



Cibele Maria Stivanin de Almeida

**Análise multielementar e de razões isotópicas como ferramentas de denominação de origem geográfica de vinhos brasileiros**

**TESE DE DOUTORADO**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Marcus Godoy

Rio de Janeiro  
Outubro de 2012



**Cibele Maria Stivanin de Almeida**

**Análise multielementar e de razões isotópicas  
como ferramentas de denominação de origem  
geográfica de vinhos brasileiros**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. José Marcus Godoy**

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Ricardo Queiroz Aucélio**

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Tatiana Dillenburg Saint´Pierre**

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Isabel Maria Neto da Silva Moreira**

Departamento de Química - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de outubro de 2012.



**Cibele Maria Stivanin de Almeida**

**Análise multielementar e de razões isotópicas  
como ferramentas de denominação de origem  
geográfica de vinhos brasileiros**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Roy Edward Bruns**  
PUC-Rio

**Dra. Ana Cristina Martins Almeida**  
PUC-Rio

**Dr. Luiz Tauhata**  
IRD

**Prof. José Eugenio Leal**  
**Coordenado Setorial do Centro**  
Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de outubro de 2012.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Cibele Maria Stivanin de Almeida**

Graduou-se em Bacharelado em Química Industrial pela Universidade Severino Sombra em 2006. Mestre em Química Analítica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2008.

#### Ficha Catalográfica

Almeida, Cibele Maria Stivanin de

Análise multielementar e de razões isotópicas como ferramentas de denominação de origem geográfica de vinhos brasileiros / Cibele Maria Stivanin de Almeida ; orientador: José Marcus Godoy. – 2012.

188 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2012.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Vinhos. 3. Origem geográfica. 4. Autenticidade. 5. Razão isotópica. 6. Análise multielementar. 7. Métodos quimiométricos. I. Godoy, José Marcus. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

## Agradecimentos

Ao nosso Deus, sempre. Por todas as oportunidades que foram colocadas, até aqui, em minha vida.

Aos meus pais, pela eterna confiança, pelas lições de vida e coragem.

Aos professores de pós-graduação do Departamento de Química da PUC-Rio.

Ao meu orientador Prof. Doutor José Marcus de O. Godoy, pelo trabalho desenvolvido.

A Dra. Ana Cristina Almeida pela ajuda neste trabalho com o ICP-MS;

A Dra. Maria Luíza Duarte Pinto Godoy pela ajuda neste trabalho com o ICP-MS, quando o nosso esteve em manutenção;

Aos técnicos, estagiários, alunos, pesquisadores dos LABAGUAS.

A Eliane, que me aturou como ninguém nesta cidade!

A toda equipe do Curso Líder, pelos incentivos sem fim.

Ao Marcelo Kiyoshi Ezura, pelo carinho, compreensão, e paciência.

Aos funcionários da secretária do Departamento de Química, em especial, a Fátima Almeida.

Ao CNPq, órgão financiador da bolsa, essencial para a minha permanência e continuidade dos estudos e, a PUC-Rio.

## Resumo

Almeida, Cibele Maria Stivanin de; Godoy, José Marcus. **Análise multielementar e de razões isotópicas como ferramentas de denominação de origem geográfica de vinhos brasileiros**. Rio de Janeiro, 2012. 188p. Tese de doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A busca de níveis superiores de qualidade, tempo e competitividade é uma preocupação constante das agências econômicas e no setor agro - alimentar não poderia ser diferente. Um crescente número de pesquisas tem sido publicado detalhando o uso de técnicas analíticas para a determinação do conteúdo mineral, razões isotópicas ou de ambos como descritores geográficos de diferentes produtos agrícolas desde alimentos frescos até produtos processados. A pesquisa de vinhos no Brasil ainda é muito restrita aos pólos produtores de vinhos do país. E, a maior parte dos trabalhos tem como o objetivo a análise de parâmetros clássicos de controle de qualidade, sendo recente em nosso país a pesquisa envolvendo o desenvolvimento e/ou aplicações de metodologias que possam caracterizar o vinho e sua região produtora. Técnicas espectrométricas, como a ICP-OES, ICP-MS, são as mais utilizadas para este propósito e, foram utilizadas neste trabalho. Pela primeira vez o estudo das razões isotópicas de boro e chumbo foi aplicado aos vinhos brasileiros. A análise e classificação dos componentes principais (PCCA) e a análise de agrupamentos (CA), foram utilizadas no processamento dos dados. As regiões Sul e Nordeste puderam ser definidas utilizando tanto os dados da caracterização inorgânica quanto os isotópicos, mas não o suficiente para se definir as regiões produtoras de vinhos do Rio Grande do Sul, em especial o Vale dos Vinhedos. Ficou claro neste trabalho que o emprego da estatística multivariada aos dados obtidos através das determinações inorgânicas e isotópicas é uma poderosa ferramenta analítica.

## Palavras-chave

Vinhos; origem geográfica; autenticidade; razão isotópica; análise multielementar; métodos quimiométricos.

## Abstract

Almeida, Cibele Maria Stivanin de; Godoy, José Marcus (Advisor). **Multielemental analysis and of isotopic ratios like as tool of Brazilian wines geographic origin.** Rio de Janeiro, 2012. 188p. PhD Thesis - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The search for higher levels of quality, time and competitiveness is a constant concern of economic agencies and agro - food could not be different. A growing body of research has been published detailing the use of analytical techniques for determining the mineral content, isotopic ratios or both as geographical descriptors of different agricultural products from fresh food to processed products. A search of wines in Brazil is still very restricted to the poles wine producers in the country. And, most of the work has as objective the analysis of classical parameters of quality control, and recent research in our country involving the development and / or application of methodologies that characterize the wine and its producing region. Spectrometric techniques such as ICP-OES, ICP-MS, are the most used for this purpose and were used in this study. For the first time the study of the isotopic ratios of lead and boron was applied to the Brazilian wines. The analysis and classification of the major components (PCCA) and cluster analysis (CA) were used for data processing. The South and Northeast could be identified using data from both inorganic as the isotopic characterization, but not enough to define the wine producing regions of Rio Grande do Sul, particularly the Valley of the Vineyards. It became clear in this study that the use of multivariate statistical data obtained through the inorganic and isotopic determinations is a powerful analytical tool.

## Keywords

Wines; geographic origin; authenticity; isotopic ratios; multielemental analysis; chemometrics methods.

# Sumário

1 Introdução e objetivos	22
2 Indicação de Procedência (IP)	24
3 O Vinho	27
3.1. Produção nacional do vinho	27
3.2. Tipos de vinho	29
3.3. Vinificação em tinto	30
3.3. O que há na garrafa de vinho?	34
4. Métodos analíticos aplicados na determinação da origem geográfica de vinhos	36
4.1. Análise elementar	36
4.2. Análise isotópica	40
4.2.1. Razão isotópica de boro (B)	40
4.2.2. Razão isotópica de chumbo (Pb)	41
5. Estatística Multivariada – Métodos Quimiométricos de Análise de Dados	43
5.1. Análise dos Componentes Principais (ACP)	44
5.2. Análise de Agrupamento	44
6 Técnicas Espectrométricas	46
6.1. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) - Aspectos gerais	46
6.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) - Aspectos gerais	46
7. Materiais e Métodos	49
7.1. Reagentes e Soluções	49
7.2. Regiões Produtoras de Vinhos Estudadas	49
7.3. Obtenção das amostras e preservação	52
7.4. Instrumentação e metodologias analíticas utilizadas	52
7.4.1. Análise Multielementar	52



7.4.1.1. Análise semiquantitativa por ICP-MS – Determinação dos elementos menores e traço	52
7.4.1.2. ICP-OES – Determinação dos elementos majoritários	55
7.4.2. Análise isotópica	55
7.4.2.1. Determinação de $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	55
7.4.2.2. Determinação de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ e $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$	57
8. Resultados e discussões	59
8.1. Caracterização inorgânica de vinhos tintos brasileiros – uma análise exploratória	59
8.1.1. Estatística Multivariada	73
8.1.2. Comparação do conteúdo mineral dos vinhos varietais da Serra Gaúcha e da Campanha	79
8.2. Caracterização inorgânica de vinhos argentinos, brasileiros e chilenos	81
8.2.1. Comparação do conteúdo mineral dos vinhos varietais argentinos, brasileiros e chilenos	85
8.2.2. Estatística multivariada	92
8.3. Razão isotópica de chumbo	96
8.3.1. Parâmetros de mérito	96
8.3.1.1. Determinação do tempo morto	96
8.3.1.2. Repetitividade e Precisão intermediária	100
8.3.1.3. Estimativa das incertezas	102
8.3.1.3.1. Incerteza do fator de correção ( $\beta$ )	102
8.3.1.3.2. Incerteza da razão isotópica corrigida	105
8.3.2. Razões isotópicas $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em vinhos e sucos brasileiros	107
8.3.3. Razões isotópicas $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em vinhos varietais brasileiros	114
8.3.4. Razões isotópicas $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em vinhos	119
8.3.5. Estatística multivariada envolvendo a caracterização inorgânica e razões isotópicas de chumbo de vinhos brasileiros.	121
8.4. Razão isotópica de boro	123
8.4.1. Parâmetros de mérito	123
8.4.1.1. Efeito de matriz	123
8.4.1.1.1. Influência do carbono	123

8.4.1.1.2. Adição de manitol	125
8.4.1.1.3. Determinação da faixa de medição ótima para a razão isotópica de boro	126
8.4.1.1.4. Repetitividade e Precisão intermediária	127
8.4.1.1.5. Estimativa das incertezas	128
8.4.2. Razão isotópica $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ em vinhos e sucos brasileiros	131
8.4.3 Razão isotópica $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ em vinhos varietais brasileiros	139
8.4.4. Razões isotópicas $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ e $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ em vinhos estrangeiros	142
8.4.5. Estatística multivariada envolvendo a caracterização inorgânica e razões isotópicas de vinhos brasileiros	143
9. Conclusão	145
10. Referências	149
11. ANEXO	158

## Lista de figuras

Figura 1 - Selos de controle dos produtos certificados produzidos nas duas regiões brasileiras com Indicações de Procedência (IP) de vinhos finos e derivados reconhecidos pelo INPI, a) IP Vale dos Vinhedos e b) IP Pinto Bandeira.	24
Figura 2 - Regiões produtoras de vinho no Brasil	27
Figura 3 – Etapas do processo de elaboração do vinho tinto	30
Figura 4 – Técnicas de espectrometria atômica empregadas na análise elementar de vinho	35
Figura 5 - Dendogramas obtidos por Kment et al, 2005.	44
Figura 7- Desenho esquemático de um ICP-MS tipo quadrupólo.	46
Figura 8 - Regiões produtoras de vinhos do estado do Rio Grande do Sul.	49
Figura 9 - Vale dos Vinhedos destacado do mapa da Serra Gaúcha.	49
Figura 10 - Região do Vale do São Francisco.	50
Figura 11- Discriminação regional entre os vinhos da Campanha e do Vale dos Vinhedos baseada nas concentrações de Li e Fe.	66
Figura 12 – Discriminação regional entre os vinhos da Campanha e da Serra Gaúcha baseada nas concentrações de Li e V.	67
Figura 13 – Discriminação regional entre os vinhos do Vale dos Vinhedos e da Serra Gaúcha baseada nas concentrações de P e K.	67
Figura 14 - Discriminação regional entre os vinhos da Campanha e do Vale do São Francisco baseada nas concentrações de Co e Fe.	68
Figura 15 - Discriminação regional entre os vinhos da Campanha e do Vale do São Francisco baseada nas concentrações de Sc e Fe.	68
Figura 16 - Discriminação regional entre os vinhos da Serra Gaúcha e do Vale do São Francisco baseada nas concentrações de V e Co.	69
Figura 17- Discriminação regional entre os vinhos do Vale dos Vinhedos e do Vale do São Francisco baseada nas concentrações de Al e Sc.	69
Figura 18 - <i>Box-plot</i> mostrando a mediana e variação da concentração de Li, Sc, V, Co, Mo e Cs nos vinhos tintos de acordo com a regiões brasileiras estudadas. Na sequência, Vale dos Vinhedos, Serra Gaúcha, Campanha e Vale do São Francisco.	74

Figura 19 - Box-plot mostrando a mediana e variação da concentração de U, Sr, Rb, Mn, Fe, e Mg nos vinhos tintos de acordo com a regiões brasileiras estudadas. Na sequência, Vale dos Vinhedos, Serra Gaúcha, Campanha e Vale do São Francisco.	75
Figura 20 – Relação entre os elementos que definiram as regiões produtoras de vinhos do Brasil.	76
Figura 21 - Discriminação das regiões Nordeste e sul do Brasil.	
Definição das regiões produtoras do sul do país, Vale dos Vinhedos e Serra Gaúcha.	77
Figura 22 - Projeção das variáveis no gráfico formado pelos fatores 1 e 2 que foram responsáveis pela discriminação das regiões da Campanha e da Serra Gaúcha.	79
Figura 23 - Discriminação da Campanha e da Serra Gaúcha através da análise dos vinhos varietais Cabernet Sauvignon e Merlot.	79
Figura 24 – Principais regiões produtoras de vinho do Chile. A região delimitada pelo círculo é conhecida como Valle Central.	81
Figura 25 - Projeção dos países no gráfico formado pelos fatores 1 e 2, para os elementos menores e traço. Legenda: a – Argentina; b: Brasil e c – Chile.	91
Figura 26 – Projeção das variáveis no gráfico formado pelos fatores 1 e 2 que foram responsáveis pela discriminação dos países produtores de vinhos da América do Sul.	92
Figura 27- Definição dos países produtores da América do Sul: a – Argentina; b: Brasil e c – Chile.	93
Figura 28 – Definição dos países produtores da América do Sul: a – Argentina; b: Brasil e c – Chile. Sub-definição dos vinhos brasileiros especiais e de safras mais antigas e dos vinhos argentinos produzidos em regiões diferentes.	94
Figura 29 – Gráfico típico para a determinação do tempo morto utilizando metodologia proposta por Held and Taylor, 1999.	98
Figura 30 - Vinhos de edições especiais e que sofreram adição de açúcar evidenciados através das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .	110
Figura 31– Regiões da Campanha e do Vale dos Vinhedos não definidas através das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .	110
Figura 32 - Regiões da Campanha e da Serra Gaúcha não definidas através das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .	111
Figura 33 - Estados do Vale do São Francisco definidos através das	

razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .	111
Figura 34 – Estados do Vale do São Francisco definidos através das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .	112
Figura 35 – Estados do Vale do São Francisco definidos através das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .	112
Figura 36 – Variação da razão $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ nos vinhos “Cabernet Sauvignon” por região produtora.	113
Figura 37- Variação da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ nos vinhos “Cabernet Sauvignon” por região produtora.	114
Figura 38 - Variação da razão $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ nos vinhos “Cabernet Sauvignon” por região produtora.	114
Figura 39 - Classificação dos solos do estado do Rio Grande do Sul. A) Regiões produtoras e B) tipos de solos.	115
Figura 40 - Variação da razão isotópica $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos vinhos varietais da Serra Gaúcha e do Vale dos Vinhedos.	117
Figura 41 - Variação da razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos vinhos varietais da Serra Gaúcha e do Vale dos Vinhedos.	117
Figura 42 - Variação da razão isotópica $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dos vinhos varietais da Serra Gaúcha e do Vale dos Vinhedos.	117
Figura 43 - Variação da razão isotópica $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em função do país produtor.	118
Figura 44 - Variação da razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em função do país produtor.	119
Figura 45 - Variação da razão isotópica $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em função do país produtor.	119
Figura 46 - Discriminação das regiões Nordeste e sul do Brasil. Definição das cidades produtoras de vinho do sul e do nordeste do país.	120
Figura 47- Dendograma das variáveis que definiram as regiões e cidades produtoras de vinhos do Brasil.	121
Figura 48 - Exemplo da interferência do pico do $^{12}\text{C}$ no pico do $^{11}\text{B}$ quando medidos no modo normal e em alta resolução.	123
Figura 49: Efeito da diluição da matriz na determinação da razão $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ em uma amostra de vinho. Diluições sucessivas de 50, 10, 200 e 400 vezes.	124
Figura 50: Características regionais da Campanha e do Vale dos Vinhedos apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x K.	132
Figura 51: Características regionais da Campanha e do Vale dos	

Vinhedos apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Fe.	132
Figura 52: Definição das regiões da Campanha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Sc.	133
Figura 53: Definição das regiões da Campanha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Co.	133
Figura 54: Definição das regiões da Campanha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Fe.	134
Figura 55: Definição das regiões da Serra Gaúcha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Co.	134
Figura 56: Definição das regiões da Serra Gaúcha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x V.	135
Figura 57: Definição das regiões da Serra Gaúcha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Al.	135
Figura 58: Características regionais da Campanha e do Vale dos Vinhedos apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Mn.	136
Figura 59: Definição das regiões da Serra Gaúcha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Mo.	136
Figura 60: Definição das regiões do Vale dos Vinhedos e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Al.	137
Figura 61: Definição das regiões do Vale dos Vinhedos e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Sc.	137
Figura 62: Definição das regiões do Vale dos Vinhedos e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ x Mn.	138
Figura 63: Variação das razão isotópicas $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ de boro nos vinhos Cabernet Sauvignon. Na sequência Vale dos Vinhedos, Serra Gaúcha e Campanha.	139
Figura 64: Variação das razão isotópicas $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ de boro nos vinhos Merlot. Na sequência Serra Gaúcha e Vale dos Vinhedos.	140
Figura 65: Variação das razão isotópicas $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ de boro nos vinhos Tannat. Na sequência Campanha, Serra Gaúcha e Vale dos Vinhedos.	140
Figura 66: Variação da razão isotópica $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ em vinhos.	142
Figura 67: Discriminação das regiões Nordeste e Sul do Brasil. Definição das cidades produtoras de vinho do Sul e do Nordeste do país.	143
Figura 68: Dendograma das variáveis que definiram as regiões e cidades produtoras de vinhos do Brasil baseado na caracterização	

inorgânica e dos isótopos de boro.	144
Figura 69:Discriminação das regiões Nordeste e Sul do Brasil.	
Definição das cidades produtoras de vinho do Sul e do Nordeste do país tendo todas as variáveis envolvidas.	145
Figura 70: Projeção das variáveis que definiram as regiões produtoras de vinhos do Brasil baseado na caracterização inorgânica e isotópica.	145

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Classificação dos vinhos no Brasil	29
Tabela 2- Estudos de determinação da origem geográfica de vinhos baseadas principalmente na composição elementar e isotópica.	36
Tabela 3 - Parâmetros operacionais do ICP-MS e do ICP-OES.	53
Tabela 4 – Parâmetros otimizados do ICP-MS para a determinação da razão isotópica de chumbo (Pb)	55
Tabela 5 - Parâmetros otimizados do ICP-MS para a determinação da razão isotópica de boro (B).	56
Tabela 6 - Concentração dos elementos majoritários presentes nos vinhos tintos por região estudada. Número de amostras entre parênteses. Resultados em mg.L <sup>-1</sup> . Os indicados por (*) estão expressos em µg.L <sup>-1</sup> .	62
Tabela 7 - Composição química dos vinhos tintos por região estudada. Número de amostras entre parênteses. Resultados em µg.L <sup>-1</sup> .	63
Tabela 7- Composição química dos vinhos tintos por região estudada. Número de amostras entre parênteses. Resultados em µg.L <sup>-1</sup> . (continuação).	63
Tabela 8 - Valores de Z calculados entre regiões e sub-regiões. C – Campanha; SG – Serra Gaúcha; VV – Vale dos Vinhedos; VSF – Vale do São Francisco. Os valores em negrito indicam possibilidades de distinção entre os vinhos produzidos nestas regiões.	64
Tabela 9 - Tabela 9: Principais fontes de contaminação dos elementos apontados pelo teste Z como possíveis caracterizadores das regiões Nordeste e Sul e entre as do Sul.	65
Tabela 10 - Comparação das concentrações dos cátions nos vinhos da Serra Gaúcha com os dados existentes na literatura. Resultados em mg L <sup>-1</sup> . Os indicados por (*) estão expressos em µg L <sup>-1</sup> .	71
Tabela 11 - Valores de Z calculados para os vinhos finos e de mesa produzidos na Serra Gaúcha, comparação com os resultados encontrados para este trabalho com os resultados reportados por Rizzon, Salvador e Miele (2008).	72
Tabela 12 - Resumo dos autovalores dos fatores definidos como	



caracterizadores das regiões produtoras de vinhos no Brasil	75
Tabela 13 – Tabela 13: Concentração elementar nos vinhos da Argentina, Brasil e Chile obtidos por ICP-MS e ICP OES.	
Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (*) estão expressos em $\text{mg L}^{-1}$ .	82
Tabela 13 – Concentração elementar nos vinhos da Argentina, Brasil e Chile obtidos por ICP-MS e ICP OES. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (*) estão expressos em $\text{mg L}^{-1}$ .	
(continuação)	83
Tabela 14 – Valores de Z calculados para os vinhos da região de Mendoza (Argentina-A), Vale dos Vinhedos (Brasil-B) e Chile (Valle Central, Vale del Aconcagua, Valle de Conchagua-C). Os valores em negrito indicam os elementos que não apresentaram diferenças estatisticamente significantes.	84
Tabela 14 - Composição inorgânica de vinhos varietais de diferentes países da América Latina. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Os indicados por (*) estão expressos em $\text{mg.L}^{-1}$ . (continuação)	81
Tabela 15 - Composição inorgânica de vinhos varietais de diferentes países da América Latina. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (*) estão expressos em $\text{mg L}^{-1}$ .	86
Tabela 15: Composição inorgânica de vinhos varietais de diferentes países da América Latina. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (*) estão expressos em $\text{mg L}^{-1}$ . (continuação)	87
Tabela 15: Composição inorgânica de vinhos varietais de diferentes países da América Latina. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (*) estão expressos em $\text{mg L}^{-1}$ . (continuação)	88
Tabela 15: Composição inorgânica de vinhos varietais de diferentes países da América Latina. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (*) estão expressos em $\text{mg L}^{-1}$ . (continuação)	89

Tabela 16: Valores de Z calculados para os vinhos varietais da

Argentina, Brasil e Chile.	90
Tabela 17: Resultados das medições das razões isotópicas de chumbo em dois vinhos diferentes em datas distintas. A primeira coluna de cada razão determinada refere-se ao dia 06/05/2010, segunda ao dia 05/05/2011 e a terceira dia 23/10/2011. Resultados de média, desvio-padrão (DP) e desvio-padrão relativo (DPR %).	100
Tabela 18: Repetitividade e precisão intermediária do método aplicado na determinação das razões isotópicas de chumbo.	100
Tabela 19: Fator de correção $\beta$ e incertezas estimadas.	101
Tabela 20: Incerteza da razão isotópica corrigida.	101
Tabela 21: Concentrações de chumbo e suas razões isotópicas nos sucos de uva e vinhos do Brasil analisados. DP = Desvio-padrão.	106
Tabela 22: Concentrações de chumbo e suas razões isotópicas nos sucos de uva do Brasil. DP = Desvio-padrão.	107
Tabela 23: Valores de Z calculados das razões isotópicas de Pb para os vinhos da Campanha (C), Serra Gaúcha (SG), Vale dos Vinhedos (VV) e Vale do São Francisco (VSF).	107
Tabela 24: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos brasileiros baseados na razão isotópica $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .	108
Tabela 25: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos brasileiros baseados na razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .	108
Tabela 26: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos brasileiros baseados na razão isotópica $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .	109
Tabela 27: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos Cabernet Sauvignon por região de origem.	115
Tabela 28: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos Cabernet Sauvignon por região de origem.	116
Tabela 29: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos Cabernet Sauvignon por região de origem.	116
Tabela 30: O efeito do $^{12}\text{C}$ na razão isotópica $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ analisada no modo normal.	123
Tabela 31: Efeito da adição de manitol ao padrão e às amostras de vinhos Sul-Africanos.	125
Tabela 32: Avaliação da concentração ótima do NIST 951a para as determinações das razões isotópicas $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ e $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ .	126

Tabela 33: Análise de variância, ANOVA, do padrão NIST-SRM-951a na razão isotópica $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ .	127
Tabela 34: Repetitividade e precisão intermediária do método aplicado na determinação das razões isotópicas de boro.	127
Tabela 35: Fator de correção $\beta$ e incertezas estimadas.	128
Tabela 36: Incerteza da razão isotópica corrigida.	129
Tabela 37: Resultados das razões isotópicas de boro nos vinhos e sucos brasileiros.	130
Tabela 38: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos brasileiros baseados na razão isotópica $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ .	131
Tabela 39: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos varietais Cabernet Sauvignon produzidos no Vale dos Vinhedos, Serra Gaúcha e Campanha para a razão $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ .	139
Tabela 40: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos para a razão $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ .	141

## Lista de abreviaturas

AAS – Atomic Absorption Spectrometry

AES - Atomic Emission Spectrometry

CA – Cluster Analysis

CART – Classification and regression trees

CVA - Canonical Variate Analysis

DA – Discriminant Analysis

FA – Factor Analysis

FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry

FAES - Flame Atomic Emission Spectrometry

HCA – Hierarchical Cluster Analysis

HPLC – High-Performance Liquid Chromatography

HPIEC – High-Performance Ion Exclusion Chromatography

ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

ICP-DRC-MS - Inductively Coupled Plasma-Dynamic Reaction Cell-Mass Spectrometry

IRMS – Isotope Ratio Mass Spectrometry

INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial

IP – Indicação de Procedência

KNN – *K* Nearest neighbors

KAAN - Kohonen artificial neural networks

LDA – Linear Discriminant Analysis

NMR – Nuclear Magnetic Ressonance

OIV – Organização Internacional da Vinha e do Vinho

PCA – Principal Component Analysis

SIMCA – Soft Independent Modeling of Class Analogy

## 1.

### Introdução e objetivos

A globalização tem provocado uma revolução nos hábitos de consumo por todoo mundo. A melhoria da qualidade dos produtos, é um aspecto decisivo de barreiras comerciais. A certificação da qualidade, baseada em normas, padrões e especificações técnicas, já é um pré-requisito de alguns produtos. A busca de níveis superiores de qualidade, tempo e competitividade é uma preocupação constante das agências econômicas e no setor agro-alimentar, não poderia ser diferente.

Sendo o vinho uma bebida que reflete as condições do solo e do clima, algo que não esteja em harmonia com o ambiente será denunciado no primeiro gole.É notável a expansão da cultura da vinha e a elaboração de vinhos por todo o mundo como resposta à demanda por vinhos de qualidade. O saldo do esforço científico e tecnológico para se chegar a essa condição tem sido a melhoria da bebida, sem fronteiras, e com redução de custos. Dois foram – e continuam sendo – os degraus dessa evolução: a pesquisa e a difusão de seus resultados. Se o primeiro passo é essencial por descobrir novos caminhos, a transferência dos resultados para as vinhas e as cantinas é indispensável para se eliminar o risco de separação entre o que se conhece e o que se faz (Borges, 2008).

As indicações geográficas representam uma nova filosofia de produção, voltada para a qualidade, a especialidade e a tipicidade, oriundas da produção.O crescente interesse mundial pela origem geográfica de um produto agrícola específico é apoiado por uma série de razões, que incluem a identificação, as características organolépticas específicas, os acordos bilaterais entre os países e a classificação, como é o caso das nozes de Grenoble, dos frangos de Bresse, da manteiga de Isigny, do azeite de Nyons e dos queijos Brie, Cantal, Roquefort e Roblochon(Kelly et al, 2005; Gremaund et al, 2004; Coetzee et al, 2005).

A conquista da primeira indicação de procedência de vinhos finos do Brasil pelo Vale dos Vinhedos, abre grandes caminhos para pesquisa em vinhos em nosso país. Buscando estabelecer um “perfil químico” dessa região,as caracterizações elementar e de razões isotópicas naturais surgem como ferramentas de análise fundamentais para a garantia da qualidade dos produtos certificados dessa região. Adições de produtos ilegais para melhorar sabor ou

aparência do produto também podem ser detectadas através de técnicas analíticas como as espectrométricas, cromatografias, eletroforese capilar e suas variáveis (Thiel et al, 2004). As ferramentas quimiométricas, como a análise dos componentes principais, têm sido aplicadas para a análise e interpretação do grande volume de dados, normalmente gerados nestes estudos de origem geográfica.

Este trabalho tem como principal objetivo a caracterização multielementar (através das técnicas de ICP-MS e ICP OES) e isotópica (determinação das razões isotópicas de B e Pb) de vinhos brasileiros produzidos nas principais regiões produtoras do país, sendo o foco principal a microrregião chamada Vale dos Vinhedos. Ao final, espera-se que os resultados obtidos possam servir como “*fingerprint*” dos vinhos brasileiros.

## 2.

### Indicação de procedência (IP)

A Indicação de Procedência é uma certificação que aplica conceitos da legislação da propriedade industrial e assegura a origem e os padrões de qualidade dos produtos a quem os solicita.

A ligação de um produto agrícola à sua zona de produção é muito antiga. No túmulo de Tutankhamon, no Egito, foram encontradas, em 1922, embalagens de vinho com inscrições precisas acerca do mesmo, de seu produtor e localização geográfica. Todavia, é Portugal quem reivindica para si a criação da primeira região demarcada do mundo para a produção de vinhos. A região do Douro foi demarcada em 1756 para a produção do mundialmente famoso vinho do Porto. É também de Portugal o mérito da criação de um órgão regulador da produção e comércio deste produto: a Companhia Geral de Agricultura das Vinhas do Alto Douro. No final do século XIX, o aumento da produção de vinho, na maioria dos países produtores europeus levou à necessidade de proteção das regiões produtoras que tinham alcançado maior notoriedade nos mercados. Desta maneira, surgiram as primeiras delimitações administrativas das principais regiões vitícolas francesas em 1905 e a criação e regulamentação de algumas regiões demarcadas em Portugal, em 1907 (Simões, 2007). Hoje, países produtores de vinho ao redor do mundo, como França, Itália, Espanha, Portugal, Alemanha, Áustria – que tem a mais rigorosa legislação vinícola da Europa -, Hungria, Grécia, Estados Unidos, Canadá, Austrália, África do Sul, Argentina e Brasil, já contam com legislações próprias que estabelecem regras definindo e protegendo vinhos de regiões geográficas específicas (McNeil, 2003).

