Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequena Empresas em parceria com o Instituto Brasileiro do Vinho, cujo objetivo é reduzir riscos de contaminação de alimentos para os consumidores, aumentando a segurança e a qualidade dos alimentos, assim como orientar o empresário sobre a responsabilidade do seu negócio (IBRAVIN, 2012). Essa somatória de esforços tem obtido resultados expressivos no desenvolvimento da vitivinicultura em contexto nacional e no estado de São Paulo.

O Estado de São Paulo apresenta regiões que são tradicionalmente produtoras de uvas tanto de mesa quanto para produção de vinho. A produção é composta, na sua grande maioria, de variedades americanas ou híbridas, que não são geneticamente as mais apropriadas para a produção de vinhos finos. No Brasil, cerca de 85% da produção também compreende essas variedades. Este comportamento, em parte, pode ser explicado pelo poder aquisitivo da população, pois como se sabe, esses vinhos são comercializados a preços relativamente acessíveis quando comparados aos dos vinhos produzidos com variedades viníferas. Outros aspectos seriam a preferência do consumidor pelo gosto e aroma “foxado” típicos das variedades *V.labrusca*, preferência dos consumidores por produtos tipo “artesanal”, assim como, a facilidade de acesso aos produtos mesmo em locais mais remotos do país (PROTAS, 2003).

A qualidade de um vinho de mesa está diretamente relacionada às condições climáticas de cultivo e ao processo de vinificação, ou seja, a forma como a vindima foi realizada, tempo de fermentação e maceração, sulfitagem, aplicação de atostos e trasfegas e processos de clarificação e estabilização. Essas etapas direcionam a qualidade química do vinho, isto é, o equilíbrio entre as substâncias químicas existentes no vinho como açúcares, álcoois e ésteres provenientes da uva e do processo de vinificação. A determinação das propriedades físico-químicas dos vinhos possibilita a visualização desse equilíbrio, identificando ou não a qualidade resultante do controle efetivo das etapas do processo de vinificação (RIZZON, 2006; ROSIER, 1993).

A legislação brasileira define o vinho como um produto elaborado com uvas frescas, sãs e maduras, produzido por processo fermentativo adequado. Não é permitida a adição de água como constituinte do produto; a adição de sacarose na correção do mosto é restrita a 3°GL (20°C) e a presença de contaminantes deve controlada a fim de garantir a saúde pública. Dentre a literatura consultada, são escassos os dados quanto à composição dos vinhos produzidos no estado de São Paulo.

OBJETIVOS

Tendo em vista a escassez de dados sobre a qualidade físico-química dos vinhos paulistas, este trabalho teve os seguintes objetivos:

- Avaliar os parâmetros físico-químicos (análises clássicas) dos vinhos de 12 produtores da safra de 2011 comercializados nas rotas de enoturismo e circuito das frutas das regiões de Jundiaí, São Roque e São Miguel Arcanjo e verificar se os valores estão de acordo com as exigências da legislação brasileira.

- Utilizar a metodologia de razão isotópica de carbono para avaliar se os vinhos atendem à restrição em 3 graus alcoólicos (% v/v, 20°C) para a correção do mosto através do procedimento da chaptalização fixados pela legislação.

- Avaliar a presença de água exógena nos vinhos, utilizando metodologia de razão isotópica de oxigênio.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

PANORAMA DA VITIVINICULTURA PAULISTA

Merenice Roberto Sobrinho, Helena Teixeira Godoy

Departamento de Ciência de Alimentos

Faculdade de Engenharia de Alimentos

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Campinas

2013

PANORAMA DA VITIVINICULTURA PAULISTA

Merenice Roberto Sobrinho, Helena Teixeira Godoy

Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), CEP 13083-862, Campinas, SP, Brasil

1. HITÓRICO DA VITIVINICULTURA PAULISTA

A vitivinicultura no Brasil teve início em regiões de colonização italiana a partir de 1875. Nos seus primórdios, o vinho era elaborado para o consumo da família, uma prática que ocorre até hoje em muitas regiões do país (PROTAS, 2003). No estado de São Paulo, mais especificamente, na Capitania de São Vicente, as primeiras variedades de uvas foram trazidas pelos portugueses.

Entre 1880 e 1930 a maioria das plantações de videiras situava-se nas fazendas e chácaras das redondezas do município da capital, e sempre como cultivo complementar ou secundário do café. As fontes de dados da época descrevem as numerosas dificuldades para o desenvolvimento da vitivinicultura, chegando a momentos em que os cultivos foram abandonados quase totalmente. Isto ocorreu devido ao aparecimento, no final do século XIX, da maioria das

pragas e doenças (filoxera, antracnose, cochonilhas, ferrugem, entre outras) que atacavam as videiras e provocavam importantes danos nas vinhas. Além disso, os vinhos paulistanos tinham um grande descrédito, pois apresentavam alto grau de acidez, conservavam sua qualidade por pouco tempo, e tinham sabor, aroma e cor pouco atraentes (ROMERO, 2004).

Entre os anos 1920 e 1950, a distribuição geográfica das plantações de videira mudou radicalmente. O aumento da imigração italiana levou o cultivo das vinhas para a região de Jundiaí e São Roque e foram distribuídas da seguinte maneira: 60% do número de pés na região de Jundiaí, 30% em São Roque e o restante 10% disseminados por outras regiões do planalto (ROMERO, 2004)

A diversificação da produção agrícola provocada pela queda do preço internacional do café, principal produto de exportação, aliada à produção agrícola voltada para o mercado interno, trouxeram a vitivinicultura para o abastecimento do mercado paulista. A vitivinicultura paulista constituía um tipo de agricultura intimamente ligado à pequena propriedade, aos sítios, que na maioria das vezes apareciam vinculados ao processo de retalhamento das grandes propriedades, geralmente antigas fazendas de café (ROMERO, 2004). Resulta interessante notar que a vitivinicultura afirmou-se no período 1930-1950 nos lugares onde a atividade cafeeira foi abandonada após a crise de 1929, substituindo-se os plantios de café por vinhas; ou em outras zonas onde o café nunca foi cultivado e as condições climáticas e de solo favoreceram o cultivo das parreiras. Exemplo do primeiro tipo é a zona de Jundiaí e o segundo tipo está representado pela região de São Roque. As áreas vitícolas da região de Jundiaí eram: Castanho, Caxambú,

Roseiras, Nova Trieste, Palmital, Jundiaí-Mirim, Traviú, Sapesal. Até hoje essas regiões se mostram importantes na produção de uvas e vinhos de mesa (ROMERO, 2004)

A influência cultural européia foi determinante para o desenvolvimento da vitivinicultura no país. O estado de São Paulo se aprimorou na produção de uvas finas e comuns para mesa. Hoje, a maioria do vinho comum do estado de São Paulo é produzido principalmente nas regiões de São Roque e Jundiaí, que também engarrafa vinho produzido no Rio Grande do Sul (PROTAS, 2003).

Ao contrário do que ocorre em quase todos os países produtores, que utilizam videiras européias (*Vitis vinífera*), o setor vitivinícola brasileiro apresenta uma característica marcante definida pela elaboração do vinho com preponderância das uvas americanas e híbridas. Os vinhos mais consumidos em São Paulo e no Brasil são do tipo comum, ou de mesa, assim denominados em contraposição aos vinhos finos. O vinho de mesa assume várias denominações, conforme o estado: no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina é conhecido como “vinho Colonial” e em Jundiaí e região como “vinho Artesanal”. É importante ressaltar que para os órgãos que regulam a elaboração e comercialização do vinho, os tipos de vinhos denominados como “vinho colonial”, “vinho regional” ou “vinho artesanal” ainda não são reconhecidos. No entanto, atualmente tramitam na câmara de deputados, dois projetos de lei (PL 2693/2011 e PL 3183/2012) que apresentam a possibilidade de regularização dos mesmos para que esses produtos possam ser legalmente comercializados (IBRAVIN, 2012).

O elevado consumo dos vinhos de mesa, em parte, pode ser explicado pelo poder aquisitivo da população, pois esses vinhos são comercializados por preços relativamente acessíveis. Outros aspectos seriam a facilidade de acesso aos produtos mesmo em locais mais remotos do país e a preferência cultural dos consumidores por produtos tipo “artesanal”. Além disso, o aspecto sensorial é muito importante, pois, os consumidores tem afinidade pelo gosto e aroma “foxado” típicos das variedades *V.labrusca* (PROTAS, 2003). Essa tendência sensorial já foi descrita em 1940, pelo chefe da Estação Experimental do Instituto Agrônômico, em São Roque. Na época o autor já apresentava uma teoria que até hoje fundamenta a vitivinicultura em São Paulo. Descrevendo a situação da variedade Niágara para produção de vinho, mas se rendendo, digamos assim, à preferência do mercado consumidor, afirmou: *“Variedade foxadíssima, pouco produtiva, de pequena longevidade, fraca resistência ao transporte e às moléstias de baga, de aparência medíocre, e que, entretanto, submetida a um “teste” da oferta e da procura, alcança preços realmente remuneradores. Não nos abalamos em criticar se é certa ou errada a predileção popular pelas uvas de sabor avulpinado. Se o consumidor prefere foxado, procuremos oferecer-lhe foxado. Tentar reformar o paladar do povo é obra inútil. Que lucraria a economia do Estado se conseguíssemos substituir a preferência do foxado pelo Moscato?”* (OTANI, 2010). De lá para cá pouca coisa mudou em termos de preferência do consumidor, a comercialização de vinho de consumo corrente apresentou um crescimento equilibrado entre 1997 e 2001, com taxas positivas que somam 26,4%. Atualmente na região de Jundiaí, a ênfase é ainda para a uva de mesa, e esta é utilizada também na produção de vinho. Tanto que 35% da produção de

vinho tem como matéria prima a variedade Niágara, seguida pela Bordô com 20,8%. Os produtores depositam expectativa positiva na uva Máximo, desenvolvida pelo Instituto Agrônômico (IAC), que vem proporcionando bons resultados. Esta variedade já representa quase 9% da matéria prima da produção de vinho na região de Jundiaí. É uma uva que está tendo boa aceitação no mercado (REZENDE, 2009).

Segundo dados dos Anais do Congresso da Sociedade Brasileira de Sociologia Rural ocorrido em Porto Alegre (RS) em 2009, as principais cultivares de uvas destinadas à produção de vinhos na região de Jundiaí no ano agrícola de 2007/2008 foram Corbina, Isabel, Bordô e Máximo do grupo de cultivares americanas ou híbridas, não exatamente apropriadas para a produção de vinho fino. Dentre as variedades apropriadas, observou-se a introdução, ainda que incipiente, de uvas européias, como a Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Merlot e Syrah. O conjunto dos produtores da região de Jundiaí elaborou em 2007/2008, 337.660 litros de vinho, sendo que 94,6% desse volume foi comercializado. Dada a falta de informações sobre o vinho de mesa no estado inteiro de São Paulo, não há como estimar com exatidão a proporção que o volume de produção de Jundiaí representa no estado (VERDI, 2009).

Na região de São Roque concentram-se médios e grandes produtores e envasadores, alguns deles estão retomando a produção da uva, mas ainda é forte a dependência deles em relação à produção de uvas e vinhos do Rio Grande do Sul. A região aposta no enoturismo, muitos produtores estão investindo em restaurantes, cafés, etc., no entorno da propriedade, e chegam a receber 3 mil

turistas por final de semana. Em São Miguel Arcanjo, o foco é a uva fina de mesa, principalmente as variedades Itália, Rubi e Benitaka. A variedade Niágara está em expansão e tem dominado dois principais bairros produtores (Guararema e Abaitinga) e está sendo utilizada também para produção de vinho (REZENDE, 2009)

O consumo de vinhos de mesa provenientes de cultivares americanas ou híbridas representa 85% do mercado nacional, sendo que 60% desse mercado está na Grande São Paulo. Segundo dados da Embrapa divulgados no Panorama Setorial da vitivinicultura Brasileira em 2010, a produção de uvas para vinhos finos tem apresentado crescimento nos municípios de Espírito Santo do Pinhal, São Carlos, Itobi e Divinolandia. O sistema modelo de produção contempla dois ciclos vegetativos e uma colheita por ano realizada nos meses de julho a outubro quando as condições climáticas apresentam ausência de chuvas, muita insolação e temperaturas amenas favoráveis à maturação da uva, porém ainda carece de avaliação nos próximos anos. A Embrapa afirma ainda que, merece registro as iniciativas de produtores das regiões de São Roque e Jundiaí no plantio de novas variedades, e cita as híbridas BRS Lorena e BRS Violeta como novidades da região. Diz ainda que as grandes empresas demonstram interesse em revitalizar a produção de uvas para processamento no estado de São Paulo para depender menos de uvas importadas do Rio Grande do Sul (PROTAS E CAMARGO, 2012).

A figura 1 apresenta as principais regiões no cultivo de uvas e produção de vinhos e suco de uva no Brasil. O Estado de São Paulo está representado neste mapa pelas regiões tradicionais como São Roque, Jundiaí e Jales.



Figura 1 – Principais regiões de cultivo de uvas e produção de suco de uva e vinhos no Brasil.

Fonte: Embrapa/Ibravin, 2012.

2. CLASSIFICAÇÃO DE UVAS E VINHOS

De acordo com a variedade de uva utilizada na vinificação, a legislação brasileira, através de LEI 10.970 de 2004, (BRASIL, 2004), classifica os vinhos de mesa como de viníferas ou de americanas. Assim, vinho de mesa de viníferas é o vinho elaborado exclusivamente com uvas das variedades *Vitis vinífera*, enquanto que vinho de mesa de americanas é o vinho elaborado com uvas do grupo das americanas (*Vitis labrusca* e *Vitis bouquina*) e/ou híbridas, podendo conter vinhos de variedades *Vitis viníferas*. Além dessas classificações, a legislação define que os vinhos devem ter graduação alcoólica entre 8,6% e 14% em volume, devem ser elaborados mediante processos tecnológicos adequados que assegurem a otimização de suas características sensoriais. Os vinhos finos devem ser produzidos exclusivamente com uvas de variedades *Vitis vinífera*.

3. PANORAMA DA VITIVINICULTURA

Segundo assembléia da OIV (Organização Internacional da Vinha e do Vinho) realizada em junho de 2011 na cidade do Porto, em Portugal, os principais países vinhateiros europeus continuam se destacando nos números globais, embora com tendências novamente confirmadas de desaceleração lenta e gradual, buscando uma estabilização. A produção mundial de vinhos em 2010 foi

cerca de 264 milhões de hectolitros, sendo que França e Itália responderam por cerca de um terço dessa quantidade.

De acordo com dados da União Brasileira de Vitivinicultura (Uvibra), o consumo per capita de vinho no Brasil foi de 1,8 L.a⁻¹ em 2006. Na Argentina e na França, o consumo foi de 31,6 L.a⁻¹ e 56,1 L.a⁻¹, respectivamente. Segundo os dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), em 2011, houve aumento de 12,97% na produção de uvas no Brasil. Apesar de ter ocorrido uma pequena redução na área plantada com videiras, a produção de 2011 foi a maior dos últimos quatro anos, representando 1.463.481 toneladas. Destas, 836.058 toneladas foram destinadas ao processamento de vinho e derivados da uva representando um aumento de 50% em relação a 2010 (MELLO, 2012).

Atualmente São Paulo é o maior produtor de uva de mesa do país e o maior consumidor de vinho de mesa e de vinho fino (PROTAS, 2008, citado por OTANI, 2010). Apesar disso, o estado de São Paulo apresenta participação pouco relevante na produção de vinho (SILVA et al., 2007). Destaca-se, no entanto, por concentrar o processo de envase do vinho elaborado principalmente no sul do país.

A produção vinícola, nos moldes empresariais do Brasil, teve forte incremento em meados da década de 1980, com investimentos na implantação e modernização das vinícolas, com forte base tecnológica e focada principalmente para a produção de uvas de variedades *Vitis vinifera* para a elaboração de vinhos finos de qualidade (PROTAS, 2008, citado por OTANI, 2010). Entretanto, nas

tradicionais regiões vinícolas, estruturadas na agricultura familiar, como a Serra Gaúcha, de onde se origina a maior parte do vinho envasado em São Paulo, não houve a mesma determinação, o que resulta numa perda do potencial enológico da matéria prima e da competitividade da cadeia produtiva local (PROTAS, 2008, citado por OTANI, 2010). Em decorrência disso, está havendo uma movimentação do setor empresarial mais organizado, sobretudo do sul do País, para traçar um programa de reestruturação da produção vitícola, para buscar recursos externos que possibilitem maior produtividade, competitividade e sustentabilidade da agricultura familiar e das indústrias de vinho.

Em São Paulo onde se consome a maior parte da uva e do vinho produzido no Brasil, ocorre articulação semelhante. O setor organizado busca parcerias e recursos, tanto para promover a vitivinicultura do estado para que haja suprimento de matérias-primas mais baratas para a indústria, quanto para desenvolver a vitivinicultura artesanal ligada ao turismo, a fim de destacar as regiões produtoras e ressaltar as qualidades dos vinhos produzidos na região (PROTAS, 2008, citado por OTANI, 2010).

Porém, a grande dificuldade para o início do trabalho é a falta de conhecimento e de informações consolidadas e consistentes sobre o setor em São Paulo. Esta ausência de informações se agrava, mais especificamente, em relação à vinicultura artesanal, devido à grande informalidade do setor. Uma característica marcante da produção artesanal é a inserção ativa dos produtores no cultivo da uva, na elaboração do vinho e a venda na propriedade (PROTAS, 2008 citado por OTANI, 2010).

Com o objetivo de realizar um amplo diagnóstico para elencar os principais problemas e potencialidades da cadeia produtiva do vinho no Estado, o projeto SP Vinho é um programa de longo prazo para a “Revitalização da cadeia vitivinícola paulista: competitividade, governança e sustentabilidade”. O projeto surgiu pela expressiva queda de produção de vinho observada nos últimos vinte anos aliada à má fama do Estado, de produzir vinho de baixa qualidade. Esse projeto teve apoio da FAPESP na modalidade Programa de Pesquisa em Políticas Públicas, dividido em três fases, com duração total de três anos. O projeto definiu, na primeira etapa, os elos básicos da cadeia produtiva, com identificação dos agentes envolvidos, formação de equipes, questionários e realização de workshop. A segunda fase, caracterizada pela pesquisa propriamente dita, durou dois anos, envolveu o trabalho de campo para formar um banco de dados único, montado a partir de entrevistas que após análise, produziram o perfil da região. O censo é o mais abrangente do gênero já realizado até hoje no Estado. Os pesquisadores identificaram 945 viticultores nos quatro municípios. Foram entrevistados 284 produtores de uva em Jundiaí, 61 em Jarinu e 8 em São Roque. Em São Miguel do Arcanjo, onde há o maior número de produtores de uva, foram identificados 592. O questionário permitiu fornecer informações para o reconhecimento dos demais elos da cadeia (VERDI, 2009).

Os dados do Censo Vitivinícola revelam que o segmento de vitivinicultores do estado de São Paulo, no ano agrícola de 2007/2008, foi formado por agricultores familiares que plantam, basicamente, a uva de mesa Niágara em pequenas extensões de terra. A uva para vinho ainda é cultivada por poucos, em

parcelas ainda menores (OTANI, 2010).

Pesquisa realizada por Otani (2010) mostra que, a metade dos produtores de vinho, afirma conhecer as normas do Ministério da Agricultura, porém apenas dois afirmam possuir o registro. A permissão para a venda só pode ser concedida com o registro da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), que é o órgão do Ministério da Saúde que efetua o controle sanitário da produção e comercialização de produtos e serviços, portanto, todos os demais entrevistados praticam o comércio informal.

O planejamento operacional da produção vitícola, a análise de viabilidade econômica da atividade, a elaboração de políticas públicas e a identificação de origem dos produtos vitícolas podem ser favorecidos a partir de estudos sobre a regionalização das condições ambientais aplicadas à viticultura. A partir de uma parceria entre a Embrapa Informática Agropecuária, o Centro de Ciências Agrárias da Universidade de São Carlos, o Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura da Unicamp e a Embrapa Uva e Vinho foi possível a elaboração de um zoneamento da viticultura voltado à produção de uvas para vinhos de qualidade no Estado de São Paulo, considerando as características de solo e de clima (MARIN, 2005).

O zoneamento pedoclimático elaborado para o Estado de São Paulo considerou a insolação, a temperatura do ar, a quantidade de chuva e a umidade relativa do ar, para os meses de julho (frio e seco) e dezembro (quente e chuvoso), representativos, respectivamente, das estações de inverno e de verão.

Na elaboração da aptidão agrícola das terras, as características das unidades de mapeamento empregadas foram: fertilidade do solo e em particular presença de alumínio trocável, textura do solo, relevo, profundidade, suscetibilidade à erosão, drenagem, pedregosidade e rochiosidade, salinidade, escolhidas por serem aquelas que mais limitam a produtividade da cultura (MARIN, 2005).

4. VINHO E QUALIDADE

Diversos fatores são capazes de afetar a qualidade de um vinho. Dentre eles podem ser citados, o tipo de solo, as variações climáticas, o manejo da vinha e o processo de vinificação (SÁNCHEZ E DOKOOZLIAN, 2005).

Os elementos meteorológicos, principalmente temperatura, umidade relativa do ar e radiação solar, exercem grande influência sobre o desenvolvimento, produção e qualidade da uva destinada à elaboração de vinhos. Essa influência ocorre em todos os estádios fenológicos da videira, ou seja, desde o repouso vegetativo (inverno), a brotação, afloração, a frutificação, o crescimento das bagas (primavera), a maturação (verão) e a queda das folhas (outono). Cada estágio fenológico necessita de quantidade adequada de luz, água e calor para que a videira possa se desenvolver e produzir uvas de qualidade. Para o estudo do clima de uma safra, são utilizados os dados meteorológicos e as normais climatológicas das estações localizadas nas regiões de produção de uvas, associados aos dados

dos principais estádios fenológicos da videira (ZANUS E MANDELLI, 2005).

No Estado de São Paulo, o maior problema para a produção de vinhos de qualidade é relativo à época da colheita, que coincide com período de grande intensidade pluviométrica. Essa condição afeta negativamente a maturação e a qualidade da uva, reduzindo o potencial enológico e colocando em risco a sanidade das uvas, sobretudo das cultivares viníferas. Segundo dados do zoneamento pedoclimático da viticultura paulista, a precipitação média mensal no período da colheita foi de 175 mm na região oeste, mais seca, e 225 mm na região leste durante a estação mais chuvosa. Desta forma, além de não ocorrer a maturação tecnológica, ainda, a excessiva umidade favorece o surgimento de doenças no fruto, destacando-se a podridão do cacho. (HASHIZUME, 1972). Para a produção de vinhos, o ponto em que a colheita é realizada é muito importante, uma vez que a uva é um fruto não-climatérico, não havendo, portanto, mudança na composição química após a colheita. Para vinhos tintos a uva deve ser colhida entre 21°C e 23°C, com teor de sólidos solúveis (Brix) igual ou superiores a 15º Brix e acidez total titulável em torno de 0,6%. A maturação, quando excessiva ou insuficiente, diminui a qualidade sensorial do vinho (AMERINE E SINGLETON, 1976; BALDY, 1993; TRONCOSO et al., 2002).

