

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
**Instituto de Física**  
Física Bacharelado

Marcelo Knebel

# **ESTUDO DE DERIVADOS DA UVA ATRAVÉS DAS TÉCNICAS MEV-SIMS E PIXE**

Porto Alegre

2024

Marcelo Knebel

## **ESTUDO DE DERIVADOS DA UVA ATRAVÉS DAS TÉCNICAS MEV-SIMS E PIXE**

Trabalho de Conclusão de Curso realizado sob orientação do Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias, apresentado para obtenção do grau de Bacharelado em Física.

Porto Alegre

2024

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

A ficha catalográfica, gerada pelo Sistema para Geração Automática de Ficha Catalográfica para Teses, Dissertações e TCCs da UFRGS, deve ser copiada como imagem e colada aqui.

**APENAS NA VERSÃO FINAL APÓS A BANCA.**

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Marcelo Knebel

### ESTUDO DE DERIVADOS DA UVA ATRAVÉS DAS TÉCNICAS MEV-SIMS E PIXE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Física do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias

**Aprovada em:** Porto Alegre, 3 de abril de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Johnny Ferraz Dias - UFRGS

---

Nome e titulação do orientador  
Instituição do orientador

Dr. Raul Carlos Fadanelli Filho - UFRGS

---

Nome e titulação do membro da banca  
Instituição do membro da banca

Dr. Raquel Silva Thomaz - PUCRS

---

Nome e titulação do membro da banca  
Instituição do membro da banca

## **AGRADECIMENTOS**

Acima de tudo, gostaria de agradecer aos meus pais, Haroldo e Neli, que durante toda a minha vida e jornada me apoiaram incondicionalmente nas minhas escolhas e me incentivaram sem nunca duvidar de mim até mesmo quando eu mesmo não acreditava. Não há palavras o quanto isso significou e significa para mim.

Agradeço também à minha namorada, Maria, pelo apoio e surtos durante toda a reta final, me mantendo seguro e mais calmo ao seu lado.

Ao meu Sensei Rafael por sempre torcer por mim e por tantas coisas que me ensinou durante os 18 anos que nos conhecemos.

Aos meus colegas de trabalho, Arilsson, Júlia e Gabriel, por terem segurado as pontas enquanto eu estava ausente e terem compreendido quando tirava folgas de última hora para dedicar ao curso.

Ao meu gerente, Thiago, pelo apoio e exemplo.

Ao meu orientador, o professor Johnny Ferraz Dias, pela paciência e pelos aconselhamentos durante todo meu trabalho de conclusão e por toda sua dedicação e compreensão.

Aos meus colegas, professores e técnicos do laboratório, Deiverti, Douglas, Henrique, Paola, Guilherme, professor Lívio, Agostinho, Leandro e Kovalick por sempre estarem disponíveis.

A todos os meus amigos que ouviram eu reclamar durante todo o processo e que foram compreensíveis durante meu desaparecimento nessa reta final do curso.

Aos diversos professores da UFRGS que contribuíram durante toda a minha formação

*Não são nossas habilidades que mostram quem realmente somos, são as nossas escolhas. (Alvo Dumbledore)*

## RESUMO

Este trabalho de conclusão de curso concentra-se no estudo detalhado dos derivados da uva, particularmente o vinho tinto Cabernet Sauvignon, o vinho branco Chardonnay e os sucos de uva tinto e branco da marca Aurora. Através da técnica PIXE, foi realizada uma análise elementar, enquanto o estudo do Resveratrol foi feito utilizando a técnica MeV-SIMS. Foi desenvolvida uma metodologia para preparação das amostras e determinação das condições experimentais para as medições, permitindo identificar a presença de Resveratrol no vinho e no padrão de resveratrol. No entanto, o resveratrol não foi encontrado no suco de uva. A análise elementar utilizando a técnica PIXE revelou semelhanças nas composições do suco de uva e do vinho, com elementos como Mg, Si, Al, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Zn, Br, Rb e Sr presentes em ambas as amostras, apesar de Ti, Rb e Sr aparecerem em menores quantidades. Este estudo oferece uma compreensão abrangente da distribuição do Resveratrol e da composição elementar em derivados da uva.

**Palavras-chave:** Resveratrol, PIXE, MeV-SIMS, Uva, Vinho, Aurora

## ABSTRACT

This undergraduate thesis focuses on a detailed study of grape derivatives, particularly the Cabernet Sauvignon red wine, Chardonnay white wine, and the red and white grapes juices from the Aurora brand. An elemental analysis was carried out using the PIXE technique, while the study of Resveratrol was conducted utilizing the MeV-SIMS technique. A methodology was developed for sample preparation and determining experimental conditions for measurements. This allowed the identification of Resveratrol presence in wine and the Resveratrol standard, but not in grape juice. The elemental analysis using PIXE technique revealed similarities in the composition of the wine and grape juice, with elements such as Mg, Si, Al, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, and Sr present in both samples, although Ti, Rb, and Sr appeared in smaller amounts. This study offers a comprehensive understanding of Resveratrol distribution and the elemental composition in grape derivatives.

**Keywords:** Resveratrol, PIXE, MeV-SIMS, Grape, Wine, Aurora



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura molecular do Resveratrol presente na Uva com massa molar de 228.23 g/mol.....	12
Figura 2: Acelerador Tandetron IF-UFRGS com destaque (em vermelho) para as linhas PIXE e MeV-SIMS (Adaptado de 7).....	14
Figura 3: Feixe de próton provocando a emissão de um elétron da camada K para um átomo de cálcio. (Retirado de 10) .....	16
Figura 4: Vacâncias geradas pela ionização são preenchidas com seus respectivos raios-X emitidos (Retirado de 10).....	16
Figura 5: Espectro PIXE de Café com as indicações dos elementos. Na imagem temos o fundo devido ao bremsstrahlung e os picos de raios X característicos. (Retirado de 9).....	18
Figura 6: Vista (a) externa e (b) interna da linha experimental MeV-SIMS do LII (1 – Analisador por tempo de voo; 2 – canhão de elétrons; 3 – cabo responsável pelo pulso de extração; 4- linha do feixe primário) .....	20
Figura 7: Espectro de massa medido da leucina (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ). Diversas outras moléculas oriundas de diversas fragmentações também podem ser vistas no espectro. ....	20
Figura 8: Exemplo de como o Reflectron Analyser é utilizado para refletir íons de mesma massa com energia cinética distintas (Retirado de 18) .....	23
Figura 9: Foto de um detector MCP constituído de uma matriz de canais de vidro (borossilicato) cortada em forma de disco fino (Retirado de 19) .....	24
Figura 10: (a) Vinho Branco Aurora Chardonnay Safra 2022 (b) Vinho Tinto Boscato Cabernet Sauvignon Safra 2021 .....	25
Figura 11: (a) Suco de uva branco integral Aurora (b) Suco de uva tinto integral Aurora .....	25
Figura 12: (a) Após 7 horas; (b) Após 15 horas; (c) Após 22 horas; (d) Após 39 horas. ....	27
Figura 13: Ladder maior para realização das medidas PIXE nos vinhos .....	28
Figura 14: Porta amostras para a realização das medidas de MeV-SIMS .....	29
Figura 15: Vinho tinto depositado sobre silício após processo de secagem pronta para análise de MeV-SIMS.....	30
Figura 16: Padrão de resveratrol utilizado nas medidas MeV-SIMS .....	31

Figura 17: Esquema de íons secundários sendo ejetados de uma amostra após a incidência de íons primários (retirado de 13).....	33
Figura 18: Espectro de PIXE de contagens de raios X normalizados pela carga em função do canal. ....	34
Figura 19: Calibração em energia obtido no Origin .....	35
Figura 20: Espectro PIXE das amostras de vinho tinto Boscato (casta cabernet saugvignon) e branco Aurora (casta chardonnay).....	36
Figura 21: Sobreposição do espectro de vinho tinto e vinho branco na faixa de 0 a 8 keV .....	40
Figura 22: Espectro PIXE das amostras de suco tinto Aurora e branco Aurora .....	41
Figura 23: Sobreposição do espectro do suco tinto e suco branco na faixa de 0 a 8 keV .....	44
Figura 24: Espectro do Padrão de Resveratrol utilizando água (H1) e álcool (A1) ...	45
Figura 25: Espectro do Padrão de Resveratrol utilizando água (H1) e álcool(A1) ...	46
Figura 26: Padrão de Revestrol variando a corrente e tempo .....	47
Figura 27: Espectro MeV-SIMS vinho tinto e vinho branco .....	48
Figura 28: Espectro MeV-SIMS para o vinho tinto e vinho branco (intervalo de 225Da a 232Da).....	48
Figura 29: Presença da molécula de Ácido Cafeico nas amostras de MeV-SIMS para os vinhos .....	49
Figura 30: Espectro MeV-SIMS para o suco tinto e suco branco .....	50
Figura 31: Espectro MeV-SIMS para o suco tinto e suco branco (intervalo de 225Da a 230Da) .....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Informações sobre o tempo de secagem e o peso de cada amostra após a secagem.....	28
Tabela 2: Informações sobre as concentrações usadas para a preparação das amostras de resveratrol para Mev-SIMS.....	31
Tabela 3 Concentração elementar do Vinho Tinto com seus respectivos limites de detecção.....	37
Tabela 4: Concentração elementar do vinho branco com seus respectivos limites de detecção.....	38
Tabela 5: Comparação direta das concentrações dos elementos nos diferentes tipos de vinho tinto e branco .....	39
Tabela 6: Concentração elementar do suco tinto com seus respectivos limites de detecção.....	42
Tabela 7: Concentração elementar do suco branco com seus respectivos limites de detecção.....	43

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1 OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>13</b>
<b>2 TÉCNICAS DE ANÁLISE COM FEIXE DE ÍONS</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1 ACELERADOR TANDETRON</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2 PIXE</b> .....	<b>15</b>
<b>2.3 MEV-SIMS (MEV - SECONDARY ION MASS SPECTOMETRY)</b> .....	<b>19</b>
<b>2.3.1 Analisador de massa por tempo de voo</b> .....	<b>19</b>
<b>2.3.2 Câmara de análise</b> .....	<b>22</b>
<b>2.3.3 Equipamentos</b> .....	<b>22</b>
<b>2.3.4 Detector</b> .....	<b>23</b>
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1.1 AMOSTRAS DE VINHO E SUCO PARA PIXE</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1.2 AMOSTRAS DE VINHO E SUCO PARA MeV-SIMS</b> .....	<b>29</b>
<b>4 PARÂMETROS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>31</b>
<b>4.1 PIXE</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2 MEV-SIMS</b> .....	<b>32</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>33</b>
<b>5.1 PIXE</b> .....	<b>33</b>
<b>5.1.1 VINHO TINTO E BRANCO</b> .....	<b>36</b>
<b>5.1.2 SUCO TINTO E BRANCO</b> .....	<b>40</b>
<b>5.2 SIMS</b> .....	<b>44</b>
<b>5.2.1 PADRÃO RESVERATROL</b> .....	<b>45</b>
<b>5.2.2 SUCO E VINHO</b> .....	<b>47</b>
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A uva, fruto proveniente do cultivo da videira, é um componente fundamental para a humanidade tanto para o uso *in natura* quando para produção de sucos e vinhos que têm atraído crescente atenção e demanda global.

No Brasil e no mundo, a uva ocupa um lugar fundamental nos campos econômico, cultural e social. Em termos globais, o mercado de vinho é estimado em cerca de 441,6 bilhões de dólares em 2022 e espera-se que alcance 698,5 bilhões de dólares até 2030<sup>[1]</sup>. Países como a França, Itália e Espanha são mundialmente conhecidos por suas vinícolas tradicionais, enquanto o Brasil tem emergido como um produtor de destaque ao estabelecer sua posição entre os dez maiores produtores de vinho do mundo.

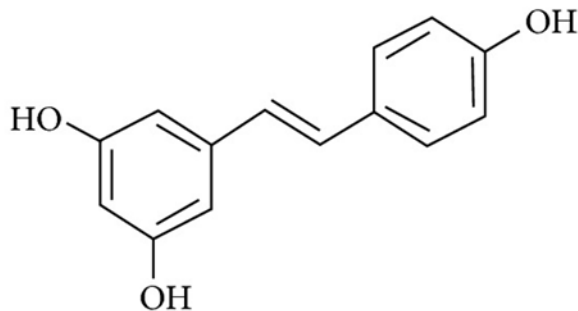
A viticultura atualmente no Brasil ocupa uma área de aproximadamente de 78 mil hectares desde o extremo sul do país até a linha do Equador<sup>[2]</sup>. Além disso, o Rio Grande do Sul possui a maior área de viticultura, sendo responsável por aproximadamente 90% da produção nacional de uvas.

Nesse contexto, a Serra Gaúcha é a principal região, concentrando em torno de 85% da produção de uvas do estado. Dessa forma, o vinho e sucos escolhidos são pertencentes à região da Serra Gaúcha, mais especificamente a Vinícula Aurora por ser a maior vinícula do Brasil<sup>[3]</sup>.

O grande interesse que envolve os produtos derivados da uva ganha ainda mais relevância em função dos benefícios para a saúde associados a eles, como é o caso das propriedades antioxidantes do resveratrol. Este polifenol, encontrado principalmente no vinho tinto, tem sido objeto de estudos extensos devido a seus potenciais efeitos benéficos para a saúde.

Tal fenol possui a seguinte estrutura molecular representada na Figura 1. O resveratrol tem sido associado a uma variedade de benefícios, como a proteção contra doenças cardiovasculares e o auxílio na prevenção do envelhecimento celular devido à sua capacidade de neutralizar radicais livres<sup>[4]</sup>. A presença desse composto na uva

e seus derivados, tem atraído a atenção de pesquisadores interessados em compreender suas características e distribuição.



- Massa Molar: 228.23 g/mol
- $C_{14}H_{12}O_3$

Figura 1: Estrutura molecular do Resveratrol

Entender a distribuição do resveratrol nos derivados da uva, como o suco e o vinho, é relevante para ampliar o conhecimento sobre a composição dos mesmos. Ademais, o conhecimento das concentrações e propriedades deste polifenol em diferentes tipos de uvas pode auxiliar no desenvolvimento de produtos que possam refletir em melhorias na qualidade de vida das pessoas.

A popularização do resveratrol ocorreu no final da década de 80 devido ao famoso *Paradoxo Francês*<sup>[5]</sup>. O paradoxo consiste na aparente discrepância entre o alto consumo de alimentos ricos em gorduras saturadas por comunidades francesas e a relativa baixa incidência de doenças cardiovasculares em tais comunidades. Uma possível explicação para o aparente paradoxo seria a ingestão de resveratrol devido ao alto consumo de vinho na França<sup>[6]</sup>. Entretanto, pesquisas realizadas para a comprovação dessa hipótese mostraram que a quantidade de resveratrol ingerida através do vinho é muito baixa para justificar<sup>[7]</sup>.

Apesar de não haver correlação comprovada entre a ação do resveratrol e a melhora de quadros clínicos diversos, incluindo doenças cardiovasculares, o resveratrol passou a ter uma maior atenção da comunidade científica acerca desse fenol.