Os conceitos relativos às indicações de procedência são pouco enraizados na cultura brasileira. Com a consolidação da Lei de Propriedade Industrial (LPI) - Lei nº 9.279 (Brasil, 1996), de 14/05/1996, que regula direitos e obrigações relativos à propriedade industrial, foram qualificadas indicações geográficas no Brasil, concretizando a possibilidade de reconhecimento e proteção legal no país. O Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI, através de regulamentação específica (INPI, 2000), estabeleceu as normativas para o encaminhamento, pelos interessados, de pedidos de reconhecimento de indicações geográficas no Brasil. Com esses dispositivos legais, o país avança no sentido de poder reconhecer e



qualificar indicações geográficas próprias. Se olharmos para a Comunidade Européia, a importância das indicações geográficas é significativa, estando protegidos mais de mil indicações geográficas, incluindo vinhos, espumantes, destilados de origem vínica, frutas, vegetais, cereais, óleos e gorduras, pães e biscoitos, cervejas, água mineral natural, queijos, mel, ovos, carnes e produtos à base de carnes, dentre outros (Disponível on line em: <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/indicacao.html>), acessado em 10/03/09; <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/anais/igvaledosvinhedos.pdf>, acessado em 05/12/2011).

O Vale dos Vinhedos é a primeira região do Brasil a obter Indicação de Procedência de seus vinhos finos, exibindo o selo de controle em vinhos e espumantes elaborados pelas vinícolas associadas (Fig. 1a). O pedido de reconhecimento geográfico encaminhado ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), em 2000, foi alcançado somente em 2002. No segundo semestre de 2011, o INPI deu parecer favorável para o reconhecimento da segunda IP de vinhos finos e espumantes à Associação dos Produtores de Vinhos de Pinto Bandeira – Asprovinho (Fig. 1b). Ainda em 2011, Associação dos Produtores de Café da Mantiqueira (APROCAM), obteve a aprovação da primeira IP para o café.



Figura 1: Selos de controle dos produtos certificados produzidos nas duas regiões brasileiras com Indicações de Procedência de vinhos finos e derivados reconhecidos pelo INPI, a) IP Vale dos Vinhedos e b) IP Pinto Bandeira.

Fonte: <http://www.agrosoft.org.br/agropag/215205.htm>, acessado em 05/12/2011;  
<http://www.jblog.com.br/vinho.php?itemid=23702>, acessado em 05/12/2011.

As inovações que a Indicação de Procedência Vale dos Vinhedos introduziram foram:

1. Área geográfica de produção das uvas e dos vinhos delimitada;
2. Conjunto de cultivares autorizados, todas da espécie *Vitis vinífera* L.;
3. Conjunto restritivo de produtos vinícolas autorizados;
4. Limite de produtividade máxima por hectare;
5. Padrões de identidade e qualidade química e sensorial mais restritivos, com aprovação obrigatória dos vinhos por um grupo de *experts* em degustação;
6. Elaboração, envelhecimento e engarrafamento na área delimitada;
7. Sinal distintivo para o consumidor, através de normas específicas de rotulagem;
8. Conselho Regulador de autocontrole.

### 3.

## O Vinho

O vinho é a bebida obtida da fermentação alcoólica parcial ou total do mosto da uva. (do latim *mŭstum*, "novo", "jovem" - é toda mistura açucarada destinada à fermentação alcoólica. Em vinicultura, o termo é usado para referir-se ao sumo de uvas frescas utilizado antes do processo de fermentação; <http://pt.wikipedia.org/wiki/Mosto>, acessado em 16/04/2013). Trata-se de um das bebidas fermentadas mais antigas e que apresenta elevado valor cultural por causa de sua identidade com o clima, solo e com a população da região de onde provém (Rizzon & Dall'Agnol, 2007).

As cantinas, como são chamadas as agroindústrias de vinho, chegaram ao Brasil junto com os primeiros imigrantes italianos, que plantavam a uva e preparavam a bebida nos fundos de quintal, com a técnica e o ritual próprios de sua rica cultura. Algumas dessas cantinas artesanais transformaram-se em agroindústrias de médio e até grande porte, dedicando-se à produção de um vinho mais popular - o vinho de mesa - quase sempre de garrafão.

### 3.1.

#### Produção nacional de vinho

A produção de uvas no Brasil se localiza nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste, como apresentado na Figura 2. Situada nas montanhas do nordeste do Rio Grande do Sul, a região da Serra Gaúcha é a grande estrela da vitivinicultura brasileira, destacando-se os municípios de Bento Gonçalves, Caxias do Sul e Garibaldi. Fora da Serra Gaúcha, existem outras regiões vinícolas no estado, como a região da Campanha, que atualmente é alvo de intensa expansão da vinicultura, com pesquisa e a plantação de novas variedades de uvas européias. Com a implantação de sistemas eficazes de irrigação, a região de Petrolina, no nordeste brasileiro, começou, há duas décadas, a produzir frutas de qualidade e uvas européias, podendo ter até duas safras por ano.



Figura 2: Regiões produtoras de vinho no Brasil.

Fonte: [www.sitedovinhobrasileiro.com.br](http://www.sitedovinhobrasileiro.com.br), acessado em 11/08/2010.

A produção nacional de uva tem estado em torno 1,3 milhões de toneladas/ano. Deste montante, cerca de 45% é destinada à produção de vinhos, sucos e outros derivados, enquanto o restante da produção é vendido *in natura*. O estado do Rio Grande do Sul é responsável por aproximadamente 90% da produção total de uvas (MacNeil, 2003).

Os vinhos de mesa representam o maior volume de vinhos nacionais comercializados no país. São produzidos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo e Minas Gerais. Deste volume, cerca de 35% é vendido a granel para o estado de São Paulo, onde o produto é engarrafado e vendido com marcas próprias, o que dificulta o controle de qualidade. Este tipo de vinho é demandado por consumidores de uma faixa de renda mais baixa, pois são produtos mais competitivos em termos de preços. Eles não apresentam concorrentes internacionais, pois são produzidos a partir de uvas americanas e híbridas e, portanto, apresentam sabor característico deste grupo de cultivares (Mello 2003).

Em 2010, houve redução de 3,74% na produção de uvas na maioria dos estados brasileiros. Esta queda em relação à produção de 2009, refletiu a crise mundial; e também foi favorecida por fatores climáticos desfavoráveis, especialmente nas áreas de produção de uvas para vinhos. A maior redução percentual deste ano ocorreu na Bahia (-13,51%) seguida por Minas Gerais (-10,05%). O Rio Grande do Sul apresentou queda de 6,06% na produção de uvas. Pernambuco foi o único Estado que apresentou aumento da produção (+6,13%). Nos últimos quatro anos, observou-se uma nítida desaceleração na produção de uvas no Estado da Bahia. Ainda em 2010, apenas 43,07% da uva produzida no Brasil foi destinada ao processamento para elaboração de vinhos, sucos de uva e derivados, sendo o restante destinado ao mercado de uva *in natura*. O suco de uva teve sua produção acrescida em 9,17%. Os vinhos de mesa apresentaram queda de produção de 4,93% e os vinhos finos, redução de 37,83% (Mello, 2010).

### 3.2.

#### Tipos de vinhos

De acordo com a Lei nº 10.970, de 12 de novembro de 2004 que altera os dispositivos da Lei nº 7.678, de 8 de novembro de 1988, os vinhos são classificados quanto à classe, cor e teor de açúcar, segundo a Tabela 1.

Vinho fino é o vinho produzido exclusivamente de variedades *Vitis vinífera*, enquanto os vinhos de mesa são elaborados com uvas do grupo das uvas americanas e/ou híbridas, podendo conter vinhos de variedades *Vitis vinífera*. Vinho leve é o vinho obtido exclusivamente da fermentação dos açúcares naturais da uva, produzido durante a safra nas zonas de produção, porém é vetada sua elaboração a partir de vinho de mesa. Vinho Moscatel Espumante é o vinho cujo anidrido carbônico provém da fermentação em recipiente fechado, de mosto ou de mosto conservado de uva. Vinho gaseificado é o vinho resultante da introdução de anidrido carbônico puro, por qualquer processo. Vinho licoroso é o vinho que, em sua elaboração, é permitido o uso de álcool etílico de origem agrícola, mosto concentrado, caramelo, mistela simples, açúcar e caramelo de uva. Vinho composto é a bebida elaborada, pela adição ao vinho de mesa, de macerados ou concentrados de plantas amargas ou aromáticas, substâncias de origem animal ou mineral, álcool etílico potável de origem agrícola, açúcar, caramelo e mistela simples.

Tabela 1: Classificação dos vinhos no Brasil

Quanto à classe	Quanto à cor	Quanto ao teor de açúcar
Mesa (8,6 - 14)	Tinto	Nature
Leve (7 - 8,5)	Rosado	Extra-brut
Fino (8,6 – 14)	Branco	Seco, sec ou dry
Espumante (7 – 10)		Meio doce, meio sec ou demi-sec
Frisante (7 – 14)		Suave
Gaseificado (7 -14)		Doce
Licoroso (14 – 18)		
Composto (14 – 20)		

Os valores entre parênteses correspondem a porcentagem da graduação alcoólica referentes às classes.

Vinhos tintos são elaborados a partir de variedades de uva tintas; os brancos podem ser produzidos a partir de uvas brancas ou tintas. Neste último caso, a fermentação é feita na ausência das cascas. Os vinhos rosados são produzidos a partir de uvas tintas, porém o tempo de contato entre a casca e o mosto é reduzido. Este também pode ser obtido pela mistura de um vinho branco com um vinho tinto.

Quanto ao teor de açúcar, os vinhos são classificados como seco, quando possuem até cinco gramas de glicose por litro de vinho, meio doce (meio-sec ou demi-sec), quando possuem de cinco a vinte gramas de glicose, e suave, quando possuem mais de vinte gramas de glicose por litro de vinho.

### 3.3.

#### Vinificação em tinto

*“A penicilina cura os homens, mas é o vinho que os torna felizes”*  
**Fleming (1881-1845)**

A vinificação é um conjunto de operações realizadas para transformar a uva em vinho, variáveis em função dos diferentes tipos de vinhos. Serão descritas, embora também comuns a diferentes vinificações, as etapas referentes à vinificação em tinto, alvo desse trabalho. As informações abaixo descritas foram retiradas de (<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/VinhoTinto/>, acessado em 03/03/09) e da publicação de Rizzon & Dall’Agnol, 2007.

O vinho tinto só pode ser elaborado a partir de uvas tintas que possuam na película, antocianinas, compostos fenólicos responsáveis pela cor. Estes compostos passam para o mosto desde o início do processamento da uva por ocasião do esmagamento até o final do processo de maceração, quando a parte sólida (película e semente) é separada. As etapas deste processo são mostradas no fluxograma abaixo (Figura 3).

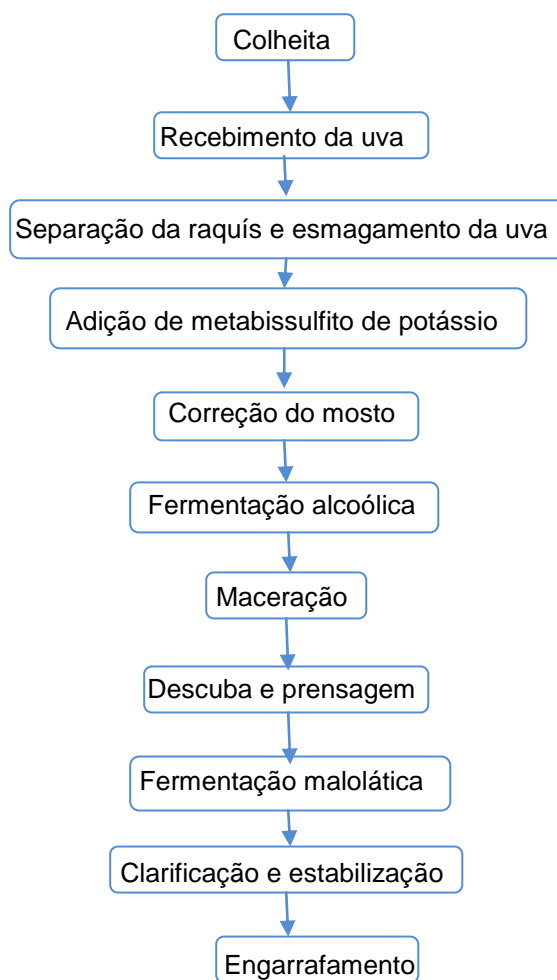


Figura 3: Etapas do processo de elaboração do vinho tinto.

Fonte: Adaptado de Rizzon & Dall'Agnol, 2007.

A colheita é, na verdade, uma etapa posterior a várias outras etapas iniciais, como o preparo do solo, o controle de pragas nas videiras, a irrigação artificial, entre outras. No Brasil, a colheita da uva é feita manualmente, utilizando-se canivetes ou tesouras para cortar o pedúnculo do cacho. Depois de colhida, a uva

é colocada, inicialmente, em pequenos recipientes de plástico ou de vime, e em seguida, em caixas de plástico com capacidade de 20 kg e levadas até a cantina.

Em uma máquina chamada de desengaçadeira-esmagadeira, é separada a ráquis da baga da uva e, depois, esmagada. A separação é importante, pois a ráquis interfere negativamente na composição química do mosto devido ao baixo teor de açúcar e acidez e elevado teor de potássio, além de favorecer o aparecimento de gosto amargo e sensação de adstringência nos vinhos tintos.

A etapa posterior, a adição de metabissulfito de potássio, é uma das mais importantes da vinificação. Este sal possui ação anti-séptica e desinfetante (inibe a multiplicação de microorganismos indesejáveis, favorece e estimula a ação das leveduras), ação antioxidante (tem ação protetora sobre os compostos que conferem cor aos vinhos tintos), ação solubilizante (facilita a dissolução de substâncias corantes), ação antioxidásica (inibe determinadas enzimas responsáveis pela “casca oxidásica”, que turva e enegrece o vinho tinto), e ação coagulante (favorece a precipitação de numerosas substâncias que se encontram no mosto e que provocam turvações).

A prática da correção do açúcar do mosto é conhecida como chaptalização por ter sido o médico e químico francês Antoine Chaptal (1756-1832) quem difundiu esta prática enológica. Consiste em adicionar açúcar cristal ao mosto para que o vinho alcance graduação alcoólica mínima estabelecida por lei. Pode ser evitada ou reduzida nas safras em que a uva alcança maturação satisfatória e, desde que sejam adotadas, nos vinhedos, determinadas práticas culturais que melhorem a qualidade da uva (poda, adubação adequada, etc.).

A fermentação é uma violenta reação química, durante a qual são expelidos gases de dióxido de carbono e calor. É a etapa mais importante e mais complicada de todo o processo. É necessário um rígido controle da temperatura, supressão de microorganismos indesejados, presença adequada de bactérias de fermentação, nutrição adequada para estas bactérias, prevenção da oxidação, entre outros. É nesta etapa que ocorre a transformação do açúcar do mosto em álcool pela ação das leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*).

No processo de vinificação tradicional, a maceração ocorre juntamente com a fermentação alcoólica, na qual a formação do etanol e a elevação da temperatura contribuem para a dissolução dos constituintes da parte sólida da



uva. Esta é a etapa da vinificação que diferencia a elaboração do vinho branco do vinho tinto. O vinho tinto é resultado da maceração, ao passo que, na elaboração do vinho branco, ela é evitada. Nesta fase, os compostos da película passam para o mosto atribuindo cor e estrutura (taninos, minerais, substâncias nitrogenadas, polissacarídeos, etc) ao vinho. A quantidade destes compostos que passam para o mosto é determinada pelo tempo de maceração, pela temperatura da fermentação e das remontagens realizadas (retirada do mosto da parte inferior do recipiente de fermentação para a parte superior, com o auxílio de uma bomba).

A descuba é o processo de separação das partes sólida e líquida do mosto. O mosto obtido da descuba, principalmente o da primeira prensagem (que extrai o vinho tinto de melhor qualidade), deve ser colocado em recipiente de aço inoxidável para completar a fermentação alcoólica. Nessa fase, o mosto apresenta ainda entre 15 e 25 g L<sup>-1</sup> de açúcar residual, que deve ser transformado em álcool pelas leveduras. O vinho obtido do mosto de segunda prensa (vinho de menor qualidade, caracterizado pelo gosto adstringente, amargo e herbáceo) deve ser colocado para fermentação em recipiente separado do destinado à destilação.

Com o final da fermentação alcoólica, também chamada de fermentação lenta, inicia-se a fermentação malolática. Durante esta fermentação, o ácido málico converte-se em ácido láctico, mais suave, fazendo com que o vinho tenha um gosto menos ácido.

Ao término da fermentação malolática, as bactérias, leveduras, resíduos sólidos e matéria orgânica vão se depositando no fundo do tanque. Durante a etapa de clarificação, grande parte dos produtos precipitáveis é extraída e, muitos íons metálicos, que tornam o vinho turvo, são retirados. Entre as formas atuais de clarificação, encontra-se o uso de colunas de sílica, PVP ou caseína. Nos EUA, utiliza-se *cufex*, um produto que contém ferrocianato de potássio, para a extração de íons como o cobre e ferro. O uso de *bentonita* ajuda na remoção de proteínas. Após a terceira trasfega (ação de passar o vinho de um recipiente para o outro, eliminando, assim, o depósito precipitado), ou antes do engarrafamento, é feita a estabilização tartárica do vinho. Para acelerar o processo resfria-se o vinho, entre -3°C e -4°C, por um período de 8 a 10 dias, provocando a insolubilização e a precipitação dos sais, principalmente o bitartarato de potássio.

Para os vinhos que não são submetidos ao envelhecimento na garrafa, o engarrafamento é a etapa final do processo de elaboração. O recipiente mais

difundido é a garrafa de vidro de 750 mL, fechada com rolha de cortiça natural. As operações de engarrafamento do vinho e arrolhamento da garrafa são feitas por máquinas.

### 3.4.

#### O que há na garrafa de vinho?

A Química do vinho é extremamente complexa e ainda hoje não é totalmente conhecida. Os avanços tecnológicos desta ciência permitiram progressos na compreensão dos processos naturais que ocorrem no interior do vinho. No início do século XX apenas eram conhecidos pouco mais de meia dúzia de compostos químicos constituintes do vinho, após os anos 40 já foram identificados mais de 600 substâncias presentes no vinho. (Galacho, 2007, disponível online em [http://home.uevora.pt/~ueline/quimica\\_para\\_todos/a\\_quimica\\_doce\\_do\\_vinho.pdf](http://home.uevora.pt/~ueline/quimica_para_todos/a_quimica_doce_do_vinho.pdf)).

Do ponto de vista de sua composição química, o vinho é uma solução ácida, com teor alcoólico de 7% a 22% em volume, contando com centenas de substâncias orgânicas e minerais em quantidades mínimas, das quais algumas são odoríferas, outras têm cor e muitas reagem facilmente com o oxigênio (Borges, 2008). O conhecimento da composição química do vinho permite compreender melhor os fenômenos que intervêm durante a maturação da uva, da elaboração do vinho, de sua conservação e de seus tratamentos (Hashizume, 2001).

Os elementos primários fazem parte da constituição do vinho pela passagem do solo dos vinhedos pelas raízes das videiras e pelas uvas. Os elementos secundários são introduzidos durante as etapas do processamento, desde a vinha ao vinho acabado, e podem ser considerados como impurezas ou contaminação. Atualmente, as mais importantes fontes de contaminação que podem alterar o conteúdo dos elementos nos vinhos que residem nas atividades enológicas são: a) práticas agrícolas durante o cultivo (utilização de fertilizantes, pesticidas, etc), b) o processo de vinificação, incluindo a produção, preparação do vinho (tratamento do vinho, com diferentes substâncias para a melhoria da qualidade), e c) armazenagem (Pohl, 2007; Eschnauer, 1982).

Um critério frequentemente utilizado na classificação dos elementos do vinho consiste na sua expressão quantitativa. Assim, temos como elementos majoritários, em concentrações de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1 \text{ g L}^{-1}$ , alguns metais alcalinos e alcalino-terrosos, tais como sódio, potássio, magnésio e cálcio, principais responsáveis pela “estrutura metálica” dos vinhos e pela sua capacidade tampão ácido-base. A um nível de concentração inferior, geralmente entre  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , são exemplos: boro sob a forma de ácido bórico, alumínio, manganês, ferro, cobre, zinco, rubídio, estrôncio e molibdênio, elementos minoritários, e na sua grande maioria oligoelementos (indispensáveis aos seres vivos, em pequenas quantidades). Em concentrações normalmente inferiores a  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , por exemplo, são encontrados lítio, bário e chumbo. Por último, estão os elementos que se apresentam em concentrações inferiores a  $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , berílio, cádmio, antimônio, tungstênio, mercúrio, tálio, bismuto, urânio e terras raras (Catarino, Curvelo-Garcia e Sousa, 2008).

Os metais alcalinos e alcalino-terrosos, em geral, são os elementos primários e comumente são citados pela literatura como discriminadores de regiões e/ou países produtores de vinhos. Elementos secundários também podem auxiliar nesta caracterização, uma vez que os processos aplicados desde o cultivo da uva até o engarrafamento do vinho diferem muito.

## 4.

### Métodos analíticos aplicados na determinação da origem geográfica de vinhos

Artigos sobre métodos analíticos aplicados na determinação da origem geográfica de produtos agrícolas têm aumentado desde 1980. O foco inicial era dado a produtos agrícolas processados como vinho, mel, chás, azeite de oliva e suco de laranja, enquanto os estudos atuais abrangem produtos frescos, como batata, alho, pistache. As técnicas podem se basear nos constituintes orgânicos, no conteúdo mineral, razões isotópicas ou a combinação de todas (Luykx e Ruth, 2008).

#### 4.1.

##### Análise elementar

A determinação de elementos traço e ultra-traço em vinhos por meio de técnicas de espectrometria atômica é realizada rotineiramente em muitos laboratórios analíticos. A Figura 4 mostra um diagrama em que é possível notar a predominância das técnicas de espectrometria atômica empregadas na análise de vinho a partir do ano 2000. Deste montante, 40% de todas as referências estão focadas na espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, seguida pela espectrometria de emissão óptica e outras técnicas espectrométricas (Grindlay, 2011, González, Armenta e de la Guardia, 2009).

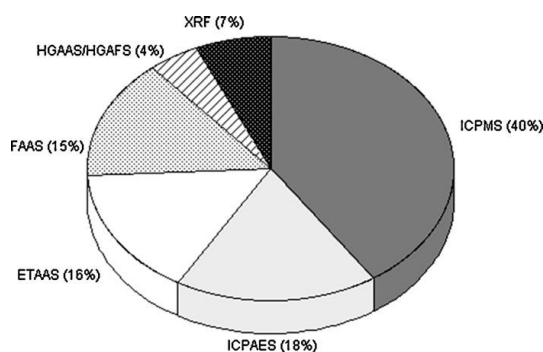


Figura 4: Técnicas de espectrometria atômica empregadas na análise elementar de vinho. (Fonte: Grindlay, 2011).

A Tabela 2 mostra um resumo das várias técnicas que têm sido aplicadas para distinguir a região geográfica dos vinhos, os principais elementos que serviram como discriminadores, a(s) técnica(s) analítica(s) empregada(s), a(s) ferramenta(s) estatística(s) utilizada(s) na interpretação dos dados obtidos e os respectivos autores.

Tabela 2: Estudos de determinação da origem geográfica de vinhos baseadas principalmente na composição elementar e isotópica.

Origem	Elementos	Técnica analítica	Ferramenta estatística	Referência
África do Sul	Li, B, Sc, Ni, Mn, Co, Cu e Rb	ICP-MS	PCA	Van der Linde, 2008
África do Sul	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	ICP-MS	-	Bruyn, 2008
África do Sul	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ , Rb, Li, Sc e B	ICP-MS	PCA	Greff, 2008
África do Sul	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	ICP-MS	-	Coetzee e Vanhaecke, 2005
África do Sul	Al, Mn, Rb, Ba, W, Se, Cs, Tl e Sr	ICP-MS	DA e PCA	Coetzee <i>et al.</i> 2005
Alemanha	Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, P, Si, Sn, Sr, V e Zn	ICP-MS e ICP OES	CA e PCA	Thiel <i>et al.</i> 2004
Argentina	K, Mg, Fe, Zn e Na	AAS	PCA	Laurie <i>et al.</i> 2010
Argentina	K, Fe, Ca, Cr, Mg, Zn, e Mg % Álcool, pH, ácidos	FAAS e FAES	LDA e CC	Fabani <i>et al.</i> , 2010
Austrália e Espanha	orgânicos, açúcares e compostos fenólicos	Técnicas espectroscópicas	LDA e PCA	Liu <i>et al.</i> 2006
Brasil	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , Mg e Rb	-	-	Adami <i>et al.</i> 2010
Brasil	Parâmetros físico-químicos e de cor *	AAS	DA	Dutra <i>et al.</i> 2011
Brasil		Análise por injeção de fluxo e UV-Vis	HCA e PCA	Andrade <i>et al.</i> 2008
Brasil	K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Li	Espectrofotometria de absorção atômica	-	Rizzon e Salvador, 1987
Brasil	K, Na, Li, Rb, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Zn	Emissão de chama e absorção atômica	PCA	Rizzon, Salvador e Miele, 2008

Brasil	Parâmetros físico-químicos**, K e avaliação sensorial	-	PCA	Miele, Salvador e Zanús, 2010
Brasil	Caracterização elementar e parâmetros físico-químicos***	PIXE	PCA	Santos <i>et al.</i> 2010
Canadá	U, V, Al, Sb, Co, Zn, Sr Rb, Mo e Mn	ICP-MS	DA e PCA	Taylor, Longerich e Greenough, 2003
Eslováquia e Europa	Ba, Ca, Co, Cr, Li, Mg, Rb, Sr e V	AAS	PCA	Koreňovská e Suhaj, 2005
Eslovênia	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	SNIF-NRM e IRMS	LDA e PCA	Ogrinc <i>et al.</i> 2001
Eslovênia e Itália	Metais pesados e aminoácidos	HPICE, ICP OES e NMR	PCA, SIMCA e KANN	Brescia <i>et al.</i> 2003
Espanha	Mg, K, Sr, Zn e Mn	AAS e AES	CA, LDA e PCA	Paneque <i>et al.</i> 2010
Espanha	Li e Mg	ICP OES	DA, CART, HCA e PCA	González <i>et al.</i> 2009
Espanha	Sr e Ba	ICP-MS e ICP OES	PCA	Iglesias, Besalú e Anticó, 2007
Espanha	Li, Sr, Mg, Mn, Ca, K, Fe e Zn	AAS e AES	LDA	Díaz <i>et al.</i> 2003
Espanha	Li e Rb	AAS	CA, PCA, DA, KNN, SIMCA	Latorre <i>et al.</i> 1994
Espanha	Cd, Cr, Cs, Er, Ga, Mn e Sr	ICP-MS	DA	Baxter <i>et al.</i> 1996
Grécia	Antocianinas	HPLC, análise sensorial e ICP-MS	PCA	Kallithraka <i>et al.</i> 2001
Japão, Chile, América, França e Itália	B, Ca, Cr, K e Mg	ICP OES	LDA e PCA	Horii <i>et al.</i> 2011
Itália	Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Rb, Zn, Ag, Ba, Cd, Ga, I, Li, Sc, Th, Ti, Tl, V, Zr, Eu, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tm e Yb	AAS, IPC-DRC-MS e ICP-MS	CA e CVA	Galgano <i>et al.</i> 2008
Países do MERCOSUL	Tl, U, Li, Rb e Mg	ICP-MS e ICP OES	CA e PCA	Bentlin <i>et al.</i> 2011
Portugal (Madeira e Açores)	Na, Ca, Cu, Zn, Mn, Sr e Li	AAS e AES	LDA	Trujillo <i>et al.</i> 2011
Portugal	Ba, Mg, Mn, B, K, P, Zn e As	ICP-MS	FA	Rodrigues <i>et al.</i> 2011
Portugal	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	ICP-MS	-	Almeida e Vasconcelos, 2001

República Tcheca	Al, Ba, Ca, Co, K, Li, Mg, Mn, Mo, Rb, Sr, V, Sr/Ba, Sr/Ca e Sr/Mg	ICP-MS e ICP OES	PCA	Šperková e Suchánek, 2005
República Tcheca	Elementos litofílicos, Cu, As, Cd e Pb	AAS, ICP OES e Espectrofotometria	CA e PCA	Kment <i>et al.</i> 2005
República Tcheca	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb	ICP-MS	-	Mihaljevič <i>et al.</i> 2006
Suíça	<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O, SR, Rb e % etanol	NRM, IRMS e ICP-MS	LDA	Gremaud <i>et al.</i> 2004

\* Parâmetros físico-químicos : pH, acidez titulável total, densidade, teor alcoólico, cloretos, extrato seco total, cinzas, amônio. Parâmetros de cor: intensidade de cor, densidade de cor, cor total dos pigmentos, cor dos pigmentos poliméricos, idade química e densidade ótica a 620 nm. \*\*Parâmetros físico-químicos: densidade, teor alcoólico, acidez titulável, acidez volátil, pH, extrato seco, antocianinas, compostos fenólicos totais, absorvâncias a 420 nm, 280 nm e 620 nm, intensidade de cor. \*\*\*Parâmetros físico-químicos: acidez total, acidez volátil, teor alcoólico, açúcares redutores, densidade, extrato seco, extrato seco reduzido, pH, álcool/extrato seco reduzido, SO<sub>2</sub> total e SO<sub>2</sub> livre.

A técnica de ICP-MS é a mais poderosa ferramenta para a determinação quantitativa de uma extensa faixa de metais e ametais em uma enorme variedade de amostra a um nível traço (mg L<sup>-1</sup> a µg L<sup>-1</sup>) e ultra-traço (µg L<sup>-1</sup> a ng L<sup>-1</sup>). É uma técnica multielementar, rápida, pode ser aplicada a amostras sólidas ou líquidas e ainda pode ser utilizada em análises isotópicas (Luykx e Ruth, 2008). A técnica de ICP OES também exhibe as mesmas características da anterior mas, todas as amostras têm que ser introduzidas dissolvidas.

Os métodos oficiais para a determinação de metais pesados em vinhos indicados pela OIV, e adotados pela União Européia, baseiam-se essencialmente na espectrometria de absorção atômica (AAS), com chama (FAAS) e com atomização eletrotérmica (ETAAS). A técnica de FAAS é uma das técnicas largamente utilizadas nos laboratórios de enologia, apresentando, contudo, limites analíticos relativamente altos para grande parte dos elementos contaminantes, entre os quais As, Cr, Hg ou Pb, exceto para amostras muito concentradas ou sujeitas a pré-concentração. É método de referência para dosagem de Fe, e método único para o doseamento de Cu, Zn e Ag (Catarino, 2006; Lemos, Guardia e Ferreira, 2002). A ETAAS é recomendada para a determinação de Cd e Pb, permite a determinação direta de vários elementos traço (Freschi et al, 2001).