Cultivares americanas e híbridas são geralmente utilizadas em áreas onde as condições ambientais não são muito favoráveis à viticultura como o Leste Norte-Americano, América Central, Brasil (maior parte) e outros países da América do Sul (AMARANTE, 1983). Os dados do zoneamento pedoclimático da viticultura paulista mostram que para os Municípios de Atibaia, Capão Bonito, Jales, Jundiá,

Pilar do Sul, Salto de Pirapora, São Miguel Arcanjo, São Roque, Urânia e Vinhedo, destacados pela tradição e produção vitivinícola no Estado de São Paulo, apresentam-se descrições climáticas adequadas e potencial de produção para vinhos finos. Cabe destacar que algumas das áreas consideradas regulares e restritas para o cultivo da videira no zoneamento, encontram-se na porção sulsudeste do estado, onde se situam áreas tradicionais da viticultura paulista, como São Roque, Campinas, Valinhos, Indaiatuba, Vinhedo e Jundiaí. Nessas áreas, embora produtivas, predominam solos de aptidão regular ou restrita, que aumentam o risco do empreendimento agrícola. Isto salienta a importância de zoneamentos pedoclimáticos que contribuem para a implantação de políticas públicas de estímulo à produção e de aumento da eficiência da atividade agrícola. A integração das informações com dados climáticos é fundamental para que o zoneamento da cultura da uva defina as áreas mais propícias para produção de uva e vinho de qualidade (MARIN, 2005). Esse tipo de estudo se torna ainda mais importante porque é utilizado para embasar pedidos de financiamento agrícola que só serão liberados mediante comprovação da viabilidade econômica do empreendimento que será avaliado mediante esse referencial.

A qualidade de um vinho de mesa está diretamente relacionada à qualidade da uva, a forma como a vindima foi realizada, e ao processo de vinificação, ou seja, tempo de fermentação e maceração, sulfitação, aplicação de atostos e trasfegas e processos de clarificação e estabilização (RIZZON, 2006; ROSIER, 1993). Essas etapas principais direcionam a qualidade química do vinho, isto é, o equilíbrio entre as substâncias químicas existentes no vinho como açúcares,

álcoois e ésteres provenientes da uva e do processo de vinificação. A determinação das propriedades físico-químicas dos vinhos possibilita a visualização desse equilíbrio, identificando ou não a qualidade resultante do controle efetivo das etapas do processo de vinificação.

5. CONTROLE DE QUALIDADE DE VINHOS

O controle de qualidade dos vinhos pode ser descrito através da composição físico-química dos mesmos. Para tanto, algumas análises laboratoriais são de extrema importância, dentre essas, destacam-se o grau alcoólico, pH, acidez total, acidez volátil bruta e corrigida, anidrido sulfuroso total, acetaldeído, metanol, açúcares totais e razão isotópica de carbono e oxigênio.

5.1. Grau Alcoólico

O álcool etílico apresenta a propriedade de tornar o meio impróprio para o desenvolvimento de microrganismos patogênicos. O teor alcoólico produzido durante o processo fermentativo está diretamente vinculado ao teor de açúcares fermentescíveis existentes na uva a ser vinificada. Esse teor de açúcares da matéria-prima depende basicamente de dois fatores: safra e variedade da uva. (MAZZOCHI; IDE, 1994). De acordo com a legislação brasileira o teor alcoólico

para vinhos deve estar compreendido entre 8,6^oGL e 14^oGL. Quanto ao teor de açúcar o vinho pode ser classificado como seco se contiver até 5,0 g.L⁻¹, meio seco se contiver entre 5,1 e 20,0 g.L⁻¹ e suave se contiver no mínimo 20,1 g.L⁻¹.

A legislação brasileira permite a prática de chaptalização, ou seja, a adição de sacarose ao mosto em quantidade suficiente para correção de até 3^oGL através da síntese durante a fermentação alcoólica (BRASIL, 2004).

5.2. Acidez

Além do teor alcoólico, a acidez caracteriza-se por ser um parâmetro que indica o estado ótimo de fermentação, além de influenciar diretamente nas características sensoriais dos vinhos como a coloração (RIZZON; MIELE; MENEGUZZO, 1999).

A acidez total dos vinhos tintos é em geral mais baixa que a dos brancos em função de os tintos serem mais estruturados e tânicos, no entanto não deve ser muito baixa, sob pena de provocar instabilidade da cor, desequilíbrio gustativo e limitação da longevidade (VENTURINI FILHO, 2010).

A acidez do vinho é dividida em duas frações: a acidez fixa, responsável pelos ácidos fixos como tartárico, málico, láctico, succínico e cítrico (JACKSON, 2000) e a acidez volátil, representada pelos ácidos da série acética, além de ácidos graxos como o fórmico, butírico e propiônico (BARNABÉ, 2006). A sanidade do vinho está vinculada aos baixos teores de acidez volátil, indicando a

ausência de ataques bacterianos que podem promover a oxidação do álcool existente no meio ou a degradação do ácido cítrico, açúcares ou glicerol (ZOECKLEIN et al., 1994).

A acidez volátil é uma pequena fração da acidez total formada como sub-produto das fermentações, ou pela transformação de certos compostos das barricas que tenham sofrido processo de tostagem. Vinhos tintos normalmente contém acidez volátil ligeiramente superior àquela encontrada nos vinhos brancos em função da maceração ou da passagem por barricas (VENTURINI FILHO, 2010).

5.3. Açúcares

Os açúcares apresentam-se como substâncias que não foram transformadas em álcool etílico pela ação das leveduras no processo fermentativo, sendo, em sua maioria, pentoses da classe das xiloses e arabinoses (AMERINE; OUGH, 1986). Esses açúcares são responsáveis pelo dulçor do vinho que, no caso de vinhos secos, não pode ultrapassar o limite de $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ (BRASIL, 1988).

O açúcar do vinho pode provir também da adição externa desde que esta ocorra dentro dos parâmetros estabelecidos em lei, neste caso a sacarose (proveniente da cana de açúcar ou da beterraba) é o único tipo de açúcar permitido.

5.4. Anidrido Sulfuroso Total ou Dióxido de Enxofre Total

O dióxido de enxofre ou anidrido sulfuroso, por sua ação antioxidante, bactericida e levuricida, é o conservante universalmente utilizado em vinificação. No mosto ou no vinho o SO_2 reage formando HSO_3^- que constitui a fração ativa, também conhecida como dióxido de enxofre livre. Essa fração, ao ser medida pelos métodos tradicionais em enologia, costuma ser superestimada, pois, o vinho contém diversas substâncias redutoras que interferem nos teores medidos. Quantidades entre um a dois terços do anidrido sulfuroso adicionado ao mosto ou ao vinho reagem com diversos componentes transformando-se em formas inativas, também denominadas de SO_2 ligado. A soma das duas frações resulta no SO_2 total (VENTURINI FILHO, 2010). Segundo a legislação brasileira, o teor de SO_2 total remanescente deve ser inferior a $0,35 \text{ g.L}^{-1}$ (BRASIL, 1988).

Em função de eventuais efeitos alergênicos procura-se adicionar aos vinhos teores de SO_2 minimamente efetivos sem que haja excesso. No entanto, para que seja adicionada uma menor quantidade, as condições sanitárias da vinícola devem ser adequadas. Teores muito baixos ou ausência de SO_2 no vinho podem causar graves problemas gustativos e deterioração prematura. (VENTURINI FILHO, 2010)

O anidrido sulfuroso possui vários efeitos favoráveis em vinificação. Um deles é o aumento na graduação alcoólica de alguns décimos de graus por purificação do meio fermentativo. Esse efeito é decorrente da eliminação das bactérias, que são mais suscetíveis ao efeito do SO_2 que as leveduras, e, por

conseqüência, diminuição da competição. Assim, as leveduras remanescentes produzem mais etanol. Além disso, o anidrido sulfuroso conserva os ácidos orgânicos, proporciona menor acidez volátil e coloração mais intensa (NAVARRE, 1994).

5.5. pH (potencial hidrogeniônico)

Enquanto a acidez total é representada pelos ácidos livres presentes no vinho, o pH, também chamado de acidez real, é representado pela concentração hidrogeniônica presente no meio. No vinho a concentração de H^+ situa-se entre 0,0001 e 0,001 $g.L^{-1}$, ou seja, o valor do pH geralmente ocorre entre 3 e 4 (HASHIZUME, 1983). O pH está relacionado com a estabilidade do vinho, quanto menor, menos sujeito será o vinho à ação de microrganismos deteriorantes. O pH também interfere no sabor, na cor, no teor de dióxido de enxofre livre, entre outros fatores (OUGH E AMERINE, 1988).

De acordo com Jackson (2000), em geral, para vinhos brancos, é desejável pH em média entre 3,1 e 3,4 e, para vinhos tintos, pH mais elevado, entre 3,3 e 3,6. Segundo Singleton (1987), vinhos que apresentam valores de pH iguais ou superiores a 3,9 mostram-se mais susceptíveis à oxidação, à perdas de aroma, frescor e cor de vinho jovem. Quando o pH aumenta, as antocianinas se descolorem e podem eventualmente tornarem-se azuis.

5.6. Compostos Voláteis

Os compostos carbonílicos (CC) de baixa massa molar são absorvidos pelo organismo humano através da respiração, por absorção cutânea ou pela ingestão de alimentos e bebidas (DE ANDRADE et al., 2002; SILVA et al., 2006). Grande atenção tem sido dada aos CC que apresentam propriedades patológicas aos seres vivos, com sintomas que variam de irritação dos olhos, pele e trato respiratório, até características fitotóxicas, teratogênicas, mutagênicas e, principalmente, carcinogênicas. Essas propriedades são mais acentuadas para os CC como aldeídos e cetonas de menor massa molar, por possuírem insaturações (DE ANDRADE et al., 2002).

Em alimentos e bebidas, em particular, a incidência desses compostos é comum, podendo influenciar significativamente na qualidade. A presença de CC em bebidas alcoólicas está relacionada com sintomas como náusea, vômito, inquietação, suor, confusão, queda na pressão e cefaléias. Por esses motivos, o interesse na investigação do teor desses compostos em alimentos e bebidas alcoólicas ou não-alcoólicas tem aumentado (NASCIMENTO, 1997). Além do efeito à saúde, aldeídos e cetonas afetam as características sensoriais das bebidas. Essas alterações sensoriais são decorrentes da presença de altos valores de CC nestes produtos. Altas concentrações de CC é um indicativo de deterioração, provocada por superaquecimento, contaminação durante a fermentação, transferência de produtos das embalagens ou, ainda, por processo inadequado de engarrafamento (DE ANDRADE, 1996).

Apesar de todos esses aspectos negativos, é importante salientar que, em estudos direcionados à caracterização de alimentos e bebidas, é possível observar que alguns CC, entre eles o acetaldeído, aparecem entre os componentes responsáveis pela qualidade sensorial do produto. Daí a necessidade de conhecer melhor o perfil e a influência desses compostos em alimentos e bebidas para que possam ser classificados como marcadores negativos ou positivos.

5.6.1. Acetaldeído

O acetaldeído é o principal aldeído presente no vinho, do ponto de vista quantitativo. Caracteriza-se como um composto de alta reatividade química, presente também no conjunto de compostos voláteis em outros alimentos e bebidas fermentados, assim como na composição do ar. A maior parte do acetaldeído encontrado em vinho é resultante da oxidação microbiana do etanol em condições aeróbias, sendo que a sua principal via metabólica é através do processo fermentativo das leveduras durante a fermentação alcoólica, quando o ácido pirúvico é transformado pela ação da enzima piruvatocarboxilase (PRIPIS NICOLAU, 2000; NOUGUER, 1995). O acetaldeído pode ainda ser produzido, em pequenas quantidades, através da oxidação não enzimática.

A produção de acetaldeído é, até certo ponto, um processo natural; no entanto, concentrações de acetaldeído iguais ou superiores a 50,00 mg L⁻¹ manifestam a característica “oxidada” do vinho. Esse defeito pode ser resultante da

aeração do vinho, da contaminação por leveduras estranhas ao processo ou da conservação em recipiente cujo volume em líquido esteja incompleto, permitindo o contato com a camada interna de ar (TOMASSET, 1998).

Na indústria de bebidas, é importante conhecer as concentrações de acetaldeído, pois este tem papel central na manifestação da intoxicação alcoólica (Tomasset, 1998). Além disso, altas concentrações deste resultam em um aroma herbáceo (ZOECKLEIN, 2001) e “gosto acético” (TOMASSET, 1998). Características indesejáveis no vinho.

5.6.2 Metanol

É sabido que o metanol é uma substância tóxica e prejudicial à saúde humana. Se ingerido em concentrações em torno de 340 miligramas por quilo de peso corporal pode causar cegueira ou até mesmo a morte (GNEKOW E OUGH, 1976). Após a ingestão, o metanol é oxidado a ácido fórmico e depois a aldeído fórmico, que são substâncias tóxicas para o sistema nervoso central (RIBÉREAU-GAYON et al., 2000). Esses compostos podem provocar acidose metabólica, lesões oculares, degeneração parenquimatosa do fígado, rins e coração; alterações epiteliais, enfisema e disfunção cerebral progressiva, além de necrose pancreática (ROMANI, 1990). No ser humano, a sintomatologia da intoxicação por metanol está condicionada à quantidade ingerida e varia desde dores de cabeça, náuseas e vômitos até cegueira e morte (GOSSELIN et al., 1976).

Quase todas as bebidas alcoólicas contêm metanol. Embora o metanol esteja presente em cervejas em pequena quantidade, valores bastante significativos de metanol foram encontrados em vinhos e bebidas destiladas (NYKANEN E SUOMALAINEN, 1983). Com base na Ingestão Diária Aceitável (IDA) para metanol, a Legislação Brasileira estabeleceu o limite máximo de 0,35 g.L⁻¹ deste álcool em vinhos (BRASIL, 1988).

Na implementação do Sistema de Garantia da Qualidade (HACCP) que analisa perigos e pontos críticos de controle na produção de vinho, o teor de metanol é um dos pontos críticos que devem ser controlados durante a fase de fermentação alcoólica para produzir vinho seguro para consumo humano (KOURTIS E ARVANITOYANNIS, 2001).

O metanol encontrado em vinhos é formado a partir da degradação enzimática de substâncias pécticas naturais (pectina) por enzimas pectinolíticas presentes nas uvas (OUGH E AMERINE, 1988; RIBÉREAU-GAYON et al., 2000). A quantidade de metanol em um vinho tinto é maior quando ocorre adição de enzimas pectinolíticas à uva esmagada no início da fermentação, quando é empregada maceração prolongada, ou ainda quando o vinho é derivado de variedades *Vitis labrusca* ou seus híbridos ricos em pectina (VENTURINI FILHO, 2010). Com relação aos vinhos produzidos no Estado de São Paulo, pouco se conhece sobre a presença de metanol nesses produtos.

5.7. Razão Isotópica

Nos últimos 30 anos, as medidas de isótopos estáveis (ou seja, isótopos não radioativos), têm demonstrado competência como ferramenta na identificação de fraude na indústria de alimentos (ROSSMANN, 2001).

A maioria dos elementos químicos encontrados na natureza é constituída por uma mistura de isótopos, ou seja, de vários átomos de um mesmo elemento químico com o mesmo número atômico, mas com diferentes números de massa, proporcionados pela diferença no número de neutrons existente no núcleo. Isótopos de um elemento químico apresentam comportamento físico-químico similar, pois as reações químicas acontecem por interações eletrônicas na eletrosfera. Eventuais diferenças nas razões isotópicas de um dado elemento serão inferiores àquelas observáveis entre elementos distintos, ainda que pertencentes ao mesmo grupo químico. Os isótopos podem ser estáveis ou radioativos, esses últimos quando com energia excessiva no núcleo emitem partículas α , β e γ para adquirir condição de estabilidade energética. Os isótopos estáveis são os mais utilizados nas metodologias de razão isotópica, pois possuem as vantagens de não emitir radiação, então não necessitam de medidas de segurança para serem utilizados e não existe limite de tempo para utilização, pois são estáveis (TRIVELIN et al., 2003).

Alguns isótopos estáveis são de especial interesse para a pesquisa em diversas áreas do conhecimento, tais como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, carbono e enxofre, que são encontrados naturalmente na litosfera, hidrosfera,

biosfera e atmosfera (TRIVELIN, et al., 2003).

Os isótopos chamados mais abundantes, geralmente os “leves”, possuem massa atômica menor (^1H , ^{12}C , ^{16}O , ^{14}N) enquanto que os “pesados” (^2H , ^{13}C , ^{18}O , ^{15}N) possuem massa atômica maior e estão presentes no ambiente em quantidades mínimas conforme apresentado na tabela 1 (MORRISON E BOYD, 1990).

Tabela 1. Abundância média de isótopos estáveis na natureza.

Isótopo	% de átomos
^1H	99,985
^{12}C	98,892
^{16}O	99,759
^{14}N	99,633
^2H	0,015
^{13}C	1,108
^{18}O	0,203
^{15}N	0,366

Fonte: Morrison e Boyd, 1990.

A abundância ou concentração isotópica (% de átomos de isótopo estável considerado) é a porcentagem de um isótopo em relação a todos do mesmo elemento que ocorre naturalmente. Essa abundância é determinada através do espectrômetro de massa de razão isotópica – IRMS ou espectrômetro de massa

de razões isotópicas com dupla entrada - DI - IRMS (TRIVELIN, 2009).

As abundâncias isotópicas não são constantes devido ao fracionamento isotópico. Fracionamento isotópico é definido como a variação na concentração das várias espécies isotópicas em diferentes condições ou fases em um sistema físico sujeito a um determinado processo físico-químico ou biológico, os ciclos biogeoquímicos. Destes processos, resulta um suave enriquecimento ou empobrecimento da forma isotópica mais pesada (TRIVELIN et al., 2003).

5.7.1. Isótopos de Carbono

A base da variação isotópica em plantas resulta do fracionamento isotópico durante a fotossíntese. A assimilação do dióxido de carbono pelas plantas durante a fotossíntese realiza-se principalmente por duas vias metabólicas, designadas em metabolismo C3 (Ciclo de Calvin) e metabolismo C4 (Hatch e Slack). A composição isotópica desses diferentes tipos fotossintéticos é, em geral, resultado de propriedades bioquímicas da fixação primária do CO₂ por ação enzimática, limitação da difusão do CO₂ dentro das folhas e da relação entre a pressão interna de CO₂ na câmara estomatal e a pressão externa da atmosfera (BOUTON, 1991; FARQUHAR, G.D. EHLERINGER, J.R.; HUBICK, K.T., 1989). A rota metabólica das plantas do tipo fotossintético C3 (uva, arroz, maçã, cevada) reduzem o CO₂ a fosfoglicerato em reação catalizada pela enzima RuBisCO (ribulose-bisfosfato carboxilase oxigenase). Esta enzima discrimina o ¹³CO₂ resultando em valores de δ¹³C relativamente baixos entre - 32‰ e - 23‰ com média de - 27‰. A rota

metabólica de plantas do ciclo fotossintético C4 (cana de açúcar, sorgo, milho) reduzem o CO₂ à ácido aspártico ou málico, ambos compostos de quatro carbonos, em reação catalizada pela enzima PEP-carboxilase (fosfoenolpiruvato carboxilase). Esta enzima diferentemente da RuBisCO não discrimina o ¹³CO₂, assim, plantas C4 apresentam valores δ¹³C mais altos, entre -15 ‰ e - 9 ‰ com média em -13 ‰ (BOUTON, 1991).

Assim a determinação do enriquecimento isotópico relativo (δ¹³C) permite a detecção e a avaliação do açúcar de origem C4 (açúcar de cana ou glicose de milho) adicionado aos produtos da vinha (mostos de uva, vinho, etc.). O teor de δ¹³C é determinado no dióxido de carbono resultante da combustão completa da amostra. As abundâncias dos principais isotopómeros de massas 44 (¹²C¹⁶O₂), 45 (¹³C¹⁶O₂ e ¹²C¹⁷O¹⁶O) e 46 (¹²C¹⁶O¹⁸O), decorrentes das diversas combinações possíveis dos isótopos ¹⁸O, ¹⁷O, ¹⁶O, ¹³C e ¹²C, são determinadas a partir das correntes iônicas medidas em três coletores diferentes de um espectrômetro de massa isotópica. As contribuições dos isotopómeros ¹³C¹⁷O¹⁶O e ¹²C¹⁷O₂ podem ser desprezadas devido à sua fraca abundância. A corrente iônica correspondente a m/z = 45 é corrigida de forma a tomar em conta a contribuição do ¹²C¹⁷O¹⁶O, calculada em função da intensidade da corrente medida para m/z = 46 atendendo às abundâncias relativas de ¹⁸O e ¹⁷O (correção de Craig). A comparação com uma referência calibrada pela referência internacional V-PDB permite o cálculo do enriquecimento isotópico δ¹³C na escala relativa per mil (‰) (REGULAMENTO CE, 2003).

O maior interesse e volume dos trabalhos com razão isotópica referem-se a

determinações das diferenças das abundâncias isotópicas da amostra, comparativamente ao padrão, ou seja, a mensuração do enriquecimento isotópico relativo. Esta medida é calculada através da equação 1.

$$\delta(\text{amostra, padrao}) = [(r_{\text{amostra}} / r_{\text{padrao}}) - 1] * 10^3 \quad (1)$$

Onde:

$\delta(\text{amostra, padrao})$ = enriquecimento isotópico relativo da amostra *versus* o padrão, expresso em per mil (‰);

R_{amostra} é a razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra

R_{padrao} é a razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do padrão. Padrão utilizado

internacionalmente é a rocha calcárea (PDB) da formação Pee Dee do

Grand Canyon da Carolina do sul nos Estados Unidos (REGULAMENTO

CE, 2003).

Os padrões apresentam valores próximos à zero. Resultados positivos indicam que a amostra está enriquecida em relação ao padrão utilizado e resultados negativos indicam que a amostra está empobrecida.

A diferença no enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) entre plantas C3 e C4 também é encontrada nos produtos derivados, podendo assim determinar com precisão qual a origem botânica do carbono em determinado produto.

(ROSSMANN, 2001).

5.7.1.1. Diluição e balanço Isotópico

Quando duas fontes que se diferem isotopicamente entre si (C3 e C4) são misturadas uniformemente, a composição isotópica do produto gerado reflete a contribuição isotópica dessas duas fontes, assim como a quantidade de cada uma delas. Essas quantidades podem ser medidas através da equação (2), (DUCATTI,2007)

$$\delta a * C3 + \delta b * C4 = \delta \text{produto (2)}$$

Onde:

- δa = enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) das fontes de carbono C3 (uva);
- C3 = proporção relativa da fonte C3;
- δb = enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) das fontes de carbono C4 (açúcar);
- C4 = proporção relativa da fonte C4, sendo $C3 + C4 = 1$;
- $\delta \text{produto}$ = enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) do produto formado (vinho)

A partir da equação do balanço isotópico foi construída a reta padrão, apresentada na figura 2, que é utilizada para a determinação da contribuição de cada espécie (C3 e C4) no produto derivado. Essa metodologia foi oficializada pela Instrução Normativa nº 04 de 2001 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2001).

A equação da reta padrão para cálculo do percentual de contribuição do

açúcar da uva na síntese do álcool presente no vinho é apresentada abaixo:

$$\delta\text{‰ }^{13}\text{C, PDB (vinho, açúcar)} = -11,46 - 0,163867 (X); R^2 = 99,9\%$$

Onde:

(X) é o percentual de pureza (%C3) (BRASIL, 2001).