Além de reconhecer as suas propriedades fenólicas é fundamental também compreender de maneira aprofundada a composição elementar, visto que fatores que abrangem desde o processo de cultivo até o tipo de embalagem utilizada podem introduzir outros elementos, incluindo metais pesados.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho consiste no estudo detalhado dos derivados da uva utilizando as técnicas de PIXE<sup>[8]</sup> e MeV-SIMS<sup>[9]</sup> disponíveis no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver uma metodologia para a preparação de amostras e determinar as condições experimentais para as medidas;
- Identificar a presença de Resveratrol nas amostras de vinho e suco de uva por meio da técnica MeV-SIMS;
- Realizar uma análise elementar do vinho e suco de uva para identificar e quantificar a presença dos elementos utilizando a técnica PIXE;
- Comparar os resultados obtidos pelas técnicas a fim de obter uma compreensão abrangente da distribuição do Resveratrol e da composição elementar dos derivados da uva.

## 2 TÉCNICAS DE ANÁLISE COM FEIXE DE ÍONS

Usando técnicas experimentais do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, este trabalho tem como objetivo de estudar as composições elementares e moleculares de dois vinhos e sucos que foram produzidos na Serra Gaúcha.

O Laboratório conta com dois aceleradores de íons e diferentes técnicas analíticas. Durante o processo de medida, será utilizado o acelerador Tandatron (modelo TN-4130-HC) de 3 MV fabricado pela *High Voltage Engineering Europa*. Em particular, destacam-se as técnicas PIXE e MeV-SIMS (Figura 2):

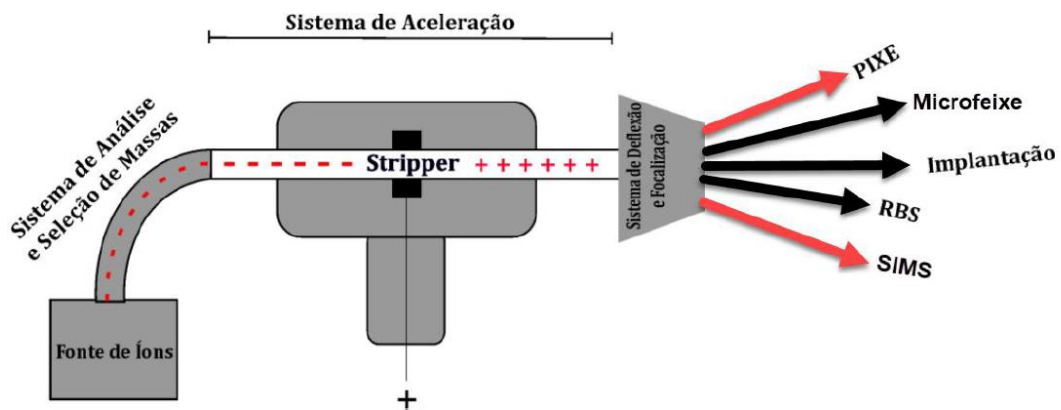


Figura 2: Acelerador Tandatron IF-UFRGS com destaque (em vermelho) para as linhas PIXE e MeV-SIMS  
(Adaptado de 7)



## 2.1 ACELERADOR TANDETRON

Inicialmente, íons negativos  $H^-$  são produzidos por uma fonte iônica tipo SNICS (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*), em que hidreto de titânio é irradiado por césio fazendo com que o hidrogênio se separe do titânio, e então são pré-acelerados pela fonte de íons. A seleção de massa é realizada por um eletroímã, direcionando o feixe iônico para o primeiro estágio de aceleração. Nesse estágio, os íons são atraídos pelo terminal positivo do acelerador. Após, os íons passam por um *stripper* gasoso de nitrogênio ( $N_2$ ) que, ao interagir com as partículas, é responsável por arrancar elétrons dos íons negativos, tornando-os assim íons  $H^+$

No segundo estágio, os íons são acelerados uma vez que são repelidos pelo terminal positivo do acelerador, sofrendo assim um aumento de energia cinética e atingindo uma energia final de 2 MeV. Por fim, no final do tubo de aceleração, há um sistema de deflexão fazendo com que os íons sejam direcionados para a linha de medida utilizada.

## 2.2 PIXE

A técnica PIXE consiste na ionização de um átomo provocado por um feixe iônico energético. Devido ao processo de ionização, elétrons de sua camada mais interna são ejetados, deixando o átomo em um estado excitado com a presença de vacâncias. Dessa forma, visando voltar ao estado de menos energia, as vacâncias geradas pela ionização serão preenchidas por elétrons de camadas mais externas (Figura 3 e 4). Nesse processo, pode ocorrer a liberação de energia na forma de raios-X característicos uma vez que cada elemento da tabela periódica possui arranjo eletrônico distinto. Os raios X emitidos são resultados da diferença de energia entre as camadas da transição.

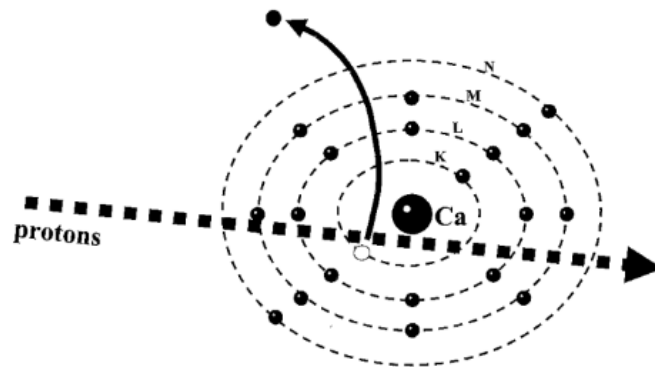


Figura 3: Feixe de próton provocando a emissão de um elétron da camada K para um átomo de cálcio. (Retirado de 10)

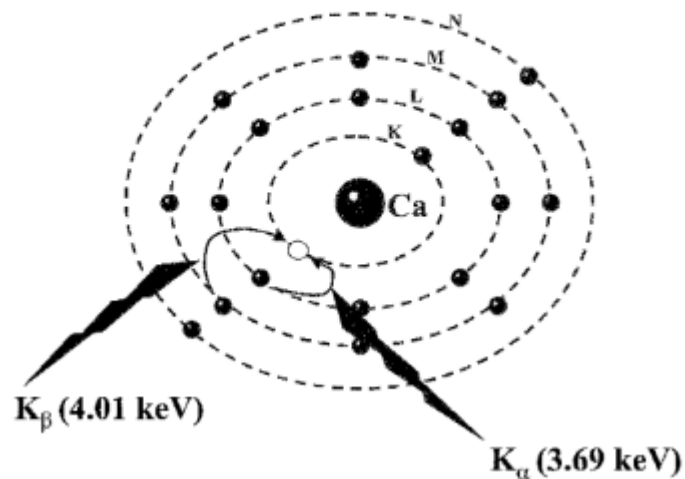


Figura 4: Vacâncias geradas pela ionização são preenchidas com seus respectivos raios-X emitidos (Retirado de 10)

Por exemplo, ao ocorrer a transição de um elétron entre a camada L para a camada K, a transição é conhecida como  $K\alpha$ ; entre a camada M para a K, transição  $K\beta$ . Para transição do tipo  $L\alpha$  ou  $L\beta$ , a transição ocorre da camada M para a L e N para L, respectivamente.

Como a intensidade de raios X característicos emitidos será proporcional à quantidade do elemento que ele emitiu, pode-se obter informação quantitativas sobre a composição elementar do alvo.

Podemos tratar a trajetória do próton no interior da amostra como retilínea uma vez que as colisões inelásticas com os elétrons do alvo não geram grandes desvios significativos. Nesse sentido, a perda de energia pode ser atribuída exclusivamente à interação dos íons com os elétrons. A diminuição de energia ao longo dessa trajetória é referida como o poder de frenamento da matriz  $S_M$  abaixo:

$$S_M(E) = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}$$

Onde  $\rho$  é a densidade do material e  $dE/dx$  é a perda de energia por unidade de distância.

Considerando uma dada camada K, o número de vacâncias geradas pelo feixe de íons  $N_K$  de um elemento de número atômico Z ao longo da trajetória  $dx$  é dado por:

$$dN_K = \frac{N_p N_{av} C_Z \sigma_Z(E)}{A_Z S_M(E)} dE$$

Onde  $N_p$  é o número de prótons incidido na amostra,  $N_{av}$  é o número de Avogadro,  $C_Z$  a concentração do elemento no material,  $\sigma_Z(E)$  é a seção de choque de ionização da camada K para prótons incidentes de energia E e  $A_Z$  é a massa atômica do elemento Z.

É possível determinar a intensidade total  $Y(Z)$  de cada raio X característico gerado do processo de decaimento, integrando todos os segmentos da trajetória de  $N_p$  prótons ao longo da amostra<sup>[1]</sup>:

$$Y(Z) = \frac{N_{av} \omega_{K,Z} b_{K,Z} t_{K,Z} \epsilon_Z^i (\Omega/4) N_p C_Z}{A_Z} \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{S_M(E)} dE$$

Onde  $\omega_{K,Z}$  é a probabilidade de produção de raios X (fluorescência),  $b_{K,Z}$  a probabilidade de produção de raios X referente às transições  $K_\alpha$  e  $K_\beta$  (fração de intensidade),  $t_{K,Z}$  a transmissão através de qualquer observador entre a amostra e o detector,  $\epsilon_Z$  a eficiência do detector para o raio X gerado pelo elemento de número atômico Z,  $E_0$  e  $E_f$  as energia inicial do feixe e a energia final do feixe após atravessar a amostra e  $T_Z(E)$  é a taxa de transmissão.

Além disso, a título de exemplificação, temos na Figura 5 um espectro PIXE mostrando que sempre haverá radiação de fundo proveniente de diversas fontes incluído os processos do próprio experimento. A principal delas no experimento é a radiação de frenamento (*Bremsstrahlung*)<sup>[10]</sup>, resultante do processo de desaceleração das partículas carregadas devido à interação com a matéria, gerando radiação eletromagnética. Uma possível medida para reduzir o acúmulo de carga é instalando um filamento de tungstênio em alta temperatura próximo ao alvo, atuando assim como um canhão de elétrons. Este filamento opera a 4,5 V e emite elétrons sobre a amostra isolante através do efeito termoiônico, reduzindo a radiação de fundo produzida pelos elétrons secundários acelerados.

Além disso, os elétrons secundários gerados pela interação íon-matéria sofrem constantemente acelerações devido ao acúmulo de cargas no alvo. Embora a contribuição dos íons para a produção de radiação *Bremsstrahlung* na amostra possa ser desconsiderada, o mesmo não pode ser dito daquela gerada pelos elétrons secundários, tendo em vista que esse fenômeno é cerca de dez mil vezes maior para elétrons do que para prótons.

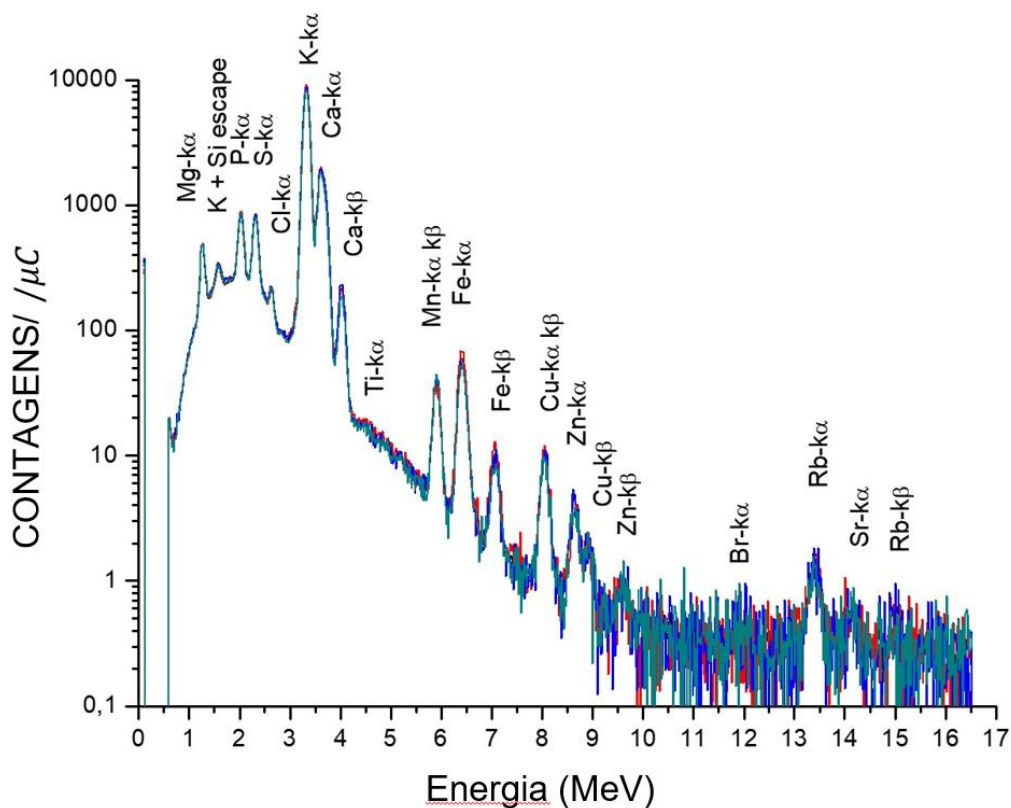


Figura 5: Espectro PIXE de Café com as indicações dos elementos. Na imagem temos o fundo devido ao bremsstrahlung e os picos de raios X característicos. (Retirado de 9)

Além da radiação de fundo, é comum o aparecimento de picos que não representam transições eletrônicas no espectro. Esses picos podem ser chamados de picos de soma ou picos de escape.

Os ditos picos de soma tem origem quando dois fótons chegam ao detector em um intervalo de tempo menor que sua resolução temporal. Assim, eles irão surgir no espectro com uma energia igual à soma dos raios X detectados:

$$E_{ps} = E_{pa} + E_{pb}$$

Onde  $E_{ps}$  é a energia do pico soma,  $E_{pa}$  é a energia do primeiro fóton e  $E_{pb}$  é a energia do segundo fóton.

Os picos de escape, por outro lado, ocorrem quando o raio X emitido é absorvido na região superficial do detector. Dessa forma, o pico referente ao fóton advindo da amostra terá uma intensidade menor do que deveria, havendo o surgimento de um pico no espectro com energia equivalente à:

$$E_{sp} = E_{pa} - E_{dec}$$

Onde,  $E_{sp}$  é a posição do pico de escape,  $E_{pa}$  é a energia do fóton e  $E_{dec}$  é a energia característica do elemento que compõe o detector. No caso de detectores do tipo Si(Li), a energia característica é aproximadamente 1,74keV.