A aplicação de determinação de isótopos estáveis é mais avançada na Europa, na área de controle da qualidade de vinhos, devido ao fato de a União Européia, desde 1990, ter estabelecido um banco de dados oficial dos parâmetros destes isótopos, especialmente para a razão isotópica de hidrogênio determinada

por ressonância magnética nuclear (NMR) (Rossmann, 2001). Esta técnica é comumente usada em combinação com a IRMS para a medida destes isótopos estáveis como  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ . Uma das maiores aplicações da NMR é o SNIF-NMR, que permite a determinação geográfica de produtos alimentares baseada na razão isotópica encontrada em dos constituintes da amostra que podem ser afetados por condições climáticas (Luykx e Ruth, 2008).

Outra classe de técnicas analíticas, ainda praticamente inexploradas para a análise de vinhos é baseada na análise iônica. A técnica PIXE (Raios-X induzidos por prótons) é uma das mais importantes delas. Está baseada na indução das características dos raios X por um feixe de íons quando interagem com a matéria. É uma técnica de detecção multielementar, na qual todos os elementos com número atômico maior que onze podem ser simultaneamente detectados. A sensibilidade é comparável às técnicas ópticas, isto é, na faixa de poucas partes por milhão; a análise é rápida e não são necessárias manipulações sofisticadas ou tratamentos químicos (Santos et al, 2010).

A cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e a cromatografia por exclusão iônica de alta performance (HPIEC) têm sido utilizadas na análise de alimentos para mensurar compostos orgânicos, como carboidratos, vitaminas, aditivos, micotoxinas, aminoácidos, proteínas, gorduras e pigmentos. As técnicas são robustas, reprodutivas e seu custo é moderado. Detectores mais seletivos podem ser utilizados dependendo do composto que se quer determinar (Luykx e Ruth, 2008).

## **4.2.**

### **Análise isotópica**

#### **4.2.1.**

##### **Razão isotópica de boro (B)**

Segundo Cotzee e Vanhaecke(2005), é considerável o interesse pelo boro na determinação da composição isotópica nas ciências ambientais, biológicas e geoquímicas devido à natureza variável da razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  em rochas, sedimentos e águas naturais. Essas variações são causadas por diferentes processos geoquímicos. O enriquecimento por  $^{11}\text{B}$ , por exemplo, é bastante comum em águas naturais e, especialmente água do mar, devido a mecanismos como a



adsorção preferencial de  $^{10}\text{B}$  por argilominerais e do fracionamento que ocorre durante a precipitação de sais das águas salobras. Outro importante mecanismo de fracionamento é dependente do pH entre ácido bórico,  $\text{B}(\text{OH})_3$  e do íon borato,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Esta troca leva a um enriquecimento de  $^{11}\text{B}$  no ácido bórico. Esses processos provocam variações na abundância isotópica  $\delta^{11}\text{B}$  atingindo um valor de até 90 ‰. Em princípio, a variação na composição isotópica do boro terrestre é que torna possível a utilização da razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  para determinar a origem geográfica de um produto natural. Isto pode sugerir que isótopos de B são fracionados durante a incorporação nas plantas. Também é interessante notar que as práticas agrícolas, tais como a adubação com boro, poderiam afetar essa razão. Às vezes, bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) é aplicado como um *spray* na folhagem das plantas em áreas deficientes deste elemento no solo.

A razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  é largamente empregada nos estudos de origem geográfica dos vinhos da África do Sul. Coetzee e Vanhaecke (2005) encontraram diferenças nesta razão isotópica que permitiram a diferenciação dos vinhos produzidos na África do Sul, França e Itália. Bruyn (2008) distinguiu solos e vinhos das regiões de Swartland, Stellenbosh e Robertson. Combinado com a análise elementar, Greff (2008) também classificou os solos e vinhos de Swartland, Stellenbosh, Robertson e Walker Bay. Este autor cita que outras regiões sul-africanas podem ser incluídas em estudos elementares e isotópicos para que possa ser criada uma “impressão digital” de cada região produtora daquele país. E ressalta, ainda, que estes resultados podem ser úteis na minimização da adulteração e falsificação na indústria do vinho.

#### 4.2.2.

#### Razão isotópica de chumbo

Considerando os quatro isótopos de chumbo, somente o isótopo  $^{204}\text{Pb}$  não é radiogênico (natural). Os outros três,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , são os elementos finais do decaimento radioativo de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente (Godoy, Godoy & Aronne, 2007). As proporções destes isótopos, originados da gênese de rochas e depósitos de minérios de ferro, variam com a idade geológica e, conseqüentemente com local de origem. A análise isotópica pode informar sobre a origem do chumbo em uma dada amostra (Almeida e Vasconcelos, 1999; Barbaste *et al.* 2001).

A presença de chumbo nos vinhos está relacionada tanto a fatores naturais como antropogênicos. A capacidade da videira de assimilar substâncias minerais do solo de origem é a fonte natural mais relevante. Fundições, incineradores, fungicidas, pesticidas e o contato do mosto com equipamentos que contenham chumbo durante as etapas de vinificação podem contribuir de forma significativa para a contaminação/elevação de sua concentração na bebida. Os atuais processos de purificação e filtração (que utilizam agentes filtrantes como bentonitas, misturas de bentonitas, carvão ativado, gelatinas e terra diatomáceas) contêm baixas concentrações de Pb e suas composições isotópicas são similares e correspondentes ao Pb litofílico).

Desde o início da industrialização e com a introdução de chumbo na gasolina, um aumento na contaminação por este elemento tem sido observado no ambiente, já sendo comprovada a relação entre o teor de Pb nas uvas com a sua proximidade a vias rodoviárias. Antes da proibição do uso de Pb na gasolina, na década de 1990, esta era a principal fonte de contaminação. Os minérios de chumbo apresentam uma composição isotópica característica que não muda durante os processos físicos ou físico-químicos associados com a fundição, refino e fabricação. Em outras palavras, isótopos de Pb apresentam-se como uma poderosa ferramenta para rastrear a origem da contaminação, seja por carvão, gasolina ou refino de minérios (Ettler, Mihaljevič & Komárek, 2004; Mihaljevič *et al.* 2006, Catarino, Curvelo-Garcia & Sousa, 2008; Tariba, Pizent & Kljaković-Gašpić, 2011 ; Shiavo *et al.* 2008).

As razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  são comumente usadas como traçadores para diferenciar fontes naturais e antropogênicas. Na Europa Central, as assinaturas isotópicas de Pb de fontes de poluição estão na faixa relativamente alta para a razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (Pb natural, carvão em brasa, poluição;  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,17-1,22$ ) e baixos valores da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  estão associados à gasolina, petróleo, combustão ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,06-1,14$ ). A composição isotópica de vinhos da República Tcheca oriundos de áreas com intensa atividade industrial (Most, Norte da Bohemia) é de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,178 \pm 0,004$  e de áreas agrícolas da Bohemia Central (Roudnice nad Labem) de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,176 \pm 0,007$  são similares a composição isotópica de chumbo de materiais particulados típicos de poluentes e de ambientes industriais,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,17-1,19$ ). A composição da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dos vinhos de Praga foi estimada em  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,174 \pm 0,003$ . A assinatura isotópica reportada para as fontes naturais de Pb estariam acima de 1,19 (Mihaljevič *et al.* 2006).

## 5.

### **Estatística Multivariada - Métodos Quimiométricos de Análise de dados**

Com a sofisticação crescente das técnicas instrumentais, impulsionada pela invasão de microprocessadores e microcomputadores no laboratório químico, tornaram-se necessários tratamentos de dados mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico, a fim de relacionar os sinais obtidos (intensidades, por exemplo) com os resultados desejados (concentrações).

A quimiometria é a parte da química que emprega a matemática, a estatística e a lógica para designar ou selecionar um processo experimental ótimo, estabelecer a informação química mais importante pela análise de dados e obter conhecimento sobre sistemas químicos (Massat, 1997). Está envolvida no processo de produção de dados e na extração de informação a partir dos mesmos. Os métodos quimiométricos têm sido reconhecidos nos últimos anos como uma importante ferramenta, tanto na indústria como, em pesquisa. Através da interpretação dos dados pela aplicação desses métodos, é possível aumentar, otimizar, monitorar e controlar a qualidade de produtos e processos.

A análise multivariada se refere a todas as técnicas estatísticas que simultaneamente analisam múltiplas medidas. Para serem consideradas verdadeiramente multivariadas, todas as variáveis devem ser aleatórias e inter-relacionadas, de tal maneira que seus diferentes efeitos não possam ser significativamente interpretados em separado. O objetivo deste tipo de análise estatística é medir, explicar e prever o grau de relação entre as variáveis. O caráter multivariado reside nas múltiplas variáveis estatísticas, e não somente no número de variáveis ou observações (Hair *et al.* 2009).

## 5.1.

### **Análise dos Componentes Principais - ACP**

É uma abordagem estatística que pode ser usada para analisar inter-relações entre um grande número de variáveis e explicar essas variáveis em termos de suas dimensões inerentes comuns, chamadas de fatores. A ACP permite a redução da dimensão dos dados a alguns componentes principais e a visualização das semelhanças (Serapinas *et al.*2008). Pela projeção dos dados nos componentes principais formados, é possível demonstrar intercorrelações entre os fatores que estabelecem a distinção/caracterização dos elementos que estão envolvidos na análise (Arvanitoyannis *et al.*1999). Para esta tese utilizou-se o programa Statistica 7.0 (Factor Analysis/Correlation Matrix)

## 5.2.

### **Análise de Agrupamento**

A análise de agrupamento é um grupo de técnicas multivariadas cuja finalidade principal é agregar objetos com base nas características que eles possuem. Assemelha-se à análise dos componentes principais em seu objetivo de avaliar a estrutura. Porém, diferem no sentido de que a primeira agrega os objetos e a segunda está prioritariamente interessada em agregar variáveis. Além disso, a ACP faz os agrupamentos com base em padrões de variação (correlação) nos dados, enquanto a análise de agrupamentos faz agregados baseados em distância (proximidade), de modo que cada objeto é semelhante aos outros no agrupamento. É uma técnica exploratória, deve ser aplicada para a confirmação de interpretações anteriores, usando-a para identificar grupos que já tem uma fundamentação teórica. O objetivo principal desta análise é definir a estrutura dos dados colocando as observações mais parecidas em grupos baseado na similaridade entre eles que pode ser medida de duas formas. A primeira é uma medida de associação, com coeficientes de correlação positivos maiores representando maior similaridade. Segunda, a proximidade entre cada par de objetos pode avaliar a similaridade, onde medidas de distância ou de diferença são empregadas, com as menores distâncias ou diferenças representando maior similaridade (Hair *et al.*, 2009). Para esta tese utilizou-se o programa Statistica 7.0 (Cluster Analysis/Distance Matrix/Ward's Method).

Figura 6: Dendogramas obtidos por Kment et al, 2005.

## 6.

### Técnicas Espectrométricas

#### 6.1.

#### **Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) - Aspectos gerais**

A espectrometria de massas é uma técnica analítica instrumental que permite separar espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga. Considera-se que é uma técnica universal porque serve para analisar misturas de substâncias sólidas, líquidas e gasosas e, também consegue detectar e separar as espécies na presença de matrizes complexas. Os espectros gerados durante as análises são obtidos de forma rápida, facilitando a sua aplicação no controle de processos em tempo real.

A espectrometria de massas é empregada para obter informações sobre constituição estrutural, energias de ligação, informação cinética, físico-química e quântica em moléculas orgânicas. Em análises inorgânicas, a sua capacidade de detecção de isótopos permite determinar a composição elementar e isotópica. A determinação de composição isotópica constitui-se em ferramenta de pesquisa nas áreas clínica, geoquímica, geocronológica, paleoambiental, hidrológica, agrônômica, ambiental e de alimentos (Giné-Rosias, 1999).

A técnica de ICP-MS tem como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar (e isotópica) sequencial rápida, aliada à alta sensibilidade. Utiliza como fonte de ionização um plasma de argônio de energia alta (até 1,5 kW), e como detector, um espectrômetro de massa de alta ou baixa resolução (setores magnéticos e elétricos, ou quadrupolo). Um dos principais atrativos desta técnica consiste nos baixos limites de detecção, que geralmente variam de 0,02 a 0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  com a maioria dos elementos no intervalo de 0,02 a 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Holler, Skoog & Crouch, 2009). A Figura 7 ilustra um esquema de um ICP-MS tipo quadrupolo, tal como o utilizado neste trabalho, sendo atualmente o instrumento mais empregado para análises rotineiras.

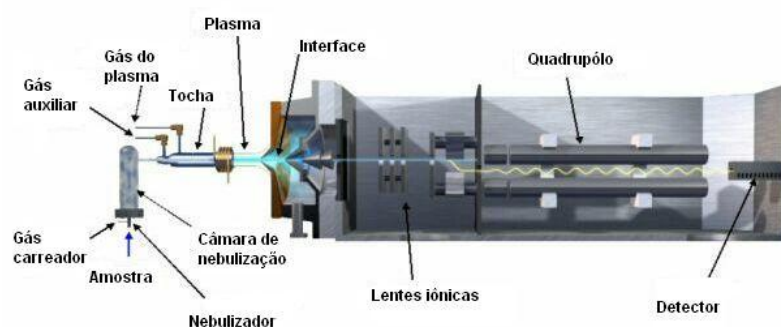


Figura 7 - Desenho esquemático de um ICP-MS tipo quadrupolo.

Fonte: [www.chem.agilent.com](http://www.chem.agilent.com), acessado em 18/04/2013.

A técnica encontra aplicações em laboratórios de pesquisa e de ensaio rotineiro, em áreas como: a nuclear, química, meio ambiente, análise clínica, geologia, geoquímica, e controle de materiais (p.ex., na indústria de semicondutores).

## 6.2.

### **Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) - Aspectos gerais**

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica que possibilita a determinação rápida de vários elementos em diferentes faixas de concentrações pela medida da emissão eletromagnética em comprimentos de onda característicos. A intensidade desta emissão é indicativa da concentração do(s) elemento(s) presente(s) na amostra.

A técnica é usada, principalmente, para a análise qualitativa e quantitativa das amostras que estão dissolvidas ou na forma de suspensão e, líquidos aquosos ou orgânicos. Em princípio, todos os elementos metálicos podem ser determinados. Os dados referentes ao comprimento de onda apropriados sobre a intensidade de mais de 70 elementos podem ser encontrados em diversas publicações ((Holler, Skoog & Crouch, 2009). A técnica é utilizada no Brasil desde a década de setenta, quando os primeiros equipamentos começaram a ser

instalados. Desde então, seus componentes ópticos e sistemas de detecção vêm sendo aprimorados, a fim de se obter resultados mais exatos e precisos. Um exemplo é o emprego da vista axial do plasma (a radiação emitida é focalizada pelo sistema óptico ao longo do canal central do plasma), que proporciona melhores limites de detecção (LDs), em relação à vista radial (apenas uma pequena parte da radiação é focalizada), em cerca de uma ordem de grandeza. Alguns instrumentos possuem configuração com ambas as vistas, radial e axial, melhorando a versatilidade da técnica. Outra característica marcante do *software* dos novos instrumentos é a correção simultânea do sinal de fundo da emissão e a dinâmica de estabilização do comprimento de onda, que acarreta uma melhora na reprodutibilidade e precisão dos resultados (Petry, 2005).



## 7.

### **Materiais e métodos**

#### 7.1.

##### **Reagentes e soluções**

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com o uso de H<sub>2</sub>O ultrapura tipo I (resistividade <18 MΩ cm), obtida através do equipamento GEHAKA (São Paulo, BRA).

Ácido nítrico Suprapur 65% (Merck) foi empregado na oxidação das amostras de vinho. Solução de manitol 20% (Sanobiol) foi utilizada na adequação da metodologia para a determinação da razão isotópica de boro.

Para as análises isotópicas de B e Pb, foram utilizados os materiais de referência certificados (MRC) NIST SRM-951a, NIST SRM-981 e NIST SRM-982, respectivamente, para a verificação da exatidão e precisão dos métodos empregados.

Soluções estoque de 15 mg L<sup>-1</sup>, 10 mg L<sup>-1</sup>, de NIST SRM-981 e NIST SRM-982, respectivamente, foram preservadas em HNO<sub>3</sub> 2%. A solução estoque de 10 mg L<sup>-1</sup> do NIST SRM-951A foi preservada em HNO<sub>3</sub> 1%. Todas foram conservadas sob refrigeração.

#### 7.2.

##### **Regiões produtoras de vinhos estudadas**

*Serra Gaúcha*: Situada a nordeste do Rio Grande do Sul, a região (Figura 8) é a grande estrela da vitivinicultura brasileira, destacando-se pelo volume e pela qualidade dos vinhos que produz. A cidade de Bento Gonçalves é responsável por 90% da produção vinícola do Brasil. Desde 2005, o nível de qualidade dos vinhos tintos vem subindo continuamente, (<http://www.academiadovinho.com.br>, acessado em 02/02/2011).



Figura 8: Regiões produtoras de vinhos do estado do Rio Grande do Sul.

Fonte: <http://www.sitedovinhobrasileiro.com.br/>, acessado em 07/12/2011).

*Vale dos Vinhedos*: O Vale dos Vinhedos (Figura 9) é uma microrregião encravada entre os municípios de Bento Gonçalves, Garibaldi e Monte Belo do Sul, na Serra Gaúcha. Nessa região, as temperaturas médias criam condições para uma vinicultura fina voltada para a qualidade. A evolução tecnológica das últimas décadas aplicada ao processo vitivinícola possibilitou a conquista de mercados mais exigentes e o reconhecimento dos vinhos do Vale dos Vinhedos. Assim, a evolução da vitivinicultura da região passou a ser a mais importante meta dos produtores do Vale (McNeil, 2003; <http://www.academiadovinho.com.br>, acessado em 02/02/2011).



Figura 9: Vale dos Vinhedos destacado do mapa da Serra Gaúcha.

Fonte: <http://www.sitedovinhobrasileiro.com.br/>, acessado em 07/12/2011).

*Campanha:* A região da Campanha (Figura 8) é uma larga faixa de terra na fronteira do Brasil com o Uruguai. Tradicional produtora de arroz, soja e pecuária de corte, está mudando suas paisagens com a instalação de parreirais e de vinícolas. O processo não é novo, mas nos últimos cinco anos ganhou grande impulso. No município de Santana do Livramento, situado no paralelo 31, encontra-se um pólo vitícola implantado e consolidado há mais de 20 anos. Nessa região, o perfil da propriedade difere daquele existente na Serra Gaúcha. Trata-se de um tipo de exploração empresarial, em grandes áreas, com uso intensivo de capital, tanto na mecanização quanto na contratação da mão-de-obra. A condição fundamental que permitiu à fruticultura se tornar realidade na Campanha foi o clima, altamente favorável à atividade e similar ao da região do Mediterrâneo, o que cria situação propícia para o cultivo de uvas viníferas. O solo é arenoso com pedras com um pouco de argila (McNeil, 2003; <http://www.frutas.radar-rs.com.br/produtor-novopolo.html>, acessado em 01/12/2011).

*Vale do São Francisco:* Situado entre a Bahia e Pernambuco (Figura 10), a região caminha para ser um dos mais importantes pólos produtores de uva e vinho do país. Responsável por cerca de toda a produção nacional de uva de mesa destinada à exportação e pela produção de 5 milhões de litros de vinhos por ano, esta região vem se destacando como modelo de desenvolvimento para o Nordeste. É a única região do mundo que produz duas safras por ano. Os solos são oriundos de rochas cristalinas, predominantemente rasos, pouco permeáveis, sujeitos à erosão, e de razoável fertilidade natural. ([http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/prod\\_int/regiaosf.html](http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/prod_int/regiaosf.html), acessado em 07/12/2011; <http://www.sitedovinhobrasileiro.com.br/>, acessado em 07/12/2011).

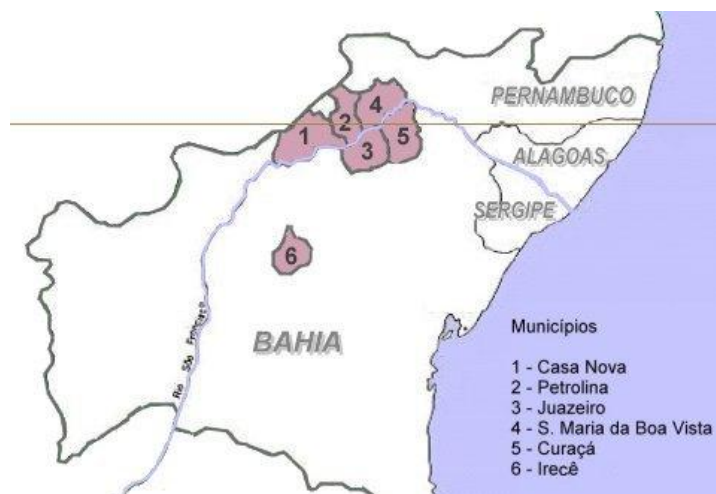


Figura 10: Região do Vale do São Francisco.

Fonte: <http://www.academiadovinho.com.br>, acessado em 02/02/2011.

### **7.3.**

#### **Obtenção das amostras e preservação**

As amostras de vinho foram compradas em lojas especializadas, em supermercados ou doadas por professores e funcionários da PUC-Rio. Alíquotas de 25 mL ou 50 mL de vinho foram recolhidas em tubos de polipropileno e acidificadas com 0,5 mL ou 1 mL de ácido nítrico, respectivamente. Desta forma as amostras, estabilizadas, não necessitam de refrigeração.

### **7.4.**

#### **Instrumentação e metodologias analíticas utilizadas**

##### **7.4.1.**

##### **Análise multielementar**

###### **7.4.1.1.**

##### **Análise semiquantitativa por ICP-MS – Determinação dos elementos menores e traço**

Para uma análise rápida de amostras desconhecidas, o equipamento fornece um único e totalmente automatizado método semiquantitativo de análise. Esta técnica permite determinar a concentração de até 81 elementos na amostra em uma única medição através da varredura de todo o espectro de massa por ICP-MS. Desse modo, não é necessário especificar os elementos individuais que se deseja analisar. O *software* corrige automaticamente interferências isobáricas (interferências causadas por sobreposições de sinais de isótopos de diferentes elementos com a mesma razão massa/carga nominal) e, em parte, também interferências poliatômicas, produzindo um relatório abrangente de cada elemento presente na amostra, juntamente com a sua concentração.

Ao contrário de métodos de análise quantitativa, em que padrões são utilizados na calibração de cada elemento de interesse, a calibração no modo semiquantitativo é alcançada utilizando-se apenas alguns poucos elementos, distribuídos estrategicamente em toda a faixa de massa de interesse. As intensidades medidas nesta calibração simplificada são utilizadas para reajustar

os fatores de resposta (cps por  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em toda faixa de massa (6 a 238) para compensar alterações diárias na sensibilidade do instrumento.

A técnica semiquantitativa foi utilizada neste trabalho para a caracterização das amostras, a fim de obter informações elementares que pudessem contribuir para a caracterização da região em estudo em dois equipamentos de ICP-MS. O equipamento ICP-MS Elan 6000 (PerkinElmer-Sciex, USA) foi utilizado enquanto o ICP-MS Varian 820-MS passava por manutenção. Condições dos equipamentos estão expressas na Tabela 3

O preparo dos vinhos foi realizado de forma gravimétrica e em triplicata, pesando-se um grama de vinho e um grama de  $\text{HNO}_3$  concentrado em tubos de polipropileno de cinquenta mililitros. Após vinte e quatro horas, as soluções foram avolumadas para dez gramas com adição de  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura tipo I. Esta solução foi utilizada para as determinações elementares e isotópicas. A diluição de vinte vezes foi necessária para a análise por ICP-MS, modo semiquantitativo, utilizando In e Tl como padrões internos no ICP-MS Elan 6000 e Rh no ICP-MS 820-MS. Os equipamentos foram calibrados utilizando-se os seguintes padrões de calibração:

- Padrão de Calibração Multielementar 3 (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn),  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , Perkin Elmer;
- Padrão de Calibração Multielementar 4 (Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te),  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , Perkin Elmer;
- Padrão de Calibração Multielementar 5 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr),  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , Perkin Elmer;
- Padrão de Antimônio  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , Merck;
- Padrão de Estanho  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , Merck;
- Para o preparo do padrão interno com concentração  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , foi utilizado o padrão de Ródio  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , Merck.

Tabela 3: Parâmetros operacionais do ICP-MS e do ICP-OES.

Parâmetros comuns			
	ICP-MS Elan 6000	ICP-MS 820-MS	ICP-OES
Potência da radiofrequência	1050 W	1350 W	1500 W
Gerador da radiofrequência	27,12 MHZ <i>free running</i>	40,68 MHZ <i>free running</i>	27,12 MHZ <i>free running</i>
Introdução da amostra	Cross Flow	Cross Flow	Twinnabar concentric chamber
Vazão de aspiração da amostra	0,98 mL min <sup>-1</sup>	0,4 mL min <sup>-1</sup>	1,5 mL min <sup>-1</sup>
Vazão de argônio (L min <sup>-1</sup> )	15,00 (plasma)	16,5 (plasma)	15,00 (plasma)
	1,2 (auxiliar)	1,80 (auxiliar)	1,0 (auxiliar)
	0,98 (nebulizador)	0,98 (nebulizador)	0,45 (nebulizador)
		0,20 ( <i>sheath</i> )	
			(λ, nm) Sr: 421.552; Rb:
	(m/z) Elementos maiores,	(m/z) Elementos maiores, traço	780,023; P: 213,617; Na: 589,592;
Elementos determinados	traço e outros no modo	e outros no modo	Mn: 257,610; Mg: 280,271; K:
	semiquantitativo.	semiquantitativo.	766,490; Fe: 259,939; Ca: 422,673
			and B: 249,772.
		Parâmetros de medição	
Scanning mode	Peak-hopping scan	Peak-hopping	-
Spectral peak processing	-	-	Peak aerea
Dwell time (ms)	50	10	-
Scans por leitura	1	-	1
Scans por replicatas	-	10	-
Leituras/replicata	1	10	3
Número de replicatas	6	3	3

#### 7.4.1.2.

### ICP-OES – Determinação dos elementos majoritários

O ICP-OES modelo Optima 4300 DV (Perkin Elmer, USA) equipado com câmara ciclônica tipo twister (Glass Expansion, EUA) foi utilizado para a determinação dos elementos Sr, Rb, P, Na, Mn, Mg, Ca, K, Fe e B. As amostras foram diluídas cem vezes e os parâmetros operacionais estão descritos na Tabela 3.

#### 7.4.2.

### Análise isotópica

#### 7.4.2.1.

### Determinação de $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

O equipamento utilizado foi o ICP-MS Varian 820-MS, equipado com câmara de nebulização Varian ICP-MS “double pass glass spray chamber” (Varian, Austrália), e nebulizador “low flow” (Micromist, EUA). As demais condições do equipamento estão expressas na Tabela 4.

A análise semiquantitativa forneceu a concentração prévia de Pb nas amostras de vinhos. Isto se faz necessário para que as amostras possam ser diluídas até que a concentração do elemento esteja em torno de  $15 \mu\text{g L}^{-1}$ . Antes das determinações das razões isotópicas, os fatores de correção para  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$  em relação ao  $^{206}\text{Pb}$  foram determinados usando o NIST-SRM 981 ( $15 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Os valores obtidos foram verificados usando o NIST-SRM 982 ( $15 \mu\text{g L}^{-1}$ ) como amostra. Estes fatores foram verificados ao final de dez amostras, analisando os padrões novamente.

Tabela 4: Parâmetros otimizados do ICP-MS para a determinação da razão isotópica de chumbo (Pb).

ICP-MS			
Parâmetros operacionais		Parâmetros de medição	
Potência RF (W)	1350	Modo de varredura	<i>Peak hopping</i>
Vazões dos gases (L min <sup>-1</sup> )		Modo de aquisição	Steady-state
Plasma	16,5	Leituras por replicatas	999
Auxiliar	1,8	Replicatas por amostra	10
Carreador	0,98	Tempo morto	31 ns
Sheath	0,2	Dwell time (μs)	
		<sup>202</sup> Hg	20.000
		<sup>204</sup> Hg, Pb	20.000
		<sup>206</sup> Pb	2.000
		<sup>207</sup> Pb	2.000
		<sup>208</sup> Pb	1.000



#### 7.4.2.2.

#### Determinação de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ e $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$

A determinação das razões isotópicas de boro foram feitas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), em equipamento Agilent, modelo 7500ce, com Octapole Reaction System (ORS), equipado com um nebulizador Micromist de baixa vazão conectado a uma câmara de nebulização Scot de quartzo, colocada dentro de um bloco Peltier para manter a câmara refrigerada a 2°C, e tocha de quartzo com injetor de 2,5 mm de diâmetro. Os cones "sampler" e "skimmer" utilizados foram de Níquel. O padrão interno utilizado foi Ródio.

As demais condições do equipamento estão expressas na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros otimizados do ICP-MS para a determinação da razão isotópica de boro (B).

ICP-MS			
Parâmetros operacionais		Parâmetros de medição	
Potência RF (W)	1400	Tempo de integração (por ponto e massa)	
Vazões dos gases (L min <sup>-1</sup> )		$^{11}\text{B}$	0,40 s
Plasma	16,5	$^{10}\text{B}$	0,10 s
Carreador	0,95		
Makeup gas	0,16	Tempo total	270 s
Temperatura S/C	2 degC	Replicatas por amostra	100
Nebulizer pump	0,1 rps	Tempo morto	31 ns

De maneira análoga à razão isotópica de chumbo, a análise por ICP OES forneceu a concentração prévia de B nas amostras de vinhos. As amostras foram diluídas até que a concentração do elemento estivesse em torno de 20 µg L<sup>-1</sup>.

Determinações de razões isotópicas de elementos leves, em particular,  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ,  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  e  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ , por meio de ICP-MS, são complicadas pela grande diferença de massa observada para estes elementos. Este efeito leva a um desvio na razão

isotópica medida. Para monitorá-lo, adotou-se a sequência de medição proposta por Coetzee & Vanhaecke (2005) padrão-amostra-1–padrão-amostra-2-padrão...

## 8.

### Resultados e discussões

#### 8.1.

#### **Caracterização inorgânica de vinhos tintos brasileiros – uma análise exploratória**

Informações sobre os elementos em vinhos acabados são úteis, principalmente porque os metais são estáveis e representam fatores que afetam sua composição. No entanto, não se podem descartar as influências geradas pelas práticas agrícolas, as alterações climáticas, poluição ambiental e do processo de vinificação, que podem alterar o padrão de metais em vinhos comprometendo a relação entre o vinho e a composição do solo que o originou (Pohl, 2007).