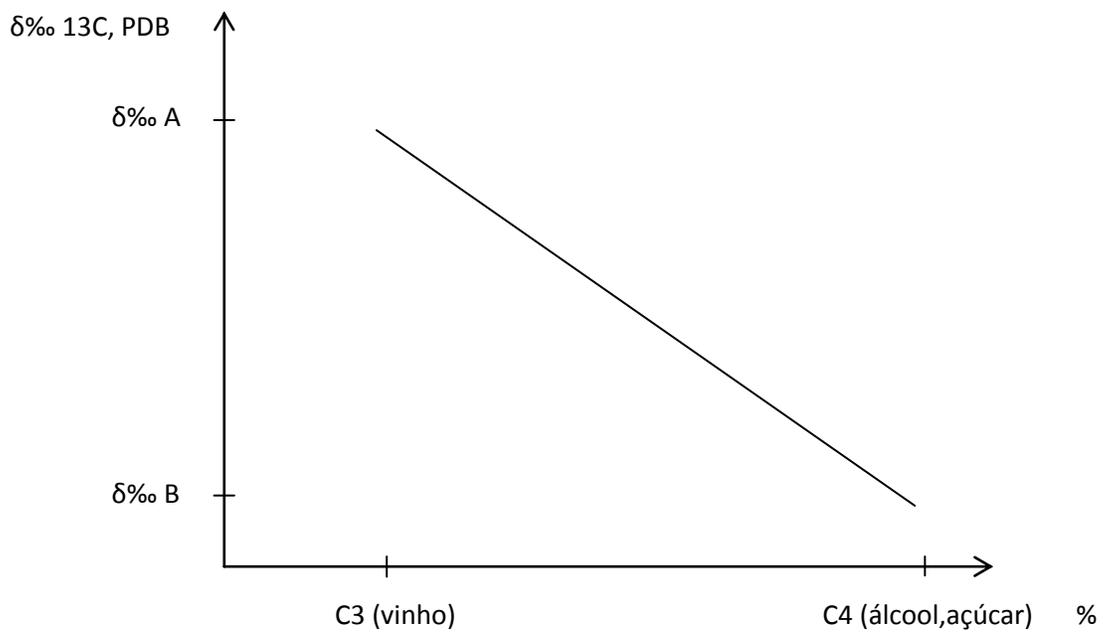


Figura 2. Reta padrão de diluição isotópica para vinho

Fonte: Ducatti, 2007

5.7.2. Isótopos de Oxigênio

Para o oxigênio o principal fator de fracionamento isotópico ocorre durante o processo de evaporação e condensação na atmosfera durante o ciclo da água. A água do oceano passa do estado líquido para o estado de vapor na atmosfera e sofre fracionamento isotópico resultando na diminuição dos isótopos mais pesados. A intensidade do fracionamento é dependente da temperatura. Quando o vapor empobrecido percorre o ciclo para voltar ao continente na forma de precipitação, a água se mostra empobrecida de moléculas pesadas (CALDERONE E GUILLOU, 2008)

O processo de absorção de água do solo, pelas plantas, não provoca nenhum fracionamento significativo nos isótopos de oxigênio da água absorvida. Porém ao atingir o nível de células e tecidos de folhas e frutos, através do intenso processo de evapo-transpiração, a água sofre enriquecimento no conteúdo de ^{18}O . Da mesma maneira que o vinho preserva a razão isotópica de carbono da uva (assinatura isotópica), também a água do processo de fermentação do vinho preservará o enriquecimento isotópico do oxigênio da água presente nos frutos (uva) (BRÉAS et al., 1994).

Portanto as diferenças entre os conteúdos de ^{18}O da fruta (uva) e conseqüentemente do mosto e do vinho de diferentes regiões são normalmente superiores aos da água do ambiente, absorvida pela videira. Valores “negativos” de $\delta^{18}\text{O}$ da água de vinhos podem indicar adição de água exógena ou serem resultantes principalmente de altas precipitações pluviométricas durante o período

de colheita das uvas utilizadas na produção do vinho (ROSSMAN et al., 2001).

Diversos pesquisadores (BRÉAS et al., 1994; DAY et al., 1995; INGRAHAN E CARDWELL, 1999; OGRINC et al., 2001) avaliaram a razão isotópica de oxigênio de vinhos de diversas regiões, diferentes condições climáticas e índices pluviométricos. Foram encontrados valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -8,24 ‰ e 10,2 ‰. Foi observado por esses pesquisadores que em safras com maior incidência pluviométrica os valores de $\delta^{18}\text{O}$ foram mais negativos, ou seja, empobrecidos em relação ao padrão internacional VSMOW. Devido às variações isotópicas decorrentes de condições meteorológicas durante a maturação as medidas de razão isotópica de oxigênio devem ser efetuadas para cada safra.

A Instrução Normativa nº 10 de 14 de abril de 2009 oficializou a metodologia analítica para determinação de razão isotópica de oxigênio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ da água dos vinhos. A razão isotópica é medida em relação ao padrão de referência internacional VSMOW conforme a equação 3.

Desse modo o percentual de água exógena no vinho é expresso como: % de Água exógena = 100 - % vinho puro na amostra (BRASIL, 2009).

$$\% \text{ vinho puro} = \left[\frac{\delta \text{ amostra} - \delta \text{ água exógena}}{\delta \text{ vinho padrão} - \delta \text{ água exógena}} \right] \times 100 \quad (3)$$

Onde:

δ amostra – enriquecimento ou empobrecimento isotópico relativo ($\delta^{18}\text{O}$) ‰ da amostra em relação ao padrão internacional VSMOW

δ água exógena – enriquecimento ou empobrecimento isotópico relativo ($\delta^{18}\text{O}$) ‰ da água exógena em relação ao padrão internacional VSMOW

δ vinho padrão - enriquecimento ou empobrecimento isotópico relativo ($\delta^{18}\text{O}$) ‰ do vinho padrão de referência em relação ao padrão internacional VSMOW

5.7.3. Ensaio de Razão Isotópica em alimentos

Nos últimos anos as análises de razão isotópica têm sido recomendadas pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) para detectar adição de água exógena OIV (1996) e de açúcar de planta C4 OIV (2001) em vinhos e derivados.

A metodologia de razão isotópica é utilizada para comprovar a qualidade e autenticidade dos alimentos, assim como para detectar diversas formas de adulteração como mostra a tabela 2.

Adulterações em sucos de frutas, mel, vinhos e derivados, pela adição de matérias-primas mais baratas, podem ser facilmente detectados pela utilização da metodologia de razão isotópica. A adição de açúcar de beterraba (Europa) ou de cana de açúcar (Brasil), ao mosto ou ao vinho, antes ou durante a fermentação é prática enológica muito utilizada com o objetivo de aumentar o conteúdo de etanol no vinho (KOSIRET et al.,2001). A avaliação dos valores de $\delta\text{‰ }^{18}\text{O}$ é muito importante para identificar a autenticidade de sucos e concentrados de laranja que apresentam valores positivos, porém quando diluídos passam a apresentar valores negativos (BRAUSE et al.,1984). Da mesma forma os valores de $\delta\text{‰ }^{18}\text{O}$, em vinhos podem identificar adição de água exógena em vinhos e sucos de frutas.

Tabela 2. Utilização da análise de razão isotópica para comprovar qualidade, autenticidade ou fraude em alimentos

Produto	Adulteração	Tipo de Ensaio
Suco de fruta	Adição da água exógena	D/H, ^{18}O IRMS
Suco de fruta	Adição de açúcar C4	^{13}C IRMS, ^2H NMR
Mel	Adição de açúcar invertido	^{13}C IRMS
Aditivos (aromas)	Rotulagem inadequada/ artificial natural	^{13}C IRMS, ^{18}O IRMS, ^2H NMR
Bebidas alcoólicas	Origem botânica e geográfica	^{13}C IRMS, ^{18}O IRMS, ^2H NMR, $^2\text{H}^{18}\text{O}$ IRMS
Vinhos	Adição de água exógena	D/H ^{18}O IRMS
Vinhos	Chaptalização	^{13}C IRMS, ^2H NMR

Fonte: Calderone e Guilou, 2007

No Brasil as aplicações em alimentos ainda são restritas pelo pequeno número de espectrômetros de massa razão isotópica existentes. Rossi et al. (1999) demonstraram a viabilidade do método na detecção da adição de açúcar de cana (planta C4) em méis. Estes pesquisadores comprovaram que méis de plantas C3 produzidos próximos a usinas de açúcar e álcool, apresentavam valores em suas razões isotópicas que indicavam a presença de açúcar de cana.

Oliveira (2002) analisou amostras de café, vinho, vodka e cerveja e comparou o valor isotópico com o preço destas bebidas. O autor utilizou o isótopo estável de carbono para identificar a porcentagem de plantas de ciclo C3 e C4 dessas bebidas.

Dutra et al., (2011) determinaram a origem geográfica de vinhos brasileiros por análise isotópica e de minerais. As metodologias de razão isotópica $\delta^{18}\text{O}$ da água dos vinhos e de minerais se mostrou eficiente para discriminar as três diferentes regiões estudadas, Serra Gaúcha, Serra do Sudeste, e a Campanha.

Figueira, (2008) desenvolveu o método de análise isotópica para a quantificação de fonte C3 em suco, nectar e refrigerante de maçã. A metodologia desenvolvida para sucos, néctares e refrigerantes de maçã comerciais provou ser eficiente para detectar os produtos que estão em desacordo com a legislação.

5.7.4. Constituição básica de um espectrômetro de massas de setor magnético com ionização por impacto de elétrons (MS ou IRMS)

O espectrômetro de massas é um instrumento que separa íons, positivos ou

negativos, produzidos a partir de átomos ou moléculas, quer sejam das mais simples às mais complexas, de acordo com a razão massa/carga (m/q). Um espectrômetro de massas (“mass spectrometer” - MS ou “isotope ratio mass spectrometer” - IRMS) constitui-se, basicamente, das seguintes partes: unidade de admissão ou de entrada para amostras gasosas; fonte de ionização; unidade aceleradora de íons, analisador magnético de íons e detector. Um requerimento fundamental de um espectrômetro de massas é um sistema de vácuo capaz de manter uma pressão muito baixa no analisador, normalmente $<100 \mu\text{Pa}$ ($<10^{-5}$ mm Hg ou torr), no setor magnético e na região do coletor. Sistemas acessórios, como cromatógrafos a gás ou analisadores elementares, ligados à entrada dos espectrometros de massas para determinação de razão isotópica de elementos leves reduzem o trabalho com o preparo de amostras (transformação do elemento de interesse da forma combinada a uma forma gasosa desejável), que normalmente seria realizado em linhas de vácuo, fora do aparelho. Em trabalhos com isótopos, o fluxo viscoso é o preferido. Com esse fluxo, as moléculas do gás colidem com mais frequência com outras moléculas do que com a superfície ou paredes do tubo que as contém, e não há tendência dos vários componentes isotópicos fluírem diferencialmente através do “leak”, o que causaria o fracionamento das espécies. São dois tipos de fluxo de escoamento de gás para admissão à fonte de íons, o de fluxo molecular que mede abundância absoluta e o de fluxo viscoso, que se trata de um sistema ideal para uso em medidas relativas de abundância isotópica de alta precisão (resultados expressos pela notação $\delta\text{‰}$ (delta per mil), em relação a um padrão. Os modernos espectrômetros de massas (IRMS) são providos de sistema duplo de admissão (“dual inlet system”) com fluxo

viscoso. De um lado do sistema são admitidas as amostras e no outro o padrão. Durante o transcorrer de uma análise, uma válvula trocadora admite na fonte de íons, alternadamente, amostra e padrão, sendo feitas as medidas de razão isotópica das mesmas. O valor δ ‰ é calculado para uma amostra pela seguinte expressão: $\delta\text{‰} = (R_a/R_p - 1) \times 10^3$ significando, R_a e R_p a razão isotópica entre a amostra (R_a) e o padrão (R_p) (TRIVELIN, 2001)

A figura 3 mostra o espectrômetro de massas de setor magnético modelo Delta V Advantage da Thermo Fisher, equipado com analisador elementar Flash EA e Gasbench utilizado no desenvolvimento do presente trabalho.



Figura 3. IRMS Delta V Advantage Thermo Fisher, instalado no Laboratório de Ensaio em Bebidas do SENAI em Campinas/SP.

5.7.5. Padrões Internacionais

Os espectrômetros de massas de fluxo viscoso medem abundâncias relativas em notação $\delta\text{‰}$ (delta per mil) utilizando um padrão primário internacional de referência certificado. Os resultados são expressos em termos de

enriquecimento ou empobrecimento em relação aos padrões internacionais que podem ser:

a) PDB – Carbonato de Cálcio da formação Pee Dee Belemnite da Carolina do Sul USA;

b) NBS – 22 – Óleo mineral calibrado pelo NIST (Nacional Institute of Standards & Technology, Gaithersburg) para valor isotópico $\delta^{13}\text{C}$ - 29,7 ‰ em relação ao PDB;

c) SLAP – Standard light antarctic precipitation - da Agencia Internacional de Energia Atômica com valores para oxigênio e hidrogênio $\delta^2\text{H}$ - 42,8 ‰ e $\delta^{18}\text{O}$ - 55,5‰;

d) VSMOW – Standard Mean Ocean Water – da Agencia Internacional de Energia Atômica com valores para para oxigênio e hidrogênio $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ = 0 ‰.; para oxigênio (ADAMI, 2006).

Em rotina de laboratório os padrões introduzidos no sistema de admissão (padrões de trabalho) são padrões secundários previamente calibrados através dos padrões primários internacionais citados anteriormente (KELLY, 2003).

5.7.6. Preparo de amostra

Um requisito importante para a análise de razão isotópica de elementos estáveis em espectrômetros de baixo e médio poder de resolução, é que a amostra esteja na forma gasosa e devidamente purificada. Para tanto, sistemas

de preparo *on line* envolvendo algumas transformações químicas das amostras são necessários à produção desses gases, livres de qualquer contaminante atmosférico. (TRIVELIN et al., 2003)

Para o ensaio de razão isotópica de carbono um analisador elementar é acoplado *on line* ao IRMS a fim de realizar a combustão completa da amostra em reatores de oxidação e redução a altas temperaturas e fluxo contínuo de hélio, cujos produtos passam por armadilha de perclorato de magnésio para reter água, e, em coluna porapak de cromatografia em fase gasosa para a completa separação dos gases formados.

Para que sejam cumpridas as exigências da Instrução Normativa nº 4 de 05 de fevereiro de 2001 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA, que oficializa a metodologia a análise de razão isotópica de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em produtos e subprodutos das plantas de ciclo fotossintético C3 e C4, um sistema de destilação criogênica, mostrado na figura 4, é utilizado para obter as frações alcoólicas dos vinhos e acética dos vinagres, isentas do fracionamento isotópico que ocorre na destilação tradicional (BRASIL, 2001).

Para a razão isotópica de oxigênio um sistema de equilíbrio, também acoplado *on line*, é exigido. A metodologia envolve acondicionamento da amostra em tubo hermeticamente fechado e *flush* de mistura gasosa de hélio e CO_2 . O oxigênio presente na água da amostra é trocado com o oxigênio do CO_2 presente na mistura de gases (BRASIL, 2001).

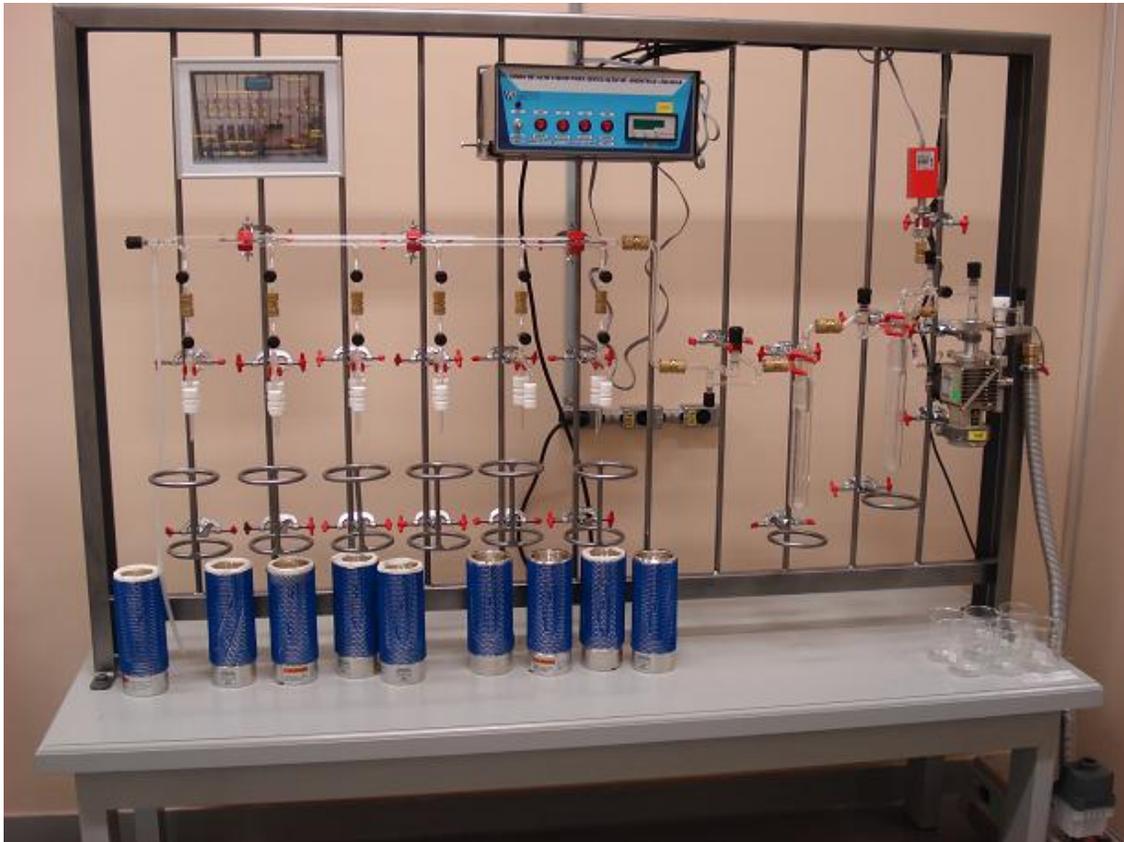


Figura 4. Sistema de Destilação Criogênica da Vidropin instalado no Laboartório de Ensaio em Bebidas do SENAI em Campinas/SP.

5.7.7. Vinhos Padrões

Para a realização da metodologia de água exógena oficializada na Instrução Normativa nº 10 de setembro de 2009 do MAPA (Brasil, 2009), é necessário a manutenção de banco de dados de razão isotópica de oxigênio, com alimentação contínua de dados, em todas as safras, dos vinhos padrões puros, microvinificados sem chaptalização e nem adição de água exógena cujo objetivo é serem utilizados como padrões de referência de razão isotópica de vinho puro

(sem adição de água). O resultado de $\delta\text{‰}$ de ^{18}O dos vinhos puros é utilizado na liberação do resultado, após tratamento estatístico proposto na Instrução Normativa.

CONCLUSÃO

A vitivinicultura do estado de São Paulo está passando por um processo de revitalização cujo objetivo é a melhoria da qualidade do vinho paulista. Políticas públicas e privadas têm sido implementadas no sentido de fortalecer o setor no estado.

Fatores climáticos afetam a qualidade da uva e, por conseqüência, os vinhos. Estudos agronômicos tem sido de extrema importância para o melhoramento da qualidade da matéria prima. Dentre a literatura consultada, ainda são escassos os dados quanto à composição dos vinhos produzidos no Estado de São Paulo. Esse fato indica a necessidade de maiores estudos, a fim de tornar possível a implementação de melhoria na produção primária e no processo produtivo com a implantação de programas de garantia da qualidade desde o campo até a mesa. Iniciativas como estas tendem a contribuir para que o estado de São Paulo aumente a produção de vinhos de boa qualidade. Técnicas analíticas recentes, como estudos de razão isotópica, são ferramentas úteis para a preservação da concorrência sadia pela coibição da adulteração. A razão isotópica de carbono pode auxiliar os produtores para que o processo de chaptalização seja

realizado com segurança e exatidão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, ao Conselho Nacional de Pesquisa e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMI, L. Caracterização dos vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon da serra gaúcha através de determinação das razões isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 2006. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Biotecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006. 83 p.

AMARANTE, J. O. A. A. Vinhos: do Brasil e do mundo, para conhecer e beber, São Paulo: Summus Editorial, 1983. 157 p.

AMERINE, M.A.; SINGLETON, V.L. Wine - an Introduction. 2ed. Davis, CA: University of California Press, 1976. 356 p.

BALDY, M. W. The University Wine Course. San Francisco: The Wine Appreciation Guild, San Francisco, 1993. 426 p.

BARNABÉ, D. Produção de vinho de uvas dos cultivares Niágara Rosada e Bordô: Análises físico-químicas, sensorial e recuperação de etanol a partir do bagaço. Tese(Doutorado) - Curso de Ciências Agrônômicas, Departamento de Energia na Agricultura, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2006. 89 f.

BOUTTON, T. W. Stable carbon isotope ratios of natural materials: II Atmospheric, terrestrial, marine and freshwater environments. In: Coleman, D.C.; Fry, B.(Ed). Carbon isotope techniques. New York: Academic Press, 1991. Cap. 11, p. 173 - 185

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Lei nº 10.970 de 12 de novembro de 2004. Altera dispositivos da LEI 7.678 de 8 de novembro de 1988. A produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho. Diário Oficial da União. Brasília, 16 de novembro de 2004. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> >. Acesso em: 01/12/2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA. Portaria nº 229 de 25 de outubro de 1988. Aprova norma referente à “complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho”. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 31 de outubro de 1988. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> >. Acesso em: 01/12/2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – Instrução Normativa nº 10 de 14 de abril de 2009. Oficializa metodologia analítica para determinação da razão isotópica em $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ da água dos vinhos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 de abril de 2009. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> >. Acesso em: 01/12/2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – Instrução Normativa nº 04 de 05 de fevereiro de 2001. Aprova metodologia analítica de razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em produtos e subprodutos das plantas de ciclo fotossintético C3 e C4. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 08 de fevereiro de

2001. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> >. Acesso em: 01/12/2012.

BRAUSE, A.R.; RATERMAN, J.M.; PETRUS, D.; DONER, L.W. Fruit and Fruits Products. Verification of Authenticity of Orange Juice. Journal of the Association of Official Analytical Chemists. 1984, 67 (3), p. 535-539.

BREAS, O.; RENIERO, F.; SERRINI, G. Isotope Ratio Mass Spectrometry: Analysis of wines from Different European Countries. Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1994, v. 8, p 967 – 970.

CALDERONE, G., GUILLOU, C., RENIERO, F., & NAULET, N. Helping authenticate sparkling drinks with $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ of CO_2 by gas chromatography–isotope ratio mass spectrometry. Food Research International, 2007, 40, p. 324–331.

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

DAY, M.P.; ZHANG, B.; MARTIN, G. J. Determination of geographical origin using joint analysis of elemental and isotopic composition – Differentiation of the principal production zones in France for the 1990 vintage. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1995, 67, p. 113-123.

DE ANDRADE, J. B.; BISPO, M. S.; REBOUÇAS, M. V.; CARVALHO, M. L. S. M.; Pinheiro, H. L. C.; Determinação de Formaldeído e Acetaldeído em Águas por Cromatografia. Química Analítica. 1996 v.15, p.144 – 147.

DE ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B.; Compostos Carbonílicos Atmosféricos: Fontes, Reatividade, Níveis de Concentração e Efeitos Toxicológicos. Química Nova, 2002, 25, 1117.

DUCATTI, C. Isótopos Estáveis Ambientais. Botucatu: Centro de Isótopos Estáveis Ambientais (Apostila), 2007, 205 p.

DUTRA, S. V.; ADAMI, L.; MARCON, A.R.; CARNIELI, G. J.; ROANI, C.A.; SPINELLI, F. R.; LEONARDELLI, S.; DUCATTI, C. MOREIRA, M. Z.; VANDERLINDE, R. Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401, p. 1571–1576.

DUTRA, S. V.. Análises Isotópicas e Elementos Minerais na determinação de origem Geográfica de vinhos brasileiros. Tese de Doutorado - Centro de Ciências Agrárias e Biológicas, programa de pós graduação em Biotecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011, 72p.

FARQUHAR, G.D. EHLERINGER, J.R.; HUBICK, K.T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual review of plant physiology and plant molecular biology*, 1989, v. 40, p. 503-507.

FIGUEIRA, R. Análise Isotópica da variabilidade natural do carbono 13 e análise energética em suco, néctar e refrigerante de maçã (*Malus domestica*, Borkh). Tese de Doutorado - Faculdade de Ciências Agrônomicas Campus de Botucatu. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, 2008, 141p.

GIORDANO, C. O TEMPO E O VINHO – Recreações vinárias. SENAI-SP Ed., 2012, 271 p.

GNEKOW, B., & OUGH, C. S. Methanol in wines and musts: source and amounts. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1976, 27(1), p. 1–6.

GOSSELIN, R.E.; HODGE, H.C.; SMITH, R.P.; GLEASON, M.N. Clinical toxicology of commercial products. Baltimore: The Williams & Williams Co., 1976, v.12, p. 229-237.