## 2.3 MEV-SIMS (MEV - SECONDARY ION MASS SPECTOMETRY)

Essa técnica envolve o uso de íons de alta energia para a análise da composição molecular. O princípio básico dessa técnica envolve a incidência de íons primários na amostra, fazendo com que ocorra a ejeção de átomos e moléculas secundárias provenientes da superfície do alvo em análise. Os íons secundários são submetidos a uma diferença de potencial entre o porta-amostras e a entrada do analisador de massa (tubo de voo). Assim, com a diferença de potencial, será possível fornecer energia e direcionar os íons até um analisador de massa.

### 2.3.1 Analisador de massa por tempo de voo

Existem diferentes tipos de analisadores de massa para cada técnica, apresentando assim vantagens e desvantagem. Na análise do resveratrol em questão

foi utilizado o analisador de massa por Tempo de Voo (Time of Flight - ToF). A Figura 6 mostra um esquema do sistema montado no LII. Um exemplo de um espectro adquirido no sistema de MeV-SIMS do LII é apresentado na Figura 7 para uma amostra de leucina enviada pela IAEA (International Atomic Energy Agency) para calibração do sistema.

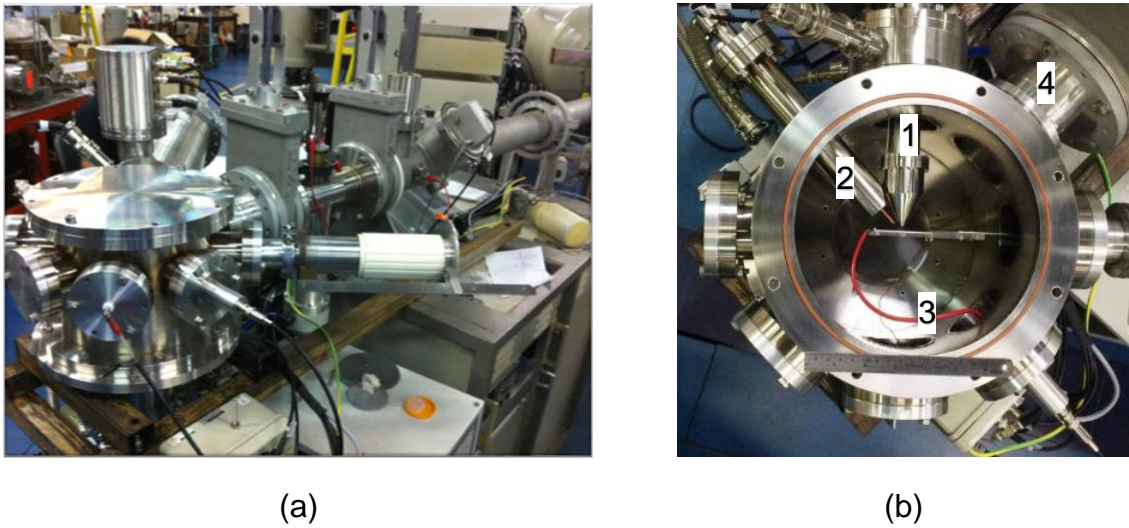


Figura 6: Vista (a) externa e (b) interna da linha experimental MeV-SIMS do LII (1 – Analisador por tempo de voo; 2 – canhão de elétrons; 3 – cabo responsável pelo pulso de extração; 4- linha do feixe primário)

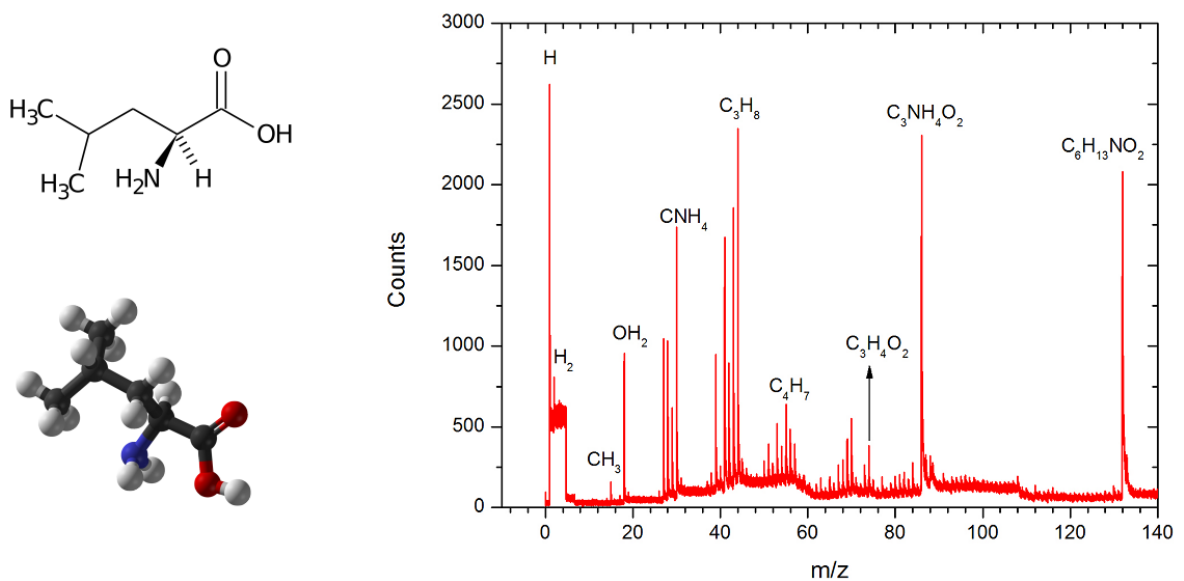


Figura 7: Espectro de massa medido da leucina ( $C_6H_{13}NO_2$ ). Diversas outras moléculas oriundas de diversas fragmentações também podem ser vistas no espectro.

Mediante esse método de análise, as partículas são identificadas pelo tempo que levam até atingir o detetor que se encontra no final do tubo de voo. Ao ser aplicada uma tensão no porta amostras, as partículas carregadas possuem uma energia potencial elétrica  $U$  descrita por:

$$U = qV$$

Onde  $q$  é a carga da partícula. A energia da partícula será convertida em energia cinética, assim:

$$\frac{mv^2}{2} = qV$$

Sendo possível determinar a velocidade da seguinte forma:

$$v = \sqrt{\frac{2qV}{m}}$$

Podendo ser determinada experimentalmente, sabendo a distância  $L$  ao cronometrar um tempo  $\Delta t$ :

$$\frac{L}{\Delta t} = \sqrt{\frac{2qV}{m}}$$

Por fim, a razão massa-carga pode ser isolada e definida a partir do tempo que leva para chegar ao detector:\

$$\frac{m}{q} = \frac{2V\Delta t^2}{L^2}$$

A principal característica do analisador de tempo de voo reside na sua resolução de massa, ou seja, na habilidade de distinguir entre duas partículas com massas semelhantes. Além disso, é possível significativamente aprimorar a resolução desses analisadores ao incorporar um espelho eletrostático, uma característica adotada no sistema de MeV-SIMS do LII.

### 2.3.2 Câmara de análise

Conforme mostrado na Figura 6, a câmara de análise e a câmara principal, constituída por um cilindro de aço fechado contendo o porta-amostras, um canhão de elétrons, a entrada para o detector por tempo de voo e a eletrônica responsável pelo pulso de extração. Nessa câmara, um vácuo na ordem de  $1 \times 10^{-7}$  mbar é obtido pelo uso de bombas de vácuo.

### 2.3.3 Equipamentos

Para a detecção dos íons ejetados da amostra, a linha de MeV-SIMS do LII conta com com equipamentos produzidos pela companhia britânica *Kore Ltd*, utilizando o sistema *Kore Time-of-Flight Mass Spectrometer ToF-SIMS*<sup>[11]</sup>.

A detecção dos íons secundários no Laboratório é projetado para a detecção de íons positivos e consiste em um pré amplificador para o sinal do detector, um Stage Pulser (controlador para pulsos de extração), um *e-Gun* (canhão de elétrons), um detector e um analisador de massa com *Reflectron* (Reflectômetro).

O *Stage Pulser* é uma fonte de tensão pulsada (2kV com pulsos a cada 100 $\mu$ s), sendo responsável por fornecer energia aos íons secundários para que possam ser detectados<sup>[12]</sup>. O *e-Gun* é responsável por neutralizar o acúmulo de carga inerente ao disparo de íons primários positivos na superfície da amostra, entretanto, não foi necessário a sua utilização durante as medidas.

O analisador de massa é constituído por um sistema de lentes auxiliando a reajustar a energia dos íons e focá-los. O principal componente do analisador é o reflectômetro, sendo responsável por garantir que íons de mesma massa cheguem ao detector simultâneamente. A representação esquemática de seu funcionamento pode ser vista na Figura 8. Assim, mesmo que alguns fragmentos emitidos pela amostra apresentem pequenas variações de energia cinética, essa componente garante que os íons cheguem ao detector ao mesmo tempo, resultando em uma análise precisa e com melhor resolução.



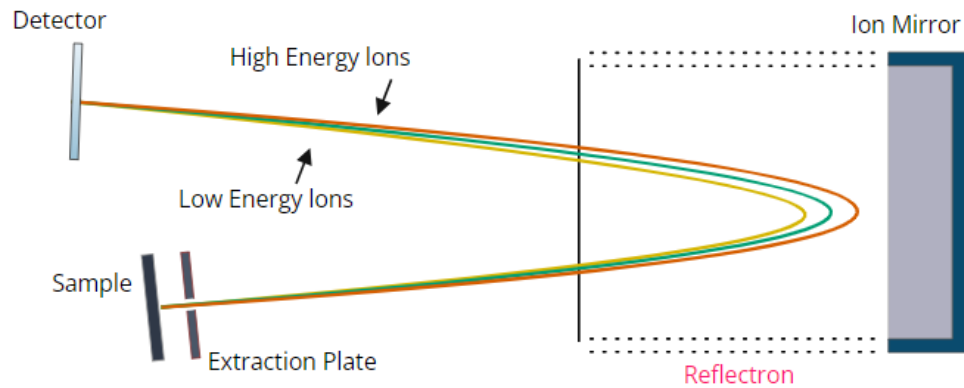


Figura 8: Exemplo de como o Reflectron Analyser é utilizado para refletir íons de mesma massa com energia cinética distintas (Retirado de 18)

A diferença de energia cinética dos íons secundários é compensada a partir da aplicação de campos elétricos entre as placas do reflectómetro, permitindo que os íons retornem e sejam enviados em direção ao detector.

#### 2.3.4 Detector

Além disso, similarmente a um multiplicador de elétrons, a detecção dos íons é feita através de uma placa de microcanais (MCP) a fim de exercer uma função de pré-amplificação e como detector. Ao chegarem à placa, os íons possuem um estado de carga específico e assim, têm sua carga multiplicada ao passarem pelas camadas da placa. A Figura 9 mostra um exemplo de detector MCP <sup>[13]</sup>.

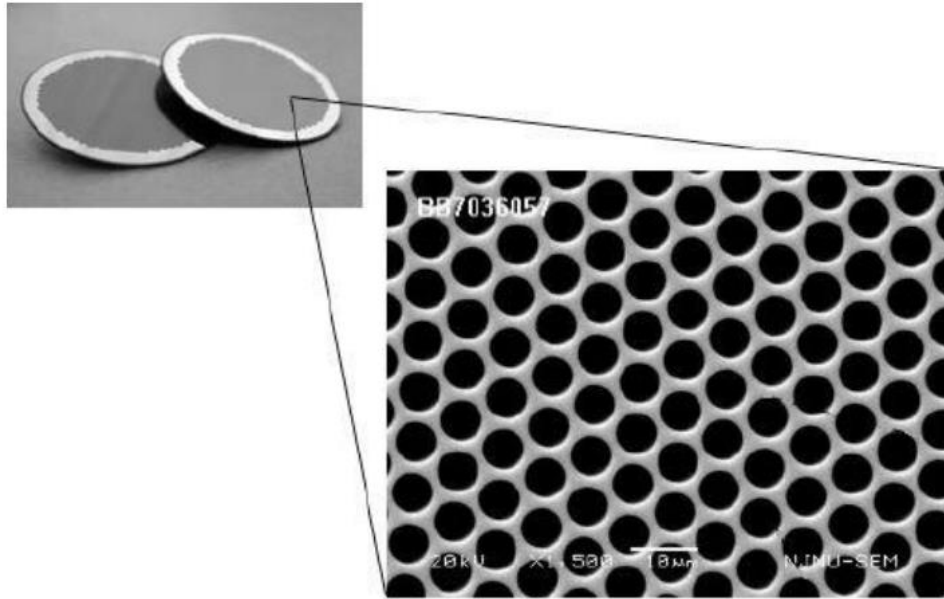


Figura 9: Foto de um detector MCP constituído de uma matriz de canais de vidro (borossilicato) cortada em forma de disco fino (Retirado de 19)

Quando os íons extraídos atingem a parede de um canal, ocorre uma alta taxa de emissão de elétrons secundários no detector.

### 3 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho, foram analisados dois tipos de vinhos; o vinho branco Aurora produzido a partir da casta Chardonnay (Figura 10a) e o vinho tinto Boscato Safra 2021 (Figura 10b), produzido a partir da casta Cabernet Sauvignon. Tais variedades foram escolhidas devido ao seu maior consumo e popularidade no Brasil<sup>[11, 12]</sup> e no mundo. Além disso, foram preparadas amostras do Suco de Uva Tinto e Branco (Figura 11a e 11b) da marca Aurora além de um Padrão de Resveratrol (Figura 16) para as medidas de MeV-SIMS.



(a)



(b)

Figura 10: (a) Vinho Branco Aurora Chardonnay Safra 2022 (b) Vinho Tinto Boscato Cabertnet Sauvignon Safra 2021



(a)



(b)

Figura 11: (a) Suco de uva branco integral Aurora (b) Suco de uva tinto integral Aurora

### 3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Embora o vinho e o suco de uva estejam presentes na forma líquida e ambos sejam derivados da uva, a preparação de amostras diferem entre si para os diferentes métodos de irradiação devido às suas diferenças intrínsecas. Dessa forma, é necessário aplicar diferentes métodos para cada tipo de amostra. Além disso, foi utilizado um padrão de resveratrol para a técnica SIMS-MeV para verificar a veracidade de resultados nesta técnica.

#### 3.1.1 AMOSTRAS DE VINHO E SUCO PARA PIXE

Para as amostras preparadas para as medidas de PIXE, é necessário que os alvos se encontrem de forma sólida. Isso ocorre devido às medidas ocorrerem em vácuo e é imprescindível que as amostras estejam secas o suficientes para que o vácuo na câmara possa ser atingido mais rapidamente.

Como o vinho e o suco se encontram no seu estado líquido, o método de secagem das amostras foram similares. Primeiramente, foi necessário a secagem para que fossem preparadas pastilhas compactas. Para isso, ambas as amostras foram submetidas a uma secagem lenta (100°C) em um forno com controlador de temperatura para garantir que suas propriedades se mantivessem intactas. Para o vinho tinto foi utilizado um becker com 250g do material; para o vinho branco 500g e os sucos 250g cada.