Como mencionado por Morgano et al (2002), as tabelas brasileiras de composição química de alimentos ainda apresentam grandes lacunas com relação aos teores de minerais presentes. Os dados da composição química dos vinhos brasileiros são bastante resumidos. Encontram-se trabalhos conduzidos pela Embrapa Uva e Vinho, os quais foram valiosos na interpretação, principalmente, dos teores de cátions nos vinhos da Serra Gaúcha. Não se pode deixar de citar, também, os trabalhos de Anjos et al (2003) e Bentlin et al (2011). Porém, ainda faltam dados regionais; demos e estamos dando passos importantes em relação à qualidade de nossos produtos e, por isso, considera-se que os resultados da caracterização inorgânica dos vinhos tintos por região de origem, como feito neste trabalho, possam ser de grande relevância. Em âmbito mundial, as técnicas de ICP-MS e ICP-OES respondem por 58% das análises em vinhos, como mencionado anteriormente. A capacidade multielementar torna a obtenção de um volume de dados (elementos) que pode indicar e/ou relacionar o vinho com sua região geográfica específica. Embora seja notável o número de trabalhos que utilizam estas técnicas para obtenção de elementos “*fingerprint*”, faltam ainda informações sobre, por exemplo, o porquê da presença de um determinado elemento no vinho. Alguns elementos, como Cu e Fe, são monitorados ao longo da vinificação pois podem comprometer a qualidade do vinho; outros têm apenas a faixa de concentração estabelecida como relatado no item 3.4. A revisão “Elementos contaminantes nos vinhos” escrita por Catarino, Curvelo-Garcia e Sousa (2008) é, sem dúvida, a fonte mais completa deste tipo de informação. A determinação multielementar é muito utilizada em combinação com a estatística multivariada de dados. A interpretação destes resultados permitirá relacionar o vinho com os fatores

que podem afetar a sua composição (González et al, 2009; Baxter et al, 1996; Taylor, Longerich & Greenough, 2003; Coetzee et al, 2005; Thiel et al, 2004; van der Linde, 2008). A análise do solo da região, de amostras de diferentes etapas e estágios da vinificação e do produto acabado, como feito por Almeida e Vasconcelos (2003), permite o acompanhamento de cada elemento e o correto vínculo vinho-*terroir*.

As Tabelas seguintes, 6 e 7, expressam o que se considera, os primeiros resultados das concentrações elementares dos vinhos tintos por região (Campanha, Serra Gaúcha, Vale do São Francisco e Vale dos Vinhedos). Para a verificação da existência de diferenças estatisticamente significantes entre os dados, o teste Z foi aplicado conforme a equação 1. A um nível de significância de 95% o valor de  $Z_{\text{crítico}}$  é igual a 1,96, sendo rejeitados os valores segundo a equação 2:

$$Z_{\text{calculado}} = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad \text{equação (1)}$$

onde  $\bar{X}_1$  e  $\bar{X}_2$ ,  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ ,  $n_1$  e  $n_2$  são as médias, os desvios padrão e os tamanhos das duas amostras, respectivamente.

$$IC_{95\%}(\mu) = \left( \bar{X} - z_{0,975} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \bar{X} + z_{0,975} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) \quad \text{equação (2)}$$

De um modo geral, as concentrações determinadas estão de acordo com as faixas de concentração mencionadas no item 3.4. (Tabelas 6 e 7); e as de Be, Sc, Ti, V, Co, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Cs e Pb estão dentro das faixas descritas por Catarino (2006) nas quatro regiões. As concentrações dos elementos majoritários nas regiões estudadas, em geral, decrescem do K (acima de 1.000 mg L<sup>-1</sup>) seguidas de P, Mg, Ca, Na, Rb, Mn, Fe e Sr tal como observado por Rizzon, Miele e Salvador (2008), Kment *et al.* (2005) e Rodrigues *et al.* (2011).

O potássio é o elemento mais abundante. Seu teor varia no mosto, segundo a natureza do solo, clima e os métodos culturais (irrigação, emprego de adubação potássica). O cálcio é um elemento da polpa da uva. Um dos fatores responsáveis pelo aumento do teor de Ca no vinho é a pulverização de calda bordalesa [(CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O + Ca(OH)<sub>2</sub>)] nos vinhedos para controlar as doenças fúngicas. A utilização do carbonato de cálcio para a correção da acidez também pode contribuir para o aumento deste elemento no vinho. Por outro lado, seu conteúdo diminui durante a fermentação alcoólica devido à precipitação do tartarato de cálcio. A concentração de Mg geralmente é superior à de Ca, pois os seus sais são mais solúveis e refletem acumulação desse elemento no solo (Rizzon e Miele, 2002; Rizzon

e Miele, 2003; Kment *et al.* 2005; Borges, 2008, Rizzon, Salvador e Miele, 2008). Juntamente com B e Cr, os elementos citados acima foram úteis na distinção entre os vinhos japoneses e os vinhos produzidos na França, Itália, Chile e na América (Horii, 2011).

O sódio se encontra no mosto em concentrações que podem atingir  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em vinhedos cultivados próximos ao mar. Díaz *et al.*, 2003 e Trujillo *et al.*, 2011 por exemplo, utilizaram esta justificativa para explicar as altas concentrações deste elemento determinadas nos vinhos produzidos nas ilhas Canárias e nos arquipélagos de Açores e Madeira, respectivamente. Fora destas localidades litorâneas as concentrações caem para um décimo daquele valor (Borges, 2008). Os solos salinos também propiciam a produção de vinhos com concentração de Na mais elevada. Como para o Ca, a concentração de Na diminui durante a fermentação alcoólica devido à sua utilização pelas leveduras, entretanto pode aumentar pela adição de produtos enológicos, como o metabissulfito de sódio, a bentonita, a gelatina, a caseína e a goma arábica. Neste caso, a concentração de Na nos vinhos está relacionada com a utilização de produtos enológicos na vinificação e com a origem geográfica (Rizzon, Salvador e Miele, 2008).

A concentração de Mn é também uma característica da região produtora, por exemplo, vinhedos cultivados em solos ácidos disponibilizam maior quantidade para a raiz da videira. A semente é a parte da uva onde se concentra a maior quantidade de Mn, seguindo-se a película e depois a polpa. Entre as causas que podem aumentar a concentração de Mn no vinho aparecem a prensagem excessiva, a maceração e a contaminação por produtos fitossanitários que contêm esse elemento e a utilização de produtos enológicos, especialmente algumas bentonitas (Rizzon, Salvador e Miele, 2008; Fabani *et al.* 2010).

O Rb é encontrado naturalmente em todos os vinhos, em quantidades reduzidas variáveis de 1 a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Aparentemente, sua concentração nos vinhos está relacionada com o solo. Este dois elementos são citados por Galgano *et al.* (2008), como marcadores geográficos. O estrôncio tem mostrado ser um elemento interessante na caracterização das regiões geográficas (Barbaste *et al.* 2002). Foi o elemento encontrado por Taylor *et al.* (2003), como sendo altamente discriminante nos solos e nos vinhos produzidos numa mesma região e por Iglesias, Besalú e Anticó, (2007), que classificaram vinhos tintos da Catalunha.

Tabela 6: Concentração dos elementos majoritários presentes nos vinhos tintos por região estudada. Número de amostras entre parênteses.

Resultados em mg L<sup>-1</sup>. Os indicados por (\*) estão expressos em µg L<sup>-1</sup>.

Elementos	Vale dos Vinhedos (n=40)			Serra Gaúcha (n=39)			Campanha (n=10)			Vale do São Francisco (n=10)			LD
	Média	DV	Faixa	Média	DV	Faixa	Média	DV	Faixa	Média	DV	Faixa	
Sr	0,771	0,208	0,411-1,36	0,737	0,186	0,390-1,48	0,854	0,157	0,520-1,09	0,704	0,191	0,420-0,902	0,02
Rb	7,47	1,87	4,40-13,0	5,60	1,42	1,36-7,70	6,05	1,61	3,66-8,20	2,10	1,24	0,018-3,07	0,26
P	155	31,0	91,5-229	121	36,5	39,6-221	164	32,2	121-223	257	67,3	183-320	0,81
Na	24,1	11,3	7,03-50,5	24,0	33,6	2,33-162	28,5	16,3	6,70-56	17,9	3,91	13,7-22,9	1,14
Mn	2,23	0,415	1,48-3,50	2,31	1,02	0,690-7,40	2,45	0,460	1,71-3,10	1,52	0,814	0,411-2,60	0,02
Mg	87,1	7,45	73,4-101	83,5	13,9	37,2-103	93,3	9,89	75,8-110	97,3	19,6	66,1-112	0,05
K	1,4x10 <sup>+3</sup>	280	640-1,9x10 <sup>+3</sup>	1,2x10 <sup>+3</sup>	352	392-2,1x10 <sup>+3</sup>	1,3x10 <sup>+3</sup>	285	781-1,7x10 <sup>+3</sup>	1,5x10 <sup>+3</sup>	849	169-2,2x10 <sup>+3</sup>	3,04
Fe	1,71	0,585	0,880-3,48	2,50	1,52	1,22-7,90	1,31	0,336	0,710-1,86	2,15	0,293	1,89-2,62	0,03
Ca	81,4	20,7	47,2-136	95,7	26,2	41,0-172	76,6	6,09	69,8-87,5	63,9	55,7	<LD-108	1,04
B	5,91	6,15	<LD-20,4	1,80	2,30	<LD-8,41	2,62	1,68	<LD-4,70	4,75	3,79	0,802-11,1	0,07
Li	4,61	1,66	0,438-8,65	4,32	2,13	1,27-10,5	9,74	6,02	3,51-23,9	8,88	9,68	3,42-25,9	0,34
Cu	236	565	3,55-3,6x10 <sup>+3</sup>	119	243	14,7-1,3x10 <sup>+3</sup>	208	307	9,47-1,0x10 <sup>+3</sup>	142	150	35,3-406	0,80
Zn	607	193	54,9-1,0x10 <sup>+3</sup>	712	257	299-1,6x10 <sup>+3</sup>	601	211	265-960	1,0x10 <sup>+3</sup>	871	367-2,5x10 <sup>+3</sup>	3,2

LD: limite de detecção (mg L<sup>-1</sup>): Sr, Rb, P, Na, Mn, Mg, K, Fe, Ca, B.LD (µg L<sup>-1</sup>): Li, Cu, Zn.

DV: Desvio-padrão

PS: Os elementos Li, Cu e Zn estão apresentados nesta tabela para facilitar a comparação entre os dados encontrados com os existentes na literatura.

Tabela 7: Concentração dos elementos minoritários presentes nos vinhos tintos por região estudada. Número de amostras entre parênteses.

Resultados em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Elementos	Vale dos Vinhedos (n=40)			Serra Gaúcha (n=39)			Campanha (n=10)			Vale do São Francisco (n=10)			LD
	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	$\mu\text{g L}^{-1}$
Be	0,703	0,339	0,291-1,54	0,855	0,513	0,334-2,90	0,831	0,295	0,360-1,26	0,517	0,116	0,342-0,660	0,26
Al	717	408	85,8-1,7x10 <sup>+3</sup>	800	406	315-2,2x10 <sup>+3</sup>	736	365	304-1,2x10 <sup>+3</sup>	993	202	791-1,3x10 <sup>+3</sup>	14
Sc	35,2	18,6	4,21-64,0	51,8	17,5	5,10-80,9	30,4	21,7	3,48-58,8	45,9	23,3	5,85-63,2	1,2
Ti	79,7	129	2,76-469	55,3	106	13,2-593	166	223	18,6-670	134	219	23,7-525	1,6
V	90,3	77,8	0,537-294	53,9	59,8	3,68-268	103	77,7	18,8-212	151	100	24,2-271	0,39
Cr	321	123	38,6-697	435	138	61,9-715	245	160	32,4-402	330	170	52,7-472	1,2
Co	5,19	2,51	0,359-17,1	5,70	1,56	3,44-9,19	5,80	1,93	3,54-9,94	10,1	7,37	4,73-22,8	0,064
Ga	2,65	3,50	0,900-19,0	2,72	4,28	0,451-20,8	8,73	14,8	0,887-50,7	3,11	2,94	1,29-8,33	0,16
Y	0,535	0,382	0,063-1,57	0,795	1,03	0,100-6,33	0,747	0,293	0,319-1,40	1,31	0,304	0,921-1,72	0,013
Zr	5,47	10,4	0,198-46,4	2,41	1,89	0,510-9,20	4,16	6,90	0,550-24,4	3,23	2,37	0,985-6,70	0,087
Nb	2,57	8,57	0,023-47,0	0,366	0,551	0,019-2,50	0,343	0,425	0,043-1,30	0,347	0,292	0,132-0,768	0,011
Mo	14,6	16,1	0,965-58,0	6,26	5,18	0,724-26,6	13,3	13,2	3,26-42,1	18,5	10,3	7,28-34,3	0,27
Cs	14,0	5,37	2,14-33,4	12,1	2,56	5,18-16,3	20,8	27,2	4,89-24,3	94,5	200	3,95-452	0,027
Ba	385	214	40,5-772	405	344	56,7-2,2x10 <sup>+3</sup>	370	185	100-652	295	172	1,20-430	0,61
La	0,959	2,59	0,050-16,7	0,623	0,469	0,089-2,01	0,940	1,53	0,216-2,29	2,47	3,01	0,499-7,59	0,033
Ce	1,84	492	0,085-31,3	1,25	1,01	0,100-4,04	0,897	0,362	0,357-5,55	4,81	7,43	0,854-15,9	0,044
Pr	0,256	0,623	0,012-3,67	0,157	0,124	0,014-0,481	0,147	0,110	0,026-0,173	0,488	0,749	0,103-1,83	0,009
Sm	0,212	0,297	0,019-1,79	0,229	0,149	0,028-0,699	0,160	0,089	0,059-0,391	0,395	0,406	0,116-1,11	0,013
Eu	0,111	0,047	0,031-0,213	0,118	0,071	0,027-0,389	0,177	0,145	0,080-0,564	0,158	0,063	0,091-0,252	0,015
Gd	0,152	0,204	<LD-1,13	0,141	0,133	0,026-0,531	0,164	0,162	0,055-0,630	0,309	0,383	0,078-0,989	0,025

Tabela 7: Concentração dos elementos minoritários presentes nos vinhos tintos por região estudada. Número de amostras entre parênteses.

Resultados em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . (continuação).

Elementos	Vale dos Vinhedos (n=40)			Serra Gaúcha (n=39)			Campanha (n=10)			Vale do São Francisco (n=10)			LD $\mu\text{g L}^{-1}$
	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	
Dy	0,102	0,075	<LD-0,313	0,115	0,093	0,026-0,392	0,108	0,036	0,068-0,220	0,176	0,067	0,111-0,278	0,022
Yb	0,074	0,041	0,017-0,200	0,082	0,060	0,017-0,316	35,7	118	0,026-0,167	1,75	3,58	0,111-8,15	0,012
Pb	13,9	13,0	0,568-66,4	18,7	19,4	5,77-111	10,2	7,00	1,15-21,4	12,7	12,4	0,092-33,5	0,28
Th	0,379	0,780	0,021-3,79	0,194	0,239	0,027-0,977	0,088	0,032	0,033-0,392	0,208	0,207	0,061-0,508	0,017
U	0,572	1,21	0,036-7,57	0,305	0,349	0,022-2,18	0,14	0,073	0,128-0,376	0,381	0,116	0,227-0,479	0,015



Os resultados obtidos através do teste Z, Tabela 8, apontam possíveis elementos que podem contribuir para a distinção dos vinhos produzidos nos pólos produtores Sul e Nordeste e entre as sub-regiões da região Sul do Brasil, Campanha, Serra Gaúcha e Vale dos Vinhedos. A Tabela 9 resume o vínculo entre estes elementos e as principais fontes atribuídas às suas presenças no vinho. A bentonita é citada como principal fonte para a presença de Sc, Y e Mo no vinho. Este material mineral é utilizado na etapa de clarificação do vinho, mais comumente nos brancos que nos tintos. De acordo com o pesquisador da Embrapa Uva e Vinho, Dr. Celito Guerra, por correspondência via e-mail, no Brasil não se utiliza esse tipo de material (ANEXO I). Desta forma, admite-se que a presença destes elementos nos vinhos analisados se deve às características dos solos onde as videiras foram cultivadas. As práticas agrícolas, processo de vinificação e contaminações atmosféricas são apontadas como fontes potenciais para a presença dos demais elementos no vinho acabado.

Tabela 8: Valores de Z calculados entre regiões e sub-regiões. C – Campanha; SG – Serra Gaúcha; VV – Vale dos Vinhedos; VSF – Vale do São Francisco. Os valores em negrito indicam possibilidades de distinção entre os vinhos produzidos nestas regiões.

	VVxSG	VVxC	SGxC	VVxVSF	SGxVSF	CxVSF
Li	0,67	<b>-2,67</b>	<b>-2,80</b>	-1,39	-1,48	0,24
Al	-0,91	-0,14	0,48	<b>-3,04</b>	<b>-2,12</b>	-1,95
Sc	<b>-4,09</b>	0,64	<b>2,89</b>	-1,35	0,75	-1,54
Ti	0,92	-1,18	-1,53	-0,75	-1,10	0,32
V	<b>2,33</b>	-0,46	-1,86	-1,79	<b>-2,94</b>	-1,20
Co	-1,09	-0,84	-0,15	<b>-2,08</b>	-1,88	-1,78
Y	-1,48	-1,92	0,25	<b>-6,83</b>	<b>-2,70</b>	<b>-4,22</b>
Mo	<b>3,12</b>	0,27	-1,65	-0,94	<b>-3,64</b>	-0,98
Cs	<b>2,02</b>	-0,79	-1,01	-1,27	-1,30	-1,15
Pb	-1,29	1,22	<b>2,23</b>	0,27	1,20	-0,56
U	1,34	<b>2,24</b>	<b>2,73</b>	0,98	-1,14	<b>-5,56</b>
Rb	<b>5,01</b>	<b>2,41</b>	-0,81	<b>10,9</b>	<b>7,72</b>	<b>6,15</b>
P	<b>4,46</b>	-0,80	-3,66	<b>-4,67</b>	<b>-6,16</b>	<b>-3,94</b>
Mn	-0,45	-1,38	-0,64	<b>2,67</b>	<b>2,59</b>	<b>3,15</b>
Mg	1,43	-1,86	-2,55	-1,62	<b>-2,10</b>	-0,58
K	<b>2,79</b>	1,00	-0,94	-0,37	-1,09	-0,71
Fe	<b>-3,03</b>	<b>2,84</b>	<b>4,48</b>	<b>-3,36</b>	1,34	<b>-5,96</b>
Ca	<b>-2,69</b>	1,26	<b>4,14</b>	0,98	1,76	0,72
Be	-	-	-	<b>2,86</b>	<b>3,76</b>	-
Eu	-	-	-	<b>-2,21</b>	-	-
Th	-	<b>2,35</b>	<b>2,73</b>	-	-	-
Na	-	-	-	<b>2,85</b>	-	-

Tabela 9: Principais fontes de contaminação dos elementos apontados pelo teste Z como possíveis caracterizadores das regiões Nordeste e Sul e entre as do Sul.

<b>Símbolo do elemento</b>	<b>Fonte</b>	<b>Símbolo do elemento</b>	<b>Fonte</b>
Sc	Bentonitas	Y	Bentonitas
Al	Práticas agrícolas, contato com superfícies de Al, Bentonitas, cartuchos utilizados na filtração do vinho	Mo	Bentonitas
Rb	Constituintes do solo, prensagens longas e fermentação.	Fe	Superfícies de aço corroídas, partículas de terra e bentonitas
V	Contaminação atmosférica, aço inoxidável, pigmentantes do vidro e bentonitas	Pb	Poluição atmosférica, fungicidas, contato com materiais que contenham Pb, como bronze, latão, bombas, garrafas de cristal, bentonitas e envelhecimento do vinho.
Mn	Práticas agrícolas e bentonitas, macerações muito longas	Co	Bentonitas, ligas metálicas contendo Co
K	Prensagens longas durante a maceração	Ca	Extração do mosto, corretores de acidez, fungicidas
Li	Solos da região	U	-
Mg	Fungicidas, resíduos deste mineral na película da uva, agentes filtrantes.	P	Adubação fosfatada e constituição do solo da região

Fonte: Adaptado de Catarino, Curvelo-Garcia e Sousa (2008); Rizzon, Miele e Salvador (2008).

Foram construídos gráficos do tipo “X Y” visando à caracterização das regiões. As Figuras 11 e 12 mostram que o lítio e vanádio contribuem para a distinção dos vinhos produzidos na Campanha dos vinhos produzidos nas outras duas outras regiões do estado, enquanto o vanádio teve maior influência sobre os vinhos da Serra Gaúcha. No trabalho de Dutra *et al.*(2011), o Li foi um dos elementos que discriminaram vinhos da Serra do Sudeste, outra região produtora de vinhos do Rio Grande do Sul, da Serra Gaúcha e os da Campanha. Fósforo e potássio podem contribuir para a separação das regiões da Serra Gaúcha e do Vale dos Vinhedos, pois se observa um leve afastamento destas duas regiões, Figura 13. Porém, nenhuma região pode ser definida completamente utilizando apenas estes elementos.

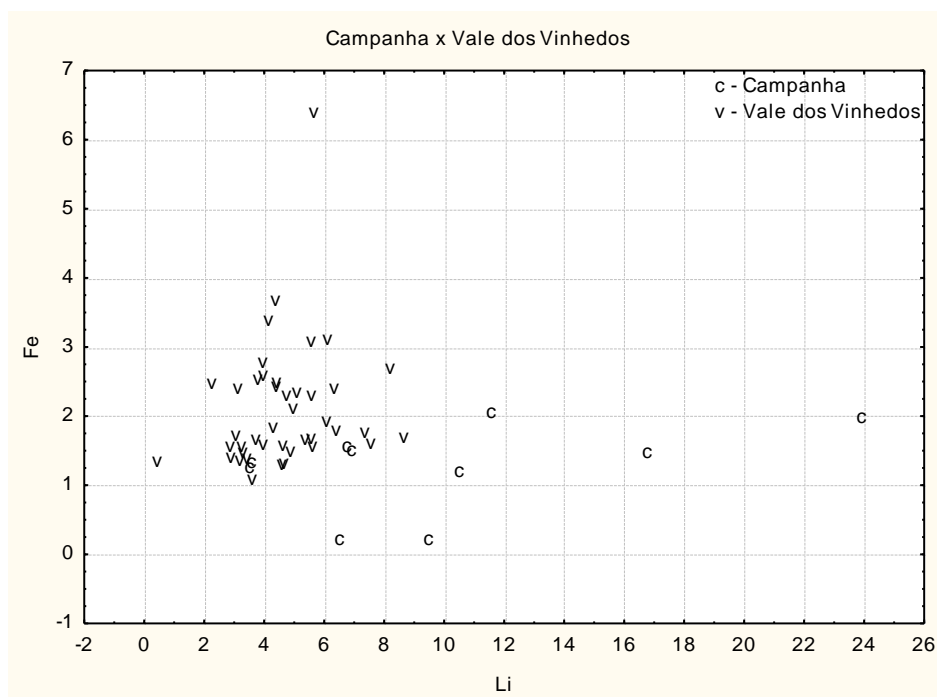


Figura11: Discriminação regional entre os vinhos da Campanha e do Vale dos Vinhedos baseada nas concentrações de Li e Fe.

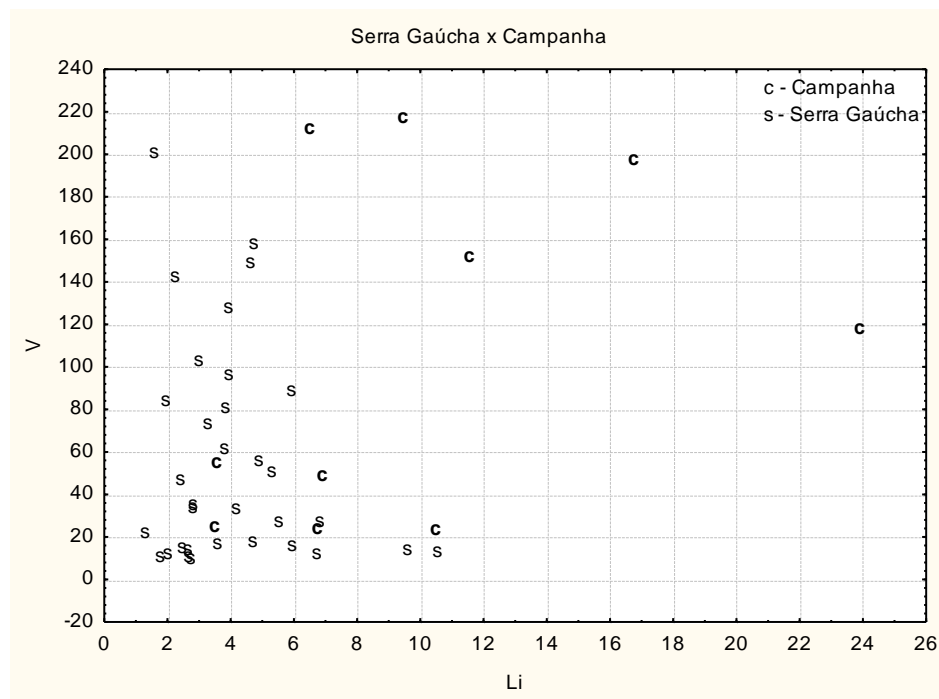


Figura 12: Discriminação regional entre os vinhos da Campanha e da Serra Gaúcha baseada nas concentrações de Li e V.

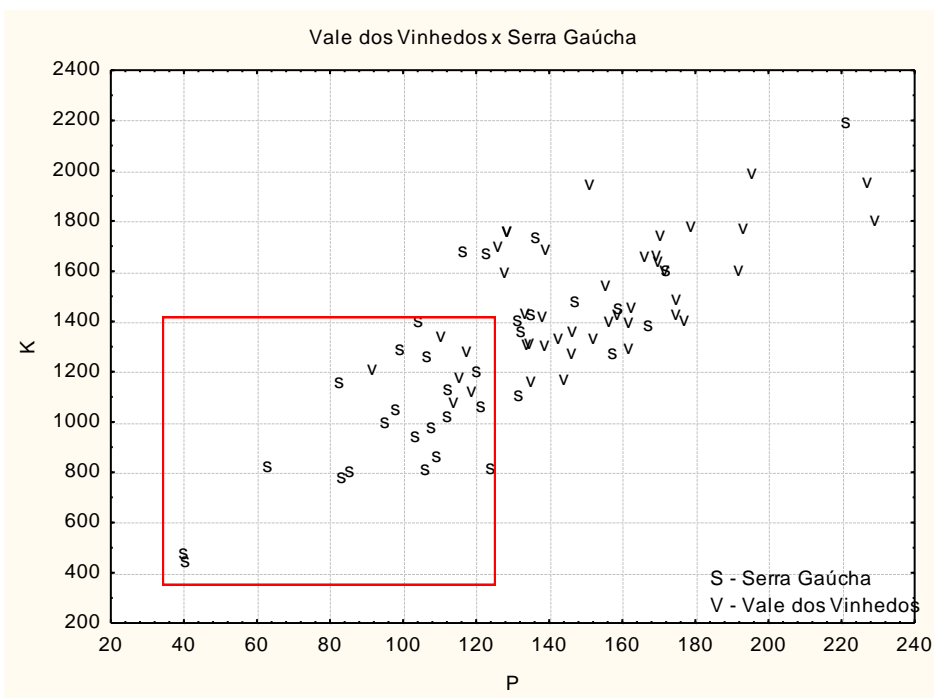


Figura 13: Discriminação regional entre os vinhos do Vale dos Vinhedos e da Serra Gaúcha baseada nas concentrações de P e K.

As maiores diferenças, porém, puderam ser observadas entre as regiões Sul e Nordeste (Figuras 14-17). A região da Campanha pode ser completamente discriminada da região do Vale do São Francisco através dos elementos Co, Fe e Sc

e, os elementos Al, Co, Sc e V contribuíram para a separação dos vinhos da Serra Gaúcha e do Vale dos Vinhedos dos do Vale do São Francisco, mostrando que tanto as características geográficas quanto a tecnologia de produção empregadas nestas duas regiões produtoras de vinhos do Brasil podem ter diferenças marcantes.

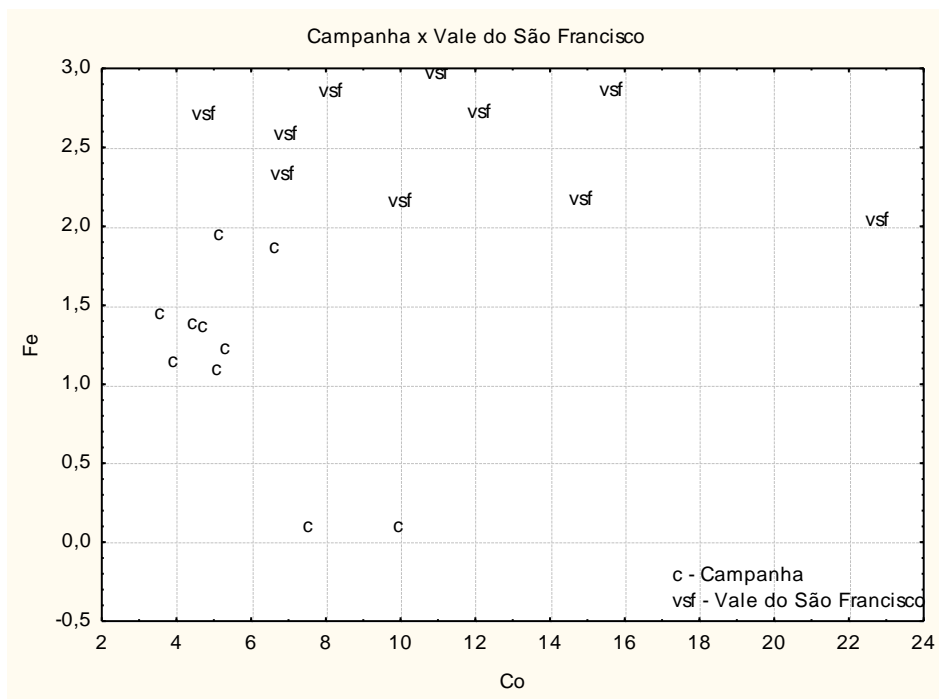


Figura 14: Discriminação regional entre os vinhos da Campanha e do Vale do São Francisco baseada nas concentrações de Co e Fe.