HASHIZUME, T. Situação atual da vitivinicultura do Brasil. *Boletim do Instituto de*

Tecnologia de Alimentos, Campinas, 1972, n.31, p.65-78.

HASHIZUME, T. Fundamentos da tecnologia do vinho. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. de A.; BORZANI, V. Alimentos e bebidas produzidos por fermentação. São Paulo: Edgard Blücher, 1983, n. 2, p. 14-43.

IBRAVIN: Informativo saca rolhas - Implantação do PAS Uva Processamento é avaliada. IBRAVIN, Bento Gonçalves, RS, 2012, ano 3, nº 6, p. 21.

INGRAHAN, N. L.; CARDWELL, E.A. Influence of the weather on the stable isotopic ratios of wines tools for weather/climate reconstruction Journal of Geophysical Research, 1999, 27, p. 2184 – 2195.

JACKSON, R. S. Wine science: Principles, practice and perception. 2.ed. San Diego, C.A: Elsevier Academic Press, 2000, p. 647.

KELLY, S.D. Using stable isotope ratio mass spectrometry (IRMS) in food authentication and traceability. In: LEES, M. Food authenticity and traceability. London: Woodhead, 2003, cap.7, p.156-183.

KOURTIS, L. K., & ARVANITTOYANNIS, I. S. Implementation of hazard analysis critical control point (HACCP) system to the alcoholic beverages industry. Food Reviews International, 2001, 17(1), p. 1–44.

KOSIRET, I.J.; OGRINC, N.; KIDRIC, J. Use of SNIF-NMR and IRMS in combination of Chemometric methods for the Determination of chaptalization and Geographical origin of Wines (the example of Slovenian wines). Analytica Chimica Acta, 2001, 429, p. 195 – 206.

MELLO, L. M. R., Vitivinicultura Brasileira – Panorama 2011 - ISSN 1808-6802 Março, 2012 Bento Gonçalves, RS. Disponível em: <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/comunicado/cot115.pdf>. Acesso em: 06/10/2012.

MARIN, Fabio Ricardo, CPTIA – Embrapa, 2005. Disponível em: <http://www.agritempo.gov.br/zonvinho/Equipe.html>. Acesso em: 06/10/2012.

MAZZOCHI, C. L.; IDE, G. M. Características de alguns vinhos produzidos em Santa Catarina. Agropecuária Catarinense, Florianópolis, 1994, v.7, n.3, p.17-19.

MORRISON, R.T.; Boyd, R.N. Química Orgânica 9ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1990, 1639 p.

NASCIMENTO, R. F.; MARQUES, J. C.; LIMA NETO, B. F.; DE KEUKELEIRE, D.; FRANCO, D. W. Qualitative and Quantitative High-Performance liquid Chromatographic analysis of Aldehydes in Brazilian Sugar Cane Spirits and Other Distilled Alcoholic Beverages. Journal of Chromatography A. 1997, v. 782; n. 1; p.13 – 23.

NAVARRE, C..ENOLOGIA: Técnicas de Produção do Vinho. Publicações Europa – América, Ltda, 1994, Ed.137047/9019, abril de 2008; 310p.

NYKANEM, L. Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. American Journal of Enology and Viticulture. 1986; v.37, n.1, p. 84 -96.

NOUGUER, T.; MARTY, J. L.; Enzyme and Microbial Technology, 1995, 17, 453 p.

OGRINC, N.; KOZIR, I. J.; KOCJANCIC, M.; KIDRIC, J. Determination of the authenticity, regional origin and vintage of Slovenian wines using a combination of IRMS and SNIF-NMR analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49, p.1432 – 1440.

OLIVEIRA, A. C. B. Isótopos estáveis e produção de bebidas: De onde vem o carbono que consumimos? Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2002; v. 2, p. 285-288.

OUGH, C. S.; AMERINE, M. A. Methods for analysis of musts and wines. 2º ed. Davis: John Wiley & Sons, 1988. 377 p.

OTANI, Malimíria Norico, Estratégias de reprodução social em áreas periurbanas: os produtores de vinho artesanal comercial em Jundiaí, Campinas, SP:[s.n.]. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP, 2010,104p.

PROTAS, J. F. da S. Programa de modernização da viticultura. Brasília: MDIC, 2008. 9 p. (Trabalho apresentado na Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Viticultura, Vinhos e Derivados). Mimeografado. In: OTANI, Malmíria Norico, Estratégias de reprodução social em áreas periurbanas: os produtores de vinho artesanal comercial em Jundiaí, Campinas, SP: [s.n.]. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP, 2010.

PROTAS, J. F. S.; CAMARGO, U. A; Panorama Setorial em 2010. [Brasília, DF: SEBRAE ; Bento Gonçalves : IBRAVIN : Embrapa Uva e Vinho, 2011.110 p. : il. color. ; 23cm x 21cm. Disponível em: www.cnpuv.embrapa.br/publica/livro/vitivinicultura.pdf. Acesso em: 01/10/2012.

PROTAS, J. F. S. - Uvas Americanas e Híbridas para Processamento em Clima Temperado - Embrapa Uva e Vinho-Sistema de Produção, 2 ISSN1678-8761 Versão Eletrônica Jan/2003. Disponível em:<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/UvaAmericanHibridaClimaTemperado/index.htm>. Acesso em: 15/10/2012.

PRIPIS-NICOLAU, L.; REVEL, G.; BERTRAND, A.; MAUJEAN, A.; Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48, 3761.

REGULAMENTO – (CE) – EUR-Lex – Europa - n.o 440/2003 da Comissão de 10 de Março de 2003 que altera o Regulamento (CE) n.o 2676/90 que determina os métodos de análise comunitários aplicáveis no sector do vinho. Disponível em:

<http://eurlex.europa.eu/Result.do?direct=yes&lang=pt&where=EUROVOC:004022&whereihm=EUROVOC:regulamento%20CE> acesso em: 25/11/2012

REZENDE, JOSÉ VENÂNCIO. Projeto Pró-Vinho: entrevistados 950 produtores de uva na segunda fase. APTA - Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, São Paulo, 07/10/2009.

RIBEREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A., & DUBOURDIEU, D. The chemistry of wine stabilization and treatments. Handbook of enology. New York: John Wiley & Sons, 2000, v.2, 654p.

RIZZON, L. A.; MIELE, A.; MENEGUZZO, J. Efeito da relação das fases líquida e sólida da uva na composição química e na característica sensorial do vinho Cabernet. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 1999, v.19, n.3, p.424 - 428.

RIZZON, L.A. Sistema de produção de vinho tinto: Recebimento da uva. Sistemas de Produção - EMBRAPA Uva e Vinho - CNPUV. Bento Gonçalves, 2006. Disponível

em:<<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/VinhoTinto/recebimento.htm>>.

Acesso em: 28/04/2011.

ROMANI, F.A. Metanol. Revista Brasileira Oftalmologia, 1990, v.49, n.2, p.87- 88.

ROMERO, L. A. B.. A Vitivinicultura no Estado de São Paulo (1880-1950) Dissertação (Mestrado) - Curso de História Econômica, Departamento de Instituto de Economia, Unicamp, Campinas, SP, 2004, 233 p.

ROSIER, J.P. Manual de elaboração de vinho para pequenas cantinas. Florianópolis: EPAGRI, 1993, 2.ed., 72 p.

ROSSI, N. F. et al. Análise da adulteração de méis por açúcares comerciais utilizado-se a composição isotópica de carbono. Ciência e Tecnologia de

Alimentos, v. 19, n. 2, p. 199-204, 1999.

ROSSMANN, A. Determination of stable isotope ratios in food analysis. Food Reviews International, 2001, 17(3), p 347–381.

SÁNCHEZ, L. A.; DOKOOZLIAN, N. K. Bud Microclimate and Fruitfulness in Vitis vinifera L. American Journal of Enology and Viticulture, 2005, v. 56, n. 4, p. 319-329.

SINGLETON, V.L. Oxigens with phenolic and related reactions in must, wines and model systems, observations and practical implications. American Journal of Enology and Viticulture, Davis, 1987, v.38, p.69-77.

SILVA, V. M.. Determinação de Compostos Voláteis em Algas e Peixes Marinhos. Tese de Doutorado em Química Analítica. Instituto de Química, Universidade Federal de Bahia, UFBA – Salvador, Bahia, Brasil, 2006, 130f.

SILVA, P. R.; VERDI, A. R.; FRANCISCO, V. L. F. dos S. Panorama de viticultura brasileira. Análises e Indicadores do Agronegócio, São Paulo, v. 2, n. 4, abr.2007. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=8929>>. Acesso em: abr.2007. Citado em Otani, 2010.

TOMASSET, L. U.; Química Enológica, Ediciones Mundi -prensa: Madri, 1998.

TRIVELIN, P. C.O. Espectrometria de massas por deflexão magnética para determinações de razão isotópica de elementos leves. Apostila do curso de Pós-Graduação em Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Piracicaba, abril de 2001.

TRIVELIN, P.C.O.; BENDASSOLLI, J.A.; MORTATTI, J. Apostilas do Curso de Pós-Graduação em Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Piracicaba, CENA/USP, Piracicaba, SP, 2003.

TRIVELIN, Paulo César Ocheuze. Isótopos Estáveis. Espectrometria de massas

paradeterminação de razão isotópica de elementos de baixo número atômico (IRMS). A técnica de traçador e a diluição isotópica, 2009. Disponível em: <http://www.nutricaoeplantas.agr.br/site/ensino/pos/Palestras_Cena/Trivelin/Dilui caoisotopi ca.doc>. Acesso em: 11/11/2012.

TRONCOSO, J. C.; RIQUELME, J. S.; LAURIE, F. G.; ABARCA, J. G. Evaluación de lãs ventajas relativas de la vendimia mecanizada em Chile central. Agricultura Técnica, Santiago, 2002, v.62, n.2, p. 310-320.

VENTURINI FILHO, W.G. BEBIDAS ALCOÓLICAS: Ciencia e Tecnologia – São Paulo, Brasil, Ed. Blucher, 2010, v. 1, 461 p.

VERDI, A.. Desenvolvimento territorial da aglomeração vitivinícola de Jundiá: quais recursos usar? In: Congresso da Sociedade Brasileira de Economia Administração e Sociologia rural, Porto Alegre (RS), 2009, 47p.

ZOECKLEIN, B.W.; FUGELSANG, K.C.; GUMO, B.H.; NURY, F.S. Wine analysis and production. New York: Chapman & Hall, 1994, 621p.

ZOECKLEIN, B. W.; FUGELSANG, K. C.; GUMP, B. H.; Nury, F. S.; Analisis y Producción de Vino. Ed. Acríbia: Zaragoza, 2001.

ZANUS, M. C.; MANDELLI, F. O clima e a safra vitícola. In: Conhecendo o Essencial Sobre Uva e Vinhos. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2005, 67 p.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA DO VINHO PAULISTA

Merenice Roberto Sobrinho, Helena Teixeira Godoy

Departamento de Ciência de Alimentos

Faculdade de Engenharia de Alimentos

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

CAMPINAS

2013

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA DO VINHO PAULISTA

Merenice Roberto Sobrinho, Helena Teixeira Godoy

Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), CEP 13083-862, Campinas, SP, Brasil

RESUMO

A qualidade do vinho está diretamente relacionada ao processo de vinificação. O controle dos parâmetros físico-químicos durante o processo produtivo assegura ao produto o atendimento aos padrões de identidade e qualidade descritos na legislação. Esse trabalho teve como objetivo realizar a caracterização físico-química dos vinhos brancos e tintos de variedades americanas, híbridas e viníferas da safra de 2011 produzidos no estado de São Paulo. As amostras foram tomadas de 12 diferentes produtores, situados nas rotas de enoturismo e circuito das frutas das regiões de São Roque, Jundiaí e São Miguel Arcanjo. Foram avaliados os parâmetros de pH, acidez total, acidez volátil bruta, acidez volátil corrigida, anidrido sulfuroso total, açúcares totais, grau alcoólico, metanol e acetaldeído a fim de avaliar se amostras estão de acordo com

o padrão de identidade e qualidade de vinhos recomendados pela legislação vigente e literatura da área. Os resultados obtidos indicam que, de maneira geral, os vinhos atendem aos requisitos legais sendo que apenas duas amostras apresentaram acidez total um pouco acima do limite legal. Os valores de pH, anidrido sulfuroso total, grau alcoólico e acidez volátil corrigida estiveram de acordo para todas as amostras. Quanto ao teor de açúcares apenas um exemplar não atendeu aos limites estabelecidos. Os níveis de metanol encontrados estão dentro dos limites da legislação, não ultrapando a concentração de $0,35 \text{ g.L}^{-1}$. Para o acetaldeído concentrações bem pequenas de $4,51 \pm 0,52 \text{ mg.L}^{-1}$ até $87,22 \pm 2,21 \text{ mg.L}^{-1}$ foram encontradas nos vinhos avaliados, atendendo assim os níveis recomendados pela literatura.

ABSTRACT

Wine quality is directly related to the winemaking process. The control of physicochemical parameters during the production process to ensure product compliance to standards of identity and quality described in the legislation. The purpose of this study is the physicochemical characterization of red and white wine varieties of the American, wine grapes and hybrid grapes from the 2011 harvest, produced in São Paulo state. The samples were prepared by 12 different producers, located on the routes of wine and fruit tourism in the regions of São Roque, Jundiaí and São Miguel Arcanjo. We evaluated the parameters of pH, total

acidity, volatile acidity crude, volatile acidity adjusted, total sulfur dioxide, total sugars, alcoholic degree, methanol and acetaldehyde to assess whether samples are consistent with the pattern of identity and quality of the wines recommended by legislation and international literature. The results indicate that, in general, the wines meet the legal requirements and only two samples showed total acidity slightly above the legal limit. The pH, total sulfur dioxide, volatile acidity and alcohol content were corrected according to all samples. As for the sugar content only one specimen did not meet the established limits. The levels of methanol are found within the limits of the law, not exceeding the concentration of 0.35 gL^{-1} . For acetaldehyde, very small concentrations from $4.51 \pm 0.52 \text{ mg L}^{-1}$ to $87.22 \pm 2.21 \text{ mg L}^{-1}$ were found in wines assessed with the level recommended by international literature.

INTRODUÇÃO

Ao contrário do que ocorre em quase todos os países produtores, que utilizam videiras européias (*Vitis vinífera*), o setor vitivinícola brasileiro apresenta uma característica marcante definida pela elaboração do vinho com preponderância de uvas americanas e híbridas. Os vinhos mais consumidos em São Paulo e no Brasil são do tipo comum, de mesa, assim denominado em contraposição aos vinhos finos (PROTAS, 2003).

No Estado de São Paulo, particularmente, a vitivinicultura figura como cultura tradicional de grande importância econômica e social em algumas regiões. A produção do vinho artesanal assume vários significados para a família, sendo um deles, o de complementar a renda familiar e outro o de reproduzir uma tradição trazida pelos antepassados italianos (OTANI, 2010).

A vitivinicultura paulista é caracterizada, na sua grande maioria, por Associações de pequenos produtores que produzem vinhos de mesa, conhecidos como regionais ou artesanais, e são comercializados nas rotas de enoturismo e circuito das frutas (VERDI, 2009).

O vinho de mesa assume várias denominações, conforme o estado, no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina é conhecido como “vinho colonial” e no estado de São Paulo como “vinho artesanal” ou “regional”. É importante ressaltar que, para os órgãos que regulamentam a elaboração e comercialização do vinho, as denominações “vinho colonial”, “vinho regional” ou “vinho artesanal” ainda não são reconhecidas legalmente. Tendo em vista a importância econômica crescente desses produtos na agricultura familiar, atualmente tramitam, na câmara de deputados, dois projetos de lei (PL 2693/2011 e PL 3183/2012) que apresentam a possibilidade de regularização dos mesmos para que esses produtos possam ser legalmente comercializados (IBRAVIN, 2012).

A qualidade de um vinho de mesa está diretamente relacionada ao processo de vinificação, ou seja, à forma como a vindima foi realizada, tempo de fermentação e maceração, sulfitação, aplicação de atostos e trasfegas e

processos de clarificação e estabilização pelo frio (RIZZON, 2006; ROSIER, 1993). Essas etapas principais direcionam a qualidade química do vinho, isto é, o equilíbrio entre as substâncias químicas existentes no vinho como açúcares, álcoois e ésteres provenientes da uva e do processo de vinificação. A determinação das propriedades físico-químicas dos vinhos possibilita a visualização desse equilíbrio e a interferência nos processos produtivos e técnicas de manejo para a melhoria da qualidade. O conhecimento da presença de contaminantes orgânicos como o acetaldeído e o metanol tem especial importância, principalmente porque a maioria dos vinhos e sucos são comercializados sem a fiscalização da vigilância sanitária. Apesar do aumento da participação desses produtos no mercado e da importância socioeconômica que representam, pouco se sabe sobre a composição físico-química dos vinhos produzidos nas duas principais regiões vitivinícolas do estado de São Paulo.

A lei nº 10970 de 12 de novembro de 2004, Brasil (2004), que regulamenta os padrões de identidade e qualidade do vinho, define que o vinho de mesa deve possuir graduação alcoólica entre 8,6 e 14 °GL à 20°C. Quanto ao teor de açúcar o vinho pode ser classificado como seco, se contiver até 5,0 g.L⁻¹ de açúcares totais; meio seco, entre 5,1 e 20,0 g.L⁻¹; e suave, quando possuir concentração mínima de 20,1 g.L⁻¹. Para a acidez total os limites legais estão entre 55,0 meq.L⁻¹ e 130,0 meq.L⁻¹, para a acidez volátil corrigida no máximo 20 meq.L⁻¹ e para o anidrido sulfuroso total o limite máximo é de 0,35 g.L⁻¹. Já para o contaminante álcool metílico, o limite legal é restrito ao máximo de 0,35 g.L⁻¹. Para o acetaldeído a legislação não estabelece um valor, porém segundo Tomasset (1998) a

produção de acetaldeído é, até certo ponto, um processo natural; no entanto, concentrações de acetaldeído iguais ou superiores a 50,00 mg L⁻¹ manifestam a característica “oxidada” do vinho, o que reduz a qualidade do produto. Ademais o acetaldeído é um composto carbonílico de baixo peso molecular que apresenta propriedades patológicas para o ser humano (DE ANDRADE et al., 2002).

São escassos, na literatura, dados sobre os parâmetros físico-químicos de vinhos do estado de São Paulo. Este trabalho avaliou 9 parâmetros físico-químicos de 24 amostras de vinhos tintos, brancos, secos, meio secos e suaves elaborados a partir de variedades americanas, híbridas e viníferas, da safra de 2011 de São Paulo, produzidos por 12 diferentes produtores.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

Foram adquiridas 24 amostras de vinho produzidas no estado de São Paulo na safra de 2011. As amostras foram elaboradas por 12 produtores, situados nos municípios de Jundiaí (n=8), região de São Roque (n=8) e em São Miguel Arcanjo. Cada amostra foi composta por uma garrafa de 750 mL. Todas as amostras, após abertas foram mantidas sob-refrigeração (0°C) e atmosfera de nitrogênio durante o período das análises.

Padrões e Reagentes

O padrão de referência de solução alcoólica 12,04% para verificação da balança hidrostática foi adquirido da Gibertini (Itália), os padrões de metanol (99,9% de pureza), aldeído acético (99,5% pureza), 4-metil-2-pentanol (99,9% pureza) e etanol (99,9% pureza) foram adquiridos da Sigma Aldrich (USA), as soluções padrão para calibração do potenciômetro foram obtidas da Sinth (Brasil), NaOH e Iodo da Nuclear (Brasil), e fenoftaleína, iodeto de potássio e amido da Sinth (Brasil).

Equipamentos e métodos

Todos os ensaios clássicos, pH, acidez total, acidez volátil, volátil corrigida, anidrido sulfuroso total, açúcares totais e grau alcoólico foram conduzidos utilizando os métodos normalizados pela Instrução Normativa nº 24 de 2005 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2005).

As medidas do potencial hidrogeniônico (pH) foram efetuadas em potenciômetro da marca Sartorius. O grau alcoólico foi medido após destilação da amostra em destilador eletrônico super DEE da Gibertini (Itália) e a leitura da densidade relativa foi realizada em balança hidrostática Gibertini (Itália) calibrada, equipada com acessório alcomat - módulo software que calcula o grau alcoólico a partir da densidade corrigida à 20°C. Foi utilizado um padrão de referência de solução alcoólica 12,04% para verificação e acompanhamento do desempenho do

sistema hidrostático. As destilações por arraste de vapor para ensaios de acidez volátil, acidez volátil corrigida e anidrido sulfuroso total também foram conduzidas no mesmo destilador eletrônico super DEE Gibertini (Itália). Em seguida estas análises foram realizadas por titulação.

Os conteúdos de metanol e aldeído acético foram determinados por cromatografia a gás (GC), utilizando um cromatógrafo da Perkin Elmer, modelo Clarus 600 equipado com detector de ionização de chama e injetor automático. As amostras foram destiladas e as soluções padrão de referência de metanol (112,12 mg.L⁻¹) e etanal (98,62 mg.L⁻¹) foram preparadas em etanol 12% v/v. Ambas foram adicionadas de padrão interno, segundo método desenvolvido por Bertrand (1975). Os analitos foram separados em coluna Elite-wax (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) da Perkim Elmer. O gás de arraste foi Hélio 6.0 com vazão de 2 ml.min⁻¹. A rampa de temperatura da coluna foi programada para 40°C durante 5 minutos, seguida de taxa de incremento de 4°C por minuto até atingir 80°C e de 40 °C por minuto até atingir 200°C. Foi injetado automaticamente 1 µL de amostra, no modo split, com razão de divisão de vazão 60:1. A temperatura do injetor foi de 220°C e do detector de 250°C. Os gases do detector foram hidrogênio e ar sintético nas vazões de 45 e 450, respectivamente. A identificação foi efetuada por comparação dos tempos de retenção das amostras com os de padrões analisados nas mesmas condições, em um método com limite de quantificação de 2 mg.L⁻¹ para o acetaldeído e 1 mg.L⁻¹ para o metanol.

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Ensaio em Bebidas do SENAI, Campinas, utilizando métodos em condições validadas. Após

a abertura das amostras, deu-se preferência por analisar primeiramente os analitos mais instáveis como o anidrido sulfuroso total, acidez volátil bruta, acidez volátil corrigida e grau alcoólico. Todos os ensaios foram conduzidos em triplicata verdadeira.

A análise estatística dos dados foi obtida através da análise de variância (ANOVA) do programa Statistica 7 para os diferentes tipos e regiões. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey com significância $p < 0,05$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas das 24 amostras de vinho e na Tabela 2 estão apresentados os resultados para os testes de Tukey onde foi investigado se houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as diferentes regiões, os tipos de vinhos e os produtores.

Os valores de pH para todas as amostras avaliadas encontraram-se entre $3,14 \pm 0,01$ e $3,81 \pm 0,00$. Apenas duas amostras de vinho tinto, a 17 e a 18, provenientes da variedade Carbernet, apresentaram valores maiores que os recomendados por Jackson (2000), entre 3,3 e 3,6.