O processo de secagem inicial (T1) durou cerca de 39 horas e 18 minutos, conforme mostrado na Tabela 1. Na Figura 12 temos o processo de secagem dos vinhos:

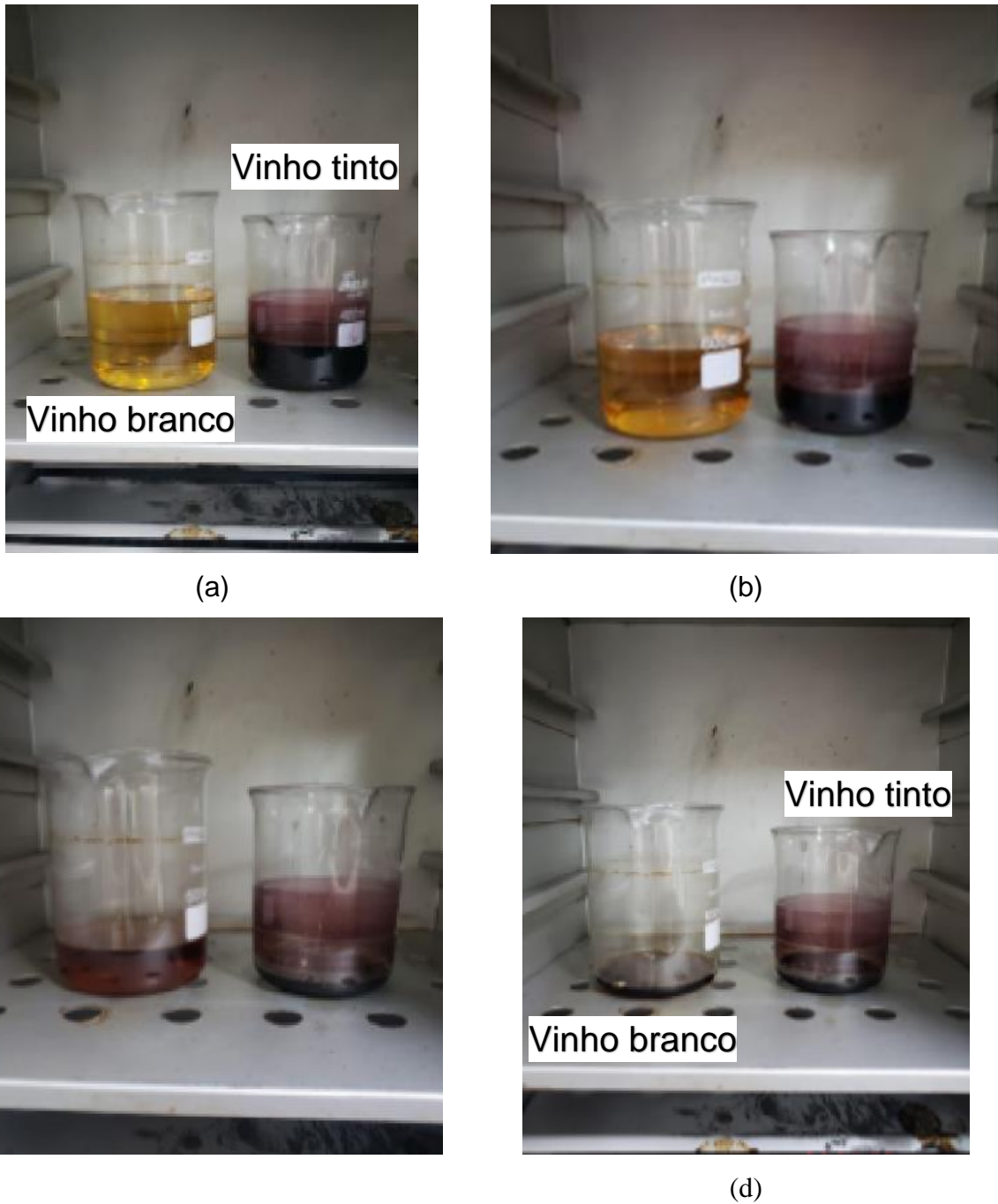


Figura 12: (a) Após 7 horas; (b) Após 15 horas; (c) Após 22 horas; (d) Após 39 horas.

Após essa etapa, as amostras passaram por um segundo estágio de secagem (T2) a 150°C. O vinho tinto permaneceu nesse processo durante 1 hora e 10 minutos, enquanto que o vinho branco 2 horas e 45 minutos e os sucos por 3 horas e 25 minutos.

Logo após, a quantidade residual de cada Becker foi pesado utilizando uma balança de precisão digital; e as seguintes massas foram encontradas conforme a Tabela 1:

Amostra	Secagem Inicial (T1)	Secagem Final (T2)	Peso Inicial	Peso Final
Vinho Branco	39 horas e 18 minutos	2 horas e 45 minutos	500g	7,81g
Vinho Tinto	39 horas e 18 minutos	1 hora e 10 minutos	250g	5,46g
Suco Branco	39 horas e 18 minutos	3 horas e 25 minutos	250g	8,43g
Suco Tinto	39 horas e 18 minutos	3 horas e 25 minutos	250g	8,27g

Tabela 1: Informações sobre o tempo de secagem e o peso de cada amostra após a secagem

Após, constatou-se que a melhor forma de preparação das pastilhas foram obtidas pela prensagem do material. Para confeccionar as pastilhas, foi utilizado um pastilhador de aço temperado correspondente a um cilindro com 25mm de diâmetro interno e altura de 60mm.

Sendo adicionado 2g das amostras de vinho secas ao pastilhador e 1g para as amostras de suco, foi aplicado uma força de 3500 kgF com uma prensa hidráulica tendo assim uma pastilha.

Já pastilhadas, as amostras foram colocadas em um porta amostra de alumínio (*ladder*) do LII, conforme Figura 13 para a realização das medidas PIXE. O ladder utilizado para os vinhos possui capacidade para dez alvos de uma polegada de diâmetro. Outro *ladder* para alvos menores foi utilizado para os sucos com capacidade para quinze alvos de meia polegada de diâmetro



Figura 13: Ladder maior para realização das medidas PIXE nos vinhos

### 3.1.2 AMOSTRAS DE VINHO E SUCO PARA MeV-SIMS

Para o experimento de MeV-SIMS, é necessário que as amostras sejam as mais finas possíveis ( $<1\mu m$ ), uma vez que amostras grossas e isolantes impedem que íons sejam ejetados do material em questão. De fato, a diferença de potencial aplicada entre o porta-amostras (Figura 14) e o analisador de massa é responsável pela aceleração das partículas ejetadas da amostra e, com isso, a ejeção de moléculas em direção ao analisador não ocorrerá caso o material em análise seja muito grosso e isolante.

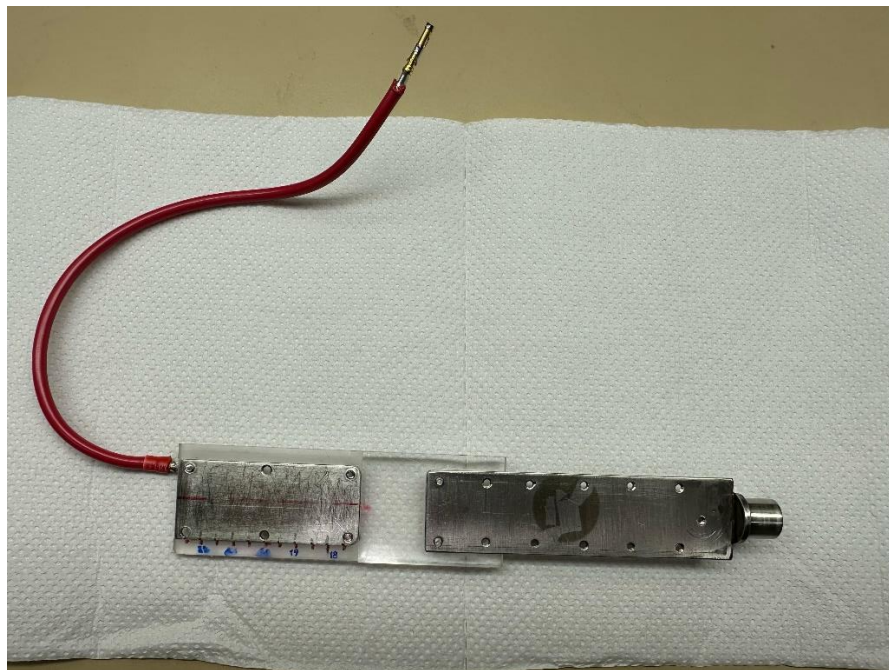


Figura 14: Porta amostras para a realização das medidas de MeV-SIMS

Dessa forma, a preparação de amostras ocorreu com deposição de ambos os vinhos sobre um waffer de silício cristalino clivado [100] sem nenhuma solução. Nesse método, devido à falta de um micropipetador, foi utilizado um bastão de vidro maciço para gotejar o líquido sobre o silício. Subsequentemente, a amostra foi levada ao forno por 30 minutos à 100°C para secagem. O processo foi repetido, gotejando-se uma segunda camada de vinho sobre o silício e novamente secado à 100°C por 60 minutos, totalizando 1 hora e 30 minutos. Além disso, o processo de secagem à temperatura ambiente foi testado. Entretanto, após um dia no processo a amostra obtida permaneceu em consistência de gelatina pastosa. Na Figura 15 encontra-se amostra de vinho pronta para a realização de medida de MeV-SIMS:



Figura 15: Vinho tinto depositado sobre silício após processo de secagem pronta para análise de MeV-SIMS.

Para as amostras de suco, foi testado a mesma metodologia utilizada nas amostras de vinho, entretanto, as amostras permaneceram em consistência pastosa no silício mesmo após o tratamento térmico. Dessa forma, foi necessário utilizar a dissolução em álcool dessas amostras na proporção de 0,5 mg/ml. Após, o líquido sobre o silício foi levado ao forno durante 120 minutos à 100°C.

Por fim, visando determinar a abordagem mais eficaz para analisar o padrão de resveratrol (Sigma-Aldrich, Lote SLBV8562), Figura 16, foram experimentadas duas metodologias distintas: a dissolução em água e a dissolução em álcool.



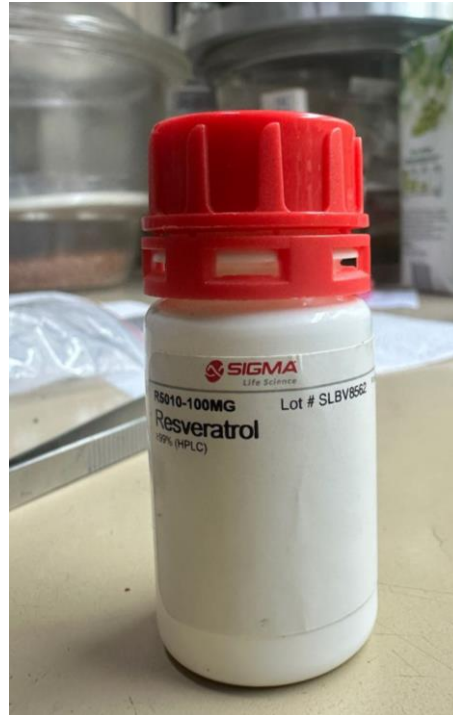


Figura 16: Padrão de resveratrol utilizado nas medidas MeV-SIMS

Nesse contexto, a preparação envolve o dissolvimento do padrão em água e álcool etílico, ambos em uma proporção de 0,5 mg/ml conforme Tabela 2, sendo depositados sobre uma placa de silício e permitidos secar naturalmente, dispensando a necessidade de procedimentos térmicos.

Metodologia	Quantidade Resveratrol	Volume Solvente
Dissolvido em Água	1mg	2ml
Dissolvido em Álcool	1mg	2ml

Tabela 2: Informações sobre as concentrações usadas para a preparação das amostras de resveratrol para MeV-SIMS

#### 4 PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Nesta seção, serão descritas as condições experimentais utilizadas no trabalho.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS em Porto Alegre. Utilizando um acelerador de íons do tipo Tandatron com tensão de terminal de 3 milhões de volts.

## 4.1 PIXE

A configuração da linha PIXE envolve uma pré-câmara, na qual o suporte de amostras *ladder* é inserido. Neste ponto, é estabelecido então um vácuo no compartimento visando atingir uma pressão próxima de  $10^{-3}$  mbar. Após alcançar essa condição de vácuo, as amostras são transferidas para a câmara principal com pressão de  $10^{-6}$  mbar onde ocorre o processo de irradiação. Este sistema permite que haja a troca do porta-amostras sem a quebra do vácuo na câmara principal.

No interior da câmara, a amostra é irradiada por um feixe de  $H^+$  com 2,0 MeV de energia. Dentro do compartimento, há um detector de silício dopado com lítio (Si(Li)) com resolução de aproximadamente 150 eV à 5,9 keV. Esse detector está colocado à  $135^\circ$  em relação ao feixe de íons. Além disso, devido ao carregamento da amostra causado pela incidência de prótons, há um filamento de Tungstênio<sup>[13]</sup> para o descarregamento de amostras isolantes atuando como um canhão de elétrons, reduzindo assim a radiação de fundo (*Bremsstrahlung*) drasticamente.

Os raios X característicos gerados pela interação do feixe com a amostra interagem com o detector principalmente através do efeito fotoelétrico, onde o fóton é absorvido e gera um elétron. Os elétrons gerados nesse processo são coletados, dando origem a um pulso de tensão cuja amplitude é proporcional à energia do fóton de raio X incidente. Esse pulso é pré-amplificado e processado por um amplificador. Assim, os pulsos são transformados em sinais digitais e classificados em 1024 canais, permitindo a construção de um espectro conforme o exemplo da Figura 5.

Após a obtenção dos dados, as análises foram realizadas utilizando o software GUPIXWIN<sup>[14]</sup> que possui informações como energias das linhas de raios X característicos, seções de choque de produção de raios X, poder de frenamento, fatores de atenuação dos materiais, densidade e peso atômico dos elementos dentre outros parâmetros.

## 4.2 MEV-SIMS

Diferentemente da técnica PIXE, a linha não incorpora uma pré-câmara, sendo necessário obter uma pressão igual ou inferior à  $2 \times 10^{-7}$  mbar para a realização dos experimentos.