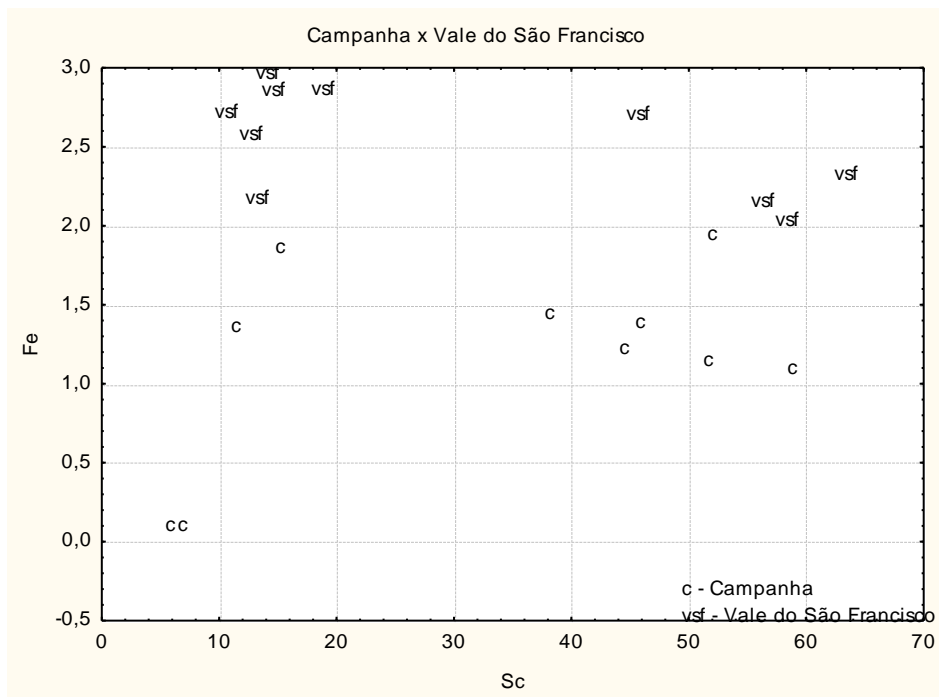


Figura 15: Discriminação regional entre os vinhos da Campanha e do Vale do São Francisco baseada nas concentrações de Sc e Fe.

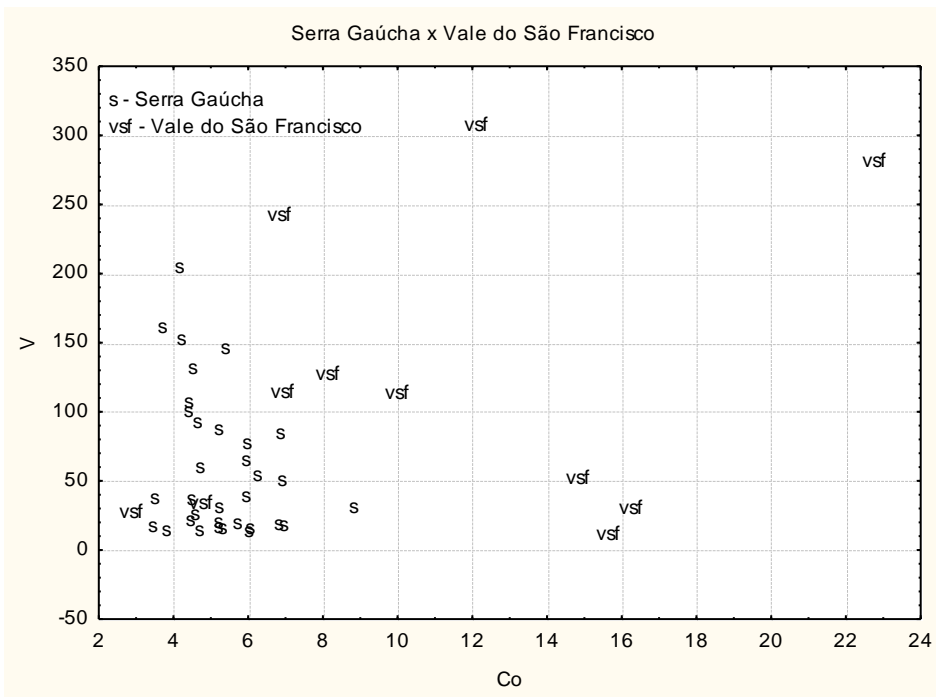


Figura 16: Discriminação regional entre os vinhos da Serra Gaúcha e do Vale do São Francisco baseada nas concentrações de V e Co.

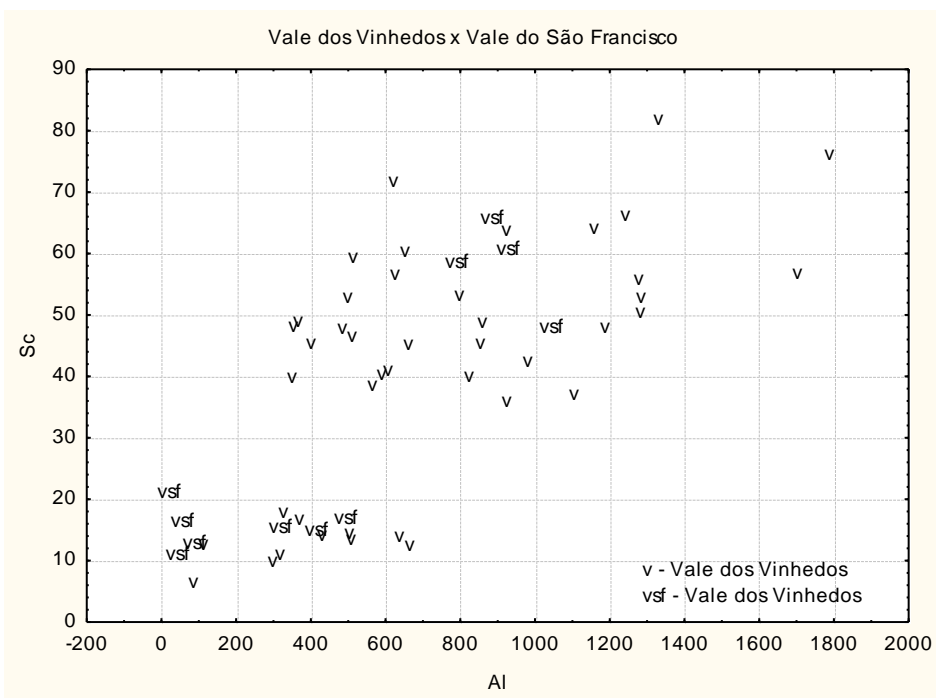


Figura 17: Discriminação regional entre os vinhos do Vale dos Vinhedos e do Vale do São Francisco baseada nas concentrações de Al e Sc.

Outra comparação possível neste trabalho foi a composição elementar de vinhos brasileiros nas categorias fino e de mesa produzidos na região da Serra Gaúcha (Tabela 10). Os valores encontrados e reportados por Rizzon & Salvador (1987) e por Anjos *et al.* (2003) para os vinhos produzidos na Serra Gaúcha não puderam ser comparados pelo teste Z porque os autores não informaram se os vinhos eram das categorias fino ou de mesa. No caso dos primeiros autores o fato é justificado porque a lei que classifica os vinhos no Brasil data de 1998.

As diferenças nas concentrações de Mg, K, Fe, Ca, Cu e Zn, indicadas pelo teste Z, nos vinhos tintos finos e de Mn, Li, Cu e Zn nos tintos de mesa (Tabela 11) estão concordantes com a literatura. Cátions, tais como  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  e  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  são encontrados na película e na semente da uva, e passam para o mosto e para o vinho através da maceração durante a vinificação em tinto, foi a que teve participação mais relevante para discriminar os vinhos tintos, brancos e rosados na pesquisa realizada por Rizzon, Miele & Salvador (2008). Entre eles  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Rb^+$  contribuíram, ainda, para diferenciar os vinhos de mesa, elaborados com uvas do grupo das americanas, dos vinhos finos, provenientes exclusivamente de cultivares de *Vitis vinifera*. E, ainda, o  $Zn^{2+}$  e o  $Mn^{2+}$  já foram utilizados para diferenciar os vinhos de híbridos, com teores mais elevados, em comparação aos vinhos finos, de viníferas que apresentaram teores mais baixos (Rizzon, Miele e Salvador, 2008). Além disso, foi observado que a concentração de boro nos vinhos tintos de mesa, os quais receberam adição de açúcar, segundo informações do rótulo, estavam sempre abaixo do limite de detecção,  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que os tintos finos sempre estavam acima deste limite.

As diferenças observadas na caracterização inorgânica dos vinhos serão incluídas na avaliação pela estatística multivariada a fim de verificarmos suas potencialidades como descritores geográficos.

Tabela 10: Comparação das concentrações dos cátions nos vinhos da Serra Gaúcha com os dados existentes na literatura. Resultados em mg L<sup>-1</sup>. Os indicados por (\*) estão expressos em µg L<sup>-1</sup>.

Elementos	Serra Gaúcha – vinhos finos			Serra Gaúcha- vinhos de mesa			Rizzon e Salvador			Anjos et al.	Rizzon , Salvador e Miele	
	Média	DV	Faixa	Média	DV	Faixa	Média	DV	Faixa		Média±DP (fino)	Média±DP (mesa)
Sr	0,789	0,229	0,540-1,48	0,721	0,143	0,390-0,980	-	-	-	-	-	-
Rb	6,28	0,885	4,24-7,70	5,13	1,54	1,36-7,50	-	-	1,8-4,6		6,0±1,4	5,2±1,5
P	148	32,1	82,2-221	103	26,4	39,6-133		-	-	-	-	-
Na	31,5	38,2	10,2-162	18,7	29,7	2,33-115	4-262	275	-		17,2±39,6	23,6±52,2
Mn	2,81	1,32	1,92-7,40	1,96	0,542	0,690-2,90	1,5-4	2,7	0,8-2,5		2,2±0,6	2,9±1,8
Mg	86,1	10,4	60,9-102	81,7	15,8	37,2-103	56,1-110,2	85,3	-		77±12,3	86,7±19,9
K	1,4x10 <sup>+3</sup>	266	967-2,1x10 <sup>+3</sup>	994	305	392-1,6x10 <sup>+3</sup>	745-2,0x10 <sup>+3</sup>	1089	315-92,8		1130±194	941±211
Fe	2,03	0,593	1,22-3,04	2,82	1,86	1,26-7,90	0,7-10,8	5,7	1,7-5,2		3,7±2,3	3,7±5,1
Ca	106	28,9	73,1-172	88,3	21,9	41,0-131	57,7-155,5	86,6	-		79,2±15,8	83,2±16,6
B	3,12	2,63	<LD-8,41	0,893	1,52	<LD-513	-	-	-		-	-
Li*	4,85*	1,71*	2,21-8,21*	3,97*	2,34*	1,27-16,1*	2,4-14	6,7	-		4,3±4,7	2,8±2,2
Cu*	46,7*	27,3*	14,7-96,5*	111*	179*	16,0-892*	0,03-3,2	0,4	<LD-0,4		0,70±1,0	0,72±1,3
Zn*	833*	295*	348-1,6x10 <sup>+3*</sup>	615*	151*	299-1,0x10 <sup>+3*</sup>	-	-	0,2-1,3		0,91±0,9	0,96±0,9

PS: Os elementos Li, Cu e Zn estão apresentados nesta tabela para facilitar a comparação entre os dados encontrados com os existentes na literatura.



Tabela 11: Valores de Z calculados para os vinhos finos e de mesa produzidos na Serra Gaúcha, comparação com os resultados encontrados para este trabalho com os resultados reportados por Rizzon, Salvador e Miele(2008).

Elementos	Z <sub>fino</sub>	Z <sub>mesa</sub>
Rb	0,98	-0,20
Na	1,21	-0,69
Mn	1,52	<b>-5,81</b>
Mg	<b>2,79</b>	-1,39
K	<b>3,32</b>	0,80
Fe	<b>-6,88</b>	-1,72
Ca	<b>3,05</b>	1,07
Li*	0,89	<b>2,26</b>
Cu*	<b>5,59</b>	<b>2,89</b>
Zn*	<b>9,36</b>	<b>19,1</b>

### 8.1.1.

#### Estatística Multivariada

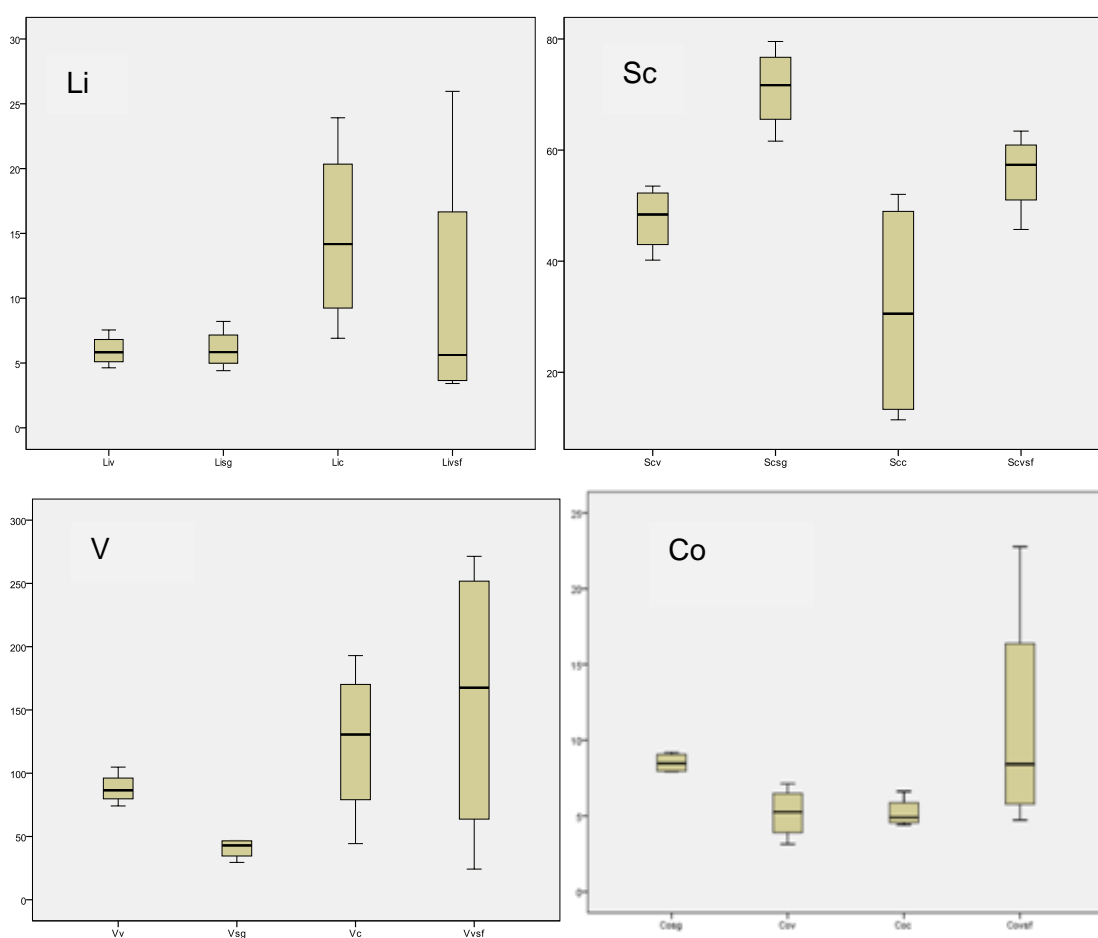
Todos os elementos, majoritários, menores e traço foram incluídos na abordagem estatística mencionada no capítulo 5. Os elementos B, Be, Ni, Ge, Cd, Bi e Th foram excluídos, pois apresentaram mais de 10% dos valores faltantes (concentrações abaixo do limite de detecção). Vinhos que apresentaram concentrações aberrantes também foram excluídos do estudo. Todas as variáveis foram normalizadas segundo a equação (1):

$$X = \frac{\text{valor} - \text{média aritmética}}{\text{desvio} - \text{padrão}} \quad \text{equação (1)}$$

Onde x é o valor normalizado; valor é, neste caso, a concentração do elemento no vinho; média aritmética = média aritmética das concentrações dos elementos nos vinhos das regiões estudadas e, desvio-padrão = ao desvio-padrão das concentração dos elementos nos vinhos das regiões estudadas.

A presente análise é baseada em correlações (correlação entre as variáveis e os fatores) nas quais ou a maior delas é igual a 1,0 ou o somatório de todas as coordenadas para a variável (isto é, correlações quadradas entre a variável e todos os fatores) não podem exceder 1,0. Todas as coordenadas dos fatores devem estar dentro de um círculo unitário. Este círculo pode fornecer uma indicação visual (escala) de como cada variável é representada pelo atual conjunto de fatores (quanto mais perto uma variável de um lote de dados se aproxima da borda do círculo unitário, maior será a sua representação pelo sistema de coordenadas atual).

Os gráficos *box-plot* foram utilizados como ferramenta auxiliar e exploratória na escolha das variáveis (elementos) que podem contribuir para a discriminação das regiões brasileiras envolvidas no estudo. Neste tipo de gráfico, as linhas horizontais em cada caixa representam, de baixo para cima, o valor mínimo, primeiro quartil, mediana, terceiro quartil e o valor máximo encontrados para cada elemento. Valores discrepantes são indicados como pontos individuais fora da caixa (como o encontrado no Cs). As Figuras 18 e 19 mostram os gráficos relacionados às variáveis que mostraram diferenças significativas. Estes foram os elementos inseridos como variáveis na análise de classificação e de componentes principais, juntamente com P, K e Zn apontados na caracterização inorgânica.



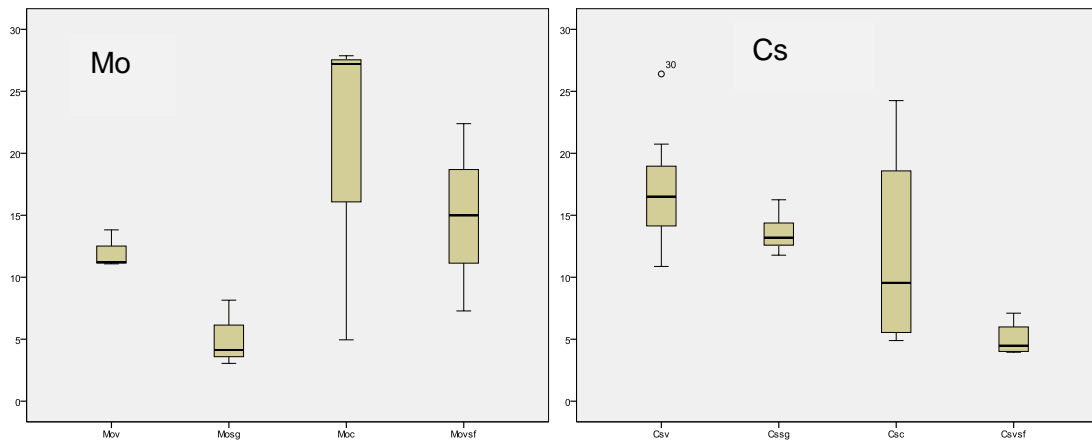
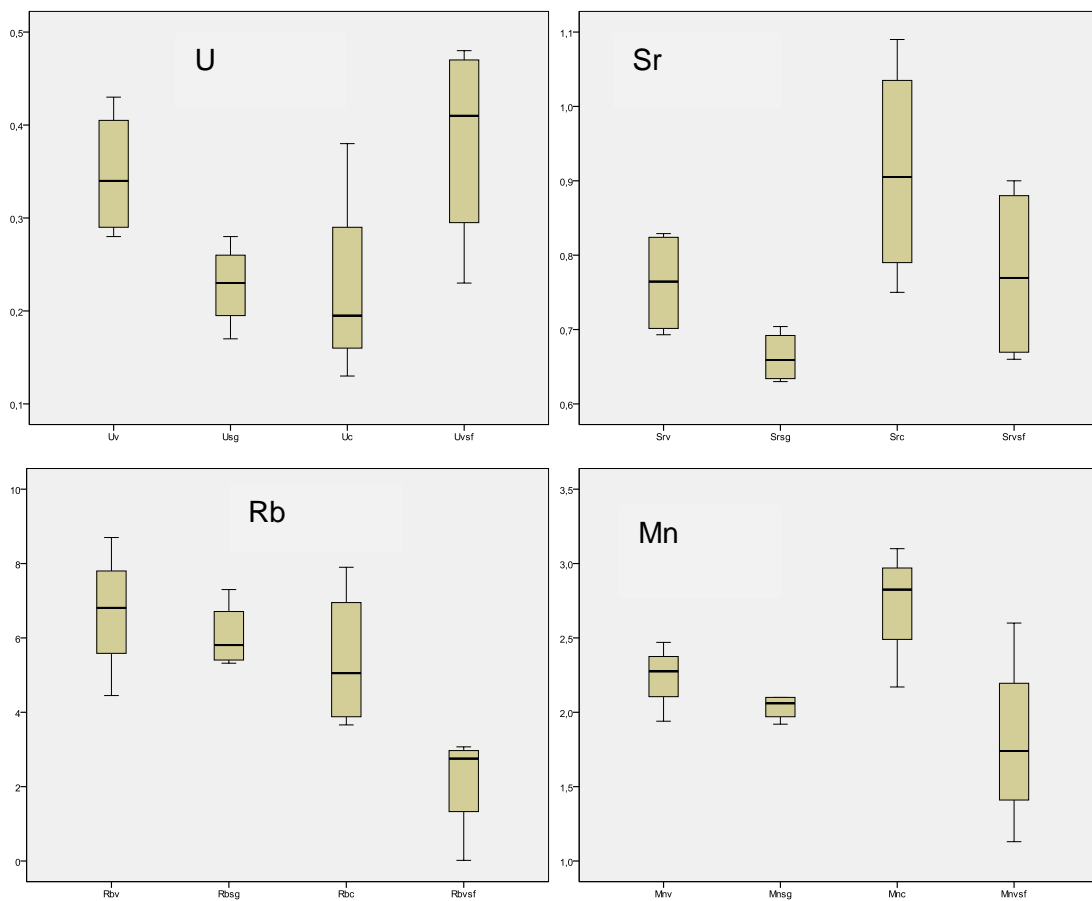


Figura 18: *Box-plot* mostrando a mediana e variação da concentração de Li, Sc, V, Co, Mo e Cs nos vinhos tintos de acordo com a regiões brasileiras estudadas. Na sequência, Vale dos Vinhedos, Serra Gaúcha, Campanha e Vale do São Francisco.



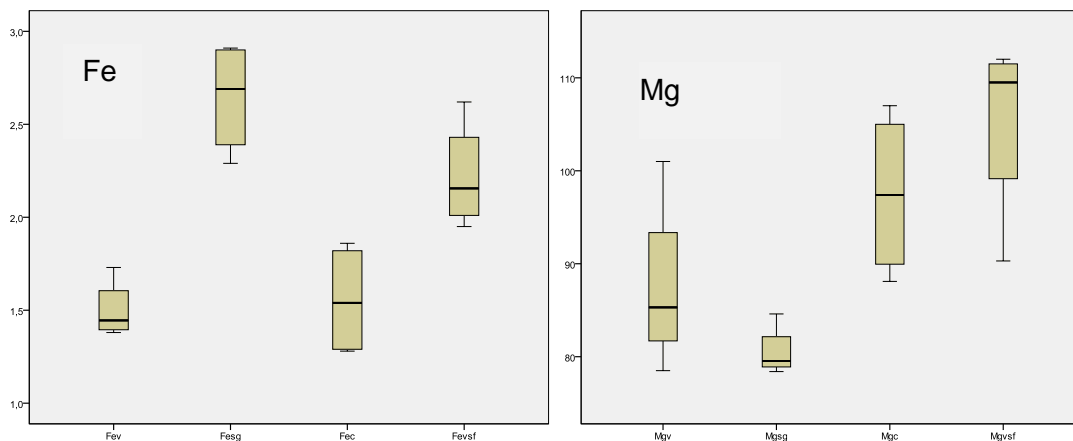


Figura 19: *Box-plot* mostrando a mediana e variação da concentração de U, Sr, Rb, Mn, Fe, e Mg nos vinhos tintos de acordo com a regiões brasileiras estudadas. Na sequência, Vale dos Vinhedos, Serra Gaúcha, Campanha e Vale do São Francisco.

A abordagem estatística apontou nove fatores que, juntos, apresentam um percentual de variação de 100%. A partir do terceiro fator, a variação percentual total de cada fator muda pouco, indicando que estes fatores não terão uma contribuição relevante neste estudo estatístico. As regiões produtoras de vinhos no Brasil podem, então, ser definidas por três fatores, 78,2% (Tabela 12), definidos pelos elementos Rb, Cs, Mg, P, Eu, Sm, Co, Li e Sr (Fig. 20).

Tabela 12: Resumo dos autovalores dos fatores definidos como caracterizadores das regiões produtoras de vinhos no Brasil.

Número de fatores	Autovalor	% Variância total	Autovalor acumulado	% Acumulada
1	4,6	51,1	4,6	51,1
2	1,4	15,2	6,0	66,3
3	1,1	11,9	7,0	78,2

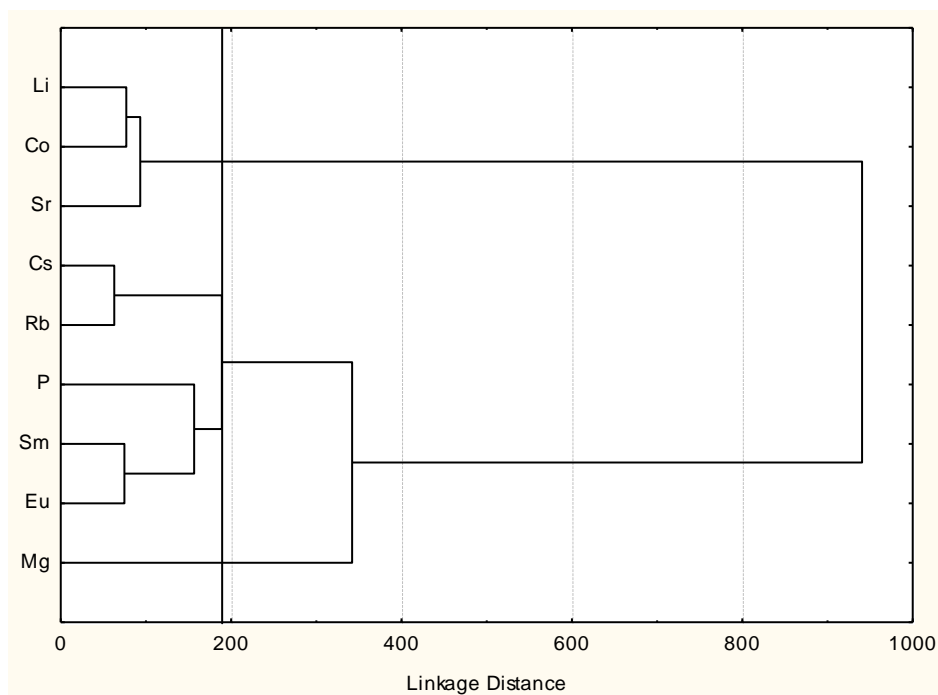


Figura 20: Relação entre os elementos que definiram as regiões produtoras de vinhos do Brasil.

Dois grupos de variáveis são observados: o primeiro formado pelo Li, Co e Sr, o segundo contendo Cs, Rb, P, Sm e Eu (para diminuir o número de variáveis no lote de dados Sm e Eu foram escolhidos para representar os elementos terras-raras). Como mencionado no capítulo 5, item 5.2., a proximidade entre cada par de objetos avalia a similaridade: quanto menor a distância, maior será a similaridade entre as variáveis selecionadas. Quando uma medida de uma variável aumenta muito em relação às medidas anteriores, ela pode ser mais bem designada como elemento do **grupo de entropia**, isto é, um grupo de objetos independentes de qualquer agrupamento que podem ser considerados atípicos e possivelmente eliminados da análise de agrupamentos. O magnésio, neste caso, é considerado como atípico e foi eliminado da interpretação dos resultados.

Lítio e cobalto formam óxidos mistos com o Co, como o  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  (Busnardo, Paulino e Afonso, 2007). Além disso, Li e Sr estão sendo apontados como elementos chave na denominação de regiões geográficas (*vide* item 3.4), tais como Cs e Rb (grupo 2). A relação existente entre os outros elementos do grupo dois pode ser a que mais colabora para a definição dos pólos produtores de vinhos no Brasil: a monazita é um mineral, uma mistura contendo principalmente fosfato de lantânio e fosfatos trivalentes de terras-raras. Observando-se os dados das Tabelas 6 e 7 (item 8.1), nota-se que as concentrações determinadas destes elementos foram maiores nos vinhos produzidos no Vale do São Francisco em relação aos vinhos produzidos no Sul.

As regiões Nordeste e Sul puderam ser claramente definidas no primeiro fator (Fig. 21). O terceiro fator influencia na caracterização das regiões da Serra Gaúcha e Vale dos Vinhedos. A região da Campanha não pode ser caracterizada. Três vinhos do Vale do São Francisco se distribuíram entre os vinhos da região Sul. Estes vinhos são produzidos por uma grande vinícola que possui unidades fabris nas duas regiões, diferente dos outros que são produzidos por vinícolas menores e tradicionais daquela região. Isto pode ser um indicativo de que a tecnologia de vinificação empregada nos vinhos do Nordeste, desta vinícola em especial, pode ser a mesma utilizada no Sul do país; uma vez que o transporte das uvas de uma região para outra comprometeria toda as características de uma safra; as práticas agrícolas, devido às condições climáticas e as características das regiões, seriam diferentes; além do solo.

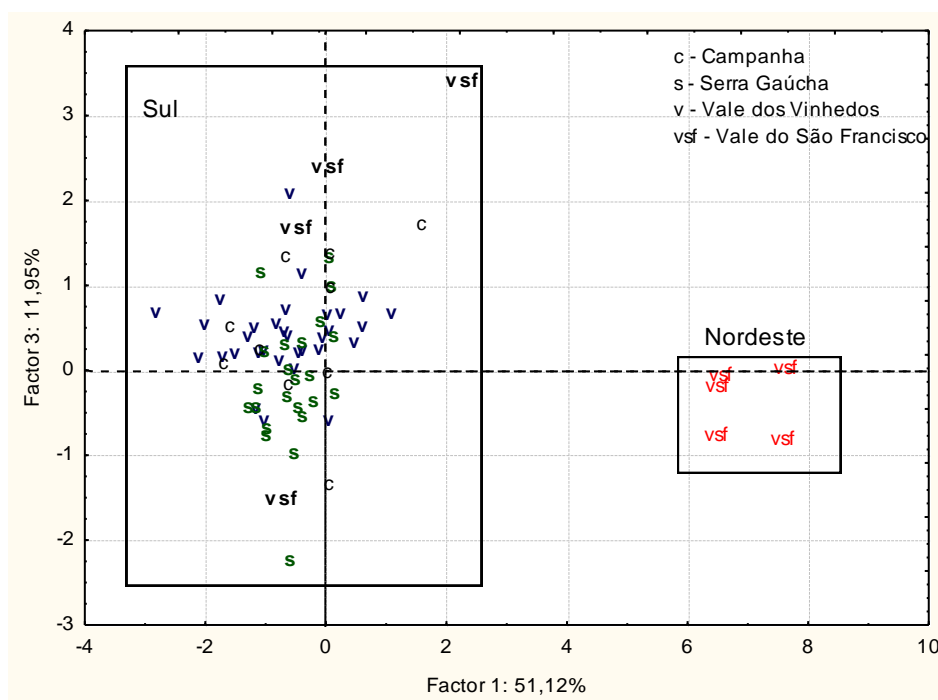


Figura 21: Discriminação das regiões Nordeste e sul do Brasil. Definição das regiões produtoras do sul do país, Vale dos Vinhedos e Serra Gaúcha.