Tabela 1 – Resultados das análises físico-químicas

Amostra	Tipo	Classificação.	Variedade	Região	Produtor	pH	SO ₂ Total (mg.L ⁻¹)	Acidez Total (meq.L ⁻¹)	Açúcares Totais (g.L ⁻¹)	Grau Alcoólico °GL 20°C	Acidez Volátil (meq.L ⁻¹)	Acidez Volátil Corrigida (meq.L ⁻¹)	Acetaldeído (mg.L ⁻¹)	Metanol (mg.L ⁻¹)
1	T	Seco	IAC Máximo	1	1	3,35±0,00	0,58 ± 0,00	102,52 ± 0,00	1,33±0,00	10,86±0,00	18,50±0,00	18,46±0,02	8,03±0,65	114,73±3,85
2	T	Suave	IAC Máximo e Seibel	1	1	3,41±0,01	5,56±0,33	134,53±0,00	208,00±0,00	11,52±0,06	11,50±0,00	11,46±0,01	29,56±0,56	223,27±6,18
3	B	Seco	Niágara	1	2	3,45±0,00	3,45±0,00	82,52±0,00	1,33±0,12	10,73±0,03	8,50±0,00	8,48±0,02	17,27±1,10	218,81±2,59
4	T	Seco	Bordô	1	2	3,31±0,01	3,64±0,33	117,52±0,00	1,60±0,00	11,66±0,01	11,00±0,50	10,99±0,50	47,26±1,75	286,21±8,78
5	B	Seco	IAC Juliana	1	2	3,31±0,00	10,36±0,58	131,55±0,28	2,07±0,12	11,25±0,01	10,17±0,58	10,14±0,59	42,58±4,14	171,56±8,55
6	T	Seco	Seibel	1	3	3,54±0,00	5,37±0,33	109,25±0,49	0,80±0,00	10,75±0,01	16,50±0,00	16,49±0,00	25,85±0,62	189,56±6,55
7	T	Seco	Bordô	1	4	3,30±0,01	1,15±0,00	104,33±0,49	2,07±0,12	10,97±0,01	12,50±0,00	12,49±0,00	4,51±0,52	220,30±5,43
8	B	Seco	Niágara	1	4	3,24±0,00	51,41±0,88	98,42±0,49	3,60±0,00	12,28±0,05	9,84±0,29	9,71±0,29	18,35±0,53	145,35±6,66
9	B	Semi Seco	Niágara	2	5	3,64±0,01	68,67±1,33	61,02±0,81	13,20±0,00	10,95±0,01	10,17±0,29	9,98±0,29	19,18±0,43	107,33±6,99
10	T	Semi Seco	IAC Máximo	2	5	3,54±0,01	52,37±0,58	79,72±0,00	8,47±0,12	11,29±0,03	14,84±0,29	14,70 ±0,28	13,46±1,29	105,94±2,60
11	T	Seco	NDR	3	6	3,23±0,00	90,16±0,88	103,83±0,00	4,00±0,00	10,89±0,01	9,5±0,00	9,27±0,01	27,88±1,96	248,19±6,89
12	T	Suave	NDR	3	6	3,40±0,00	29,93±0,00	78,24±0,00	140,00±0,00	10,15±0,01	11,00±0,50	10,92±0,51	20,90±2,16	224,74±4,31
13	B	Seco	Niágara	3	7	3,27±0,00	129,29±1,45	79,23±0,00	3,73±0,12	11,86±0,00	7,00±0,00	6,70±0,00	25,35±0,90	121,39±1,78
14	B	Seco	BRS Lorena	3	8	3,40±0,00	110,30±0,33	74,31±0,00	4,00±0,00	12,06±0,01	7,50±0,00	7,20±0,00	42,27±1,59	60,05±5,64
15	B	Seco	Niágara	3	8	3,28±0,00	95,72±0,33	79,88±0,28	3,67±0,12	12,12±0,02	5,83±0,29	5,61±0,28	48,63±4,16	127,84±5,50
16	B	Seco	BRS Lorena	3	9	3,44±0,00	138,50±0,66	80,05±0,28	4,00±0,00	12,04±0,00	9,84±0,29	9,43±0,31	38,82±0,61	54,20±3,33
17	T	Semi Seco	Cabernet S.	3	9	3,81±0,01	79,42±0,58	84,15±0,00	18,73±0,12	11,93±0,01	19,67±0,58	19,46±0,56	26,44±0,98	159,74±4,87
18	T	Seco	Cabernet F.	3	9	3,74±0,01	69,06±0,58	78,24±0,00	4,00±0,00	11,89±0,02	11,17±0,29	11,01±0,28	21,58±2,38	178,36±7,90
19	T	Seco	Bordô	2	10	3,59±0,01	8,44±0,33	93,99±0,00	4,00±0,00	12,08±0,00	15,27±0,29	15,13±0,29	15,49±0,21	193,95±5,52
20	T	Seco	IAC Máximo	2	10	3,59±0,00	23,98±1,45	86,12±0,00	6,33±0,12	12,19±0,00	15,00±0,50	14,97±0,50	21,07±1,79	142,33±3,92
21	B	Seco	Niágara	2	11	3,2±0,01	136,58±0,88	78,24±0,00	4,00±0,00	11,64±0,02	11,17±0,29	10,86±0,29	87,22±2,21	140,68±4,27
22	T	Seco	Bordô	2	11	3,14±0,00	29,54±0,33	93,33±0,57	4,00±0,00	11,09±0,00	7,00±0,00	6,95±0,00	13,98±0,82	276,61±1,82
23	T	Suave	NDR	2	12	3,16±0,01	57,55±1,15	93,01±0,00	124,00±0,00	10,93±0,02	13,50±0,00	13,34±0,00	18,62±0,64	299,73±7,21
24	T	Suave	Bordô	2	12	3,16±0,00	50,64±0,58	92,68±0,57	94,67±2,31	10,88±0,04	13,34±0,29	13,17±0,32	16,07±1,29	290,66±7,52
Limites legais ou estabelecidos na literatura						Branco: 3,1 a 3,4 Tinto: 3,3 a 3,6	Até 350,0	55,0 a 130,0	Seco: 5,0 Suave > 20,1	8,6 a 14	Não estabelecido	Até 20,0	Até 50,0	Até 350,0

Nota: Região: 1 – Jundiá; 2 – São Miguel Arcanjo; 3 – São Roque;

T: tinto; B: branco; NDR: Não descrito no rótulo.

Tabela 2 – Teste de Tukey para avaliar a diferença entre as amostras por tipo de vinho, região e produtor ($p < 0,05$)

Tipo	pH	SO2 Total	Acidez total	Açúcares	Grau alcoólico	Acidez volátil	Acidez volátil corrigida	Acetaldeído	Metanol
Tinto	3,42 ± 0,21 a	33,83 ± 29,95 b	96,76 ± 15,34 a	41,47 ± 64,99 a	11,27 ± 0,57 b	13,34 ± 3,31 a	15,17 ± 3,34 a	20,77 ± 10,14 b	210,44 ± 61,69 a
Branco	3,36 ± 0,13 a	79,00 ± 51,71 a	85,02 ± 19,13 b	4,40 ± 3,30 b	11,66 ± 0,54 a	8,89 ± 1,72 b	8,68 ± 1,74 b	37,82 ± 21,35 a	127,46 ± 49,59 b

Região	pH	SO2 Total	Acidez total	Açúcares	Grau alcoólico	Acidez volátil	Acidez volátil corrigida	Acetaldeído	Metanol
Jundiaí	3,36 ± 0,09 a	10,19 ± 16,18 c	110,08 ± 16,56 a	27,60 ± 69,66 a	11,25 ± 0,52 a	12,31 ± 3,31 a	12,28 ± 3,32 a	24,17 ± 14,66 a	196,51 ± 51,22 a
São Miguel Arcanjo	3,38 ± 0,22 a	53,47 ± 37,26 b	84,76 ± 10,98 b	32,33 ± 46,13 a	11,38 ± 0,50 a	12,52 ± 2,76 a	15,97 ± 2,79 a	25,63 ± 23,94 a	194,65 ± 79,35 a
São Roque	3,45 ± 0,21 a	88,63 ± 36,93 a	82,24 ± 8,73 b	22,77 ± 45,53 a	11,62 ± 0,68 a	10,19 ± 4,10 a	9,95 ± 4,13 a	31,69 ± 10,19 a	146,81 ± 67,36 b

Produtor	pH	SO2 Total	Acidez total	Açúcares	Grau alcoólico	Acidez volátil	Acidez volátil corrigida	Acetaldeído	Metanol
1	3,38 ± 0,03 b,c	3,07 ± 2,74 d,e	118,53 ± 17,53 a	104,67 ± 113,20 a	11,19 ± 0,36 b,c	15,00 ± 3,83 a	14,96 ± 3,84 a	18,80 ± 11,80 b	169,1500 ± 59,68 b,c,d,e
2	3,59 ± 0,07 a	16,21 ± 3,42 c,d,e	90,06 ± 21,87 c,d,e	5,17 ± 0,33 b	12,13 ± 0,40 a	15,08 ± 1,17 a	15,05 ± 1,17 a	18,28 ± 14,16 b	168,1367 ± 50,29 b,c,d,e
3	3,17 ± 0,00 d,e	83,07 ± 0,33 a,b	85,79 ± 0,50 c,d,e	4,00 ± 0,00 b	11,37 ± 0,01 b,c	9,08 ± 0,00 c,d,e	8,91 ± 0,00 c,d,e	50,60 ± 0,62 a	208,6433 ± 6,55 b,c
4	3,16 ± 0,03 e	54,10 ± 27,53 b,c,d	92,85 ± 3,27 b,c,d	109,33 ± 0,84 a	10,91 ± 0,72 c,d	13,42 ± 1,47 b,c	13,26 ± 1,53 a,b,c	17,33 ± 7,60 b	295,1983 ± 42,50 a
5	3,36 ± 0,06 c	5,82 ± 8,98 e	110,53 ± 10,25 a,b	1,67 ± 2,59 b	11,21 ± 0,19 b,c	9,89 ± 2,57 b,c,d,e	9,87 ± 2,60 b,c,d,e	35,70 ± 3,25 a,b	225,5156 ± 4,78 a,b
6	3,54 ± 0,09 a,b	5,37 ± 32,99 c,d,e	109,25 ± 14,02 a,b,c	0,80 ± 74,49 b	10,75 ± 0,41 c,d	16,50 ± 0,88 a	16,49 ± 0,96 a	25,85 ± 4,24 a,b	189,5633 ± 13,84 b,c,d,e
7	3,27 ± 0,00 c,d,e	26,28 ± 1,45 c,d,e	101,37 ± 0,00 a,b,c	2,83 ± 0,12 b	11,62 ± 0,00 a,b	11,17 ± 0,00 a,b,c,d,e	11,10 ± 0,01 a,b,c,d	11,43 ± 0,90 b	183,8233 ± 1,77 b,c,d
8	3,59 ± 0,07 a	60,52 ± 37,83 b,c	70,37 ± 3,06 e	10,83 ± 0,20 b	11,12 ± 0,04 b,c,d	12,50 ± 0,93 a,b,c,d	12,34 ± 0,89 a,b,c,d	16,32 ± 4,14 b	106,6350 ± 37,48 d,e
9	3,32 ± 0,17 c,d	60,05 ± 32,45 b,c	91,04 ± 2,63 b,c,d,e	72,00 ± 7,37 a,b	10,52 ± 0,07 d	10,25 ± 4,63 b,c,d,e	10,10 ± 4,68 b,c,d,e	24,39 ± 7,67 a,b	236,4650 ± 58,22 a,b
10	3,27 ± 0,00 c,d,e	129,29 ± 8,56 a,b	79,23 ± 4,31 c,d,e	3,73 ± 1,28 b	11,86 ± 0,06 a,b	7,00 ± 0,38 d,e	6,70 ± 0,38 d,e	25,35 ± 3,26 a,b	121,3967 ± 28,60 c,d,e
11	3,34 ± 0,03 c	86,35 ± 58,64 a,b	77,10 ± 8,28 d,e	3,83 ± 0,00 b	12,09 ± 0,30 a	6,67 ± 2,29 e	6,40 ± 2,15 e	46,05 ± 40,14 a	93,9633 ± 74,51 e
12	3,66 ± 0,01 a	95,66 ± 3,87 a,b	80,81 ± 0,40 d,e	8,91 ± 16,13 b	11,95 ± 0,04 a	13,56 ± 0,20 a,b	13,30 ± 0,22 a,b	29,09 ± 1,68 b	130,7500 ± 8,25 c,d,e

SO₂ total, acetaldeído e metanol expressos em mg.L⁻¹; acidez total, acidez volátil e acidez volátil corrigida em meq.L⁻¹; açúcares total em g.L⁻¹.

Para os vinhos brancos 4 amostras (amostra 3, 9,16 e 20) apresentaram valores de pH superiores ao recomendado por Jackson (2000), 3,1 e 3,4. No Brasil não existe um limite legal para o valor de pH. No estudo de Singleton (1987), foi concluído que quando o pH ultrapassa o valor de 3,9 os vinhos se tornam mais susceptíveis à oxidação, às perdas de aroma, frescor e cor. Nenhuma amostra apresentou valores superiores a 3,9. Camarão (2010), ao avaliar vinhos de vinícolas artesanais do estado de São Paulo encontrou valores entre $3,20 \pm 0,04$ e $3,82 \pm 0,05$, muito próximos aos encontrados nesta pesquisa.

O teste estatístico ANOVA não detectou diferença significativa entre os valores de pH quando comparados vinhos tintos e brancos e nem quando comparados vinhos produzidos nas regiões de Jundiaí, São Roque e São Miguel Arcanjo. Já entre os produtores houve diferença entre vários não sendo possível observar algum tipo de tendência. Tendo em vista que os vinhos, em sua maioria, foram elaborados por produtores utilizando métodos artesanais é possível que essa variação indique que há muitas diferenças entre os produtores no que se refere ao processo de elaboração dos vinhos.

Para o grau alcoólico todos os valores se encontram dentro dos limites legais. A faixa ficou entre $10,15 \pm 0,01$ °GL (amostra de número 12) e $12,28 \pm 0,05$ °GL (amostra de número 8). Foi verificada diferença significativa ao nível de confiança de 95% entre vinhos brancos e tintos. Os vinhos brancos apresentaram média ($11,66$ °GL), pouco maior quando comparada à dos tintos ($11,27$ °GL). Na comparação entre a graduação alcoólica de vinhos produzidos nas diferentes

regiões de procedência, não foram observadas diferenças significativas. Os valores médios encontrados foram 11,25°GL para Jundiaí, 11,38°GL para São Miguel Arcanjo e 11,62°GL para São Roque. Quanto aos valores apresentados na rotulagem houve divergência de até 16,4% por cento entre os teores registrados nos rótulos e nos verificados nos ensaios. A amostra de número 21 apresentou a maior diferença (16,4 %), seguida da de número 15 que apresentou diferença de 15,2 % entre os valores encontrados e os declarados no rótulo. Entre os produtores, da mesma forma que para o pH e todos os demais parâmetros, houve diferença significativa sem a possibilidade de estabelecer uma tendência clara.

Para o teor de SO₂ total foram observados valores entre 0,58 ± 0,00 mg.L⁻¹ para a amostra 1 e 138,50 ± 0,66 mg.L⁻¹ na amostra de número 9. Todos os valores estiveram abaixo do limite máximo permitido por lei. As médias encontradas para vinhos brancos e tintos foram de 79,00 mg.L⁻¹ e 33,83 mg.L⁻¹, respectivamente, com diferença estatística significativa. Quando comparadas as médias de anidrido sulfuroso total por região percebeu-se que os vinhos da região de Jundiaí (10,19 mg.L⁻¹) apresentaram os menores valores. Isto pode ter ocorrido em função das recomendações atuais em reduzir a quantidade de SO₂ adicionado, devido às suas características alergênicas, ou pela baixa qualidade sanitária da uva ou do processo de vinificação que leva ao rápido consumo do SO₂. A utilização do anidrido sulfuroso deve levar em consideração o estado sanitário das uvas, a acidez, visto que em acidez alta (pH baixo) a eficiência do anidrido sulfuroso é maior. Alta acidez e em consequência baixo pH pode ter ocorrido na região de Jundiaí pela intensa precipitação pluviométrica verificada na

época da colheita. O zoneamento pedoclimático para a viticultura do estado de São Paulo diz que chega a chover no período da colheita, entre 175 mm mensais na região oeste mais seca e, 225 mm mensais na leste região mais chuvosa. (MARIN, 2005).

De acordo com dados climáticos coletados do Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas (CIIAGRO) da Secretaria da Agricultura e Abastecimento do estado de São Paulo (Anexos 1, 2 e 3), somente durante o mês de janeiro de 2011 choveu 600 mm na região de Jundiaí e a alta umidade relativa além de retardar a maturação pode ter afetado a sanidade das bagas. Em São Miguel Arcanjo choveu 178 mm e em São Roque 276 mm no mesmo período. Para a região de São Miguel Arcanjo foram encontrados valores médios de anidrido sulfuroso total intermediários ($53,47 \text{ mg.L}^{-1}$) e para a região de São Roque $88,63 \text{ mg.L}^{-1}$.

Quanto ao teor de açúcares apenas um exemplar não atendeu aos requisitos do padrão de identidade e qualidade, a amostra de número 20 era caracterizada pela rotulagem como vinho seco e apresentou teor de açúcares totais $6,33 \pm 0,12$ de meio-seco. Não foi observada diferença significativa entre as regiões.

Os vinhos analisados mostraram teores de acidez total que variaram entre $61,02 \pm 0,81 \text{ meq.L}^{-1}$ (amostra 9) e $134,50 \pm 0,66 \text{ meq.L}^{-1}$ (amostra 16). Além da amostra 16, as amostras de número 2 ($134,53 \pm 0,00 \text{ meq.L}^{-1}$) e número 5 ($131,55 \pm 0,28 \text{ meq.L}^{-1}$) também apresentam valores para acidez total acima dos limites

legais da Legislação Brasileira, que se situam entre 55 meq.L⁻¹ e 130 meq.L⁻¹ (BRASIL, 1988). Castilho e Del Bianchi, (2011) avaliando vinhos do oeste paulista também encontraram valores limítrofes aos legais entre 93,53 ± 4,62 meq.L⁻¹ e 121,82 ± 2,02 meq.L⁻¹ fora dos limites recomendados por Rizzon, Zanuz e Manfredini (1994), entre 60 e 90 meq.L⁻¹. A maioria dos resultados apresentados na Tabela 1 encontra-se dentro do intervalo recomendado como ideal. A acidez total dos vinhos tintos é em geral mais baixa que a dos brancos em função de os tintos serem mais estruturados e tânicos, no entanto não deve ser muito baixa, sob pena de provocar instabilidade da cor, desequilíbrio gustativo e limitação da longevidade (VENTURINI FILHO, 2010). Nas amostras avaliadas ocorreu o inverso, a média para os tintos (96,76 meq.L⁻¹) foi estatisticamente maior do que a média de acidez total para os brancos (85,02 meq.L⁻¹).

Quanto às regiões, não foram encontradas diferenças significativas entre a acidez de vinhos de São Roque e de São Miguel Arcanjo. Já para Jundiaí a acidez total foi diferente e maior que para as demais. Como esse parâmetro é muito afetado pelas condições climáticas, esse pode ser o fator que ocasionou a diferença já que essas duas regiões receberam menor incidência pluviométrica durante a época da vindima. Cerca de 50% das amostras analisadas tiveram os resultados dentro dos limites recomendados por Rizzon, Zanuz e Manfredini (1994), entre 60 e 90 meq.L⁻¹.

A sanidade do vinho está vinculada aos baixos teores de acidez volátil, indicando a ausência de ataques bacterianos que, porventura, possam promover a oxidação do álcool existente no meio ou a degradação do ácido cítrico, açúcares

ou glicerol (ZOECKLEIN et al., 1994). E tal fator está vinculado à adição de compostos químicos que agem como antioxidantes que previnem ação microbiológica, que inativam enzimas e influenciam de forma positiva no sabor do vinho (VOGT et al., 1984). Foi observada correlação negativa entre os valores de anidrido sulfuroso total e acidez volátil bruta e corrigida concordando com o descrito por Vogt et al. (1984). A maior discrepância ocorreu principalmente nas amostras 1 e 7, onde o teor de anidrido foi muito baixo e a acidez volátil foi alta, o contrário ocorreu nas amostras 11, 13, 14, 15, 16 e 21.

Todas as amostras se enquadram dentro dos limites legais impostos pela legislação para acidez volátil corrigida (BRASIL, 1988) cujo limite máximo é 20 meq.L⁻¹. Entretanto, em todas as amostras analisadas, os níveis de acidez volátil mostraram-se acima de 8 meq.L⁻¹, sugerindo que os vinhos sofreram alterações microbiológicas (HASHIZUME, 1983). As médias de acidez volátil comparadas pelo teste de tuckey para os dois tipos de vinho apresentaram diferenças significativas ao nível de 5% de confiança. Para os brancos a média ficou em 8,89 ± 1,72 meq.L⁻¹ e para os tintos ficou em 13,34 ± 3,31 meq.L⁻¹. Quando comparados vinhos de diferentes regiões para a acidez volátil não houve diferença significativa entre as médias observadas. Camarão (2010), ao avaliar vinícolas artesanais do estado de São Paulo também encontrou valores dentro dos limites da legislação, porém mais altos do que os tidos como livres de contaminação microbiológica entre 10,49 ± 0,15 meq.L⁻¹ e 17,37 ± 0,00 meq.L⁻¹ e Castilho e Del Bianchi (2011) quando avaliaram vinhos do oeste paulista também encontraram valores elevados entre 12,64 ± 3,04 meq.L⁻¹ e 17,63 ± 4,16 meq.L⁻¹.

A presença do contaminante acetaldeído foi verificada em todas as amostras, com valores entre $4,51 \pm 0,52 \text{ mg.L}^{-1}$ (amostra 7) $87,22 \pm 2,21 \text{ mg.L}^{-1}$ (amostra 21). Vinhos brancos apresentaram média maior ($37,82 \text{ mg.L}^{-1}$) quando comparados aos vinhos tintos ($20,77 \text{ mg.L}^{-1}$). Não foi observada diferença significativa quando comparadas as médias de acetaldeído em vinhos das diferentes regiões. Não existem limites legais para esse composto. No entanto, Tomasset (1998) recomendou que os valores fossem inferiores a $50,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e apenas a amostra 21 apresentou valor maior que o recomendado. No anexo VI estão apresentados os cromatogramas de análise para o acetaldeído e o metanol.

Com relação aos vinhos produzidos no Estado de São Paulo, pouco se conhece sobre a presença de metanol nesses produtos. Os valores de metanol encontrados foram entre $54,20 \pm 3,33 \text{ mg.L}^{-1}$ e $299,73 \pm 7,21 \text{ mg.L}^{-1}$. Com base na Ingestão Diária Aceitável (IDA) para metanol, a Legislação Brasileira estabeleceu o limite máximo de $0,35 \text{ g.L}^{-1}$ deste álcool em vinhos (BRASIL, 1988). Nenhum vinho avaliado ultrapassou o limite legal, porém, 9 amostras apresentaram valores de metanol maiores que 200 mg.L^{-1} . De acordo com Venturini Filho (2010) a quantidade de metanol em um vinho tinto é maior quando ocorre adição de enzimas pectinolíticas à uva esmagada no início da fermentação, quando se emprega maceração longa, ou ainda quando o vinho é derivado de variedades *Vitis labrusca* ou seus híbridos, ricos em pectina.

Os valores altos encontrados nos vinhos do estado de São Paulo podem ser explicados porque a maioria das vinícolas utiliza uvas de variedades *Vitis labrusca* ou seus híbridos ricos em pectina. Mesmo as duas únicas amostras de

vinhos elaborados com variedades *Vitis vinífera* apresentaram valores altos de metanol, sendo 159,74 mg.L⁻¹ para a amostra 17 e 178,36 mg.L⁻¹ para a amostra 18. Esses valores elevados indicam que a maceração realizada pode ter sido prolongada. Camarão (2010) quando avaliou vinícolas artesanais do estado de São Paulo, destacou que uma das vinícolas adicionou enzima pectinolítica ao mosto durante a vinificação, fato que também pode ter ocorrido em outras inseridas neste trabalho, contribuindo para concentração alta de metanol encontrada.

A análise estatística dos dados revelou diferença significativa, quando comparados vinhos brancos com tintos para o parâmetro metanol, os brancos apresentaram valores menores (127,46 mg.L⁻¹) e os tintos valores maiores 210,44 mg.L⁻¹. Esse fato pode ser explicado, pois, apesar de a maioria dos vinhos brancos analisados neste trabalho serem representados por variedades viníferas ou híbridas ricas em pectina, o processamento destes é efetuado na ausência de cascas. Quando as médias de metanol foram comparadas por região, não foi detectada diferença significativa para Jundiaí e São Miguel Arcanjo com valores de 196,51 mg.L⁻¹ e 194,65 mg.L⁻¹ respectivamente. A região de São Roque foi estatisticamente diferente apresentando média menor 146,81 mg.L⁻¹.