O feixe utilizado na irradiação das amostras foi de  $\text{Cu}^{+4}$  com energia de 6MeV devido a sua alta massa e energia. Além disso, dentro da câmara, o *ladder* é submetido à uma tensão de 2kV. Dessa maneira, os íons secundários (Figura 17) produzidos devido ao processo de *sputtering* são acelerados até o analisador de massa por tempo de voo, permitindo a análise:

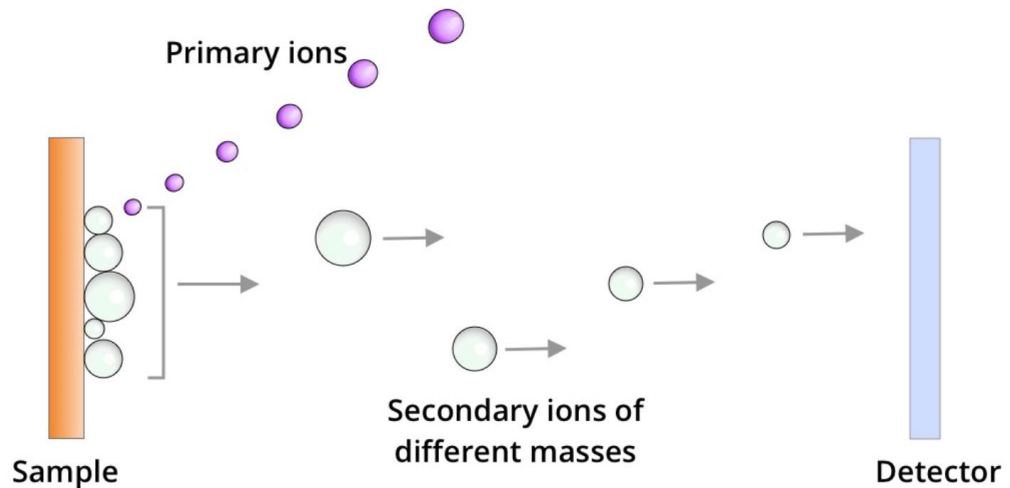


Figura 17: Esquema de íons secundários sendo ejetados de uma amostra após a incidência de íons primários (retirado de 13)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PIXE

Para a análise dos espectros PIXE é necessário determinar uma reta de calibração a fim de converter os canais do espectro em energia. A partir das energias tabeladas dos raios X de cada elemento<sup>[14]</sup>, é possível obter a relação entre o canal e sua energia

Para a determinação da reta, foi medido um padrão de fígado de bufalo (*Buffalo Liver*), conforme espectro mostrado na Figura 18:

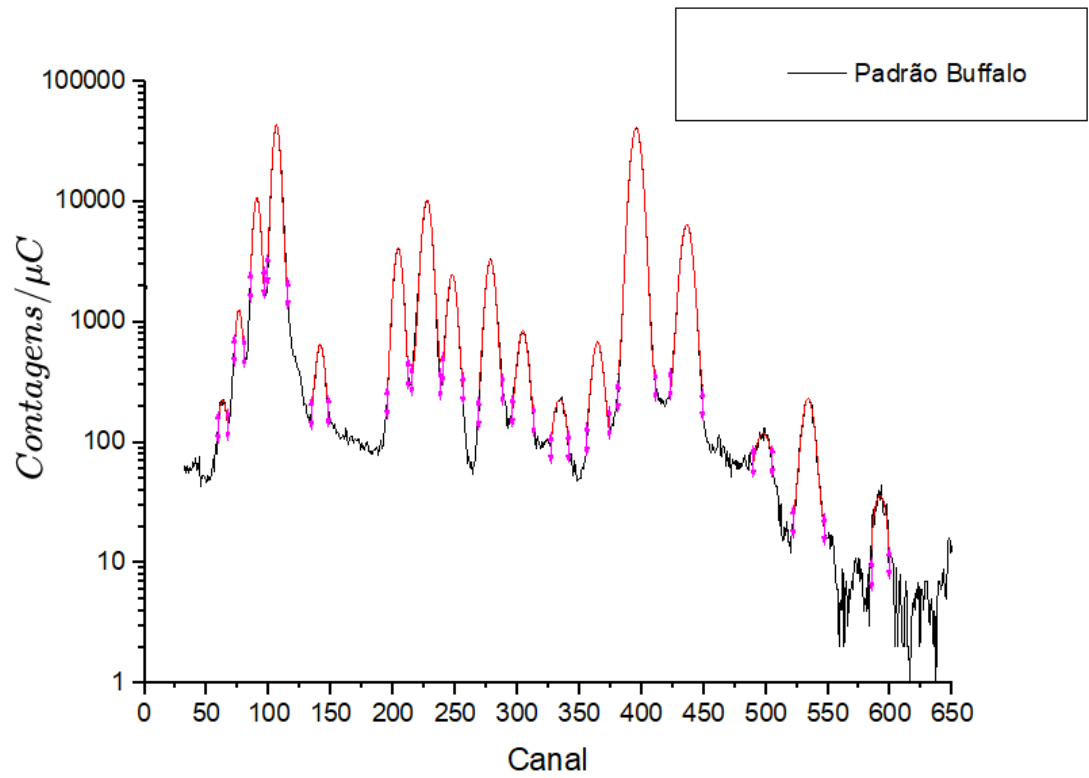


Figura 18: Espectro de PIXE de contagens de raios X normalizados pela carga em função do canal.

A partir do espectro acima foi obtida a seguinte reta de calibração em energia que pode ser observado na Figura 19:

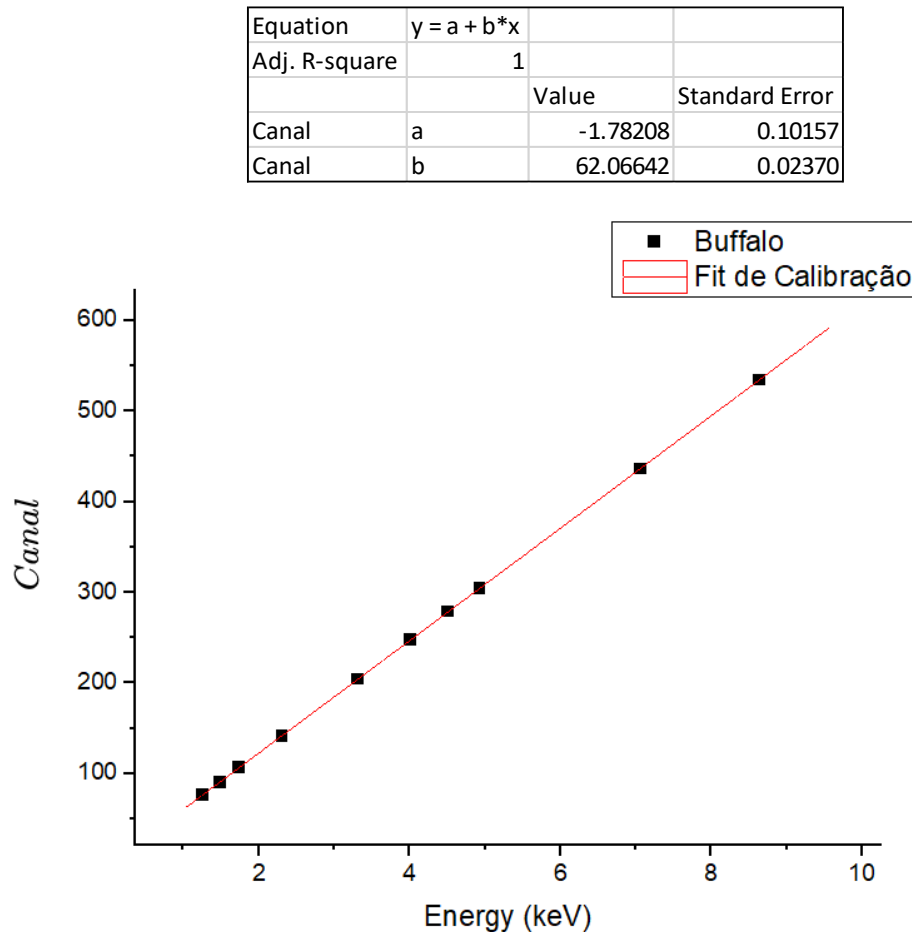


Figura 19: Calibração em energia obtido no Origin

Existem atualmente diversos *softwares* capazes de calcular as áreas dos picos de raio X de uma data medida. Dessa forma, o programa que se destaca atualmente em análises PIXE é o *software* GUPIXWIN<sup>[14]</sup> que possui informações como energias das linhas de raios X característicos, seções de choque de produção de raios X, poder de frenamento, fatores de atenuação dos materiais, densidade e peso atômico dos elementos dentre outros parâmetros. Assim, podemos fornecer ao programa alguns dados específicos do próprio experimento, como a carga incidida sobre o alvo, espessura, energia do feixe, tipo e eficiência do detector, fatores de padronização H, estrutura da amostra, sendo possível estimar a área dos picos dos espectros medidos e de convertê-las em concentrações elementares.

Dessa forma, com a calibração em energia obtida, pode-se aplica-la às medidas das amostras desconhecidas como é o caso do vinho e do suco, representado na Figura 20 abaixo.

### 5.1.1 VINHO TINTO E BRANCO

Cada amostra de vinho foi irradiada com um feixe de prótons de 2 MeV de energia durante um tempo de 600 segundos. Além disso, para garantir um baixo tempo morto (Dead Time) e garantir a integridade das amostras durante a irradiação, foi utilizado uma corrente variando entre 4,0 nA e 4,3 nA.

A Figura 20 apresenta o espectro PIXE do vinho tinto Boscato (casta cabernet saugvignon) e juntamente com o vinho branco Aurora (casta chardonnay) com os picos correspondendo a energia de raio X característico de cada elemento indicados.

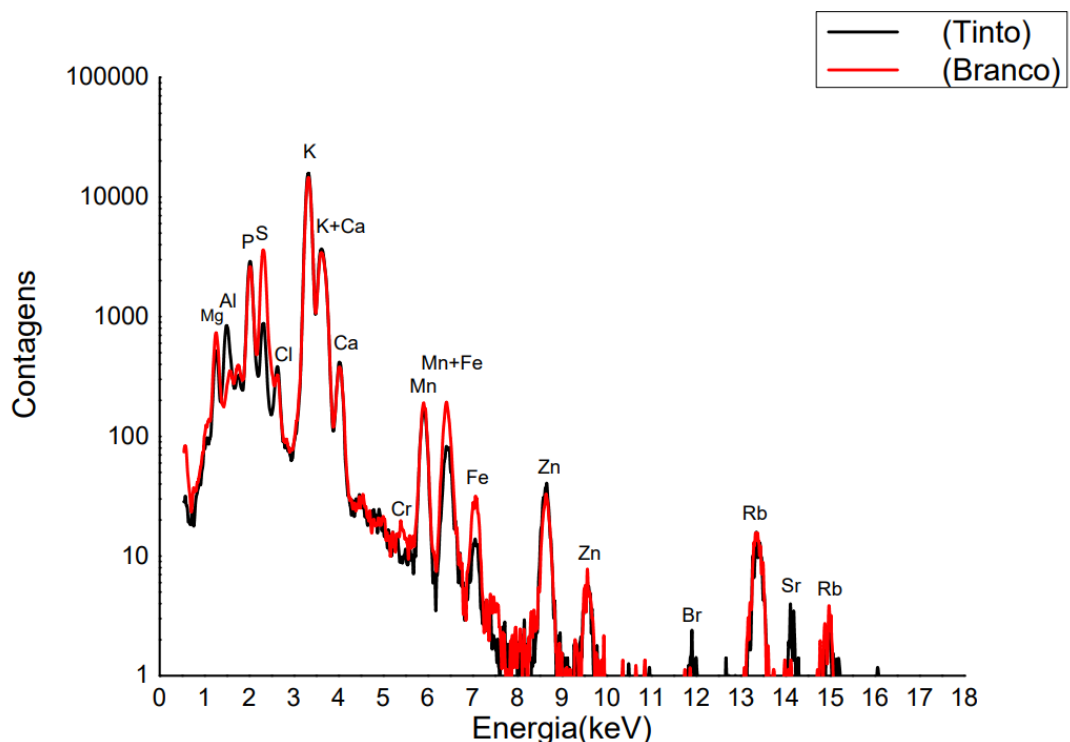


Figura 20: Espectro PIXE das amostras de vinho tinto Boscato (casta cabernet saugvignon) e branco Aurora (casta chardonnay)

Ao analisar os espectros, percebe-se que os elementos encontrados para o vinho tinto e branco foram Mg, Si, Al, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Sr, Rb; similarmente aos encontrados em outros estudos previamente publicados [18]. Na Tabela 3 e Tabela 4 são mostrados os resultados obtidos para os elementos em partes por milhão dos vinhos tinto e branco, respectivamente:

Elemento	Concentração (ppm)	Limite de Detecção (ppm)
Na	834 ± 178	159,1
Mg	2232 ± 109	51,4
Al	2830 ± 132	72,5
Si	282 ± 69	46,2
P	4009 ± 193	92,2
S	2094 ± 80	29,8
Cl	942 ± 46	18,7
K	38266 ± 670	31,8
Ca	2991 ± 112	122,2
Ti	5,9 ± 3,5	3,9
Mn	157 ± 6	1,6
Fe	70 ± 8	3,6
Cu	<LOD	1,8
Zn	66 ± 5	1,8
Br	15 ± 58	4,4
Rb	71 ± 9	5,2
Sr	60 ± 12	9,8

Tabela 3 Concentração elementar do Vinho Tinto com seus respectivos limites de detecção

Elemento	Concentração (ppm)	Limite de Detecção (ppm)
Na	1216 ± 223	190,4
Mg	3464 ± 143	59,1
Al	144 ± 87	77,8
Si	498 ± 72	49,4
P	3808 ± 204	92,7
S	10489 ± 237	28,2
Cl	751 ± 53	25,3
K	37048 ± 649	32,2
Ca	2864 ± 114	46,4
Ti	9,2 ± 4,0	4,0
Mn	183 ± 5	1,9
Fe	187 ± 7	2,9
Cu	<LOD	1,8
Zn	68 ± 17	8,9
Br	<LOD	9,0
Rb	63 ± 18	4,2
Sr	<LOD	5,4

Tabela 4: Concentração elementar do vinho branco com seus respectivos limites de detecção

Para uma análise comparativa abrangente, os dados elementares dos vinhos tinto e branco foram combinados em uma única tabela, representada abaixo como Tabela 5. Esta tabela inclui os elementos avaliados e suas concentrações em partes por milhão (ppm) correspondentes:



Elemento	Vinho Tinto	Vinho Branco
Na	835 ± 178	1216 ± 223
Mg	2233 ± 109	3464 ± 143
Al	2831 ± 132	144 ± 87
Si	282 ± 69	498 ± 72
P	4009 ± 193	3808 ± 204
S	2094 ± 80	10489 ± 237
Cl	942 ± 46	751 ± 53
K	38266 ± 670	37049 ± 649
Ca	2991 ± 112	2864 ± 114
Ti	5,9 ± 3,5	9,2 ± 4,0
Mn	157 ± 6	183 ± 5
Fe	70 ± 8	187 ± 7
Cu	<LOD	<LOD
Zn	66 ± 5	68 ± 17
Br	15,5 ± 5,8	<LOD
Rb	71 ± 9	63 ± 18
Sr	60 ± 12	<LOD

Tabela 5: Comparação direta das concentrações dos elementos nos diferentes tipos de vinho tinto e branco

Pode-se notar, então, que os elementos mais abundantes presentes em ambos os vinhos são Na, Mg, Al, P, S, K e Ca, enquanto os de menor concentração são Ti, Rb e Sr.

A presença de Zn nas amostras ocorre devido ao fato da adição de bentonite utilizado no processo de clarificação do vinho (principalmente em vinhos brancos) para garantir maior estabilidade e conservação na produção do vinho e sucos.