### 8.1.2.

#### **Comparação do conteúdo mineral dos vinhos varietais da Serra Gaúcha e da Campanha**

Estudos envolvendo os vinhos varietais estão se tornando cada vez mais comuns nas investigações sobre a origem e, sobretudo, na tipicidade dos vinhos (Aleixandre *et al.* 2008; Parr *et al.* 2009; Green *et al.* 2011; Villagra *et al.* (2012). Marengo e Aceto (2003), classificaram e caracterizaram vinhos produzidos pela uva Nebbiolo de diferentes regiões dentro da província de Cuneo na Itália; Riovanto *et al.* (2011), conseguiram o mesmo objetivo estudando os vinhos Shiraz australianos e Liu *et al.* (2006), classificaram vinhos Tempranillo espanhóis e australianos. Porém, Bevin *et al.* (2008) e Santos *et al.* (2010) ressaltaram que trabalhos futuros devem envolver a caracterização de mais variedades de uvas ampliando, assim, as opções de discriminações regionais, predizendo misturas, para que este tipo análise química possa servir de apoio à indústria de vinhos.

O conteúdo mineral (Mg, Rb, Mn, Ca e Li) e isotópico ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) de vinhos da Serra do Sudeste, Serra Gaúcha e Campanha foram estudados por Dutra *et al.* (2011). Os resultados obtidos mostraram que a razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  na água do vinho e as concentrações de Mg e Rb foram os mais eficientes na diferenciação das três regiões estudadas. Além disso a razão que  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  no etanol as concentrações de Mg, Rb e Li mostraram diferenças estatísticas entre os vinhos varietais destas regiões. Confrontando os dados destes autores com os desta tese para os vinhos varietais Cabernet Sauvignon, Merlot da Serra Gaúcha e Cabernet Sauvignon da Campanha obteve-se o mesmo resultado. As regiões citadas foram totalmente discriminadas através das concentrações de Rb, Mg e Li (Figs. 22 e 23).

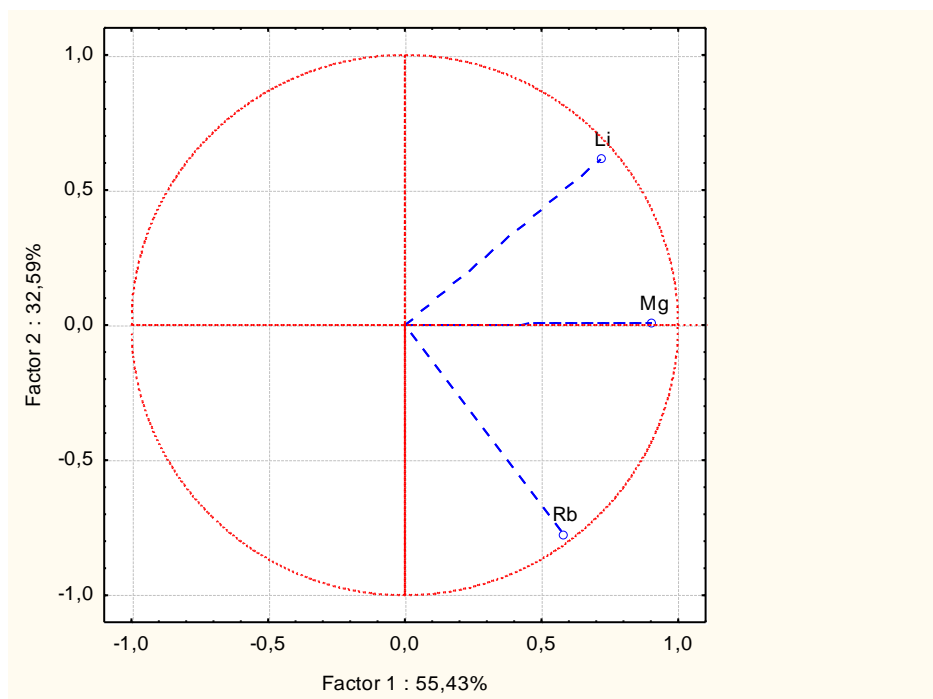


Figura 22: Projeção das variáveis no gráfico formado pelos fatores 1 e 2 que foram responsáveis pela discriminação das regiões da Campanha e da Serra Gaúcha.

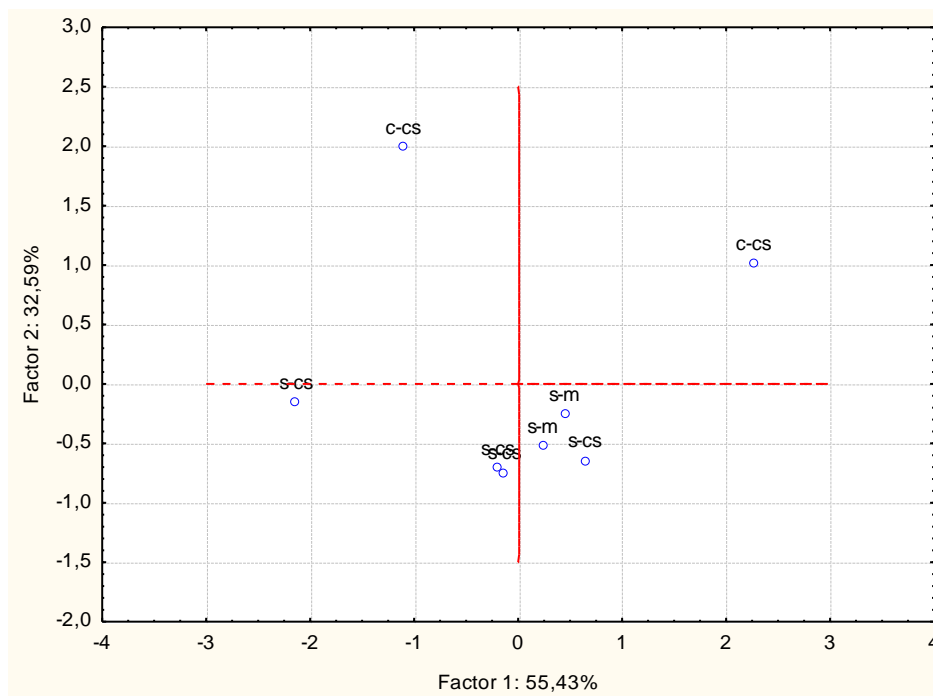


Figura 23: Discriminação da Campanha e da Serra Gaúcha através da análise dos vinhos varietais Cabernet Sauvignon e Merlot.



## 8.2.

### **Caracterização inorgânica de vinhos argentinos, brasileiros e chilenos**

O objetivo principal deste trabalho é encontrar parâmetros que possam servir como caracterizadores das regiões produtoras de vinho no Brasil. Ao longo do seu desenvolvimento foram recebidas amostras de vinhos de outros países, vindas de vários “colaboradores” de dentro e de fora da PUC. Por isso, foi possível ampliar a caracterização inorgânica e isotópica de vinhos para países da América do Sul. Os vinhos produzidos na Argentina, Brasil e Chile que possuem alguma designação de origem, isto é, indicação de procedência, denominação de origem etc, puderam ser comparados. Na Tabela 13, encontram-se as concentrações dos elementos em vinhos do Vale dos Vinhedos, Mendoza, Patagônia, Valle del Aconcagua, Valle Central, Valle de Colchagua.

No Chile, os vinhedos estão localizados em numerosos vales (Figura 24). Os mais importantes são Aconcagua e Casablanca, na parte norte do país, e os vales Maipo, Rapel, Curicó e Maule, todos no centro. Esses vales centrais são denominados coletivamente de Valle Central e são separados por meio dos rios que começam nos altos dos Andes e fluem para o oceano Pacífico. O Vale Maipo, junto com os outros vales centrais, fica na mesma direção, do lado oposto dos Andes, a mais famosa região vinícola da Argentina, Mendoza. No entanto, diferente dos vinhedos de Mendoza, áridos e de altitude extremamente elevada, os dos vales centrais do Chile situam-se em pequenas altitudes e relativamente perto do mar. Embora esses vales sofram efeitos da brisa marítima, são bastante protegidos deste mesmo clima por uma cadeia de montanhas de pequena altitude que fica próxima ao litoral. Boa parte dos vinhedos chilenos foi plantada no fundo dos vales, num solo razoavelmente fértil. Nas regiões do Aconcagua e Maipo, o solo muitas vezes é parcialmente aluvião, resultado de leitos de rios. Mais para o sul, o solo contém mais marga e argila. A região de Mendoza, na Argentina, é a principal região vinícola deste país: 70% de todo o vinho é produzido ali. O clima é extremamente seco e, o solo relativamente arenoso e de cascalho (McNeil, 2003).

Na região do Valle del Aconcagua, foi determinada a menor concentração de sódio dentre os vinhos chilenos. Este vale é bastante estreito e a influência da brisa marítima é menor (Figura 24). Além disso, a água do rio Aconcagua, que fica localizado no topo do monte Aconcagua (~ 7.000 metros de altitude), flui através do vale fornecendo a água pura derretida da neve para a irrigação (<http://www.vinhovirtual.com.br>). Nota-se, então, que as regiões possuem características geográficas bastantes distintas, o que pode ser confirmado nos obtidos

aplicando-se o teste Z. Ao analisar os resultados da Tabela 14, observa-se que os vinhos produzidos no Vale dos Vinhedos e em Mendoza apresentam menos diferenças quando comparados aos demais vinhos dos vales chilenos, indicando que não só as características geográficas, mas, também, as práticas agrícolas e o processo de vinificação empregado têm grande impacto na concentração final dos elementos no vinho.



Figura 24: Principais regiões produtoras de vinho do Chile. A região delimitada pelo círculo é conhecida como Valle Central.

Fonte: <http://falandodevinhos.wordpress.com/2008/03/07/chile-regioes-e-uvas/>,  
acessado em 12/09/2011.

Tabela 13: Concentração elementar nos vinhos da Argentina, Brasil e Chile obtidos por ICP-MS e ICP OES. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (\*) estão expressos em  $\text{mg L}^{-1}$ .

Elementos	Valle del Aconcagua			Valle de Colchagua			Valle Central			Vale dos Vinhedos			Mendoza		
	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa
Sr*	0,71	0,2	0,5-0,8	0,78	0,25	0,5-1,0	0,7	0,09	0,6-0,9	0,7	0,6	0,4-1,4	1,3	0,1	1-2
Rb*	5,5	1,2	4,6-6,4	4	2	2,3-5,9	5,4	0,6	4,7-6,5	7	2	4-13	0,8	0,2	0,6-1,2
P*	319	5	315-322	425	197	200-564	273	37	222-328	155	31	91-229	222	49	155-281
Na*	3,9	1,5	3-5	18	4	14-22	16	8	7-28	24	11	7-50	40	12	24-60
Mn*	0,8	0,3	0,5-1,1	1,66	0,73	1,1-2,5	1,2	0,2	0,9-1,4	2,2	0,4	2-3	1	0,2	0,8-1,4
Mg*	132	2	130-134	114	15	97-125	110	11	87-124	87	7	73-101	104	11	88-120
K*	1120	48	1110-1240	1258	57	1141-1270	1200	134	1000-1440	1458	251	1026-1935	1244	86	1097-1334
Fe*	2,7	0,2	2,5-2,9	2,1	0,8	1,3-3,0	2,7	0,6	1,6-3,1	1,7	0,6	0,8-3,5	2,2	1	1,4-4,4
Ca*	52	5	48-56	63	18	45-81	63	9	45-78	81	20	47-136	70	13	58-93
B*	4,1	0,6	3,6-4,5	3,2	0,7	2,5-3,7	6	8	2,3-28	6	7	<LD-20,3	6	2	4,5-8,9
Li	2,25	0,57	1,8-2,6	4	1	3,7-5,5	11	4	2,5-18,8	5	2	0,4-8,6	119	44	33-164
Be	0,19	0,27	<LD-0,38	<LD	-	-	0,4	0,4	0,1-1,26	0,7	0,3	0,3-1,5	0,5	0,3	0,2-0,7
Al	658	49	623-693	639	167	492-820	694	293	435-1452	717	408	85,8-1702	734	167	437-984
Sc	53	26	34-71	53	12	40-63	36	23	4-72	35	18	4-64	52	14	30-68
Ti	24	7	18-29	33	7	26-40	25	12	11-48	79	129	2-469	37	26	24-95
V	23	17	11-35	81	55	17-114	64	49	1,5-146	90	77	0,5-294	44	27	17-86
Co	3,2	0,6	2,7-3,6	3	1	2,1-4,3	3,7	0,6	2,9-5,4	5	3	0,3-17	2,9	0,7	2,2-4,5
Cu	1110	573	659-1547	113	24	93-140	152	149	12-616	236	565	3-3602	674	932	70-2164

Tabela 13: Concentração elementar nos vinhos da Argentina, Brasil e Chile obtidos por ICP-MS e ICP OES. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (\*) estão expressos em  $\text{mg L}^{-1}$ . (continuação)

Elementos	Valle del Aconcagua			Valle de Colchagua			Valle Central			Vale dos Vinhedos			Mendoza		
	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa	Média	SD	Faixa
Zn	972	53	934-1010	545	410	291-1000	663	200	451-1140	607	193	54-1006	620	223	272-886
Ga	1,7	0,3	1-2	2	0,6	1-3	1,8	0,4	1-2	2	3	1-19	1,31	0,01	1,18-1,46
Y	0,15	0,02	0,13-0,16	0,3	0,1	0,2-0,4	0,5	0,6	0,08-2,29	0,5	0,4	0,06-1,57	0,8	1	0,1-3,0
Zr	0,58	0,08	0,51-0,64	1,8	0,5	1-2	1,6	0,8	0,5-2,8	5	10	0,2-46	2	1	0,7-3,3
Nb	0,07	0,04	0,04-0,1	0,26	0,16	0,08-0,41	0,3	0,3	0,01-1,31	2	8	0,02-47	0,1	0,1	0,02-0,30
Mo	3	2	1-4	7	3	4-9	8	7	1-22	14	16	1-58	6	2	3-10
Cs	14	4	11-17	9	4	5-13	29	17	12-80	14	5	2-33	2,5	0,8	1,4-3,7
Ba	148	79	91-204	162	89	97-264	174	57	112-315	385	214	40-772	98	28	63-147
La	0,13	0,03	0,11-0,15	0,4	0,3	0,2-0,7	0,5	0,7	0,06-2,71	1	3	0,05-16,7	0,5	0,6	0,1-1,8
Ce	0,23	0,01	0,20-0,27	0,8	0,5	0,4-1,4	0,5	0,4	0,17-1,7	2	5	0,08-31,3	0,8	0,9	0,2-3,1
Pr	0,01	0,01	<LD-0,02	0,1	0,06	0,06-0,17	0,1	0,2	<LD-0,7	0,2	0,6	0,01-3,67	0,1	0,1	0,01-0,37
Sm	0,07	0,01	0,06-0,08	0,1	0,02	0,08-0,13	0,12	0,13	<LD-0,5	0,2	0,3	0,02-1,79	0,1	0,08	0,04-0,28
Eu	0,04	0,01	0,03-0,04	0,06	0,03	0,03-0,01	0,05	0,04	<LD-0,1	0,11	0,05	0,03-0,21	0,04	0,02	0,02-0,08
Gd	0,01	0,01	<LD-0,02	0,07	0,06	0,03-0,14	0,1	0,15	<LD-0,5	0,1	0,2	<LD-1,1	0,08	0,07	0,04-0,24
Dy	<LD	-	-	0,06	0,03	0,03-0,08	0,09	0,1	<LD-0,4	0,1	0,07	<LD-0,3	0,08	0,07	0,03-0,23
Yb	0,01	0,02	<LD-0,035	0,05	0,01	0,03-0,06	0,05	0,05	<LD-0,17	0,07	0,04	0,02-0,35	0,06	0,02	0,04-0,10
W	0,57	0,049	0,54-0,61	1,7	0,5	1-2	1,6	1,7	0,09-5,82	2	1	0,07-6,14	1,1	0,8	0,4-2,7
Pb	10,6	0,013	10,5-10,6	10	2	10-13	41	60	6-228	13	13	0,6-66	23	11	5-36
Th	0,01	0,02	<LD-0,033	0,09	0,04	0,06-0,13	0,05	0,04	<LD-0,12	0,4	0,8	0,02-3,79	0,05	0,04	0,02-0,12
U	0,11	0,013	0,10-0,12	0,4	0,2	0,2-0,4	0,3	0,2	0,07-0,66	0,6	1,2	0,04-2,72	0,8	0,5	0,3-1,6

Tabela 14: Valores de Z calculados para os vinhos da região de Mendoza (Argentina-A), Vale dos Vinhedos (Brasil-B) e Chile (Valle Central, Vale del Aconcagua, Valle de Conchagua-C). Os valores em negrito indicam os elementos que não apresentaram diferenças estatisticamente significantes.

Elementos	B x A	B x C	A x C	Elementos	B x A	B x C	A x C
<b>Sr*</b>	-5,88	-6,30	-9,56	<b>Ga</b>	1,45	-6,09	-7,14
<b>Rb*</b>	19,1	-6,73	-2,96	<b>Y</b>	-0,78	-5,19	<b>-3,34</b>
<b>P*</b>	-3,50	-3,82	-4,26	<b>Zr</b>	1,85	-4,76	-8,25
<b>Na*</b>	-3,29	-12,4	<b>-11,6</b>	<b>Nb</b>	1,50	-1,95	-3,75
<b>Mn*</b>	12,2	-7,71	-5,53	<b>Mo</b>	3,03	-6,18	-5,23
<b>Mg*</b>	-3,95	-15,8	-16,3	<b>Cs</b>	13,6	-5,60	-3,93
<b>K*</b>	4,17	-36,2	-34,99	<b>Ba</b>	8,10	-6,60	-3,54
<b>Fe*</b>	<b>-1,28</b>	-6,15	-5,98	<b>La</b>	0,95	-3,11	<b>-3,27</b>
<b>Ca*</b>	<b>1,88</b>	-11,3	-10,1	<b>Ce</b>	1,39	-3,50	<b>-3,68</b>
<b>B*</b>	<b>0,00</b>	-3,76	-3,91	<b>Pr</b>	0,98	-3,16	<b>-3,30</b>
<b>Li</b>	-6,85	-11,3	-7,89	<b>Sm</b>	1,78	-5,30	-4,55
<b>Al</b>	<b>-0,19</b>	-8,25	-8,38	<b>Eu</b>	6,40	-6,69	-4,10
<b>Sc</b>	-2,83	-3,72	-4,49	<b>Gd</b>	0,49	-3,56	<b>-3,38</b>
<b>Ti</b>	<b>1,86</b>	-5,20	-5,73	<b>Yb</b>	1,01	-7,15	-6,59
<b>V</b>	2,90	-4,71	-3,73	<b>W</b>	2,64	-6,89	-5,22
<b>Co</b>	3,87	-9,04	-7,49	<b>Pb</b>	-2,16	-2,65	<b>-3,10</b>
<b>Cu</b>	<b>-1,21</b>	<b>1,76</b>	0,35	<b>Th</b>	2,75	-4,05	-4,92
<b>Zn</b>	<b>-0,15</b>	-2,80	-2,76	<b>U</b>	-0,75	-4,84	<b>-5,66</b>

### 8.2.2.

#### Comparação do conteúdo mineral dos vinhos varietais argentinos, brasileiros e chilenos

Bentlin *et al.*(2011) e Di-Paolo-Naranjo (2011) estudaram a composição mineral dos vinhos sul-americanos e os seus resultados estão apresentados na Tabela 15, juntamente com os obtidos nesse trabalho, os vinhos foram agrupados de acordo com a origem e o tipo de uva. Para a comparação cos dados obtidos por Bentlin *et al.*(2011),foram utilizados os vinhos produzidos nas mesmas cidade/país. Os autores utilizaram as técnicas de ICP OES para a determinação de Al (233.527 nm), Ca (317.933 nm), Fe (238.204 nm), K (766.490 nm), Mg (285.213 nm), Mn (257.610 nm),

Na (589.592 nm), P (213.617 nm), Rb (780.023 nm), Sr (407.771 nm), Ti (334.940 nm) e Zn (206.200 nm) e ICP-MS para os demais elementos. As concentrações de K, P, Mg, Ca e Na determinadas por eles estão expressas em  $\text{mg L}^{-1}$ , as demais em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Para os vinhos brasileiros, diferenças significativas (Tabela 16) foram observadas nas concentrações de U, Sr e P nos vinhos varietais Cabernet Sauvignon e de Ba, Gd, Na, Li, Ti, Sr e P nos varietais Merlot. Nos vinhos Cabernet Sauvignon chilenos foram observadas diferenças nas concentrações de Li, Ti, Ba e Sr. Nos vinhos de Mendoza as concentrações de Al, Co, Cu, Rb, Mo, La, U, Sr, Ca e Mn também foram estatisticamente diferentes. Os resultados dos vinhos “Malbec” argentinos deste trabalho foram comparados com os obtidos por Bentlin *et al.*(2011), sendo encontradas diferenças nas concentrações de Mn, Co, Ba, La, Ce e Rb e, comparando os mesmos resultados com os de Di Paola-Naranjo *et al.*(2011), observaram-se diferenças nos valores de Al, Co, Ba, Rb, Zn e Sr.

Tabela 15: Composição inorgânica de vinhos varietais de diferentes países da América Latina. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (\*) estão expressos em  $\text{mg L}^{-1}$ .

Tipo de uva	Cabernet Sauvignon							Merlot		Malbec		
País	Brasil		Chile		Argentina			Brasil		Argentina		
Referência	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Di Paolo-Naranjo <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Di Paolo-Naranjo <i>et al.</i> (2011)
Elementos	Faixa (média ± dp)		Faixa (média ± dp)		Faixa (média ± dp)			Faixa (média ± dp)		Faixa (média ± dp)		
Li	0,4-10	5-13	4-5	7-14	149-163	175-283	-	03/ago	5-14	102-155	71-354	-
	(5±3)	(6±4)	(3,83±0,07)	(11±4)	(156±10,4)	(226±54)	164±6	(5±2)	(9±05)	(123±28)	(173±112)	136±8
Be	0,3-1,2	<0,01-1	<LD	<0,01-0,5	0,3-0,8	0,1-0,3	-	0,3-1,5	0,6-2,0	<LD	<0,01-0,6	-
	(0,7±0,3)	(0,8±0,4)	-	(0,2±0,2)	(0,5±0,3)	(0,2±0,1)	-	(0,9±0,4)	(1,2±0,8)	-	(0,3±0,2)	-
Al	85-1244	296-1130	603-820	388-1676	752-764	694-805	-	333-1710	548-1014	657-984	486-1208	-
	(605±320)	(572±347)	(712±152)	(1118±468)	(758±8)	(744±56)	240±41	(921±643)	(818±242)	(822±163)	(703±319)	432±114
Ti	2-35	36-161	32-41	101-171	27-27	132-158	-	16-32	80-180	24-40	111-168	-
	(21±9)	(93±50)	(36±6)	(136±26)	(27±0.4)	(149±15)	-	(24±5)	(127±57)	(29±9)	(145±25)	-
V	0,5-293	fev/52	112-113	21-137	27-29	21-67	-	6-189	15-31	31-86	<0,9-80	-
	(64±92)	(16±21)	(113±0.541)	(65±65)	(28±1)	(43±23)	23±10	(67±65)	(21±9)	(57±35)	(34±41)	15±16

Tabela 15: Composição inorgânica de vinhos varietais de diferentes países da América Latina. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (\*) estão expressos em  $\text{mg L}^{-1}$ . (continuação)

Tipo de uva	Cabernet Sauvignon							Merlot		Malbec		
País	Brasil		Chile		Argentina			Brasil		Argentina		
Referência	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Di Paolo-Naranjo <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Di Paolo-Naranjo <i>et al.</i> (2011)
Elementos	Faixa (média $\pm$ dp)		Faixa (média $\pm$ dp)		Faixa (média $\pm$ dp)			Faixa (média $\pm$ dp)		Faixa (média $\pm$ dp)		
Co	0,3-8,5 (5 $\pm$ 1)	2-5 (4 $\pm$ 1)	2,2-2,6 (2,4 $\pm$ 0,3)	2-12 (5 $\pm$ 4)	2-3 (2,8 $\pm$ 0,1)	3-7 (5 $\pm$ 2)	- 0,8 $\pm$ 1,2	3-17 (7 $\pm$ 4)	3-8 (5 $\pm$ 3)	2-3 (2,3 $\pm$ 0,3)	2-4 (3 $\pm$ 1)	- 0,8 $\pm$ 1,2
Cu	3-892 (146 $\pm$ 241)	38-56 (49 $\pm$ 7)	105-140 (112 $\pm$ 24)	64-177 (113 $\pm$ 45)	1810-2100 (2010 $\pm$ 193)	20-249 (149 $\pm$ 117)	- 54 $\pm$ 30	28-169 (71 $\pm$ 52)	39-115 (80 $\pm$ 38)	75-325 (168 $\pm$ 136)	23-133 (107 $\pm$ 73)	- 339 $\pm$ 169
Zn	54-1130 (687 $\pm$ 246)	184-681 (412 $\pm$ 189)	291-326 (308 $\pm$ 24)	214-926 (592 $\pm$ 324)	790-886 (838 $\pm$ 68)	591-685 (630 $\pm$ 49)	- 159 $\pm$ 143	407-941 (707 $\pm$ 222)	232-891 (619 $\pm$ 344)	364-650 (554 $\pm$ 164)	460-1239 (800 $\pm$ 299)	- 868 $\pm$ 274
Mo	2-49 (10 $\pm$ 14)	1-12 (5 $\pm$ 4)	5-10 (7 $\pm$ 4)	2-91 (31 $\pm$ 36)	6-7 (6,0 $\pm$ 0,5)	5-19 (12 $\pm$ 7)	- 7 $\pm$ 1	3-17 (8 $\pm$ 6)	5-13 (5 $\pm$ 3)	3-8 (6,19 $\pm$ 2,79)	1-10 (6 $\pm$ 4)	- 6 $\pm$ 3
Ba	0,1-772 (394 $\pm$ 262)	117-303 (244 $\pm$ 73)	97-125 (111 $\pm$ 19)	133-195 (155 $\pm$ 24)	63-70 (66 $\pm$ 5)	122-410 (229 $\pm$ 158)	- 60 $\pm$ 24	102-591 (425 $\pm$ 169)	279-675 (425 $\pm$ 218)	86-113 (102 $\pm$ 14,5)	100-158 (134 $\pm$ 26)	- 49 $\pm$ 5
La	<0,03-1,05 (0,4 $\pm$ 0,3)	<0,02-1 (0,6 $\pm$ 0,5)	0,2-0,3 (0,27 $\pm$ 0,06)	0,2-3 (1 $\pm$ 1)	0,2-0,2 (0,25 $\pm$ 0,02)	0,4-1 (0,7 $\pm$ 0,3)	- 1 $\pm$ 1	0,08-1,79 (0,7 $\pm$ 0,6)	0,5-0,7 (0,6 $\pm$ 0,1)	0,1-0,4 (0,2 $\pm$ 0,1)	0,4-1,6 (0,9 $\pm$ 0,5)	- 0,4 $\pm$ 0,3
Ce	<0,04-2,06 (0,8 $\pm$ 0,7)	<0,5-2 (1 $\pm$ 0,5)	0,4-0,5 (0,52 $\pm$ 0,06)	0,5-2,5 (1 $\pm$ 1)	0,4-0,4 (0,467 $\pm$ 0,003)	0,8-1 (0,9 $\pm$ 0,1)	- 0,7 $\pm$ 0,5	0,1-3,1 (1,5 $\pm$ 1,3)	0,9-1,4 (1,1 $\pm$ 0,3)	0,2-0,7 (0,5 $\pm$ 0,2)	0,4-1 (0,6 $\pm$ 0,3)	- 0,4 $\pm$ 0,3
Pr	<0,009-0,268 (0,11 $\pm$ 0,08)	<0,02-0,2 (0,1 $\pm$ 0,1)	0,07-0,07 (0,07 $\pm$ 0,001)	<0,02-0,2 (0,1 $\pm$ 0,1)	<0,009 -	0,1-0,3 (0,2 $\pm$ 0,1)	- -	0,07-0,47 (0,2 $\pm$ 0,2)	<0,02-0,2 (0,1 $\pm$ 0,1)	0,01-0,11 (0,06 $\pm$ 0,05)	<0,02-0,1 (0,07 $\pm$ 0,02)	- -



Tabela 15: Composição inorgânica de vinhos varietais de diferentes países da América Latina. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (\*) estão expressos em  $\text{mg L}^{-1}$ . (continuação)