CONCLUSÃO

Das 24 amostras de vinho do estado de São Paulo analisadas 87,5% apresentaram valores para os parâmetros físico-químicos avaliados dentro dos limites legais. Apenas 12,5%, ou três amostras, apresentaram algum parâmetro fora desses limites. A acidez total acima dos limites legais encontrado em duas amostras da região Jundiaí pode ser explicada pelo excesso de chuvas verificado nesta região durante a vindima, explicando também a diferença significativa encontrada quando comparados índices de acidez total por região. Nas regiões de São Roque e São Miguel Arcanjo, foram verificados os menores índices pluviométricos e não foi observada diferença estatística significativa entre essas regiões.

Uma amostra de vinho apesar de classificada na rotulagem como vinho seco apresentou teor de açúcares totais característico de vinho *demi-sec* ou meio seco. Ainda com relação à rotulagem 5 amostras foram adquiridas no momento do envase e apresentavam somente uma etiqueta com a denominação do produto não sendo possível, portanto, a avaliação da rotulagem. Entre as 19 que continham rótulo, 3 não atendiam ao requisito da legislação que determina que a graduação alcoólica deva ser especificada na rotulagem do produto. Para as outras 16 foi observada divergência entre a graduação alcoólica declarada na rotulagem e a encontrada nos ensaios.

Ademais, mesmo as amostras que não ultrapassaram os limites legais, para

os parâmetros de acidez total, volátil e volátil corrigida os valores verificados para a maioria dos vinhos avaliados se mostraram elevados quando comparados aos limites recomendados em literatura da área para produtos de qualidade. Concentrações de anidrido sulfuroso total, muito pequenas, como as encontradas em algumas amostras, também evidenciam o processamento sem avaliações que direcionem as etapas de correção para garantir a qualidade do produto final.

Fica clara a necessidade de intervenções nos processos produtivos ou nos modos da produção primária para melhorar a qualidade da uva e do vinho paulista. Pode-se concluir que a vitivinicultura paulista tem potencial de crescimento, porém deve seguir buscando a implementação de sistemas de garantia da qualidade para produzir vinhos seguros, agregar valor ao produto e adquirir a confiabilidade do mercado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, ao Conselho Nacional de Pesquisa e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERTRAND, A. Recherches sur l'analyse des vins par chromatographie en phase gazeuse. Tese (Doctorat d'État ès Sciences) - Institut d'Oenologie, Université de Bordeaux II, Talence, 1975, 291 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA. Portaria nº 229 de 25 de outubro de 1988. Aprova norma referente à “complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho”. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 31 de outubro de 1988. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> >. Acesso em: 01/12/2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Lei nº 10.970 de 12 de novembro de 2004. Altera dispositivos da LEI 7.678 de 8 de novembro de 1988. A produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho. Diário Oficial da União. Brasília, 16 de novembro de 2004. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> >. Acesso em: 01/12/2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Instrução Normativa nº 24 de 2005 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – Oficializa o manual operacional de Bebidas e Vinagres. Diário Oficial da União. Brasília, 31/05/2005.

CAMARÃO, A. T. B.. Vinhos tintos de mesa produzidos no Estado de São Paulo: caracterização do processo de fabricação, de parâmetros físico-químicos, do perfil sensorial e da aceitação. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Alimentos e Nutrição, UNICAMP, Campinas, SP, 2008, 177 p.

CASTILHOS, M.B. M.; DEL BIANCHI, V. L. Caracterização físico-química e sensorial de vinhos brancos da região noroeste de São Paulo. HOLOS 2011, 27,

v. 4, p.148 - 158

DE ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B.; Química Nova, 2002, 25, 1117.

HASHIZUME, T. Fundamentos da tecnologia do vinho. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. de A.; BORZANI, V. Alimentos e bebidas produzidos por fermentação. São Paulo: Edgard Blücher, 1983, cap. 2, p. 14-43.

IBRAVIN: Informativo saca rolhas - Implantação do PAS Uva Processamento é avaliada. IBRAVIN, Bento Gonçalves, RS, 2012, ano 3 nº 6, p. 21.

JACKSON, R. S. Wine science: Principles, practice and perception. 2.ed. San Diego, C.A: Elsevier Academic Press, 2000, 647 p.

MARIN, Fabio Ricardo, CPTIA – Embrapa, 2005. Disponível em: <http://www.agritempo.gov.br/zonvinho/Equipe.html>. Acesso em: 06/10/2012.

OTANI, Malimíria Norico, Estratégias de reprodução social em áreas periurbanas: os produtores de vinho artesanal comercial em Jundiaí, Campinas, SP:[s.n.]. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP, 2010, 104p.

PROTAS, J. F. S. - Uvas Americanas e Híbridas para Processamento em Clima Temperado -Embrapa Uva e Vinho -Sistema de Produção, 2 ISSN 1678-8761 Versão Eletrônica Jan/2003. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/UvaAmericanaHibridaClimaTemperado/index.htm>. Acesso em: 15/12/2012.

RIZZON, L.A. Sistema de produção de vinho tinto: Recebimento da uva. Sistemas de Produção - EMBRAPA Uva e Vinho - CNPUV. Bento Gonçalves, 2006. Disponível em: <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/VinhoTinto/recebimento.htm>. Acesso em: 28/04/2011.

RIZZON, L.A.; ZANUZ, M. C.; MANFREDINI, S. Como elaborar vinho de qualidade na pequena propriedade. Bento Gonçalves: EMBRAPA Uva e Vinho, 1994, 36 p.

ROSIER, J.P. Manual de elaboração de vinho para pequenas cantinas. Florianópolis: EPAGRI, 1993, 2.ed., 72 p.

SINGLETON, V.L. Oxigens with phenolic and related reactions in must, wines and model systems, observations and practical implications. American Journal of Enology and Viticulture, Davis, 1987, v. 38, p. 69-77.

TOMASSET, L. U.. Química Enológica, Ediciones Mundi-prensa: Madri, 1998.

VENTURINI FILHO, W.G. BEBIDAS ALCOÓLICAS: Ciência e Tecnologia – São Paulo, Brasil, Ed. Blucher, 2010, v. 1, 461 p.

VERDI, A.. Desenvolvimento territorial da aglomeração vitivinícola de Jundiá: quais recursos usar? In: Congresso da Sociedade Brasileira de Economia Administração e Sociologia rural, Porto Alegre (RS), 2009, 47.

VOGT, E; JACKOB, L; LEMPERLE, E; WEISS, E.. El vino: obtención, elaboración y análisis. Tradução de J. E. Escobar. Zaragoza: Acribia, S. A., 1984, 294 p.

ZOECKLEIN, B.W.; FUGELSANG, K.C.; GUMO, B.H.; NURY, F.S.. Wine analysis and production. New York: Chapman & Hall, 1994, 621p.

CAPÍTULO 3

RAZÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO EM VINHOS DO ESTADO DE SÃO PAULO DA SAFRA DE 2011

Merenice Roberto Sobrinho, Helena Teixeira Godoy

Departamento de Ciência de Alimentos

Faculdade de Engenharia de Alimentos

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

CAMPINAS

2013

RAZÃO ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO EM VINHOS DO ESTADO DE SÃO PAULO DA SAFRA DE 2011

Merenice Roberto Sobrinho, Helena Teixeira Godoy

Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), CEP 13083-862, Campinas, SP, Brasil

RESUMO

O estado de São Paulo tem realizado diversas iniciativas no sentido de revitalizar e aprimorar a produção de vinhos. A análise isotópica de carbono e oxigênio é uma ferramenta importante para o controle de qualidade dos vinhos, permitindo detectar a adição de açúcar e água exógenos ao processo produtivo. Neste trabalho foi determinada a razão isotópica de carbono e de oxigênio em vinhos das variedades americanas, híbridas e viníferas produzidos no estado de São Paulo. As 24 amostras foram adquiridas nos pontos de venda das rotas de enoturismo e circuito das frutas de Jundiaí, São Roque e São Miguel Arcanjo. Foram elaboradas por 12 diferentes produtores a partir de uvas da safra de 2011. Foi utilizado espectrômetro de massas setor magnético de fluxo viscoso modelo Delta V advantage da Thermo Fisher, acoplado *online* com sistema de preparo de amostras por combustão modelo Flash-EA para análise de razão isotópica ^{13}C e

Gasbench para análise de razão isotópica ^{18}O . Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ médios encontrados ficaram entre $-20,31 \pm 0,06\text{‰}$ e $-28,37 \pm 0,11\text{‰}$ e os $\delta^{18}\text{O}$ ficaram entre $-4,9378 \pm 0,11$ e $-0,3656 \pm 0,06$. O tratamento estatístico dos dados foi realizado através da análise de variância (ANOVA) para os vinhos brancos e tintos e para as diferentes regiões de produção. Dentre as amostras investigadas, 55% não atenderam ao limite legal estabelecido pelo Ministério da Agricultura a respeito da quantidade de açúcar exógeno adicionado. Os valores de percentagens de C3 somados aos desvios padrão nas amostras ficaram entre $53,74^{\wedge}54,30$ e $102,67^{\wedge}103,68$. Isso pode ser explicado por condições climáticas adversas verificadas especialmente para esta safra. Para a avaliação da adição de água exógena, todas as amostras apresentaram razões isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ menos negativas que o valor de referência, o que indica que a água do vinho das amostras é somente advinda da própria uva, sem adição exógena, portanto, estiveram de acordo com a legislação brasileira para este parâmetro.

ABSTRACT

The state of São Paulo has conducted several initiatives to revitalize and enhance the production of wines. Isotopic analysis of carbon and oxygen are important tools for quality control of wines, allowing to detect the addition of exogenous sugar and water to the wine production process. This work determined the isotopic ratio of carbon and oxygen in wines from American, wine grapes and

hybrid grapes produced in the state of São Paulo. The 24 samples were purchased in retail outlets located on the routes of wine and fruit tourism in the regions of São Roque, Jundiaí and São Miguel Arcanjo. They were prepared by 12 different producers from grapes harvested in 2011. We used magnetic sector mass spectrometer for viscous flow by Thermo Fisher, model Delta V Advantage, coupled on-line with a system of sample preparation for combustion, model Flash-EA, for ^{13}C isotope ratio analysis and model Gasbench for ^{18}O isotope ratio analysis. The values of $\delta^{13}\text{C}$ were found between average $-20.31 \pm 0.06 \text{ ‰}$ and $-28.37 \pm 0.11 \text{ ‰}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were between $-4.9378 - 0.3656 \text{ ‰} \pm 0.11$ and $\pm 0, 06 \text{ ‰}$. The statistical treatment of the data was performed by analysis of variance (ANOVA) for white and red wines and for the different regions of production. Among the samples investigated, 55% did not meet the legal limit set by the Department of Agriculture about the amount of exogenous sugar added. The values of percentage of C3 added to the standard deviations in the samples were between 54.30 and 53.74 ^ 102.67 ^ 103.68. This can be explained by adverse weather conditions recorded especially for this season. For the evaluation of the exogenous water addition, all samples showed ^{18}O isotope ratios less negative than the reference value, indicating that the water in wine samples is only coming from the grape itself without exogenous addition, therefore been of according to Brazilian legislation for this parameter.

INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos, as medidas de isótopos estáveis, ou seja, isótopos não radioativos, têm demonstrado competência como ferramenta na elucidação de fraudes na indústria de alimentos (ROSSMANN, 2001). A análise isotópica de carbono é utilizada para detectar adição de açúcar exógeno ao processo produtivo de vinhos, sucos de fruta, mel, entre outros. Já a razão isotópica de oxigênio é empregada para detectar adição de água exógena durante o processo produtivo de vinhos. As Instruções Normativas nº 4 de 05 de fevereiro de 2001, e nº 10 de 14 de abril de 2009 oficializaram as metodologias analíticas para determinação da razão isotópica de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ em vinhos.

Através do conhecimento da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ é possível distinguir produtos provenientes de plantas do ciclo fotossintético C3 (uva, beterraba, arroz, trigo, cevada, etc...) das do ciclo C4 (milho, cana, sorgo, etc.). A base da variação isotópica em plantas resulta do fracionamento isotópico durante a fotossíntese. A composição isotópica dos diferentes tipos fotossintéticos é, em geral, resultado de propriedades bioquímicas da fixação primária do CO_2 por ação enzimática, limitação da difusão do CO_2 dentro das folhas, e relação entre a pressão interna de CO_2 na câmara estomatal e a pressão externa da atmosfera (BOUTON, 1991; FARQUHAR et al, 1989). A rota metabólica das plantas do tipo fotossintético C3 reduz o CO_2 a fosfoglicerato (composto de três carbonos) em reação catalizada pela enzima RUB-carboxilase. Esta enzima discrimina o $^{13}\text{CO}_2$ resultando em

valores de $\delta^{13}\text{C}$ relativamente baixos, sendo entre -32 ‰ e -23 ‰ com média de -27 ‰ (BOUTON, 1991). A rota metabólica de plantas do ciclo fotossintético C4 reduz o CO_2 ácido aspártico ou málico, ambos compostos de quatro carbonos, em reação catalizada pela enzima PEP-carboxilase. Esta enzima diferentemente da RUB-carboxilase não discrimina o $^{13}\text{CO}_2$, assim, plantas C4 apresentam valores $\delta^{13}\text{C}$ mais altos, entre -15 ‰ e -9 ‰, com média em -13 ‰ (BOUTON, 1991).

A adição de açúcar de cana, ao mosto ou ao vinho, antes ou durante a fermentação é uma prática enológica muito utilizada com o objetivo de aumentar o conteúdo de etanol no produto final (KOSIRET et al.,2001). No Brasil a Lei nº 10.970 de 12 de novembro de 2004 que regulamenta a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho (BRASIL, 2004), determina que o vinho de mesa deva apresentar graduação alcoólica entre 8,6°GL e 14°GL. Considerando que são necessários $17,0 \text{ g.L}^{-1}$ de sacarose para obtenção de 1°GL de álcool na fermentação alcoólica, para a produção de vinho com 12°GL estes, deverão ser elaborados com uvas que contenham pelo menos 205 g.L^{-1} de açúcares fermentescíveis, o que corresponde a 22,5°Brix ou 20,5°Babo, medidos à 20°C (VENTURINI FILHO, 2010).

No estado de São Paulo, o maior problema para a produção de vinho de qualidade é relativo à época da colheita que coincide com período de intensa precipitação pluviométrica, condição que afeta negativamente a maturação e a qualidade da uva, reduzindo o potencial enológico e colocando em risco a sanidade da baga. Segundo dados do zoneamento pedoclimático da viticultura Paulista, o índice pruviométrico no período da colheita se aproxima de 175 mm

mensais na região oeste (mais seca) e 225 mm mensais na região leste (mais chuvosa) (MARIN, 2005).

Para Navarre (1994), a vinha produz frutos de melhor qualidade quando instalada em local no qual as situações de umidade relativa e pluviometria se aproximem do limite inferior possível para a cultura na época da maturação, diferentemente do que acontece não só no estado de São Paulo, mas na maioria das regiões vitivinícolas do país.

Assim, a uva não consegue atingir o grau glucomérico ideal, por isso é permitido a adição de açúcar exógeno de cana dentro dos parâmetros estabelecidos em lei. O processo de correção do mosto de uvas deficientes em açúcar chama-se chaptalização (VENTURINI FILHO, 2010). O decreto 99.066 de 08 de março de 1990 regulamenta a lei 7.678 de 1988 que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados do vinho e da uva, e estabelece que o limite para correção do grau glucomérico no mosto deve corresponder a uma elevação máxima de 3^oGL a 20^oC na graduação alcoólica do vinho (BRASIL, 1990)

Através do conhecimento da razão isotópica de carbono e da utilização da equação do balanço isotópico, é possível quantificar a contribuição de cada espécie (C3 e C4) no produto analisado. Dessa forma pode ser estimado se o produto está de acordo com os limites estabelecidos pela legislação no que se refere a correção do mosto através da chaptalização.

A Legislação Brasileira, através da Lei 7.678 de 08 de novembro de 1988,

define o vinho como produto elaborado com uvas frescas, sãs e maduras, produzido por processo fermentativo adequado, não admitindo, portanto, adição de água como constituinte do produto (BRASIL, 2004). O processo de absorção de água do solo pelas plantas não promove nenhum fracionamento significativo nos seus isótopos. A evapo-transpiração que ocorre durante o período de maturação é um fator de fracionamento isotópico. Este processo faz com que haja o enriquecimento em isótopos pesados dos átomos de oxigênio e hidrogênio da água das plantas e das frutas. As razões isotópicas observadas na água da planta e das frutas são mais positivas em relação às da água subterrânea correspondente (CALDERONE, 2007).

No vinho, por exemplo, assim como a glicose e frutose da uva serão os precursores do álcool via fermentação alcoólica e a razão isotópica de carbono servirá para atestar a autenticidade desse etanol, também a água do processo fermentativo preservará o enriquecimento isotópico da água dos frutos. Desta forma a água do vinho refletirá o conteúdo isotópico da água que o originou, que por sua vez será distinta da água do ambiente (ADAMI, 2006). Assim a metodologia de razão isotópica de oxigênio pode ser utilizada para identificar a adição de água exógena em vinhos e suco de frutas (BREAS et al.,1994).

Portanto a metodologia de razão isotópica de oxigênio é uma ferramenta importante para identificar a adição de água exógena em vinhos e suco de frutas (BREAS et al.,1994). Ingraham e Cardwell (1999) estudaram a influência do clima na razão isotópica de oxigênio de 27 vinhos, nestes a razão isotópica variou entre 4,6 ‰ a 10,2 ‰. Devido às variações isotópicas que ocorrem em função das

mudanças meteorológicas durante a maturação as análises isotópicas devem ser realizadas para cada safra.

A falta de dados na literatura sobre razão isotópica de carbono e oxigênio para vinhos do estado de São Paulo impossibilita intervenções nos processos produtivos e/ou nas técnicas de manejo da produção primária para a melhoria da qualidade. Esse trabalho teve como objetivo utilizar a metodologia de razão isotópica de oxigênio e de carbono para avaliar o atendimento à legislação no que se refere à correção do grau alcoólico permitida pela prática da chapitalização e a presença de água exógena em vinhos produzidos no estado de São Paulo.

MATERIAL E METODOS

Amostras

Foram adquiridas 24 amostras de vinho produzidas no estado de São Paulo na safra de 2011. As amostras foram elaboradas por 12 produtores, situados nos municípios de Jundiaí (n=8), região de São Roque (n=8) e em São Miguel Arcanjo (n=8). Para cada amostra foi adquirida uma garrafa de vinho de 750 mL. Todas as amostras, após abertas, foram mantidas sob-refrigeração (0°C) e atmosfera de nitrogênio durante o período das análises.

Padrões e Reagentes

O padrão de referência secundário calibrado em relação ao padrão de referência primário certificado NBS 22, foi adquirido do Centro de Isótopos Estáveis da UNESP de Botucatu, SP, com valor isotópico de $-27,99 \pm 0,15 \text{ ‰ } ^{13}\text{C}$ e utilizado na calibração do equipamento. A água Milli-Q calibrado em relação ao padrão de referência primário certificado VSMOW, foi adquirida do Laboratório de Referência Enológica - LAREN, com valor isotópico de $-4,88 \pm 0,20 \text{ ‰ } ^{18}\text{O}$ também utilizado para a calibração do equipamento. O chromossorb w 30 – 45 mesh e as cápsulas de estanho foram obtidos da microanalyser.

Os padrões de trabalho utilizados foram no valor de $-29,53 \pm 0,02 \text{ ‰ } ^{13}\text{C}$ para o vinho e de $-6,1564 \pm 0,12 \text{ ‰ } ^{18}\text{O}$ para a H_2O milli-Q.

Os vinhos padrão utilizados foram vinho genuínos isentos de adição de água e chaptalização. Para a obtenção destes, foram realizadas 21 microvinificações na safra de 2011 no Laboratório de Ensaio em Bebidas do SENAI para compor um banco de vinhos puros.

No anexo IV e V estão apresentados os mapas com o local da coleta das uvas para as microvinificações. As microvinificações foram realizadas a partir de uvas de diferentes variedades produzidas na safra de 2011, nas regiões de Jundiaí, São Roque e São Miguel Arcanjo. Essas amostras foram cedidas gentilmente pelos produtores locais. As uvas foram coletadas no período da manhã, trazidas para o laboratório, resfriadas antes do início do processo de vinificação efetuado por método interno.

Após o término do processo produtivo, análises de pH, acidez total, acidez volátil bruta, acidez volátil corrigida, anidrido sulfuroso total, açúcares e razão isotópica de oxigênio e carbono foram efetuadas para caracterizar os vinhos padrões. Os ensaios de razão isotópica de oxigênio foram realizados no mesmo equipamento de realização dos ensaios das amostras e nas mesmas condições. Os resultados de razão isotópica de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) das 20 amostras de vinhos padrão da safra de 2011 ficaram entre -5,6595 ‰ e 0,2363 ‰. A partir da média e desvio padrão dos resultados de razão isotópica obtidos, e seguindo estatística proposta na metodologia normalizada, foi obtido o valor referência para o vinho, utilizado na expressão matemática do resultado. Optou-se pela utilização de somente 20 das 21 amostras representativas dos vinhos padrão de 2011, pois, a amostra 21 apresentou razão isotópica muito distinta das demais (5,1465 ‰), por ser a única representante do manejo em inversão de poda, esta amostra foi colhida em junho de 2011 durante o período seco, propício à maturação, o que resultou em razão isotópica com valor positivo característico de período de colheita seco.

As águas exógenas de referência foram obtidas através da coleta de 23 amostras de água de diferentes origens, rios, lagos, nascentes, poços, rede de esgoto e estações de tratamento, representativas das três regiões em estudo. Foi determinada a razão isotópica de oxigênio em triplicata em todas as amostras, cujos resultados estiveram entre $-7,5397 \pm 0,21$ ‰ e $-1,43 \pm 0,03$ ‰. O valor médio $-6,0637$ ‰ de todas as medidas foi utilizado no cálculo, como valor de referência para a água exógena.

Equipamentos e metodologia

Os valores de razão isotópica para $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ foram obtidos segundo a metodologia oficial descrita nas Instruções Normativas nº 4 de 05 de fevereiro de 2001 e nº 10 de 14 de abril de 2009 do MAPA, respectivamente. Para tanto foi utilizado um espectrômetro de massas de setor magnético modelo Delta V advantage (Thermo Fisher), instalado no Laboratório de Ensaios em Bebidas do SENAI em Campinas, SP e acoplado *on line* com sistemas de preparo de amostras para ^{13}C e ^{18}O , modelos Flash EA e Gasbench, respectivamente.

A determinação da razão isotópica de carbono foi realizada na fração alcoólica dos vinhos. Para tanto, o preparo de amostra consistiu nas seguintes etapas: Destilação de 1,5 mL de amostra em sistema fechado sob ação criogênica a (-196°C) e baixa pressão (10^{-3} mbar) por aproximadamente 20 minutos. Em seguida 1,5 µl do destilado foram acondicionados em cápsula de estanho contendo material absorvente (chromossorb w 30-60 mesh) para aprisionar a amostra e evitar volatilização.

O carbono presente na fração etanólica do destilado foi submetido à combustão completa em reatores de oxidação (óxido de cromo + óxido de cobalto) e redução (cobre metálico em filetes) no analisador elementar Flash EA acoplado *online*. A combustão foi realizada sob fluxo contínuo de Hélio 6.0 ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), sendo a temperatura de oxidação de 650°C e de redução de 1020°C. Os gases resultantes da combustão completa, após aprisionamento da água em armadilha de perclorato de magnésio, foram direcionados para uma coluna cromatográfica

porapak Q (30mx 0,25mmx 025 µm) em forno sob temperatura de 43°C, onde foram separados. Em seguida, o CO₂ foi analisado em espectrômetro de massas.