Além disso, a inexistente ou baixa presença de Cu nas amostras é um indicativo satisfatório na produção de vinhos, uma vez que concentrações elevadas de Cu conferem ao vinho características indesejáveis como um aspecto leitoso.

O Rb apresentado nos vinhos pode ser atribuída à diferentes fatores. Segundo o artigo publicado [6] descrevem que os níveis de Rb no vinho está relacionado ao

contato da bebida com a casca. Logo, vinhos com maior tempo de contacto com a casca tendem a possuir maior concentração do elemento.

Na Figura 21, pode-se ver a sobreposição dos mesmos espectros no intervalo de 0 a 8 keV para tornar mais fácil a comparação entre os picos. Nesta imagem é possível notar que ocorre picos mais intensos em todo o espectro do vinho branco.

Embora estudos anteriores <sup>[19]</sup> tenham mostrado uma concentração maior de alumínio em vinhos brancos, no espectro abaixo pode-se ver um pico distintamente mais intenso para o vinho tinto. Acredita-se que a intensidade desse pico pode ser atribuída à emissão de fótons de raios X característicos do alumínio pelo suporte de amostra, contribuindo para uma elevação na intensidade deste pico no espectro do vinho tinto.

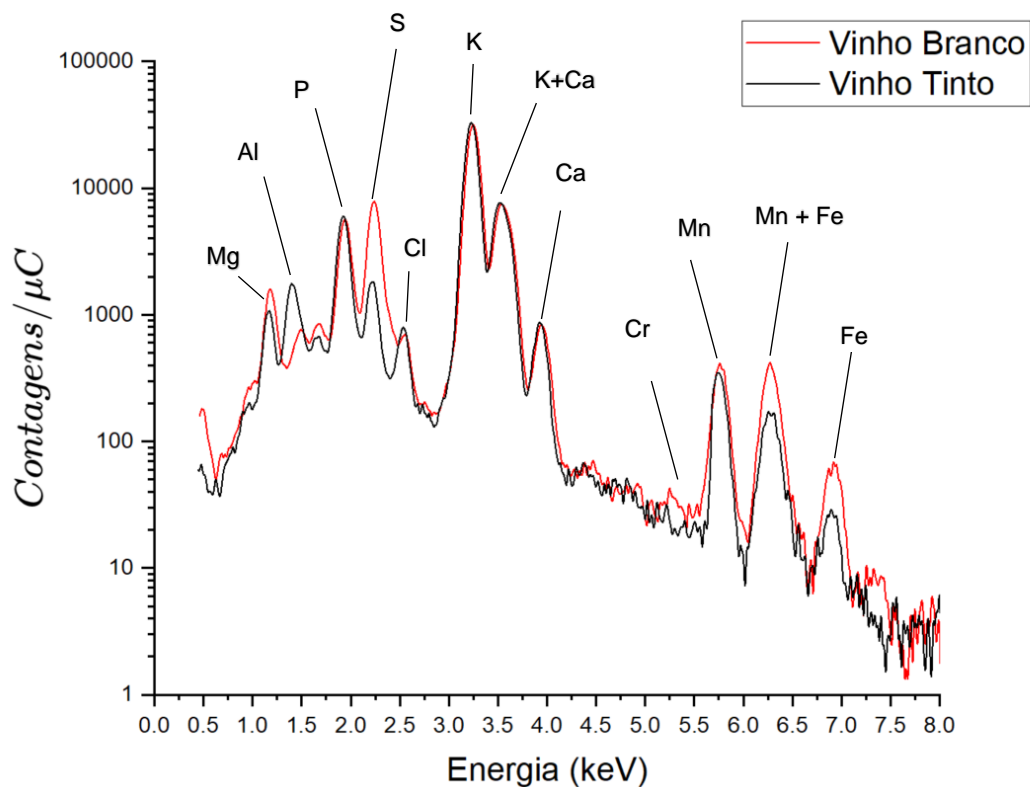


Figura 21: Sobreposição do espectro de vinho tinto e vinho branco na faixa de 0 a 8 keV

### 5.1.2 SUCO TINTO E BRANCO

Similarmente às amostras de vinho, ambas as amostras de suco foram irradiadas por 600s com prótons de 2,0 MeV e uma corrente variando entre 4,0 – 4,5

nA. A Figura 21 representa o espectro PIXE do suco tinto Aurora juntamente com o suco branco:

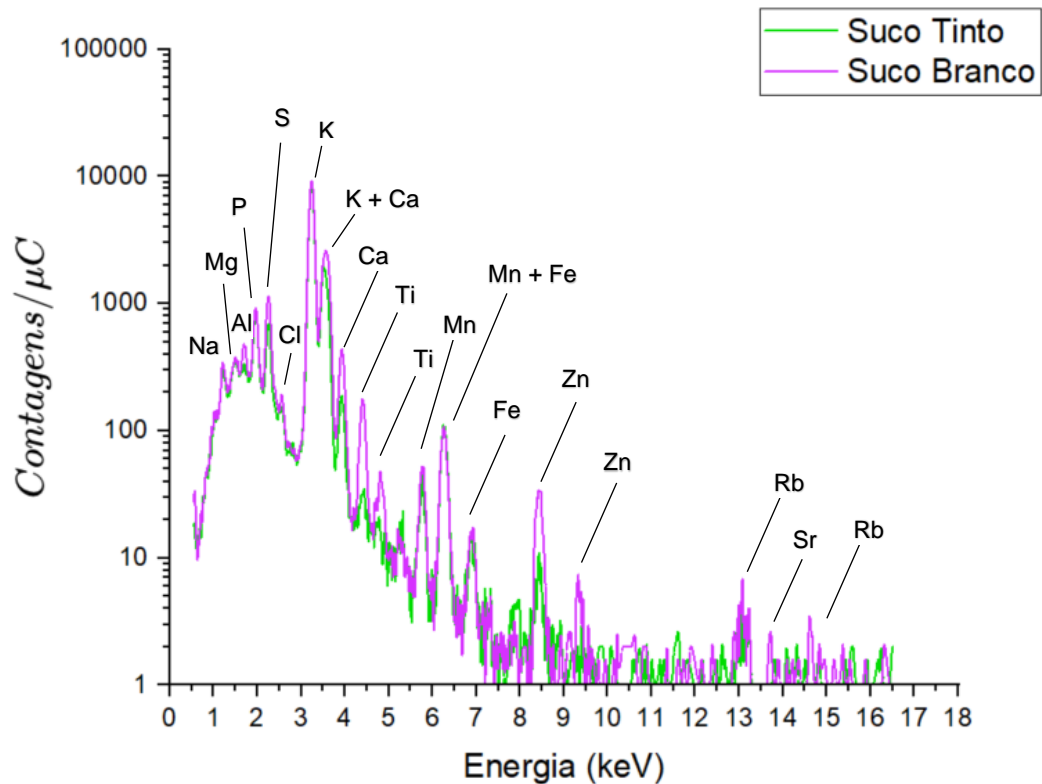


Figura 22: Espectro PIXE das amostras de suco tinto Aurora e branco Aurora

No espectro acima e nas Tabelas abaixo, percebe-se elementos encontrados para ambos os tipos de suco como Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Ti; similiarmente ao encontrado para os vinhos.

Além disso, a análise dos espectros obtidos através do *software* GUPIX, permitiu obter a concentração em partes por milhão (ppm) dos diferentes elementos observados no espectro acima conforme mostra a Tabela 6 e Tabela 7 abaixo.

Elemento	Concentração (ppm)	Limite de Detecção (ppm)
Na	292 ± 87	158,5
Mg	370 ± 46	52,4
Al	243 ± 132	53,4
Si	172 ± 34	35,5
P	916 ± 69	34,7
S	824 ± 54	22,1
Cl	112 ± 17	17,2
K	11696 ± 624	215,0
Ca	758 ± 37	42,7
Ti	7,6 ± 2,3	2,5
Mn	15,0 ± 1,6	1,1
Fe	52 ± 3	1,6
Cu	2,8 ± 0,9	1,5
Zn	7,8 ± 2,0	2,0
Br	<LOD	63,2
Rb	22,1 ± 6,2	13,7
Sr	<LOD	84,8

Tabela 6: Concentração elementar do suco tinto com seus respectivos limites de detecção

Elemento	Concentração (ppm)	Limite de Detecção (ppm)
Na	434 ± 98	161,0
Mg	499 ± 53	52,5
Al	224 ± 46	56,8
Si	488 ± 48	33,9
P	874 ± 73	37,8
S	1453 ± 80	23,5
Cl	139 ± 17	19,5
K	11964 ± 675	374,2
Ca	1818 ± 86	43,8
Ti	71 ± 6	2,7
Mn	21 ± 2	1,6
Fe	47 ± 3	1,3
Cu	<LOD	1,4
Zn	37 ± 2	1,2
Br	<LOD	60,7
Rb	23 ± 8	14,2

Tabela 7: Concentração elementar do suco branco com seus respectivos limites de detecção

Na Figura 23, pode-se ver a sobreposição dos mesmos espectros no intervalo de 0 a 8 keV para tornar mais fácil a comparação entre os picos. É interessante notar que o mesmo comportamento visto nos espectros sobrepostos dos vinhos é percebido nos sucos; maior intensidade dos picos no suco branco:

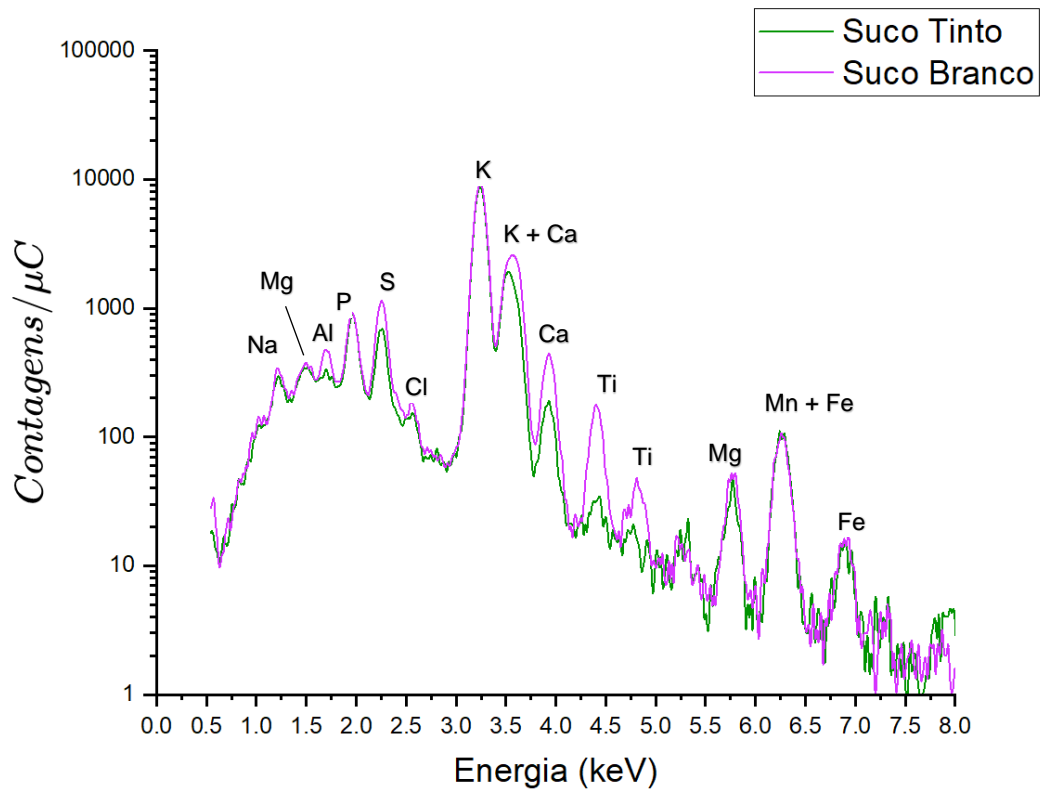


Figura 23: Sobreposição do espectro do suco tinto e suco branco na faixa de 0 a 8 keV

Além da maior intensidade dos picos, vemos uma expressiva diferença na concentração de Ti no suco branco quando comparado ao suco tinto. Nesse caso, o Ti pode ser tratado como uma impressão digital da contribuição do solo para o crescimento da uva. Ademais, este metal pode ser usado como aditivo para a coloração de garrafas <sup>[20]</sup> e, conforme mostrado na Figura 11, há distinção clara entre as garrafas do suco de uva utilizados.

## 5.2 SIMS

Após as medidas de PIXE, foram conduzidas as medidas de MeV-SIMS a fim de verificar a presença da molécula de resveratrol. Nas medidas de MeV-SIMS foram utilizadas em todas as medidas um feixe de  $\text{Cu}^{4+}$  com energia de 6 MeV.

Inicialmente, foram empregadas três metodologias distintas de preparação de amostras: diluição em água, deposição sobre silício seguida de secagem natural; diluição em álcool. Nota-se que a última metodologia foi aplicada exclusivamente às amostras de suco.