Tipo de uva	Cabernet Sauvignon							Merlot		Malbec		
País	Brasil		Chile		Argentina			Brasil		Argentina		
Referência	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Di Paolo-Naranjo <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Di Paolo-Naranjo <i>et al.</i> (2011)
Elementos	Faixa (média $\pm$ dp)		Faixa (média $\pm$ dp)		Faixa (média $\pm$ dp)			Faixa (média $\pm$ dp)		Faixa (média $\pm$ dp)		
Sm	0,06-0,31 (0,16 $\pm$ 0,08)	<0,02-0,2 (0,1 $\pm$ 0,1)	0,08-0,09 (0,09 $\pm$ 0,01)	<0,02-0,09 (0,05 $\pm$ 0,04)	0,04-0,08 (0,05 $\pm$ 0,03)	0,05-0,09 (0,07 $\pm$ 0,02)	- 0,06 $\pm$ 0,07	0,04-0,36 (0,1 $\pm$ 0,1)	<0,02-0,1 (0,1 $\pm$ 0,01)	0,05-0,11 (0,07 $\pm$ 0,03)	0,05-0,09 (0,07 $\pm$ 0,02)	- 0,04 $\pm$ 0,04
Eu	<0,01-0,19 (0,11 $\pm$ 0,048)	<0,01-0,06 (0,03 $\pm$ 0,03)	<0,015 -	<0,01-0,1 (0,03 $\pm$ 0,04)	<0,015 -	<0,008 -	- 0,01 $\pm$ 0,02	0,03-0,18 (0,12 $\pm$ 0,04)	<0,01 -	0,02-0,04 (0,03 $\pm$ 0,01)	<0,01 -	- 0,01 $\pm$ 0,02
Gd	<0,02-0,15 (0,09 $\pm$ 0,04)	<0,06-0,2 (0,15 $\pm$ 0,05)	<0,025 -	<0,01-0,1 (0,08 $\pm$ 0,04)	<0,025 -	0,07-0,2 (0,1 $\pm$ 0,1)	- -	0,10-0,1 (0,2 $\pm$ 0,1)	0,06-0,1 (0,1 $\pm$ 0,04)	0,05-0,06 (0,05 $\pm$ 0,01)	<0,01-0,08 (0,06 $\pm$ 0,02)	- -
Dy	<0,02-0,13 (0,07 $\pm$ 0,04)	<0,01-0,1 (0,09 $\pm$ 0,06)	<0,02 -	<0,01-0,03 (0,01 $\pm$ 0,02)	<0,02 -	0,06-0,08 (0,07 $\pm$ 0,01)	- -	0,07-0,35 (0,1 $\pm$ 0,1)	<0,01-1 (0,08 $\pm$ 0,02)	0,03-0,09 (0,07 $\pm$ 0,03)	0,03-0,08 (0,06 $\pm$ 0,02)	- -
Yb	<0,01-11 (1 $\pm$ 3)	<0,005-0,1 (0,05 $\pm$ 0,06)	<0,012 -	<0,005 -	<0,012 -	<0,005-0,04 (0,01 $\pm$ 0,03)	- 0,04 $\pm$ 0,02	0,02-0,16 (0,09 $\pm$ 0,05)	<0,005-0,08 (0,03 $\pm$ 0,04)	0,04-0,07 (0,06 $\pm$ 0,02)	<0,005 -	- 0,04 $\pm$ 0,03
Pb	0,1-111 (16 $\pm$ 30)	4-22 (13 $\pm$ 8)	9,5-10 (9,8 $\pm$ 0,3)	2-28 (13 $\pm$ 11)	34-36 (35 $\pm$ 1)	2-30 (19 $\pm$ 15)	- 30 $\pm$ 9	3-20 (12 $\pm$ 6)	5-25 (17 $\pm$ 11)	5-25 (18 $\pm$ 11)	5-25 (17 $\pm$ 11)	- 33 $\pm$ 14
U	0,03-0,42 (0,19 $\pm$ 0,11)	<0,02-0,5 (0,1 $\pm$ 0,2)	0,2-0,4 (0,3 $\pm$ 0,17)	<0,02-0,4 (0,2 $\pm$ 0,1)	0,6-0,7 (0,72 $\pm$ 0,05)	0,2-2 (1,4 $\pm$ 1,1)	- 1,25 $\pm$ 0,29	0,1-2 (0,5 $\pm$ 0,7)	<0,02-0,3 (0,2 $\pm$ 0,1)	0,2-2 (0,8 $\pm$ 0,7)	0,2-2,2 (1,1 $\pm$ 0,7)	- 0,88 $\pm$ 0,43
Sr*	0,5-1 (0,7 $\pm$ 0,1)	365-1382 (771 $\pm$ 392)	0,5-0,7 (0,6 $\pm$ 0,1)	551-995 (669 $\pm$ 185)	1,2-1,3 (1,31 $\pm$ 0,06)	697-991 (844 $\pm$ 147)	- 859 $\pm$ 19	0,52-0,867 (0,746 $\pm$ 0,126)	478-829 (640 $\pm$ 177)	1,09-1,31 (0,75 $\pm$ 0,09)	705-1070 (902 $\pm$ 151)	- 1386 $\pm$ 37

Tabela 15: Composição inorgânica de vinhos varietais de diferentes países da América Latina. Os resultados da média, desvio padrão e faixa de concentração estão expressão em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os indicados por (\*) estão expressos em  $\text{mg L}^{-1}$ . (continuação)

Tipo de uva	Cabernet Sauvignon							Merlot		Malbec		
País	Brasil		Chile		Argentina			Brasil		Argentina		
Referência	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Di Paolo-Naranjo <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Este trabalho	Bentlin <i>et al.</i> (2011)	Di Paolo-Naranjo <i>et al.</i> (2011)
Elementos	Faixa (média $\pm$ dp)		Faixa (média $\pm$ dp)		Faixa (média $\pm$ dp)			Faixa (média $\pm$ dp)		Faixa (média $\pm$ dp)		
Rb*	3-13	2348-7644	2,3-3,8	3377-4973	0,6-0,7	557-1247	-	4-10	3253-6343	0,67-0,848	523-865	-
	(7 $\pm$ 2)	(4804 $\pm$ 1977)	(3,1 $\pm$ 1,0)	(3969 $\pm$ 698)	(0,69 $\pm$ 0,04)	(905 $\pm$ 345)	547 $\pm$ 156	(7 $\pm$ 2)	(4970 $\pm$ 1573)	(0,75 $\pm$ 0,09)	(669 $\pm$ 139)	501 $\pm$ 81
P*	108-176	350-552*	511-564	542-849*	155-168	534-895*	-	113-191	449-634*	197-250	627-900*	-
	(152 $\pm$ 26)	(476 $\pm$ 81)	(537 $\pm$ 37)	(642 $\pm$ 133)	(162 $\pm$ 10)	(665 $\pm$ 200)	-	(154 $\pm$ 26,2)	(535 $\pm$ 93)	(225 $\pm$ 26,8)	(713 $\pm$ 107)	-
Na*	8-36	14-69*	14-18	3-23*	43-45	20-55*	-	16-49	13-23*	25-44	10-63*	-
	(24 $\pm$ 9)	(34 $\pm$ 24)	(16 $\pm$ 2)	(8 $\pm$ 4)	(44 $\pm$ 2)	(39 $\pm$ 18)	(8,4 $\pm$ 0,3) $\times 10^4$	(32 $\pm$ 13)	(19 $\pm$ 5)	(37 $\pm$ 10)	(32 $\pm$ 22)	(7,9 $\pm$ 0,4) $\times 10^4$
Mn*	1-3	1217-3232	1,1-1,3	832-3270	0,9-1,2	873-982	-	2-3	1784-2407	1,0-1,4	798-1125	-
	(2 $\pm$ 0,5)	(2155 $\pm$ 747)	(1,2 $\pm$ 0,1)	(1601 $\pm$ 979)	(0,05 $\pm$ 0,87)	(911 $\pm$ 62)	991 $\pm$ 317*	(2,0 $\pm$ 0,4)	(2194 $\pm$ 355)	(1,2 $\pm$ 0,2)	(1015 $\pm$ 133)	1133 $\pm$ 355*
Mg*	77-110	84-98*	97-125	111-124*	88-95	92-108*	-	7-96	82-103*	96-110	100-116*	-
	(88 $\pm$ 9)	(90 $\pm$ 5)	(111 $\pm$ 19)	(116 $\pm$ 53)	(91 $\pm$ 5)	(111 $\pm$ 8)	(8,0 $\pm$ 0,3) $\times 10^4$	(84 $\pm$ 7)	(94 $\pm$ 11)	(103 $\pm$ 6,88)	(107 $\pm$ 7)	(9,9 $\pm$ 0,8) $\times 10^4$
K*	809-1640	1068-1457*	1114-1204	898-1230*	1140-1226	1184-1316*	-	1110-1640	1094-1300*	1025-1356	827-1087*	-
	(1452 $\pm$ 236)	(1222 $\pm$ 160)	(1148 $\pm$ 80)	(1054 $\pm$ 161)	1220 $\pm$ 41)	(1244 $\pm$ 67)	(1,2 $\pm$ 0,3) $\times 10^5$	(1305 $\pm$ 160)	(1203 $\pm$ 104)	(1200 $\pm$ 129)	(1013 $\pm$ 108)	(1,2 $\pm$ 0,3) $\times 10^6$
Fe*	1,0-5,5	454-1918	1-2	1170-4849	2-3	1938-2271	-	1-2	516-2098	1-2	1387-2099	-
	(1,6 $\pm$ 1,2)	(1254 $\pm$ 736)	(1,6 $\pm$ 0,4)	(3373 $\pm$ 1547)	(2,0 $\pm$ 0,2)	(2068 $\pm$ 178)	-	(1,6 $\pm$ 0,5)	(1318 $\pm$ 791)	(1,8 $\pm$ 0,39)	(1824 $\pm$ 323)	-
Ca*	47-90	62-84*	45-81	50-80*	63-67	48-71*	-	6-96	58-83*	58-93	57-79*	-
	(72 $\pm$ 12)	(74 $\pm$ 11)	(63 $\pm$ 25)	(61 $\pm$ 12)	(65 $\pm$ 2)	(60 $\pm$ 11)	(8,1 $\pm$ 1,8) $\times 10^4$	(77 $\pm$ 13)	(72 $\pm$ 13)	(70 $\pm$ 20)	(66 $\pm$ 9)	(8,5 $\pm$ 2,1) $\times 10^4$

Tabela 16: Valores de Z calculados para os vinhos varietais da Argentina, Brasil e Chile.

	Brasil		Chile	Argentina		
	Cabernet Sauvignon	Merlot	Cabernet Sauvignon	Cabernet Sauvignon	Malbec (Bentlin et al, 2011)	Malbec (Di Paolo-Naranjo, et al, 2011)
Z <sub>calculado</sub>						
Li	-0,24	<b>-4,50</b>	<b>-3,10</b>	-1,09	-1,18	-0,65
Be	-0,24	-0,51	-	-	-	-
Al	0,09	0,33	-1,45	<b>4,63</b>	0,76	<b>3,21</b>
Ti	-1,44	<b>-2,55</b>	<b>-6,53</b>	-	-	-
V	1,38	1,69	1,28	1,47	0,81	1,66
Co	0,00	1,69	-1,12	<b>4,92</b>	<b>-3,86</b>	<b>3,31</b>
Cu	0,80	1,01	-0,04	<b>12,78</b>	0,18	-1,53
Zn	0,19	1,83	-1,52	-0,41	-0,65	<b>-2,13</b>
Mo	0,97	0,03	-1,15	<b>-2,06</b>	-1,90	0,09
Ba	-0,13	<b>2,10</b>	<b>-2,62</b>	0,69	<b>-2,37</b>	<b>5,10</b>
La	-1,48	0,23	-1,26	<b>-2,25</b>	<b>-8,95</b>	-1,63
Ce	-0,82	0,78	-0,83	-1,40	<b>-2,75</b>	0,58
Pr	0,10	0,93	-0,52	-	-	-
Sm	0,58	-	1,69	-0,32	-	1,20
Eu	<b>2,40</b>	-	-	-	-	-
Gd	-1,17	<b>2,01</b>	-	-	-	-
Dy	-0,33	0,46	-	-	-	-
Yb	1,05	1,72	-	-	-	-
Pb	0,25	-0,61	-0,50	1,62	-0,11	-1,65
U	<b>-3,79</b>	1,02	0,97	<b>-5,15</b>	-0,97	-0,16
Sr	<b>-1,97</b>	<b>-5,11</b>	<b>-6,26</b>	-1,72	-1,17	<b>-9,52</b>
Rb	1,07	1,57	-1,25	<b>6,24</b>	-1,18	<b>3,60</b>
P	<b>-3,98</b>	<b>-5,72</b>	-1,33	-	-	-
Na	-0,41	<b>2,04</b>	<b>3,18</b>	1,14	-0,22	<b>-5,84</b>
Mn	-0,13	-0,67	-0,72	<b>-4,02</b>	<b>8,25</b>	0,55
Mg	-0,35	-1,21	-0,16	-1,85	-1,44	0,72
K	1,31	1,04	0,93	0,19	-0,47	0,00
Fe	0,49	0,50	-1,91	-	-	-
Ca	-0,17	0,47	0,14	<b>-2,60</b>	0,68	-1,06

Brasil e Chile: os resultados dos vinhos varietais deste trabalho foram comparados com os reportados por Bentlin et al (2011); Argentina: os resultados dos vinhos “Cabernet Sauvignon” deste trabalho foram comparados com os reportados por Di Paolo-Naranjo (2011) e, os resultados dos vinhos “Malbec” deste trabalho foram comparados com os reportados por Bentlin et al (2011) e com Di Paolo-Naranjo (2011).

### 8.2.2.

#### Estatística multivariada

Os dados foram divididos em dois grupos: os dos elementos menores e traço e os dos elementos majoritários, e cada grupo foi analisado separadamente. Tomando somente os elementos menores e traço como variáveis ativas, a análise de classificação e dos componentes principais resultou em dois fatores que não foram capazes de discriminar os vinhos em relação aos países produtores (Fig. 25).

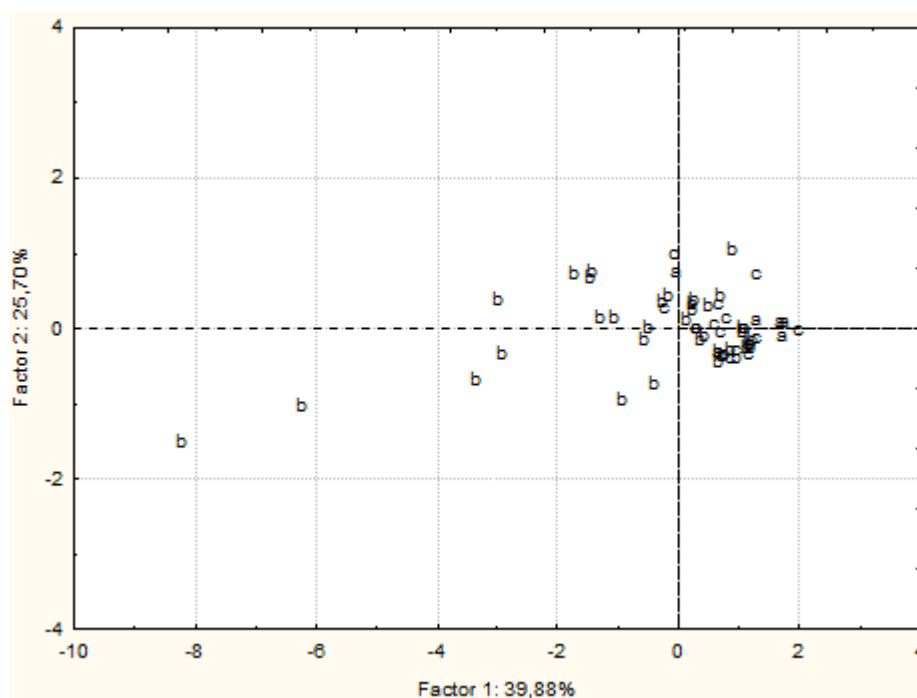


Figura 25: Projeção dos países no gráfico formado pelos fatores 1 e 2, para os elementos menores e traço. Legenda: a – Argentina; b: Brasil e c – Chile.

Entretanto, este objetivo foi alcançado tendo somente os elementos majoritários como variáveis ativas (Fig. 26), que explicam aproximadamente 75% da variabilidade total, definindo os três países envolvidos neste estudo (Fig. 27).

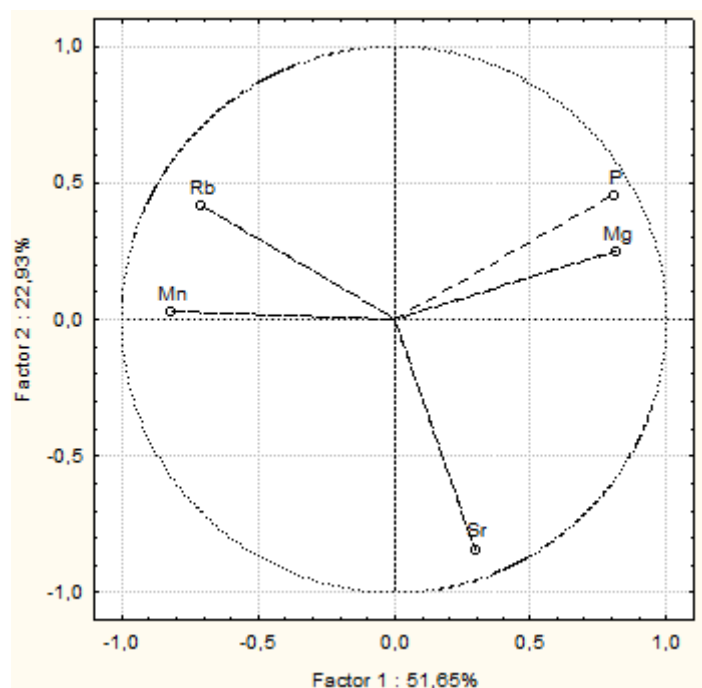


Figura 26: Projeção das variáveis no gráfico formado pelos fatores 1 e 2 que foram responsáveis pela discriminação dos países produtores de vinhos da América do Sul.

Kment *et al* (2005) mostraram que os elementos litofílicos, como Mg, Mn, Cs, Ba e Sr são mutuamente dependentes. Reforçando o que já foi descrito anteriormente, elementos como Rb, Mg e Mn são encontrados na casca das uvas, sendo as etapas de prensagem e maceração as maiores responsáveis pela presença destes elementos no vinho. O Sr vem se mostrando um bom elemento na caracterização da região geográfica (Barbaste *et al*, 2002).

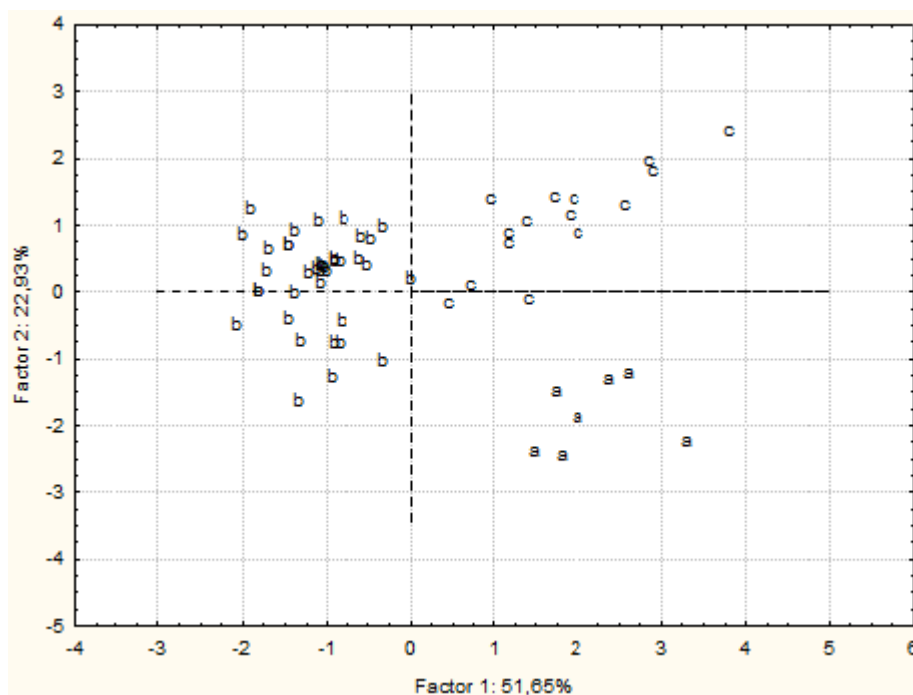


Figura 27: Definição dos países produtores da América do Sul: a – Argentina; b: Brasil e c – Chile.

Adicionando os elementos menores e traço, aos elementos majoritários foi possível acrescentar informações àquelas obtidas anteriormente (Fig. 28), sendo os elementos Mn, Rb, Ba, Eu, K, Li, Mg e Fe os que contribuíram para isto. Evidenciam-se dois grupos adicionais ao grupo dos vinhos brasileiros: um formado por vinhos de safras entre 1998-2000 e outro formado por vinhos especiais como os “Reserva” e os “Assemblage”. Nos últimos 10 anos, todo o setor vinícola brasileiro passou por uma profunda reestruturação e modernização. Esta poderia ser a explicação da separação dos vinhos produzidos nas safras entre 1998 e 2000. Os vinhos especiais são produzidos com uvas de safras excepcionais. Desta forma, os fatores tecnológicos e climáticos contribuíram para esta diferenciação dos demais vinhos brasileiros. O único vinho produzido na Patagônia Argentina também foi separado do grupo formado pelos vinhos produzidos em Mendoza.

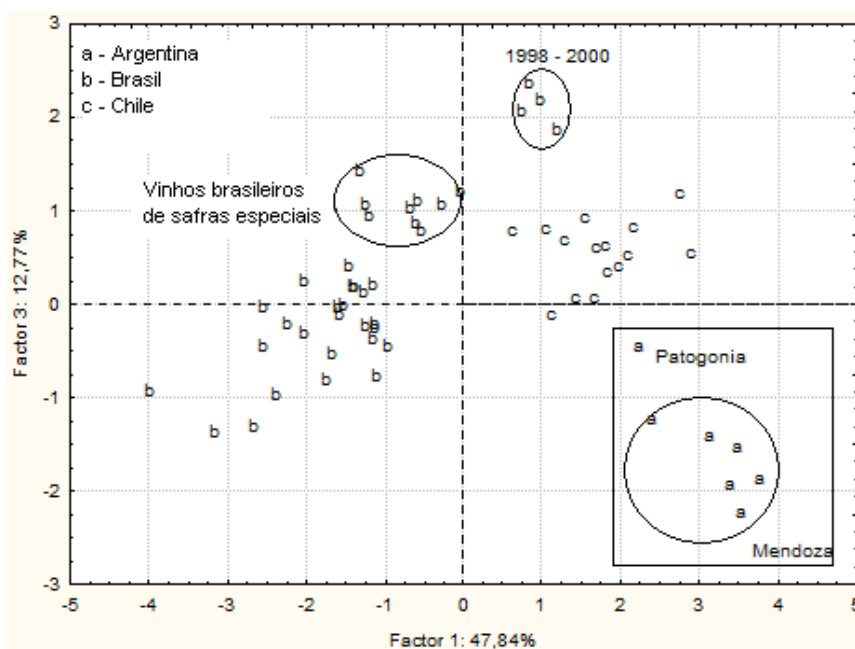


Figura 28: Definição dos países produtores da América do Sul: a – Argentina; b: Brasil e c – Chile. Sub-definição dos vinhos brasileiros especiais e de safras mais antigas e dos vinhos argentinos produzidos em regiões diferentes.

### 8.3.

#### Razão isotópica de chumbo

##### 8.3.1.

#### Parâmetros de mérito

##### 8.3.1.1.

#### Determinação do tempo morto

O tempo morto do sistema de detecção de um ICP-MS é um parâmetro importante para a realização de determinação de razões isotópicas quando é usado um sistema de detecção de contagem de íons. Quando a taxa de contagem que atinge o detector é muito alta e seus sistemas de contagens não são suficientes para resolver os sucessivos pulsos que são enviados ao detector, o resultado obtido não é exato. Este efeito é devido a processos que ocorrem no multiplicador de elétrons e, em parte, causado por efeitos no aparelho de contagem eletrônica conectado ao multiplicador. Algumas correções do tempo morto ( $T$ ) são feitas pelo software do instrumento durante o processamento dos dados. Quando as contagens reais são muito menores que  $1/T$ , aplicam-se equações para a correção do tempo morto. Uma das consequências, se não for corrigido, é a não linearidade do sinal de resposta do instrumento, principalmente acima de  $1 \times 10^6$  contagens  $s^{-1}$  (Held and Taylor, 1999; Guiné-Rosias, 1999; Bruyin, 2008).

O método utilizado para a determinação do tempo morto foi proposto por Held and Taylor, 1999:

*Quando se plota a resposta do detector versus o aumento da concentração analítica, é observada, em altas concentrações, uma curvatura do sinal de tal maneira que o sinal detectado é mais baixo que o esperado para a concentração que está sendo medida. Esta perda das contagens, que afeta somente o pulso que conta os dados análogos e não análogos, é devido ao período inoperante do detector, tempo morto, e de sua eletrônica de contagem. Este período é o tempo que um íon leva para viajar o comprimento do detector e para ser contado. Se um segundo íon golpear o detector quando o pulso de um íon precedente atravessar*



ainda o sistema da detecção, o sinal do segundo íon não será detectado. O detector é “cego” a este íon até que o pulso precedente esteja contado. O tempo morto da maioria dos sistemas de detecção está tipicamente na região de 50 ns.

Este tipo de efeito pode ser descrito pela equação 2.

$$I_{dt} = (1 - I_{dt} \cdot \tau) \cdot I_{true} \quad \text{equação (2)}$$

Com  $I_{dt}$  sendo a taxa observada de eventos (isto é, afetados pela perda de tempo morto),  $I_{true}$  a taxa de eventos e  $\tau$  o tempo morto aparente.

Aplicando-se a equação 1, um tempo morto afetado pela razão isotópica  $R(^1E/^2E)_{dt}$  de dois isótopos  $^1E$  e  $^2E$  (sendo  $^2E$  o isótopo mais abundante), produz-se a equação 2. Neste trabalho o NIST-SRM 952 foi utilizado para a medição. Aqui,  $^1E$  remete ao isótopo  $^{204}\text{Pb}$  e  $^2E$  se refere ao  $^{208}\text{Pb}$ , e corresponde à razão certificada  $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ .

$$\begin{aligned} R(^1E/^2E)_{dt} &= \frac{I_{dt}(^1E)}{I_{dt}(^2E)} = \frac{[1 - I_{dt}(^1E) \cdot \tau] \cdot I_{true}(^1E)}{[1 - I_{dt}(^2E) \cdot \tau] \cdot I_{true}(^2E)} \\ &= \frac{[1 - I_{dt}(^1E) \cdot \tau]}{[1 - I_{dt}(^2E) \cdot \tau]} \cdot E(^1E/^2E)_{true} \end{aligned} \quad \text{equação (3)}$$

A equação é rearranjada na expressão linear:

$$\frac{R(^1E/^2E)_{true}}{R(^1E/^2E)_{dt}} = \frac{[1 - I_{dt}(^2E) \cdot \tau]}{[1 - I_{dt}(^1E) \cdot \tau]} \quad \text{equação (4)}$$

$$\begin{aligned} R(^1E/^2E)_{true} [1 - I_{dt}(^1E) \cdot \tau] &= R(^1E/^2E)_{dt} [1 - I_{dt}(^2E) \cdot \tau] \\ R(^1E/^2E)_{true} - R(^1E/^2E)_{true} \cdot R(^1E/^2E)_{dt} [I_{dt}(^2E) \cdot \tau] & \end{aligned} \quad \text{equação (5)}$$

$$= R(^1E/^2E)_{dt} - R(^1E/^2E)_{dt} \cdot [I_{dt}(^2E) \cdot \tau] \quad \text{equação (6)}$$

Dividindo a equação 6 por  $R(^1E/^2E)_{dt}$  e rearranjando novamente a equação, tem-se:

$$\frac{R\left(\frac{^1E}{^2E}\right)_{true}}{R\left(\frac{^1E}{^2E}\right)_{dt}} = 1 + \left[ R\left(\frac{^1E}{^2E}\right)_{true} - 1 \right] \cdot \tau \cdot I_{dt}(^2E) \quad \text{equação (7)}$$

A plotagem de  $R(^1E/^2E)_{true}/R(^1E/^2E)_{dt} \times I_{dt}(^2E)$  produz uma reta cuja inclinação é dada por  $[R(^1E/^2E)_{true} - 1]\tau$ . O tempo morto pode assim ser calculado a partir de tal reta.

Para qualquer medição real, a razão isotópica medida  $R(^1E/^2E)_{dt}$  não só é afetada pelo tempo morto mas, também, pelo efeito de polarização de massa. Ao medir um determinado elemento ou material de referência isotópico, uma relação  $R(^3E/^4E)_{mb}$  de um segundo par de isótopos  $^3E$  e  $^4E$  pode ser medido e utilizado para a correção do *mass bias* (é um efeito que leva a uma variação lenta no fundo e/ou na sensibilidade de um instrumento analítico). Essa variação empobrece a repetitividade dos dados e pode ter efeitos negativos sobre sua qualidade. Na equação, é indicado pelo subscrito *mb*. Sendo esta relação próxima à razão certificada, pode-se considerar que não existem efeitos do tempo morto sobre as medições realizadas. (Neste estudo de medições do NIST 982, os isótopos  $^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$  são  $^3E$  e  $^4E$ , respectivamente). Define-se um fator de correção de *mass bias*  $k(^3E/^4E)$  como a relação do valor certificado da razão isotópica da amostra  $R(^3E/^4E)_{true}$  e o medido  $R(^3E/^4E)_{mb}$ , que é afetada pela diferença de massa (equação 7):

$$k((^3E/^4E)) = R(^3E/^4E)_{true} / R(^3E/^4E)_{mb} \quad \text{equação (8)}$$

Aplicando a lei linear, que é suficiente para corrigir os efeitos de *mass bias* dentro das incertezas de medição realizáveis em um quadrupolo, podemos calcular *mass bias*  $k(^3E/^4E)$  por unidade de massa (equação 9) e ainda tirá-lo para a relação  $R(^1E/^2E)$  equação 10:

$$k(^3E/^4E) = 1 + \varepsilon \cdot \Delta m(^3E/^4E) \quad \text{equação (9)}$$

$$k(^1E/^2E) = 1 + \varepsilon \cdot \Delta m(^1E/^2E) \quad \text{equação (10)}$$

Com  $\Delta(^1E/^2E)$  e  $\Delta(^3E/^4E)$  sendo a diferença de massa entre os isótopos  $^1E$ - $^2E$  e  $^3E$ - $^4E$ , respectivamente. Na equação 6, podemos substituir  $R(^1E/^2E)_{dt}$  pela razão realmente medida de  $^1E$  e  $^2E$ ,  $R(^1E/^2E)_{medida}$ , que é afetada pelo tempo morto e

pelo *mass bias*, multiplicada pela fator de correção  $k(^1E/^2E)$ , produzindo a equação 11:

$$\frac{R(^1E/^2E)_{true}}{k(^1E/^2E) \cdot R(^1E/^2E)_{meas}} = 1 + \left[ R(^1E/^2E)_{true} - 1 \right] \cdot \tau \cdot I_{meas}(^2E) \quad \text{equação (11)}$$

O tempo morto é calculado a partir da inclinação  $m' = [R(^1E/^2E)_{true} - 1] \cdot \tau$  da reta da regressão linear de  $R(^1E/^2E)_{true} / [k(^1E/^2E) \cdot R(^1E/^2E)_{meas}]$  versus  $I_{meas}(^2E)$ , dado pela equação 12 (Fig. 29):

$$\tau = \frac{m'}{[R(^1E/^2E)_{true} - 1]} \quad \text{equação (12)}$$

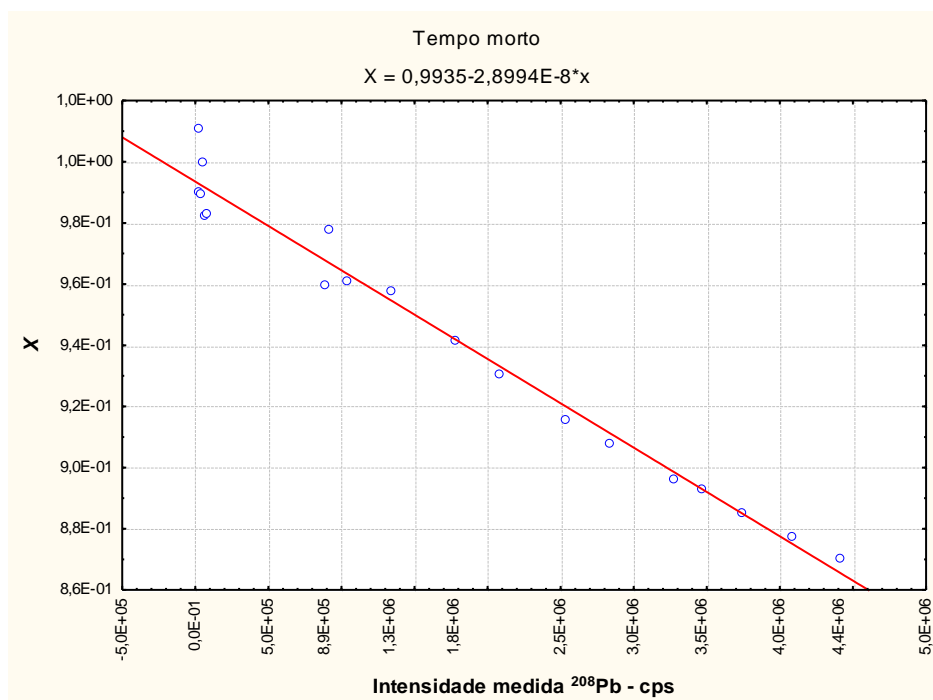


Figura 29: Gráfico típico para a determinação do tempo morto utilizando metodologia proposta por Held and Taylor, 1999.