Para a medida de água exógena ($\delta^{18}\text{O}$), o preparo de amostra consistiu em: uma alíquota de 0,5 mL de amostra foi acondicionada em vial de 10 mL com fechamento hermético e submetida a *flush* de mistura gasosa contendo 0,3% de CO₂ 4.6 em Hélio 6.0, durante 200 segundos em vazão de 100 mL.min⁻¹ e posterior equilíbrio por 25 horas à 25°C (para que ocorra troca gasosa entre o ¹⁸O presente na água do vinho e o O do CO₂ calibrado). Após o tempo de equilíbrio foram feitas 10 admissões *on line* de 100 µL do *headspace* do vial. Essas alíquotas do *headspace* passaram por *trap* cuja função foi remover água e etanol remanescentes, e então foram direcionadas para a coluna cromatográfica porapak Q (30 m x 0,25 mm x 025 µm) em forno a 43°C. Em seguida, o CO₂ presente nas alíquotas foi analisado em espectrômetro de massas.

Em ambos os casos tanto para medida do ¹³C quanto para a do ¹⁸O, o CO₂ resultante do preparo de amostra é então direcionado para a câmara de ionização. Os isotopômeros de massa 44, 45 e 46 foram ionizados por impacto de elétrons a 70 eV e 200°C de temperatura. Em seguida foram direcionados, através do acelerador de íons, para o setor magnético onde, sob ação de um campo magnético fixo e de baixa pressão (10⁻⁷ mm.Hg), a trajetória do íon foi selecionada pela variação da tensão de aceleração dos íons (V) entre 2000V e 5000V e, por fim, direcionado para os três coletores tipo copo de Faraday, onde foram medidos simultaneamente os isotopômeros de m/z 44 (¹²C¹⁶O₂), 45 (¹³C¹⁶O₂ e ¹²C¹⁷O¹⁶O) e 46 (¹²C¹⁶O¹⁸O). Esse espectrômetro de massas é dotado de dupla admissão.

Durante o transcorrer da análise uma válvula trocadora, admite da fonte de íons, hora amostra hora padrão. As medidas foram feitas por comparação com padrão secundário calibrado em relação ao padrão primário de referência internacional certificado. Para o ^{13}C foi utilizado padrão de referência secundário calibrado em relação ao padrão de referência certificado NBS 22 com valor isotópico $-27,99 \pm 0,15 \text{‰}$ ^{13}C . Já para o ^{18}O foi utilizada a água Milli-Q calibrada em relação ao padrão de referência certificado VSMOW, com valor isotópico $-4,88 \pm 0,20 \text{‰}$ ^{18}O para calibração do equipamento.

Padrões de vinho e água Milli-Q calibrados em relação aos padrões secundários, foram utilizados como padrão de trabalho com valores $-29,53 \pm 0,02\text{‰}$ ^{13}C e $-6,1564 \pm 0,12\text{‰}$ ^{18}O , respectivamente e foram usados como verificação todas as vezes que o espectrômetro foi utilizado, sendo aceitos desvios de até $0,5 \text{‰}$.

A cada lote de corridas foram feitas 9 medidas de zero, intercaladas, relativas ao CO_2 calibrado para verificação dos desvios padrão do equipamento, com valor referência aceito em $0,06\text{‰}$.

Os resultados foram expressos em termos de empobrecimento (valores negativos) ou enriquecimento (valores positivos) em ^{18}O e ^{13}C em relação ao padrão internacional, que foi o VPDB para o ^{13}C e VSMOW para o ^{18}O . Os ensaios foram realizados em triplicata e os desvios padrão foram menores que $0,2\text{‰}$.

Os valores de percentuais de pureza ($\%C3$) na amostra foram obtidos utilizando-se a reta padrão da diluição isotópica, descrita na metodologia

normalizada, que foi construída à partir das determinações de razão isotópica em $\delta\text{‰}$ de destilados de vinho padrão puro e de destilados de produtos derivados de misturas proporcionais de C3 e C4 (BRASIL, 2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores de razão isotópica para as 24 amostras de vinho. 9

Os resultados das 24 amostras de vinho para a razão isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) ficaram entre $-21,950 \pm 0,12\text{‰}$ e $-28,367 \pm 0,11\text{‰}$. Assim, cerca de 55% das amostras de vinho analisadas não atenderam o limite estabelecido pela legislação brasileira, 3^oGL a 20°C de graduação alcoólica gerada a partir da chaptalização. Os dois valores mais negativos (maior empobrecimento) foram observados para as duas únicas variedades viníferas, uma Cabernet Sauvignon e uma Cabernet Franc com $-28,367 \pm 0,11\text{‰}$ e $-27,734 \pm 0,13\text{‰}$, respectivamente. Esses valores são característicos de plantas do ciclo fotossintético C3 puras (-27‰) sem misturas com as do tipo C4. Essas duas variedades foram vinificadas sem a adoção do procedimento de chapitalização. Apresentaram 100% do etanol advindo de plantas do ciclo fotossintético C3. Além dessas, mais 9 amostras atenderam os requisitos da legislação, denotando o cuidado dos produtores com a correção adequada durante a chaptalização. A variedade Lorena, inserida na

região recentemente, apresentou desempenho satisfatório sendo que os dois vinhos representativos dessa variedade são da região de São Roque e apresentaram $\delta^{13}\text{C}$ $-25,916 \pm 0,25 \text{ ‰}$ e $-26,266 \pm 0,23 \text{ ‰}$ e percentual de C3 entre $87,08 \text{ ‰}$ e $89,37 \text{ ‰}$ e $89,32 \text{ ‰}$ e $91,39 \text{ ‰}$.

Não foi possível traçar um perfil tendencioso para as amostras cujos resultados estiveram fora dos padrões, pois incluem diversas variedades, produtores, tipos de vinhos e regiões. No entanto, a incidência de amostras com resultados insatisfatórios foi maior na região de Jundiaí (75% das amostras coletadas), seguido de 50% das amostras de São Roque e de 37,5% das de São Miguel Arcanjo.

Dentre as amostras estudadas, foi possível verificar que pelo menos uma amostra de vinho obtida de cada variedade apresentou razão isotópica adequada. Isso indica que, quanto ao parâmetro de razão isotópica de carbono, todas as variedades podem ser utilizadas para produzir um vinho com o processo de chaptalização de acordo com as exigências legais. No entanto, se a uva não atingiu grau glucomérico suficiente para produzir o vinho com 12% de graduação alcoólica, existe a possibilidade de produzir um vinho com graduação alcoólica menor ou fazer cortes com vinhos de safras mais generosas para o atendimento desse requisito da legislação.

Tabela 1 – Razões Isotópicas de carbono e oxigênio para amostras de vinho

Amostras	Razão Isotópica de Carbono					Razão Isotópica de Oxigênio		
	Média $\delta_{\text{‰}}^{13}\text{C}$	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	%C3	Limite Crítico %C3	Média $\delta_{\text{‰}}^{18}\text{O}$	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação(%)
1	-21,950	0,120	0,560	63,50^64,53	72,37	-2,980	0,020	0,840
2	-20,312	0,061	0,300	53,74^54,30	73,82	-3,038	0,030	0,900
3	-23,031	0,170	0,740	69,88^71,35	72,12	-3,889	0,005	0,120
4	-22,602	0,130	0,590	67,38^68,62	74,25	-2,321	0,030	1,140
5	-24,169	0,150	0,630	76,84^78,27	73,31	-2,066	0,030	1,210
6	-24,292	0,180	0,760	77,55^79,06	72,09	-1,743	0,050	2,800
7	-21,723	0,170	0,790	61,83^63,43	72,68	-4,430	0,020	0,480
8	-21,636	0,180	0,820	61,31^62,89	75,57	-2,519	0,040	-1,540
9	-23,411	0,180	0,800	72,18^73,69	72,60	-1,836	0,050	2,820
10	-25,025	0,190	0,750	78,89^82,61	73,43	-2,657	0,040	1,440
11	-23,014	0,220	0,940	69,62^71,41	72,45	-2,323	0,030	1,450
12	-21,795	0,190	0,850	62,31^63,84	70,44	-2,581	0,030	1,200
13	-22,826	0,160	0,710	67,05^70,06	74,70	-2,220	0,080	3,380
14	-25,916	0,250	0,960	87,08^89,37	75,13	-2,164	0,010	0,240
15	-22,351	0,220	0,980	63,64^66,84	75,25	-2,096	0,010	0,340
16	-26,266	0,230	0,890	89,32^91,39	75,08	-1,817	0,003	0,170
17	-28,367	0,110	0,380	102,67^103,68	74,83	-0,679	0,040	5,220
18	-27,734	0,130	0,470	98,77^99,86	74,66	-0,425	0,060	15,190
19	-22,303	0,050	0,200	65,96^66,38	75,14	-4,800	0,040	0,820
20	-22,061	0,030	0,130	64,56^64,83	75,39	-4,830	0,110	2,220
21	-23,705	0,090	0,370	68,21^69,03	74,31	-2,690	0,030	0,970
22	-23,383	0,030	0,120	72,64^72,89	72,85	-2,937	0,030	1,000
23	-23,685	0,160	0,670	73,12^74,56	72,63	-2,974	0,050	1,670
24	-23,733	0,060	0,270	74,60^75,19	72,53	-3,061	0,003	0,110

NOTA: Médias de quantificações realizadas em triplicadas verdadeiras

Oliveira et al., (2002) avaliaram a razão isotópica de carbono em vinhos chileno, italiano e brasileiro e encontraram valores até menores do que os observados neste trabalho. Os valores encontrados pelos autores nas amostras de vinhos brasileiros foram entre -25,1‰ e -17,1‰, evidenciando a presença de carbono de origem C4. Os vinhos paulistas avaliados nesta pesquisa apresentaram valores mais negativos que as amostras brasileiras estudadas por Oliveira et al., (2002) indicando que a participação de espécie C4 (açúcar) no vinho do estado de São Paulo é menor do que nos vinhos avaliados por Oliveira et al. (2002).

Não foram encontradas diferenças significativas (teste de Tukey, $p < 0,05$) entre as razões isotópicas de carbono entre os vinhos tintos e brancos. Quanto à diferença entre as regiões, foi verificado que as amostras da região de São Roque foram significativamente diferentes das amostras das regiões de Jundiaí e São Miguel Arcanjo (estatisticamente iguais entre si). As amostras de São Roque apresentaram média menor (-24,754 ‰) que as de Jundiaí e São Miguel Arcanjo (-22,464 ‰ e -23,3975 ‰, respectivamente). Esses resultados podem ser explicados pela presença de 4 amostras da região de São Roque que apresentaram valores maiores que 85% de fonte C3 (uva) como apresentado na figura 2. Duas delas são vinhos elaborados com variedades viníferas (Cabernet Sauvignon e Cabernet Franc) e outras duas são as híbridas BRS Lorena, que parecem estar bem adaptadas à região, e devem ter atingido potencial enológico satisfatório, sendo necessária pequena correção no mosto para atingir graduação alcoólica suficiente.

A figura 1 mostra a relação média entre a quantidade de fonte C3 e C4 observadas nos vinhos das regiões de Jundiaí, São Miguel Arcanjo e São Roque.

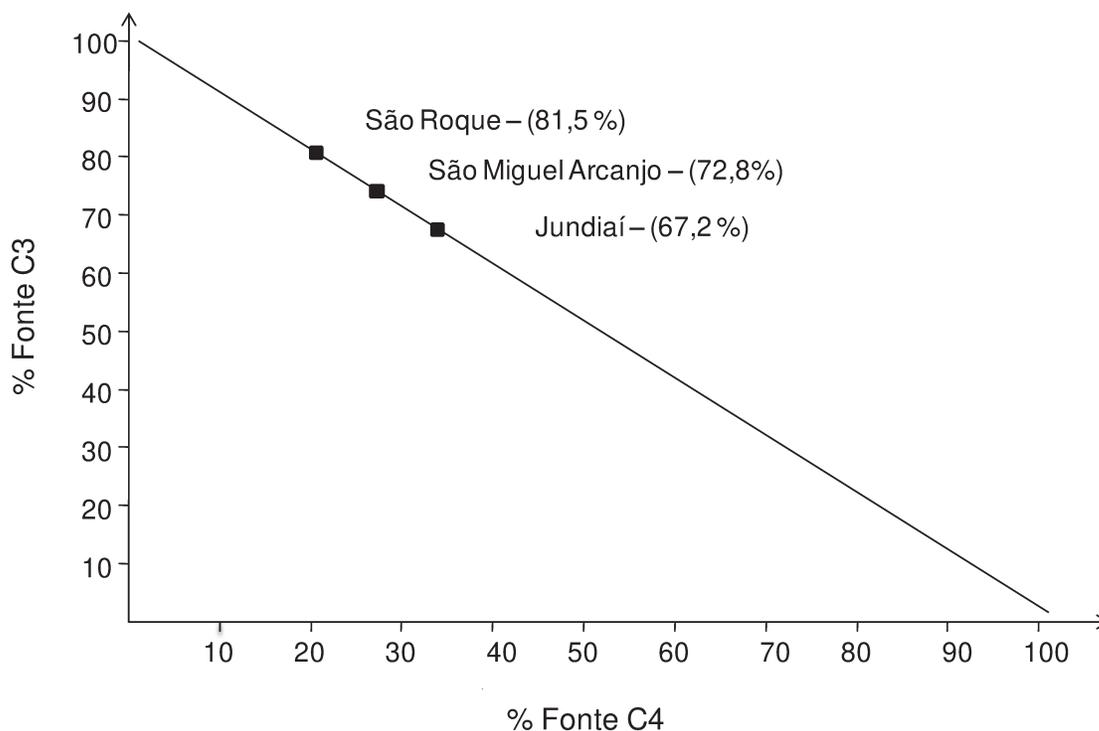


Figura 1 – Representatividade média de fonte C3 (uva) e C4 (açúcar de cana) nos vinhos das regiões de Jundiaí, São Miguel Arcanjo e São Roque.

A representatividade média de fonte C3 em vinhos considerando-se as diferentes variedades pode ser observada na figura 2.

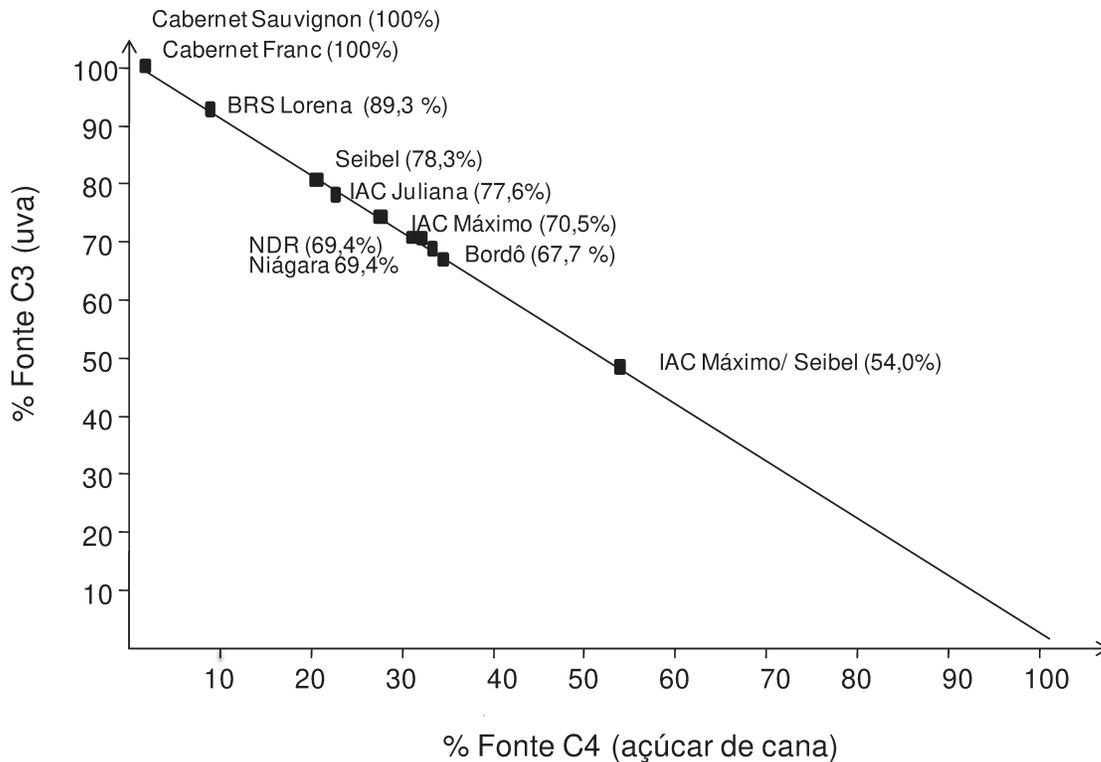


Figura 2. Relação entre a quantidade média de fonte C3 e C4 por variedade.

Já para a razão isotópica de oxigênio, os valores ‰ de ^{18}O encontrados para as amostras de vinho analisadas, ficaram entre $-4,8295\text{‰}$ e $-0,4254\text{‰}$. Valores mais “negativos” de razão isotópica de oxigênio podem indicar maior quantidade de água do solo, proveniente da chuva, o que pode ser diretamente correlacionado com o alto índice pluviométrico durante a vindima. Os padrões de vinhos puros utilizados para obtenção do valor referência para avaliação da adição

de água exógena ao processo produtivo, também mostraram valores negativos em concordância com a quantidade de chuvas no período da vindima. Essas informações corroboram com as recomendações de Dutra (2011), sobre a importância de atualizar em todas as safras a elaboração de padrões para obtenção de valores de referência adequados.

Os valores encontrados para os vinhos padrão estiveram entre -5,6595 ‰ e 0,2363 ‰. Como pode ser observado, nenhuma amostra apresentou valor mais negativo do que -5,6595 ‰. Os valores encontrados para as amostras, quando comparados tanto com o valor de referência quanto com o próprio intervalo para vinhos puros, indicam que a água presente nas amostras são proveniente da própria uva, sem adição proposital e/ou ilegal.

Não foram encontradas diferenças significativas (teste de Tukey, $p < 0,05$) nos valores de razões isotópicas de oxigênio entre os vinhos tintos e brancos. Quanto à diferença entre as regiões, da mesma forma como para a razão isotópica de carbono, as amostras da região de São Roque apresentaram média maior (-1,78809‰) e diferente das médias das regiões de Jundiaí (-2,87323‰) e São Miguel Arcanjo (-3,22311‰), que são estatisticamente iguais entre si. A diferença observada entre as médias de razão isotópica de ^{18}O dessas regiões, está de acordo com o descrito por Dutra (2011), pode estar correlacionada com o índice pluviométrico (Anexos 1, 2 e 3) durante toda a vindima e, principalmente, nos últimos 15 dias antes da colheita.

CONCLUSÃO

Para as razões isotópicas de carbono, 55% das 24 amostras apresentaram valores em desacordo com a legislação brasileira evidenciando que a prática da chaptalização não tem sido realizada de forma correta. Os resultados das análises de razão isotópica de oxigênio indicaram que todas as amostras continham somente água proveniente da uva, sem a adição de água exógena e, portanto, de acordo com a legislação em vigor para este parâmetro.

A respeito das amostras cujo processo de chaptalização foi realizado de forma equivocada, vale salientar que as uvas utilizadas para a elaboração dos vinhos da safra de 2011 receberam uma elevada incidência pluviométrica, o que dificulta a obtenção de um elevado grau alcoólico devido ao menor teor de açúcares da uva. No entanto, mesmo com o excesso de chuvas, é imprescindível que o processo de chaptalização seja realizado de acordo com os limites legais.

Os estudos realizados nesse trabalho evidenciam a necessidade de aprimoramento no processo produtivo dos vinhos nas regiões de Jundiaí, São Miguel Arcanjo e São Roque, do estado de São Paulo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, ao Conselho Nacional de Pesquisa e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMI, L. Caracterização dos vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon da serra gaúcha através de determinação das razões isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 2006. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Biotecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006. 83 p.

BOUTTON, T. W. Stable carbon isotope ratios of natural materials: Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments. In: COLEMAN, D.C.;FRY,B. (Ed.) Carbon Isotope techniques. New York: Academic Press, 1991, cap.11, p. 173 – 185.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA. Decreto nº 99.066 de 08 de março de 1990. Regulamenta a Lei n.º 7.678, de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados do vinho e da uva. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 de agosto de 1990. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> >. Acesso em: 01/12/2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – Instrução Normativa nº 04 de 05 de fevereiro de 2001. Aprova metodologia analítica de razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em produtos e subprodutos das plantas de ciclo fotossintético C3 e C4. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 08 de fevereiro de 2001. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> > Acesso em: 01/12/2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – Instrução Normativa nº 10 de 14 de abril de 2009. Oficializa metodologia analítica para determinação da razão isotópica em $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ da água dos vinhos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 de abril de 2009. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> >. Acesso em: 01/12/2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Lei nº 10.970 de 12 de novembro de 2004. Altera dispositivos da LEI 7.678 de 8 de novembro de 1988. A produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho. Diário Oficial da União. Brasília, 16 de novembro de 2004. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> >. Acesso em: 01/12/2012.

BREAS, O.; RENIERO, F.; SERRINI, G. Isotope Ratio Mass Spectrometry: Analysis of wines from Different European Countries. Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1994, v. 8, p. 967 – 970.

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

DUTRA, S. V., Análises Isotópicas e Elementos Minerais na determinação de origem Geográfica de vinhos brasileiros. Tese de Doutorado - Centro de ciências Agrárias e Biológicas, programa de pós graduação em Biotecnologia. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011, 72p.

FARQUHAR, G.D. EHLERINGER, J.R.; HUBICK, K.T. Carbon isotope

discrimination and photosynthesis. Annual review of plant physiology and plant molecular biology, 1989, v.40, p. 503-507.

INGRAHAN, N. L.; CALDEWEL, E. A., Influence of the weather on the stable isotopic ratios of wine: tools of weather climate resolution? Journal of geophysical. Research, 1999, 27, p. 2185 – 2194.

KOSIR, I.J.; OGRINC, N.; KIDRIC, J. Use of SNIF-NMR and IRMS in combination of Chemometric methods for the Determination of chaptalization and Geographical origin of Wines (the example of Slovenian wines). Analytica Chimica Acta, 2001, 429, p. 195 – 206.

MARIN, Fabio Ricardo, CPTIA – Embrapa, 2005. Disponível em: <http://www.agritempo.gov.br/zonvinho/Equipe.html>. Acesso em: 06/10/2012.

NAVARRE, C.ENOLOGIA: Técnicas de Produção do Vinho (1994). Publicações Europa – América, Ltda. Edição nº 137047/9019, abril de 2008.

OLIVEIRA, A.C.B.; SALIMON, C. I.; CALHEIROS, D. F.; FERNANDES, F.A.; VIEIRA, I. ; CHARBEL, L. F.; PIRES, L. F.; NOGUEIRA, S.F.; VIEIRA, S.; MOREIRA, M. Z.; MARTINELLI, L. A.; CAMARGO, P. B. Isótopos estáveis e produção de bebidas: de onde vem o carbono que consumimos? Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP, 2002, 22, 3, p. 285 – 288.

ROSSMANN, A. Determination of stable isotope ratios in food analysis. Food Reviews International, 2001, 17(3), p. 347–381.

VENTURINI FILHO, W.G. BEBIDAS ALCOÓLICAS: Ciencia e Tecnologia – São Paulo, Brasil, Ed. Blucher, 2010, v. 1, 461 p.

CONCLUSÃO GERAL

As técnicas de determinação da razão isotópica de carbono e oxigênio se apresentaram como importantes ferramentas analíticas para a avaliação da qualidade da chaptalização e da adição de água exógena nos vinhos paulistas. Dentre as amostras estudadas, 55% apresentaram adição de açúcar acima do limite permitido pelo Ministério da Agricultura. Por outro lado, nenhuma amostra apresentou adição de água exógena, estando de acordo com a legislação para este parâmetro.

A respeito das amostras cujo processo de chaptalização foi realizado de forma equivocada, vale salientar que as uvas utilizadas para a elaboração dos vinhos da safra de 2011 receberam uma elevada incidência pluviométrica, o que dificulta a obtenção de um elevado grau alcoólico devido ao menor teor de açúcares da uva. No entanto, mesmo com o excesso de chuvas, é imprescindível que o processo de chaptalização seja realizado de acordo com os limites legais.