### 5.2.1 PADRÃO RESVERATROL

Foi utilizado o padrão de Resveratrol para confirmar a confiabilidade da medida no MeV-SIMS e também determinar a melhor metodologia para a preparação de amostras. Na Figura 24, vê-se uma comparação entre os resultados utilizando água (H1) e álcool (A1) obtidos com uma irradiação de 1000s e corrente de 6.0nA:

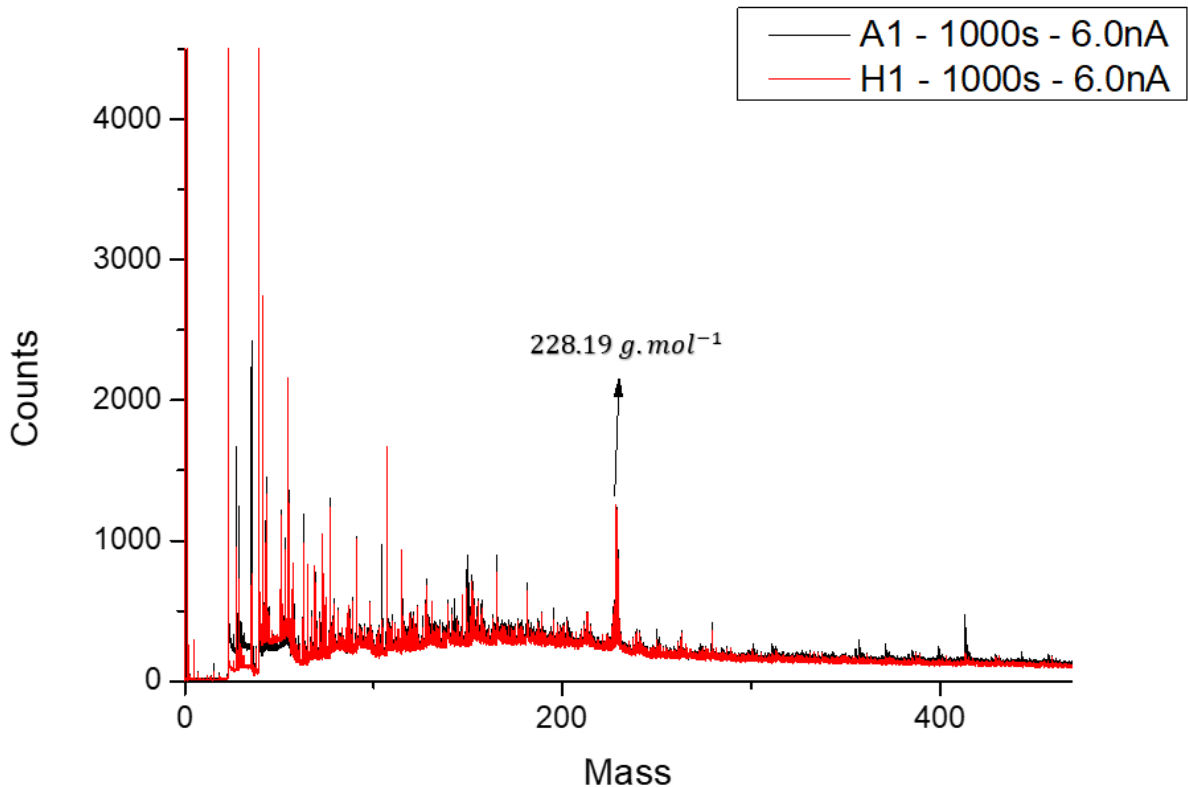


Figura 24: Espectro do Padrão de Resveratrol utilizando água (H1) e álcool (A1)

Os picos encontrados na medida são referentes à molécula de resveratrol e o resveratrol protonado (mais um próton) como visto na Figura 25:

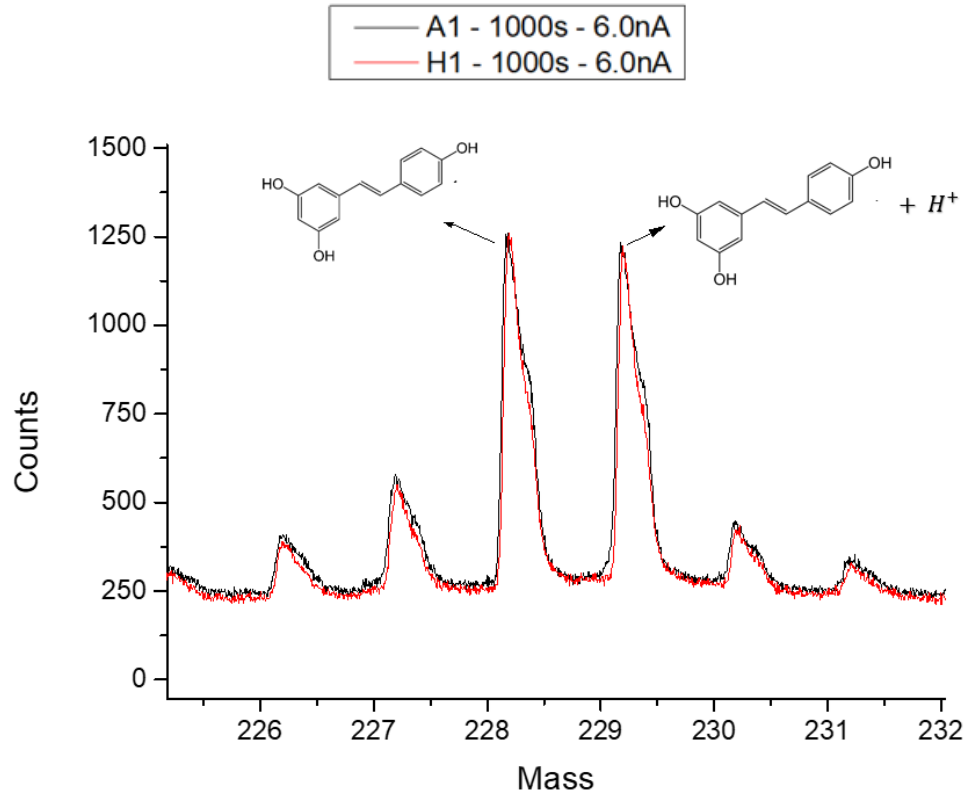


Figura 25: Espectro do Padrão de Resveratrol utilizando água (H1) e álcool(A1)

Além disso, foram realizadas medidas de 250s com 6.0nA e de 1000s com 3.0nA. No entanto, o número de contagens resultantes não foi tão significativo quanto observado na medição de 1000s à 6.0nA. O resultado das medidas mencionadas pode ser visto na Figura 26 abaixo:



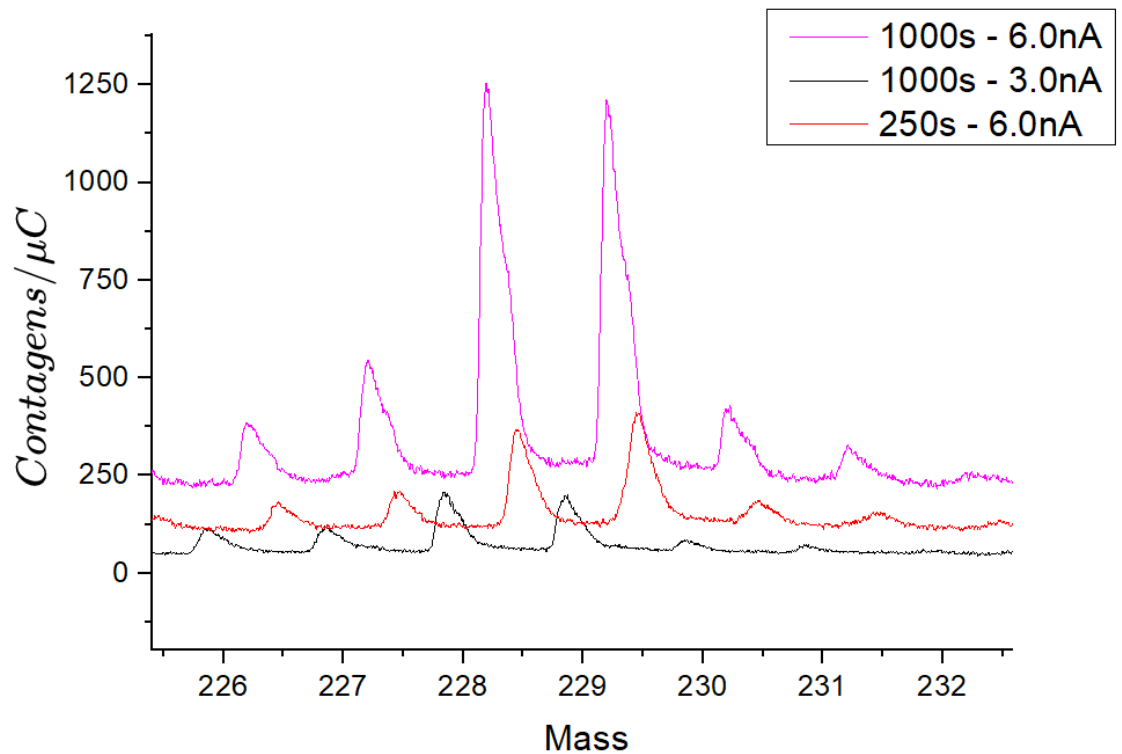


Figura 26: Padrão de Resveratrol variando a corrente e tempo

A partir desse resultado, é possível afirmar que o SIMS é uma ótima técnica para a detecção das moléculas de resveratrol em uma dada amostra e, dessa forma, foram realizadas as medidas do suco e vinho a fim de detectar a presença do resveratrol utilizando os parâmetros experimentais de 1000 segundos com uma corrente de 6.0nA. Como essa molécula se encontra predominantemente na casca da uva, espera-se que ao ser identificada, suas contagens sejam menores no suco e vinho branco em relação ao vinho tinto.

### 5.2.2 SUCO E VINHO

A Figura 27 apresenta a sobreposição do espectro MeV-SIMS para o vinho tinto e o vinho branco utilizando um tempo de aquisição de 1000s à 6.0 nA:

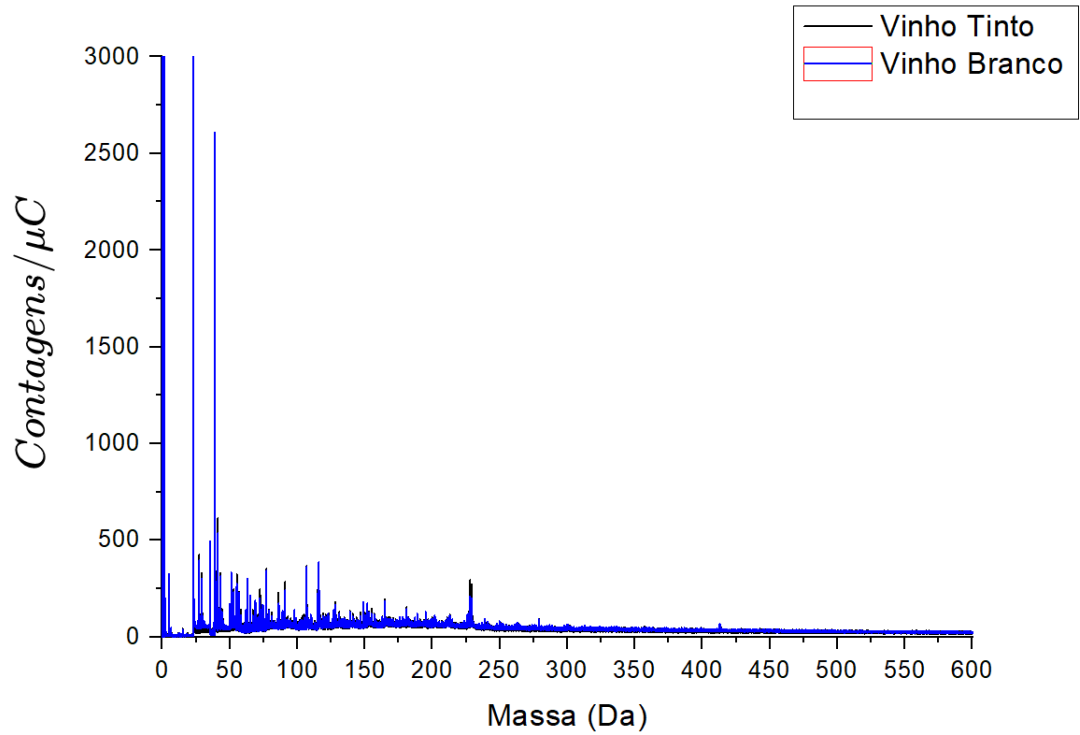


Figura 27: Espectro MeV-SIMS vinho tinto e vinho branco

Pode-se confirmar a presença de resveratrol conforme mostrado na Figura 28  
 abaixo acompanhado do resveratrol protonado:

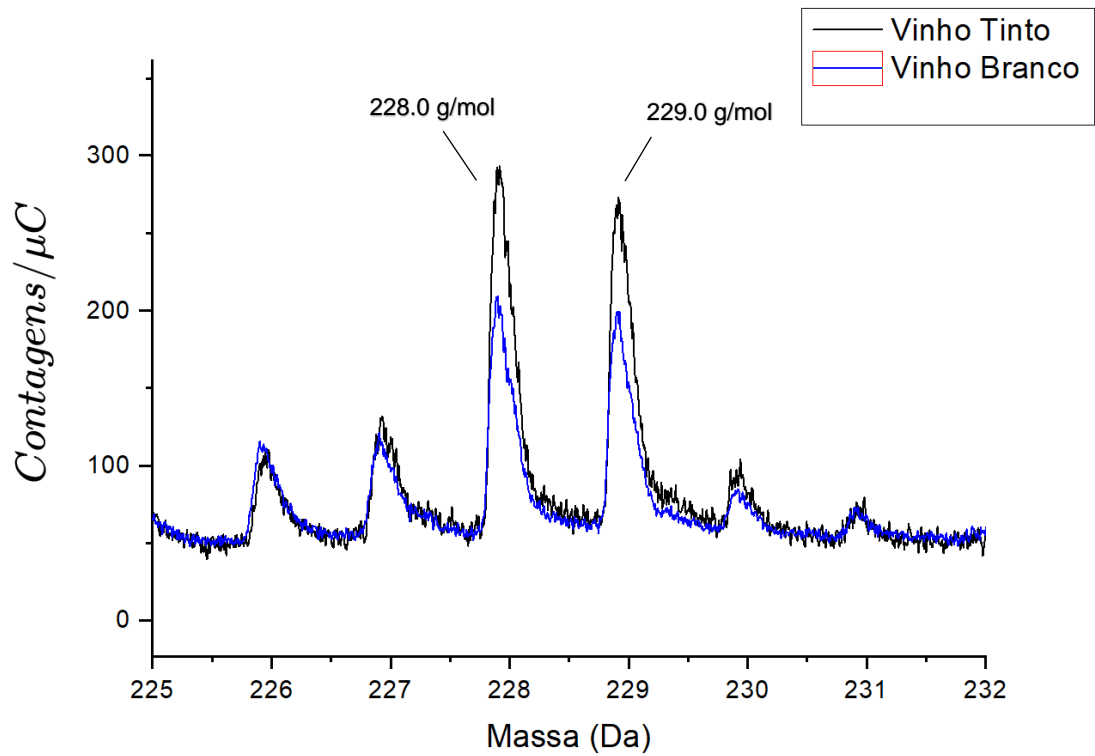
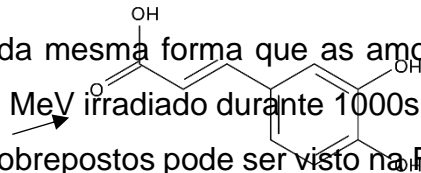


Figura 28: Espectro MeV-SIMS para o vinho tinto e vinho branco (intervalo de 225Da a 232Da)

Os picos encontrados no espectro, ainda que levemente deslocado, está presente como obtido no padrão (Figura 24). Dessa forma, é confirmada a presença de resveratrol em ambos os vinhos e, como esperado, a intensidade do pico no vinho branco sendo menor que no tinto. <sup>[21,22]</sup>. Além disso, o vinho possui outros compostos e polifeinois com propriedades antioxidantes <sup>[23]</sup> tais como Oenin (493,43 g/mol); ácido gálico (170,12 g/mol), Quercetina (302,236 g/mol) e Ácido Cafeico (180,16 g/mol). Entretanto, no espectro da Figura 27, somente foi possível identificar o Ácido Cafeico conforme mostrado abaixo:

Figura 29: Presença da molécula de Ácido Cafeico nas amostras de MeV-SIMS para os vinhos

As amostras de suco foram irradiadas da mesma forma que as amostras de vinho e padrão: feixe de  $\text{Cu}^{4+}$  com energia de 6 MeV irradiado durante 1000s à 6.0nA. O espectro do suco tinto e suco branco estão sobrepostos pode ser visto na Figura 30 abaixo:



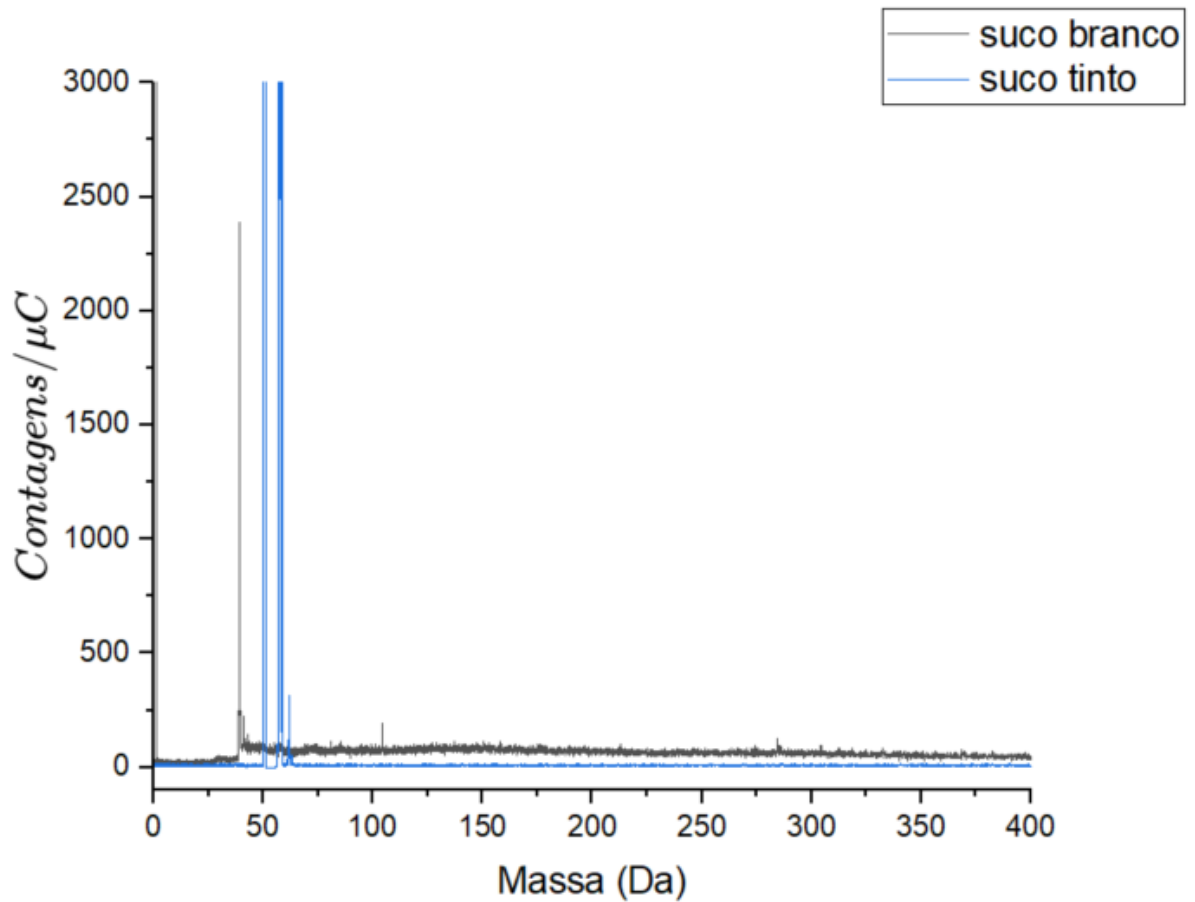


Figura 30: Espectro MeV-SIMS para o suco tinto e suco branco

A uma primeira vista, não há os picos de resveratrol presente nas amostras. Ajustando o intervalo de massa entre 225 e 230 como visto na figura abaixo, podemos notar que os picos observados no padrão de resveratrol estão ausentes nas amostras de suco tinto e suco branco.

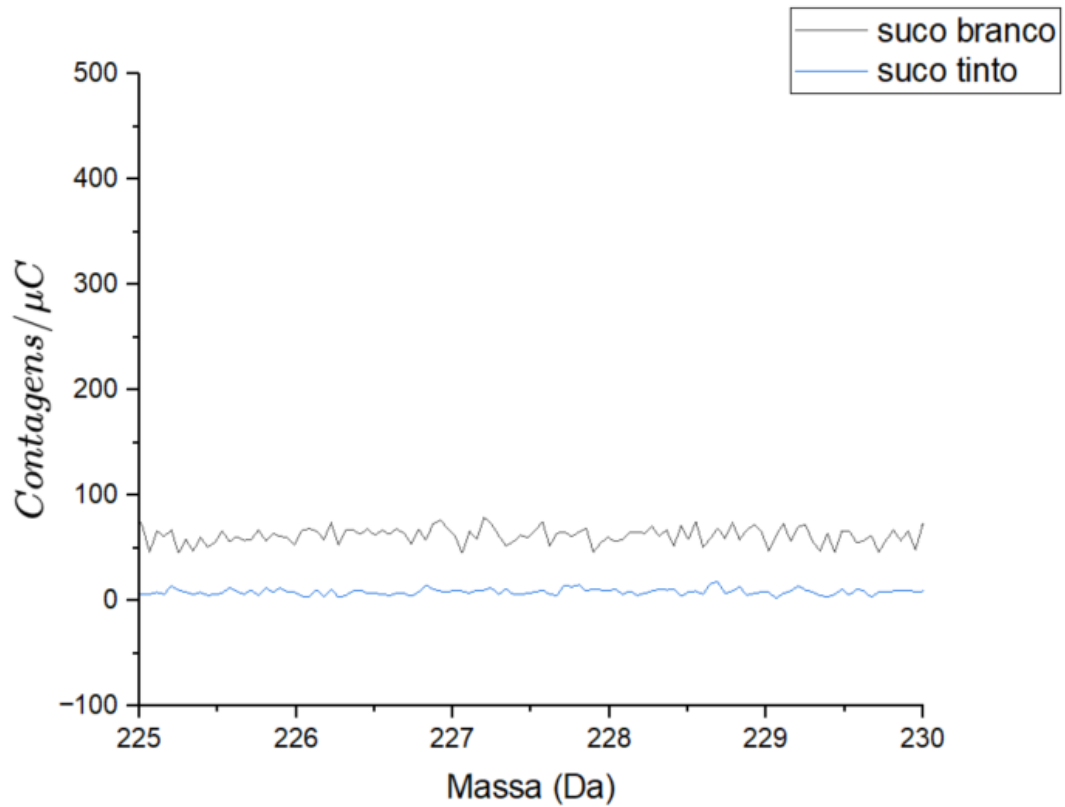


Figura 31: Espectro MeV-SIMS para o suco tinto e suco branco (intervalo de 225Da a 230Da)

No entanto, a ausência de um pico de resveratrol nas amostras de suco não deve ser interpretada necessariamente como uma indicação de falta de resveratrol na amostra. Isso se deve a dificuldade enfrentada durante a obtenção de uma deposição de suco adequadamente seca sobre o silício conforme visto no vinho, onde a espessura do filme sobre o silício possa ter impedido a detecção da molécula. Além disso, estudos mostram que a concentração de resveratrol é significativamente maior após o processo de fermentação na qual ocorre nos vinhos, dificultando a sua detecção [24, 25].

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia robusta para a preparação de amostras e estabelecer as condições experimentais adequadas para as medidas subsequentes além da determinação da concentração elementar dos derivados da uva e sua molécula de resveratrol. Dessa forma, a técnica PIXE em conjunto com a técnica MeV-SIMS, foi utilizada para tal fim.

Através da técnica MeV-SIMS, o trabalho conseguiu reconhecer com sucesso a presença de resveratrol em amostras de vinho e, conforme citado na literatura, compatíveis com a quantidade de resveratrol em vinho branco e tinto além de ser possível a observação da molécula de Ácido Cafeico, fenol conhecido presente nos vinhos.

É importante destacar que os picos observados no padrão de resveratrol não se encontram nas amostras de suco tinto e de suco branco. Tal constatação aponta a necessidade de explorar metodologias mais eficazes para a deposição do material sobre o silício, dado que as dificuldades encontradas podem ter influenciado a detecção da molécula. Uma possível solução para a deposição do suco sobre silício é a utilização do spin coating junto a um tratamento térmico, a fim de obter um filme fino uniforme, o que abre espaço para investigações futuras.

Além disso, a análise elementar dos dois derivados da uva permitiu a identificação e quantificação dos elementos presentes, utilizando para isso, a técnica PIXE. Através dessa técnica, foi possível obter um retrato nítido e detalhado da composição elementar do vinho e do suco de uva.

Os elementos encontrados em ambos os vinhos e sucos utilizando o PIXE foram Mg, Si, Al, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb; variando entre 7,8 ppm (Zn) até 12000 ppm (K); sendo possível afirmar que são constituídos pelo mesmo conjunto básico de elementos químicos. O vinho branco e os sucos foram os únicos a apresentarem pequenos traços de Ti devido a impressão digital do solo, enquanto Sr estava presente nas amostras de vinho tinto. Dessa forma, os resultados obtidos são similares a artigos publicados.<sup>[18]</sup>

## REFERÊNCIAS

- [1] <https://www.vantagemarketresearch.com/>. Acesso em: 20 de Novembro de 2023.
- [2] <https://www.embrapa.br/cim-uva-e-vinho/a-viticultura-no-brasil>. Acesso em: 20 de Novembro de 2023.
- [3] <https://www.blog.vaidevoala.com.br/>. Acesso em: 21 de Fevereiro de 2024
- [4] GÜLÇİN, İ. Antioxidant properties of resveratrol: A structure–activity insight. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 210–218, 2010.
- [5] Simini B. Serge Renaud: from French paradox to Cretan miracle. *Lancet*. 2000 Jan 1;355(9197):48. doi: 10.1016/S0140-6736(05)71990-5. PMID: 10615898.
- [6] HOW MORLEY SAFER CONVINCED AMERICANS TO DRINK MORE WINE - CBS NEWS. [S. l.], 2016. Disponível em: <https://www.cbsnews.com/news/how-morley-safer-convinced-americans-to-drink-more-wine/>. Acesso em: 27 nov. 2023.
- [6] Noble AC, Orr BH, Cook WB, Campbell JL. Trace element analysis of wine by proton-induced x-ray fluorescence spectrometry. *J Agric Food Chem*. 1976 May-Jun;24(3):532-5. doi: 10.1021/jf60205a042. PMID: 1270666.
- [7] Souza, C.T. Microestruturação de Membrans de Poli(tereftalato deEtileno) por Microfeixe de Íons. Porto Alegre. 153 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Universidade federal do RioGrande do Sul, Brasil (2013).
- [9] CHYTRY, P. Análise da composição elementar de pó de café através das técnicas PIXE e RBS. [s. l.], 2018.
- [10] ESTUDOS AMBIENTAIS EM CANDIOTA. Espectroscopia por emissão de raios-x induzida por partículas (PIXE). [s. l.], FEPAM 2004
- [7] Goldberg DM, Yan J, Soleas GJ. Absorption of three wine-related polyphenols in three different matrices by healthy subjects. *Clin Biochem*. 2003 Feb;36(1):79-87. doi: 10.1016/s0009-9120(02)00397-1. PMID: 12554065.
- [8] JOHANSSON, S. A. E.; CAMPBELL, J. L. PIXE: a novel technique for elemental analysis. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1988.
- [9] JONES, B. N. The development of MeV Secondary Ion Mass Spectrometry. 2012. Tese (s. i.) – University of Surrey, Surrey, 2012.

[10] FERRO, R. M. Investigation on the continuous X-ray spectrum induced by protons of some MeV in matter. [s. l.], 2021.

[11] KORE TECHNOLOGY. Instrument Components Overview: Time-of-flight secondary ion mass spectrometer. 2013.

[12] SOUZA, G. Análise de fármacos para disfunção erétil com feixe de íons. [s. l.], 2023.

[13] [https://myscope.training/SIMS\\_Reflectron\\_TOF](https://myscope.training/SIMS_Reflectron_TOF). Acesso em: 18 de Fevereiro de 2024.

[14] BEARDEN, J. A. X-Ray Wavelengths. *Reviews of Modern Physics*, 39(1), p.

[15] JOHANSSON, Sven A. E.; CAMPBELL, John L.; MALMQVIST, Klas G. (Ed.). *Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*. New York: John Wiley and Sons, 1995.

[16] <https://www.cameca.com/products/sims/technique>. Acesso em: 18 de Fevereiro de 2024.

[17] PHOTONIS. 2018. Disponível em: <https://www.photonis.com/>. Acesso em: 19 de Fevereiro de 2024.

[18] ELIETE IOCHIMS DOS SANTOS, C. et al. Elemental characterisation of Cabernet Sauvignon wines using Particle-Induced X-ray Emission (PIXE). *Food Chemistry*, [s. l.], v. 121, n. 1, p. 244–250, 2010.

[19] Karaś K, Ziola-Frankowska A, Frankowski M. Chemical Speciation of Aluminum in Wine by LC-ICP-MS. *Molecules*. 2020 Feb 27;25(5):1069. doi: 10.3390/molecules25051069. PMID: 32121003; PMCID: PMC7179188.

[20] Gajek, M.; Pawlaczyk, A.; Szyrkowska-Jozwik, M.I. Multi-Elemental Analysis of Wine Samples in Relation to Their Type, Origin, and Grape Variety. *Molecules* **2021**, 26, 214. <https://doi.org/10.3390/molecules26010214>

[21] Mikolajková, Marie & Ladicka, Natalia & Janusova, Martina & Ondrova, Kristyna & Koudelková Mikulášková, Hana & Dordević, Dani. (2022). Resveratrol content in wine – resveratrol biochemical properties. *MASO International*. 11. 31-38. 10.2478/mjfst-2022-0005.

[22] Weiskirchen S, Weiskirchen R. Resveratrol: How Much Wine Do You Have to Drink to Stay Healthy? *Adv Nutr*. 2016 Jul 15;7(4):706-18. doi: 10.3945/an.115.011627. PMID: 27422505; PMCID: PMC4942868.



[23] Gutiérrez-Escobar R, Aliaño-González MJ, Cantos-Villar E. Wine Polyphenol Content and Its Influence on Wine Quality and Properties: A Review. *Molecules*. 2021 Jan 30;26(3):718. doi: 10.3390/molecules26030718. PMID: 33573150; PMCID: PMC7866523.

[24] Bertagnolli, S. M. M., Rossato, S. B., Silva, V. L., Cervo, T., Sautter, C. K., Hecktheuer, L. H., & Penna, N. G.. (2007). Influência da maceração carbônica e da irradiação ultravioleta nos níveis de trans-resveratrol em vinhos de uva cabernet sauvignon. *Revista Brasileira De Ciências Farmacêuticas*, 43(1), 71–77.  
<https://doi.org/10.1590/S1516-93322007000100009>

[25] Pezet, R., and Ph Cuenat. "Resveratrol in wine: extraction from skin during fermentation and post-fermentation standing of must from Gamay grapes." *American journal of enology and viticulture* 47.3 (1996): 287-290.