Intervenções no manejo das videiras como, por exemplo, a inversão da poda para que a colheita coincida com período de baixa precipitação pluviométrica, é uma alternativa viável para as regiões estudadas. Outra possibilidade é a elaboração de vinhos com teor alcoólico menor, no entanto, este procedimento gera um produto final mais instável durante a vida de prateleira. Nas safras em que as condições climáticas são um impedimento para que a uva atinja a maturação tecnológica, outra opção, seria a realização de cortes com vinhos de

safras mais generosas, a fim de atingir vinhos com a graduação alcoólica adequada.

Fica clara a necessidade de intervenções nos processos produtivos ou nos modos da produção primária para melhorar a qualidade da uva e do vinho paulista. Os resultados desse trabalho ajudaram a evidenciar esse cenário e contribuem para a literatura da área no aumento de dados sobre a vitivinicultura do estado de São Paulo.

Os resultados deste trabalho foram obtidos do estudo de uma única safra, para uma avaliação mais efetiva de razão isotópica de carbono nestas regiões, mais safras deverão ser estudadas como continuidade deste trabalho, pois por restrição de tempo não foi possível a avaliação de duas safras consecutivas, que é o mais recomendado para pesquisas nas quais variáveis climáticas podem interferir significativamente nos resultados.

ANEXOS

ANEXO I – Dados climáticos de Jundiaí

DATA	CHUVA (mm)	T °C MÁX.	T °C MÍN.	DATA	CHUVA (mm)	T °C MÁX.	T °C MÍN.	DATA	CHUVA (mm)	T °C MÁX.	T °C MÍN.
01/01/2011	0	27,5	18,6	01/02/2011	0,8	32,1	18,4	01/03/2011	21,6	26,7	17,8
02/01/2011	24,9	27,5	18,8	02/02/2011	0	28,4	19	02/03/2011	0,8	25,2	18,5
03/01/2011	46	22,5	18,1	03/02/2011	0,8	28,9	18,7	03/03/2011	16,8	21	16,4
04/01/2011	55,9	25,9	18,6	04/02/2011	5,3	24,5	19,1	04/03/2011	5,3	21,1	16,5
05/01/2011	7,9	25,9	19,6	05/02/2011	13	26,2	18	05/03/2011	5,8	23,2	16,8
06/01/2011	45,7	31,6	18,8	06/02/2011	0	32,2	17,9	06/03/2011	6,1	21,3	16,3
07/01/2011	2,8	30,1	19,3	07/02/2011	0	33	19,3	07/03/2011	1,8	25,9	16,4
08/01/2011	0	28,9	19,2	08/02/2011	0	33	18,4	08/03/2011	1,3	23,3	16,5
09/01/2011	60,2	30,3	18,7	09/02/2011	0	32,2	17,9	09/03/2011	0	24,7	16,7
10/01/2011	26,4	30	19,3	10/02/2011	0	32,6	18,6	10/03/2011	0	28	17
11/01/2011	30,5	29,5	19,1	11/02/2011	3,3	29,6	18	11/03/2011	0	29,6	17,6
12/01/2011	4,3	27,4	19,6	12/02/2011	0	31,4	17,4	12/03/2011	1,8	29,8	18,4
13/01/2011	30,5	27,6	18,8	13/02/2011	0	32,8	18,4	13/03/2011	14,2	25	19,2
14/01/2011	83,6	26,2	19,1	14/02/2011	0	29,6	18,7	14/03/2011	4,3	29,4	17,9
15/01/2011	83,6	26,2	19,1	15/02/2011	50	30,5	17,8	15/03/2011	0	27,2	19,1
16/01/2011	0	30,2	18,3	16/02/2011	6,4	28,3	18,3	16/03/2011	0	27,2	18,7
17/01/2011	3,8	31,5	18,7	17/02/2011	9,7	30,7	17,3	17/03/2011	0	23,6	17,5
18/01/2011	18	30,8	19,1	18/02/2011	0,5	30,8	17	18/03/2011	0	28,3	18,9
19/01/2011	16,8	30,8	18,6	19/02/2011	4,1	30,3	17,9	19/03/2011	7,1	29,6	19,4
20/01/2011	16,8	30,8	18,6	20/02/2011	0	31,6	18,4	20/03/2011	0	23,7	18,5
21/01/2011	0,5	26,9	19,2	21/02/2011	17,8	32,7	19	21/03/2011	0	23,5	17,4
22/01/2011	0	32,9	19,1	22/02/2011	23,9	32	16,6	22/03/2011	0	27,1	17,7
23/01/2011	0	32,9	19	23/02/2011	11,4	31,1	17,8	23/03/2011	0	26,5	17,6
24/01/2011	6,4	32,2	17,9	24/02/2011	8,9	30,7	18,6	24/03/2011	0	26,8	17,9
25/01/2011	6,6	32,3	18,7	25/02/2011	15,8	30,6	18,8	25/03/2011	0	28,4	17,1
26/01/2011	0	31,7	18,4	26/02/2011	8,6	31,3	18,5	26/03/2011	0,3	30,5	17,8
27/01/2011	0	31,9	18,9	27/02/2011	0	32	18,5	27/03/2011	0	32,6	18,5
28/01/2011	0	32,7	18,2	28/02/2011	1,5	31	19,3	28/03/2011	0,3	32,6	19,8
29/01/2011	0	32,8	19,5					29/03/2011	0	30,6	19,6
30/01/2011	29,2	33,5	18,3					30/03/2011	7,6	29,6	19,2
31/01/2011	0,3	32,1	19					31/03/2011	0	25,1	18,3

Fonte: CIIAGRO – Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo.

ANEXO II – Dados climáticos de Ibiúna – utilizados para descrever a região de São Roque

DATA	CHUVA (mm)	T °C MÁX.	T °C MÍN.	DATA	CHUVA (mm)	T °C MÁX.	T °C MÍN.	DATA	CHUVA (mm)	T °C MÁX.	T °C MÍN.
01/01/2011	0	25,5	16,5	01/02/2011	0,9	26,5	18,0	01/03/2011	1,9	23,9	17,3
02/01/2011	0	23,5	17,1	02/02/2011	12,1	28,7	18,4	02/03/2011	12,5	19,4	15,3
03/01/2011	0	21,7	17,9	03/02/2011		25,6	18,4	03/03/2011		20,8	14,5
04/01/2011	0	25,8	18,9	04/02/2011	0,5	25,3	18,6	04/03/2011		23,2	16,3
05/01/2011	36	28,4	19,1	05/02/2011	0,5	31,0	16,4	05/03/2011		21,4	16,0
06/01/2011	34	30,2	18,1	06/02/2011		31,7	18,0	06/03/2011		24,4	15,7
07/01/2011	0	28,6	18,9	07/02/2011	0,6	31,5	18,5	07/03/2011	4,1	23,7	15,9
08/01/2011	0	27,3	18,5	08/02/2011	1,8	31,6	17,0	08/03/2011	3,8	22,1	15,9
09/01/2011	0	29,2	18,5	09/02/2011		31,3	17,0	09/03/2011	3,1	26,2	17,1
10/01/2011	64	29,6	18,3	10/02/2011	10,3	31,2	17,5	10/03/2011		27,3	16,6
11/01/2011	28	27,3	18,4	11/02/2011		30,1	18,2	11/03/2011	18,3	27,8	18,3
12/01/2011	0	24,9	17,9	12/02/2011		31,0	16,5	12/03/2011	7,4	21,4	18,9
13/01/2011	8	26,5	17,3	13/02/2011		29,4	18,5	13/03/2011	6,6	28,2	18,5
14/01/2011	0	27,7	18,7	14/02/2011		30,1	18,8	14/03/2011	11,9	26,4	16,9
15/01/2011	0	28,3	18,6	15/02/2011		25,3	18,7	15/03/2011	0,3	24,0	17,0
16/01/2011	0	31,2	17,4	16/02/2011	8,8	29,9	18,1	16/03/2011		22,2	15,7
17/01/2011	16	25,0	19,1	17/02/2011	18,1	29,6	16,5	17/03/2011	7,6	25,9	15,9
18/01/2011	0	29,6	18,8	18/02/2011	40,7	29,0	14,8	18/03/2011	12,2	28,7	18,4
19/01/2011	10	28,6	18,7	19/02/2011	21,0	31,0	17,7	19/03/2011	11,0	21,2	15,7
20/01/2011	14,4	28,9	18,4	20/02/2011		31,2	17,9	20/03/2011	0,9	19,2	15,8
21/01/2011	2	31,1	18,2	21/02/2011		32,0	17,5	21/03/2011		22,4	16,8
22/01/2011	0	31,4	19,4	22/02/2011		30,8	16,8	22/03/2011		25,2	14,9
23/01/2011	0	31,1	17,2	23/02/2011		29,3	18,4	23/03/2011		26,7	17,0
24/01/2011	0	31,1	16,1	24/02/2011	3,6	29,8	17,8	24/03/2011		27,9	17,6
25/01/2011	46	31,0	17,7	25/02/2011		29,3	18,4	25/03/2011		29,8	16,3
26/01/2011	18	30,0	17,1	26/02/2011		30,2	18,2	26/03/2011		30,2	17,0
27/01/2011	0	31,3	18,0	27/02/2011		29,8	17,4	27/03/2011		30,7	18,2
28/01/2011	0	32,4	17,5	28/02/2011	29,1	27,0	17,3	28/03/2011		28,8	18,2
29/01/2011	0	32,4	19,2					29/03/2011		26,4	18,5
30/01/2011	0	31,7	17,9					30/03/2011		22,0	16,6
31/01/2011	0	29,9	18,4					31/03/2011	0,2	24,7	15,7

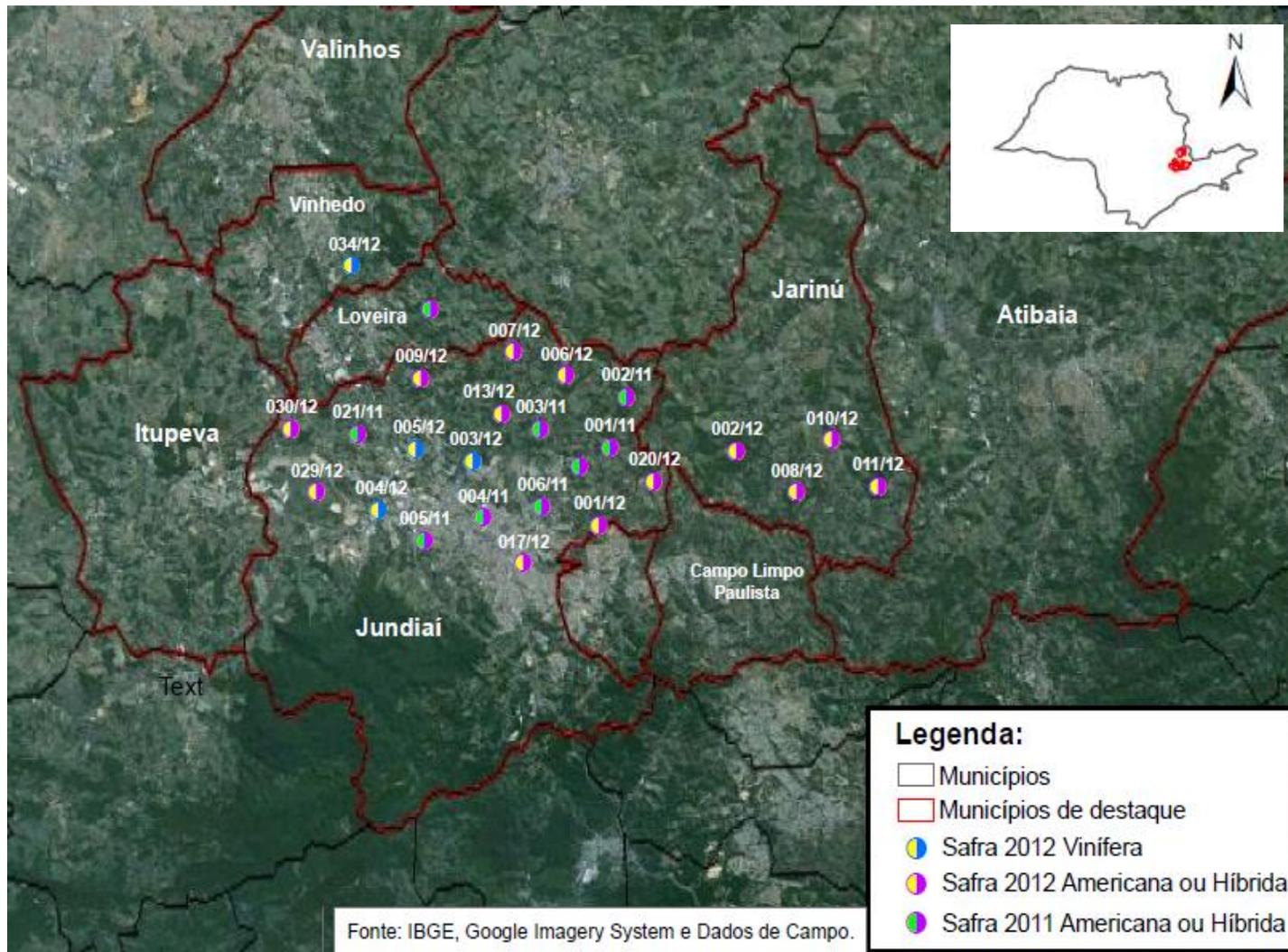
Fonte: CIIAGRO – Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo.

ANEXO III - Dados climáticos de Capão Bonito – utilizados para descrever a região de São Miguel Arcanjo

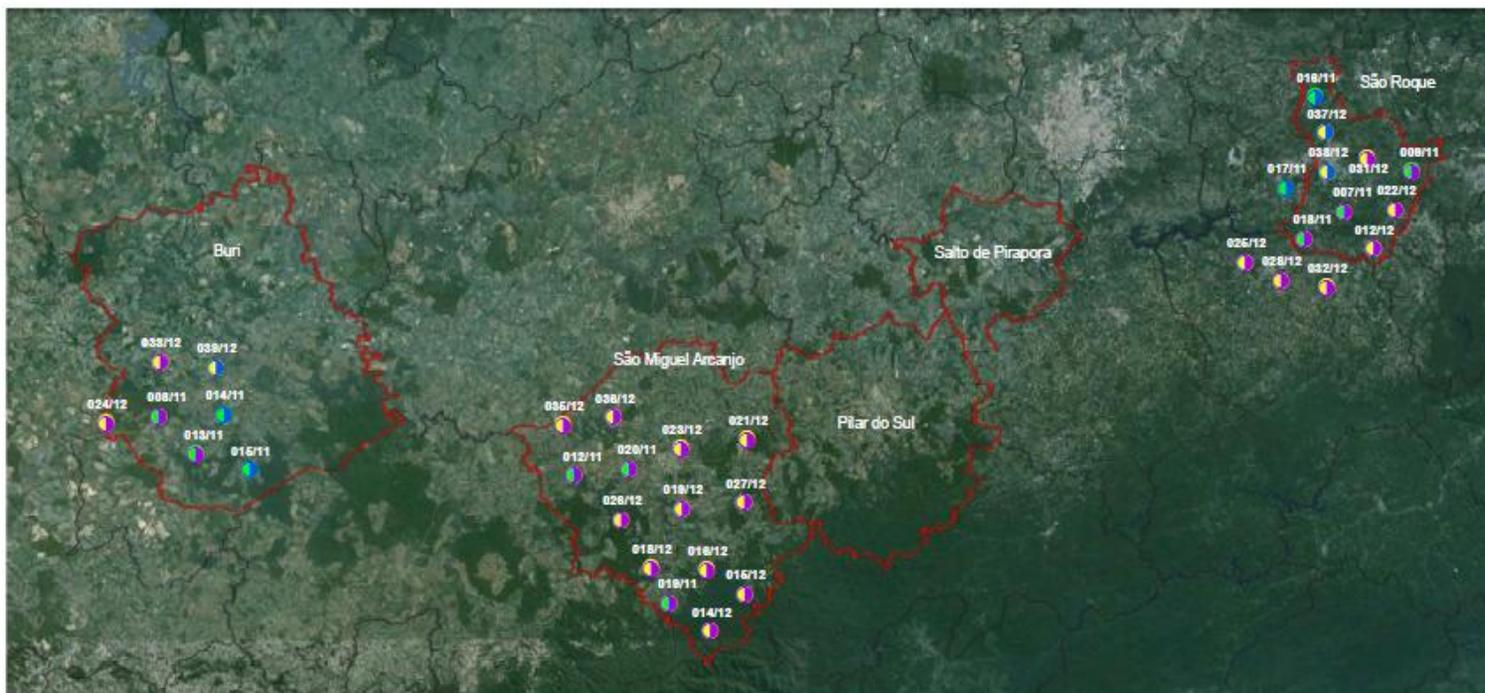
DATA	CHUVA (mm)	T °C MÁX.	T °C MÍN.	DATA	CHUVA (mm)	T °C MÁX.	T °C MÍN.	DATA	CHUVA (mm)	T °C MÁX.	T °C MÍN.
01/01/2011	0	23,1	16,7	01/02/2011	29,7	26,5	16,9	01/03/2011	0	23,4	17
02/01/2011	0	23,1	17,2	02/02/2011	20,6	26,8	17,4	02/03/2011	0	22	16,8
03/01/2011	0	23,4	17,2	03/02/2011	1,8	22,4	18	03/03/2011	4,6	19,4	15,6
04/01/2011	15,5	23,7	16,9	04/02/2011	5,6	23,7	17,8	04/03/2011	0	20,9	15,8
05/01/2011	18	23,7	17,3	05/02/2011	1,3	26,3	16,5	05/03/2011	2,5	22,4	16,2
06/01/2011	1	25,6	17,1	06/02/2011	5,3	28,7	17,4	06/03/2011	0,8	21,4	15,8
07/01/2011	0,8	28,1	16,3	07/02/2011	12,7	28,3	16,8	07/03/2011	1,3	23,2	16
08/01/2011	0,8	22,9	16,6	08/02/2011	17,8	25,6	17	08/03/2011	0	23,1	16,8
09/01/2011	1,8	26,6	16,9	09/02/2011	0	27,7	16,6	09/03/2011	0	24,9	16,5
10/01/2011	20,6	25,3	17,5	10/02/2011	13	27,9	17,3	10/03/2011	0,3	26,5	17
11/01/2011	7,1	25,3	16,3	11/02/2011	1,5	27,3	17,3	11/03/2011	0	26,7	18,3
12/01/2011	5,3	24,7	16,4	12/02/2011	0,3	26,1	17	12/03/2011	15,2	26,5	18,2
13/01/2011	20,8	23,9	16,1	13/02/2011	0,3	28,4	17,7	13/03/2011	2,3	22,8	17,9
14/01/2011	12,2	25,1	16,3	14/02/2011	7,6	27,1	18	14/03/2011	0	24,2	17,4
15/01/2011	7,4	25,5	14,8	15/02/2011	0,5	27,2	17,8	15/03/2011	6,6	21,1	17,1
16/01/2011	0	26,9	16,6	16/02/2011	8	29	17	16/03/2011	0	21,1	15,2
17/01/2011	1,8	29,7	17,2	17/02/2011	0,3	27,5	16	17/03/2011	0	20,7	15,4
18/01/2011	1,8	25,2	17,2	18/02/2011	21,6	26,7	15,9	18/03/2011	0	23,5	16,3
19/01/2011	23,9	23,3	17,1	19/02/2011	0	27,5	17	19/03/2011	0	28,1	18,1
20/01/2011	5,8	23,3	17,2	20/02/2011	2,5	28,8	16,7	20/03/2011	0	22,4	15,1
21/01/2011	14,5	24,8	16,3	21/02/2011	24,4	29,5	17,6	21/03/2011	0	21	15,1
22/01/2011	3	25,5	17,5	22/02/2011	0,5	31,6	18,8	22/03/2011	0	22,5	16
23/01/2011	0,3	28,8	18,8	23/02/2011	0	28,8	17,6	23/03/2011	0	24	16,7
24/01/2011	12,5	29,4	16,6	24/02/2011	8,6	28,7	17,1	24/03/2011	10,2	25,6	16,6
25/01/2011	0	28,8	18,1	25/02/2011	0	28	17,9	25/03/2011	0	26,6	15,6
26/01/2011	0	29,5	16,9	26/02/2011	0	27,7	18,8	26/03/2011	0	27,5	16,6
27/01/2011	0	29,5	18	27/02/2011	0	28	18	27/03/2011	0	27,7	17,5
28/01/2011	0	30,5	16,6	28/02/2011	0	24,5	18	28/03/2011	2,3	29,5	17
29/01/2011	3,6	30,3	17					29/03/2011	0	26,3	17,1
30/01/2011	0	30,8	18,1					30/03/2011	0	22,6	17,3
31/01/2011	0	30,3	17,5					31/03/2011	0	22,2	16

Fonte: CIIAGRO – Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo.

ANEXO IV – Mapa da localização das amostras coletadas de uva na região de Jundiaí para a elaboração dos vinhos padrão.



ANEXO V – Mapa da localização das amostras coletadas de uva na região de São Roque e São Miguel Arcanjo para a elaboração dos vinhos padrão.



Legenda:

□ Municípios

□ Municípios de destaque

● Safra 2011 Americana ou Híbrida

● Safra 2011 Vinífera

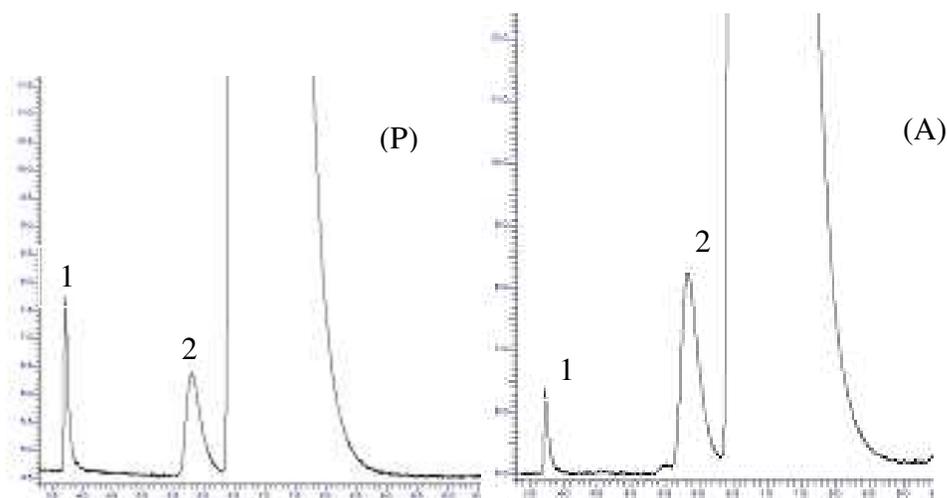
● Safra 2012 Americana ou Híbrida

● Safra 2012 Vinífera



Fonte: IBGE, Google Imagery System e Dados de Campo.

Anexo VI – Perfil cromatográfico do padrão (P) e de amostra de vinho (A) na determinação de acetaldeído (1) e metanol (2), por cromatografia gasosa.



Condições cromatográficas: Cromatógrafo da Perkin Elmer, modelo Clarus 600 equipado com detector de ionização de chama e injetor automático. Os analitos foram separados em coluna Elite-wax (60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) da Perkin Elmer. O gás de arraste foi Hélio 6.0 com vazão de 2 ml.min⁻¹. A rampa de temperatura da coluna foi programada para 40°C durante 5 minutos, seguida de taxa de incremento de 4°C por minuto até atingir 80°C e de 40 °C por minuto até atingir 200°C. Foi injetado 1 μ L de amostra, no modo split, com razão de divisão de vazão 60:1. A temperatura do injetor foi de 220°C e do detector de 250°C. Os gases do detector foram hidrogênio e ar sintético nas vazões de 45 e 450, respectivamente.