A figura 20 apresenta os resultados obtidos no presente trabalho. Os valores de  $X$  correspondem a  $R(^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb})_{\text{certificado}}/[k(^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}) \cdot R(^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb})_{\text{medido}}]$ . Através da regressão linear dos dados, o tempo morto é igual a 31 ns. Ainda de acordo com os autores, este tempo morto calculado pode ser utilizado como padrão do equipamento.

### 8.3.1.2.

#### **Repetitividade e Precisão intermediária**

A repetitividade se refere a testes executados sob condições que são tão constantes quanto possível, chamadas condições de repetitividade. Os resultados de testes mutuamente independentes são obtidos com o mesmo método de ensaio, de material idêntico, por um mesmo laboratório, por um mesmo operador e usando o mesmo equipamento em intervalos de tempo pequenos. Na obtenção deste parâmetro, devem-se realizar, no mínimo, sete repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão. Neste trabalho, o resultado foi expresso medindo-se as razões isotópicas de chumbo,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , através de dez repetições de uma mesma amostra de vinho (vinho1). (Tabela 16). A análise de variância (ANOVA) dos dados (Anexo II) foi processada usando o programa Excel (Microsoft Office).

A precisão intermediária se refere a testes executados sob condições variadas, chamadas de condições de reprodutibilidade; no caso deste trabalho a condição escolhida foi a leitura do mesmo vinho, com intervalo de tempo entre um e outro de um ano (Primeira medição: 06/05/2010 e segunda medição: 05/05/2011) (Tabela 17), também utilizando a análise de variância. Uma terceira medição foi efetuada no dia 23/10/2011.

Com base nos resultados obtidos através da ANOVA, não existem diferenças significativas entre as replicatas e entre as medições anuais, pois os valores de  $F_{\text{tabelado}}$  são menores que os valores do  $F_{\text{crítico}}$ . Um segundo vinho também foi analisado da mesma forma que o vinho 1 (Anexo II). A Tabela 18 traz o resultado da ANOVA onde é possível notar que a variação nos vinhos e entre os vinhos está menor ou igual a 2%.

Tabela 17: Resultados das medições das razões isotópicas de chumbo em dois vinhos diferentes em datas distintas. A primeira coluna de cada razão determinada refere-se ao dia 06/05/2010, segunda ao dia 05/05/2011 e a terceira dia 23/10/2011. Resultados de média, desvio-padrão (DP) e desvio-padrão relativo (DPR %).

	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$			$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$			$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		
	0,0553	0,0565	0,0537	0,8484	0,8659	0,8595	2,0407	2,0396	2,0769
	0,0563	0,0565	0,0539	0,8603	0,8658	0,8562	2,0434	2,0396	2,0697
	0,0544	0,0550	0,0538	0,8435	0,8474	0,8577	2,0323	2,0358	2,0715
	0,0551	0,0557	0,0534	0,8398	0,8429	0,8600	2,0327	2,0682	2,0635
	0,0554	0,0548	0,0539	0,8490	0,8445	0,8530	2,0635	2,0403	2,0612
	0,0550	0,0553	0,0539	0,8465	0,8410	0,8533	2,0224	2,0569	2,0551
	0,0550	0,0556	0,0534	0,8493	0,8587	0,8534	2,0613	2,0599	2,0898
	0,0556	0,0554	0,0532	0,8390	0,8534	0,8498	2,0500	2,0898	2,1012
	0,0554	0,0552	0,0530	0,8485	0,8498	0,8513	2,0592	2,0512	2,0935
	0,0554	0,0560	0,0554	0,8397	0,8513	0,8531	2,0285	2,0535	2,0065
Média	0,05529	0,05560	0,05375	0,8464	0,8521	0,8547	2,043	2,053	2,069
DP	0,00049	0,00058	0,00066	0,0064	0,0089	0,0034	0,015	0,017	0,027
DPR(%)	0,88	1,04	1,23	0,76	1,05	0,40	0,72	0,81	1,28

Tabela 18: Repetitividade e precisão intermediária do método aplicado na determinação das razões isotópicas de chumbo.

	Vinho 1		
	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Repetitividade (%)	1,08	0,500	0,630
Precisão intermediária (%)	0,058	0,665	1,99

### 8.3.1.3.

#### Estimativa das incertezas

As incertezas do fator de correção ( $\beta$ ) aplicado às razões isotópicas de chumbo e das razões isotópicas corrigidas foram estimadas seguindo modelo proposto por Godoy et al (2009).

#### 8.3.1.3.1.

#### Incerteza do fator de correção ( $\beta$ )

O fator de correção  $\beta$  é aplicado para a correção das razões isotópicas medidas pelo equipamento, sendo definido por:

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{RV_p}{RM_p}\right)}{\ln\left(\frac{m_x}{m_y}\right)} \quad \text{equação (13)}$$

Onde  $RV_p$  = razão atômica certificada do isótopo x sobre y no padrão;  $RM_p$  = razão atômica medida do isótopo x sobre y no padrão; x e y = isótopos;  $m_x$  = massa atômica do isótopo x;  $m_y$  = massa atômica do isótopo y. As massas atômicas  $m_x$  e  $m_y$  são dadas, neste trabalho, como constantes não associadas às incertezas. Desta forma, define-se,

$$C = \frac{1}{\ln\left(\frac{m_x}{m_y}\right)} \quad \text{equação (14)}$$

É possível reescrever a equação (14) como:

$$\beta = C \cdot \ln\left(\frac{RV_p}{RM_p}\right) = C [\ln(RV_p) - \ln(RM_p)] \quad \text{equação (15)}$$

A combinação da incerteza padrão relatada por  $\beta$  pode ser calculada de acordo com a equação (15):

$$u_c(\beta) = \sqrt{\left(\frac{\partial \beta}{\partial RV_p}\right)^2 \cdot u^2(RV_p) + \left(\frac{\partial \beta}{\partial RM_p}\right)^2 \cdot u^2(RM_p)} \quad \text{equação (16)}$$

Onde  $uc(\beta)$  = incerteza combinada de  $\beta$ ;  $u(RV_p)$  = incerteza do padrão  $RV_p$  obtida do certificado;  $u(RM_p)$  = incerteza do padrão  $RM_p$  medida.

$$\left( \frac{\partial \beta}{\partial RV_p} \right) = \frac{C}{RV_p}$$

$$\left( \frac{\partial \beta}{\partial RM_p} \right) = \frac{C}{RM_p}$$

Adicionando a equação (16), tem-se:

$$u_c(\beta) = \frac{1}{\ln\left(\frac{m_x}{m_y}\right)} \cdot \sqrt{\left[ \frac{u(RV_p)^2}{RV_p^2} \right] + \left[ \frac{u(RM_p)^2}{RM_p^2} \right]}$$

equação (17)

A Tabela 19 traz o cálculo da incerteza do fator de correção  $\beta$ . Os valores das incertezas calculadas para todos os vinhos por região de origem encontram-se nos anexos III, IV, V, VI e VII.

Tabela 19: Fator de correção  $\beta$  e incertezas estimadas.

Razão atômica medida do padrão, RM <sub>p</sub>							
Padrão	Concentração do padrão	Data					
NIST-SRM-981	15 µg.L <sup>-1</sup>	17/6/2010					
Medido	<sup>204</sup> Pb(cps)	<sup>206</sup> Pb(cps)	<sup>207</sup> Pb(cps)	<sup>208</sup> Pb(cps)	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
	4961,33	75634,5	70201	165980,5	0,0584	0,8902	2,0561
Razão atômica medida, RM <sub>p</sub>					0,05837	0,8902	2,0561
Incerteza do padrão, u(RM <sub>p</sub> )					0,00013	0,0018	0,0060
Fator de correção (β)							
m <sub>204</sub>	m <sub>206</sub>	m <sub>207</sub>	m <sub>208</sub>	RV <sub>p</sub> (Pb <sub>206</sub> )		RM <sub>p</sub>	
203,97	205,97	206,97	207,97	2,16	0,0583	0,8902	2,0561
Fator de correção (β)					-1,17	5,57	5,48
Incerteza do fator de correção (β)							
		<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb			
C		102,4	206,1	103,3			
B		-1,17	5,57	5,48			
u(RV <sub>p</sub> )	0,0016 (Pb <sub>206</sub> )						
K	2 (calculado)						
Incerteza combinada do fator de correção (β)		0,2452	0,4459	0,3088			



### 8.3.1.3.2.

#### **Incerteza da razão isotópica corrigida**

A razão isotópica corrigida dos isótopos  $x$  e  $y$ ,  $RC_x$ , é obtida pela medida da razão atômica,  $RM_x$ , aplicando a seguinte equação:

$$RC_x = RM_x \left( \frac{m_x}{m_y} \right)^\beta \quad \text{equação (18)}$$

onde as massas atômicas  $m_x$  e  $m_y$  são dadas neste trabalho como constantes associadas às incertezas. Desta forma, a incerteza combinada do padrão associada com  $RC_x$  é obtida baseada na propagação das incertezas associadas aos valores de  $RM_x$  e  $\beta$ , dadas por:

$$u_c(RC_x) = \sqrt{\left( \frac{\partial RC_x}{\partial RM_x} \right)^2 \cdot u^2(RM_x) + \left( \frac{\partial RC_x}{\partial \beta} \right)^2 \cdot u^2(\beta)} \quad \text{equação (19)}$$

Onde  $u_c(RC_x)$  = incerteza combinada do padrão ;  $u(RM_x)$  = incerteza do padrão  $RM_x$  e  $u(\beta)$  = incerteza do padrão  $\beta$ .

$$\frac{\partial RC_x}{\partial RM_x} = \left( \frac{m_x}{m_y} \right)^\beta \quad \text{equação (20)}$$

$$\frac{\partial RC_x}{\partial \beta} = RM_x \cdot \left( \frac{m_x}{m_y} \right)^\beta \cdot \ln \left( \frac{m_x}{m_y} \right) \quad \text{equação (21)}$$

Adicionando a equação (21), tem-se:

$$u_c(RC_x) = \sqrt{\left( \frac{RC_x}{RM_x} \right)^2 \cdot u^2(RM_x) + RC_x^2 \cdot \left[ \ln \left( \frac{m_x}{m_y} \right) \right]^2 \cdot u^2(\beta)} \quad \text{equação (22)}$$

Tabela 20: Incerteza da razão isotópica corrigida.

					<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
Razão atômica medida, RM <sub>p</sub>					0,0583	0,8902	2,0561
Razão atômica corrigida, RC <sub>x</sub>							
m <sub>x</sub>	m <sub>y</sub>	(m <sub>x</sub> /m <sub>y</sub> )	RM <sub>x</sub>	u(RM <sub>x</sub> )	B	RC <sub>x</sub>	
203,97	205,97	0,990	0,0583	0,00013	-1,17	0,059	
206,97		1,004	0,8902	0,0018	5,57	0,914	
207,97		1,009	2,0560	0,0059	5,48	2,16	
Incerteza das razões atômicas, uc(RC <sub>x</sub> )							
		<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb			
uc(RC <sub>x</sub> )		1,95x10 <sup>-4</sup>	2,72 x10 <sup>-3</sup>	9,02 x10 <sup>-3</sup>			

### 8.3.2.

#### Razões isotópicas $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em vinhos e sucos brasileiros

Os valores médios das razões isotópicas dos vinhos e sucos analisados estão apresentados nas Tabelas 21 e 22. A concentração de chumbo não exhibe grandes variações entre as regiões e está dentro dos limites estabelecidos tanto pela Organização Internacional de Vinha e do Vinho – OIV- de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  quanto pela Legislação Brasileira de  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  (Schiavo, Neira e Nóbrega, 2008). Os resultados obtidos através do teste Z não indicam diferenças significativas entre as razões isotópicas de chumbo nos vinhos das regiões da Campanha, Serra Gaúcha, Vale dos Vinhedos e Vale do São Francisco (Tabela 23). Porém, a análise de variância (Tabelas 24, 25 e 26) mostrou que a razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  difere de forma significativa. A razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  é geralmente aceita como a mais sensível às mudanças no ambiente (Novák et al, 2003).

Os sucos não apresentaram diferenças (Anexo VIII). Nota-se um aumento da concentração e das razões isotópicas do suco para vinho, tendo “Outras regiões”, Santa Catarina e São Paulo um acréscimo de quase quatro vezes. Este pode ser um indicativo de que a concentração de chumbo é alterada ao longo do processo de vinificação (Tabela 21).

Tabela 21: Concentrações de chumbo e suas razões isotópicas nos sucos de uva e vinhos do Brasil analisados. DP = Desvio-padrão.

	Vinhos no Brasil							
	$[\text{Pb}] \mu\text{g L}^{-1}$		$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Vale dos Vinhedos	14	12	0,0662	0,072	0,8639	0,017	2,107	0,031
Serra Gaúcha	19	21	0,0563	0,004	0,8601	0,015	2,099	0,043
Campanha	14	7,3	0,0564	0,003	0,8679	0,023	2,115	0,036
Vale do São Francisco	14	11	0,0469	0,017	0,8593	0,005	2,101	0,017
Outras regiões	16	7,6	0,0553	0,0003	0,8588	0,010	2,096	0,016
Brasil – sucos de uva e vinho								
Sucos	11	11	0,0544	0,0023	0,8521	0,0139	2,0768	0,0284
Vinhos	15	2	0,056	0,030	0,862	0,0069	2,1038	0,012

Tabela 22: Concentrações de chumbo e suas razões isotópicas nos sucos de uva do Brasil. DP = Desvio-padrão.

Brasil – sucos de uva e vinho por região de produção								
	[Pb] $\mu\text{g L}^{-1}$		$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Vale dos Vinhedos sucos	9,3	4,9	0,0557	0,0035	0,8639	0,0132	2,0856	0,0369
Vale dos Vinhedos vinho	14	12	0,0662	0,0721	0,8639	0,0178	2,1078	0,0311
Serra Gaúcha sucos	16	13	0,0544	0,002	0,8458	0,0111	2,0682	0,022
Serra Gaúcha vinho	19	20	0,0563	0,0047	0,8601	0,0156	2,0996	0,0437
Outras regiões sucos	4,9	1,8	0,0545	0,0008	0,8542	0,0159	2,0821	0,0355
Outras regiões vinho	12	5,5	0,0553	0,0003	0,8588	0,0107	2,0955	0,0168

Tabela 23: Valores de Z calculados das razões isotópicas de Pb para os vinhos da Campanha (C), Serra Gaúcha (SG), Vale dos Vinhedos (VV) e Vale do São Francisco (VSF).

Razão isotópica	VV x SG	VV x C	SG x C	VV x VSF	SG x VSF	C x VSF
$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0,865	-0,145	-0,058	1,48	1,21	1,21
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1,02	0,240	-0,976	1,93	0,617	1,25
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0,959	0,281	-1,13	1,71	0,14	1,16

Tabela 24: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos brasileiros baseados na razão isotópica  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

Anova: fator único

$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	39	1,82	0,055	$1,2 \times 10^{-6}$
Vale dos Vinhedos	40	3,04	0,066	$5,1 \times 10^{-3}$
Vale do São Francisco	10	0,430	0,043	$2,4 \times 10^{-4}$
Campanha	10	0,566	0,056	$1,4 \times 10^{-5}$
Outras regiões	5	0,276	0,055	$8,7 \times 10^{-8}$

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,005	4	0,001	0,561	0,691	2,46
Dentro dos grupos	0,241	99	0,002			
Total	0,247	103				

Tabela 25: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos brasileiros baseados na razão isotópica  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

Anova: fator

único

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	39	28,4	0,861	$1,6 \times 10^{-4}$
Vale dos Vinhedos	40	40	0,867	$9,4 \times 10^{-4}$
Vale do São Francisco	10	9,40	0,939	$7,3 \times 10^{-3}$
Campanha	10	8,70	0,869	$6,0 \times 10^{-4}$
Outras regiões	5	4,23	0,858	$1,1 \times 10^{-4}$

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,051	4	0,012	<b>10,5</b>	$3,62 \times 10^{-7}$	2,46
Dentro dos grupos	0,120	99	0,001			
Total	0,171	103				

Tabela 26: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos brasileiros baseados na razão isotópica  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

Anova: fator único

$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Serra Gaúcha	39	73,5	2,04	0,119		
Vale dos Vinhedos	40	98,8	2,05	0,090		
Vale do São Francisco	10	19,7	1,97	0,025		
Campanha	10	21,1	2,11	0,001		
Outras regiões	5	10,4	2,09	0,0002		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,120	4	0,030	0,362	0,834	2,46
Dentro dos grupos	8,65	104	0,083			
Total	8,77	103				

As razões isotópicas  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , que representam os decaimentos de U e Th, respectivamente, foram analisadas graficamente confrontando as regiões produtoras. As regiões do Sul do país não puderam ser diferenciadas através destas duas razões como pode ser visualizado nas Figuras 30, 31 e 32. O confronto de dados das regiões do Vale dos Vinhedos e da Serra Gaúcha, possibilitou diferenciar vinhos de edições especiais das duas regiões e aqueles que sofreram adição de açúcar produzidos na Serra Gaúcha. Tal como a concentração de boro, este pode ser mais um dado a servir de parâmetro para qualidade dos vinhos.

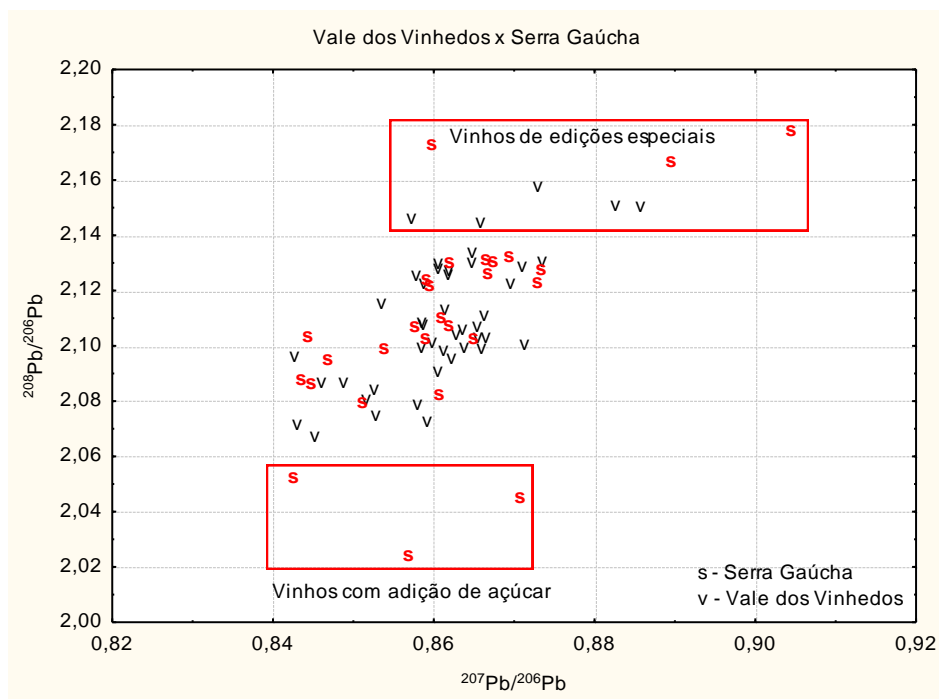


Figura 30: Vinhos de edições especiais e que sofreram adição de açúcar evidenciados através das razões  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

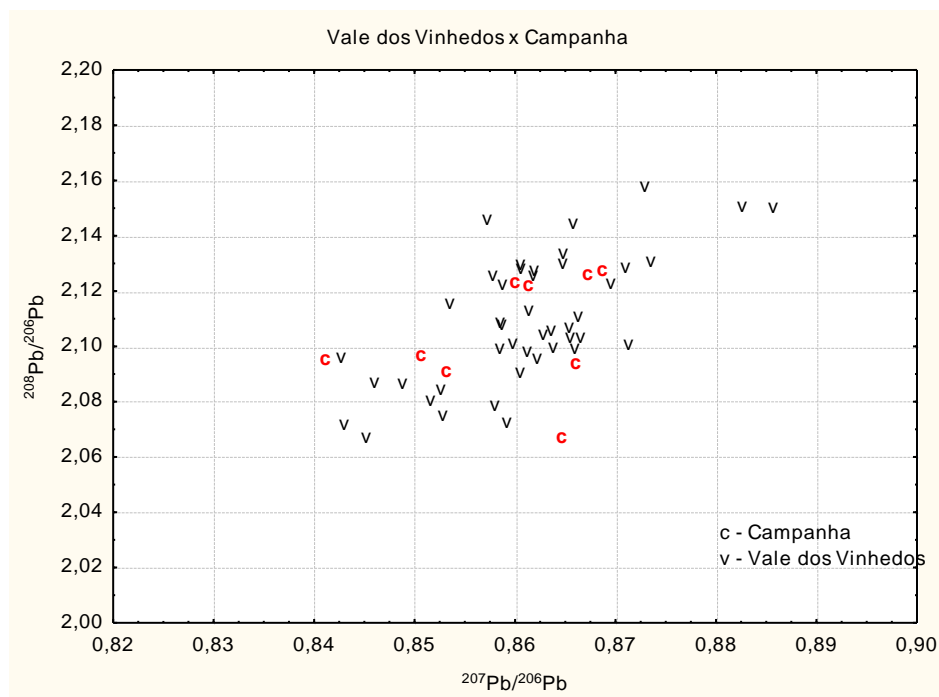


Figura 31: Regiões da Campanha e do Vale dos Vinhedos não definidas através das razões  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

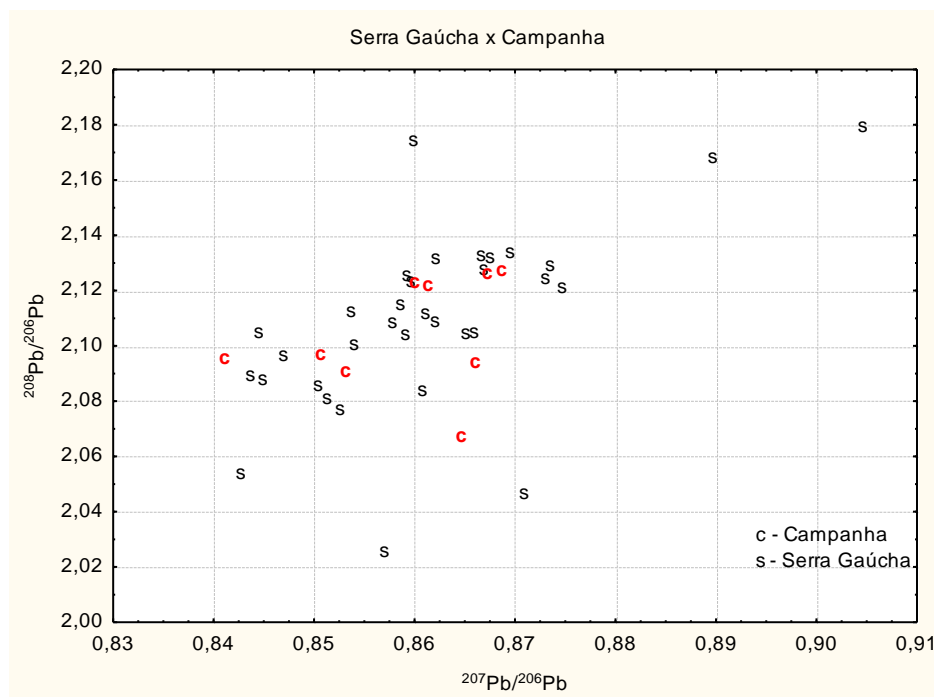


Figura 32: Regiões da Campanha e da Serra Gaúcha não definidas através das razões  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

Ao contrário da situação anterior, a definição das regiões do Nordeste brasileiro foi conseguida através das razões  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Plotando-se os dados, é possível notar a total separação dos vinhos produzidos na Bahia e os produzidos em Pernambuco (Figuras 33, 34 e 35).

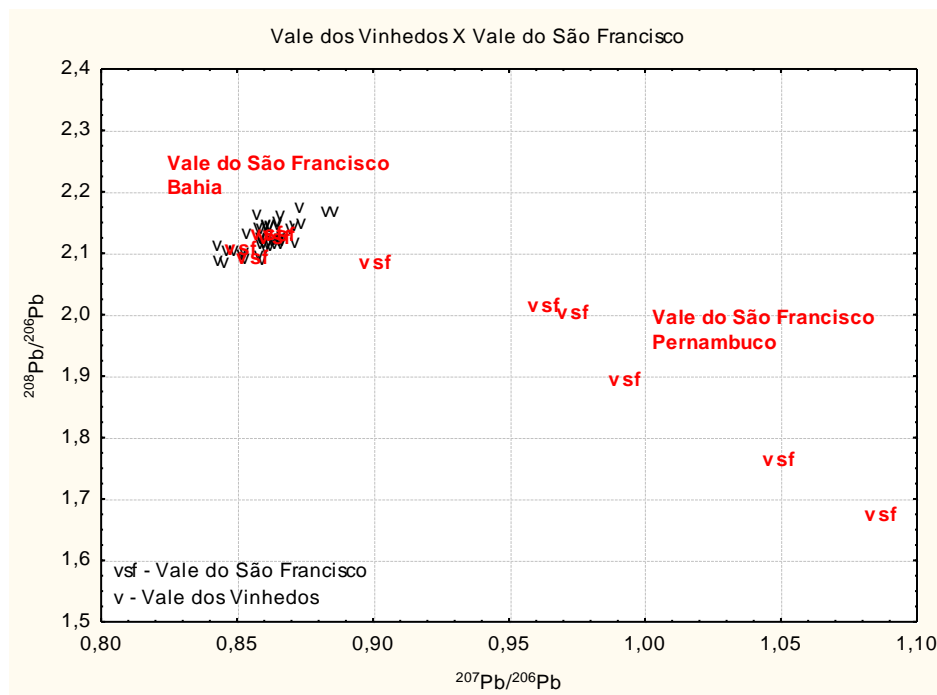


Figura 33: Estados do Vale do São Francisco definidos através das razões  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .



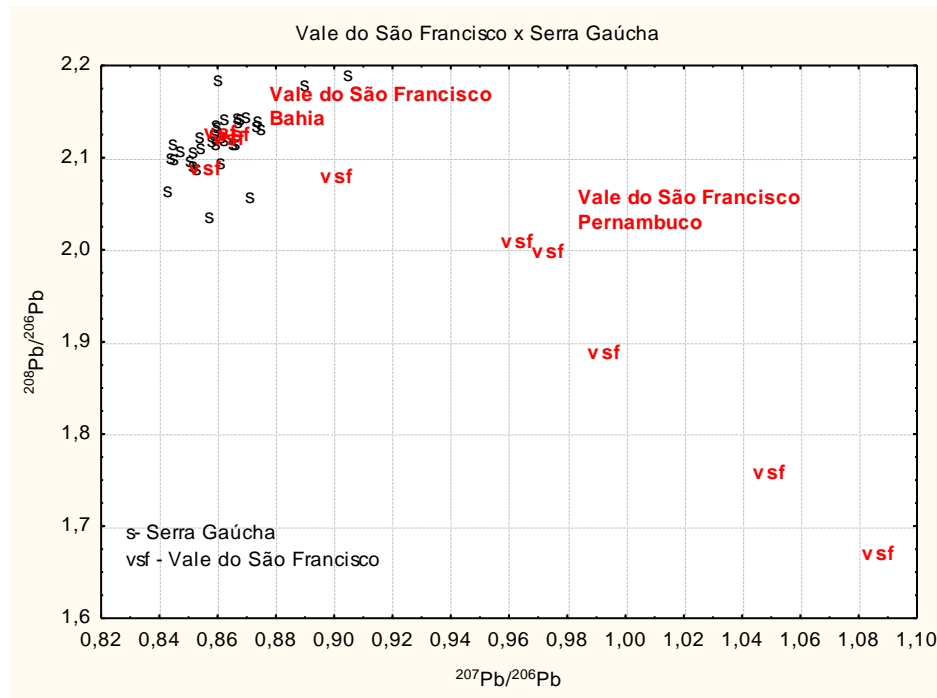


Figura 34: Estados do Vale do São Francisco definidos através das razões  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

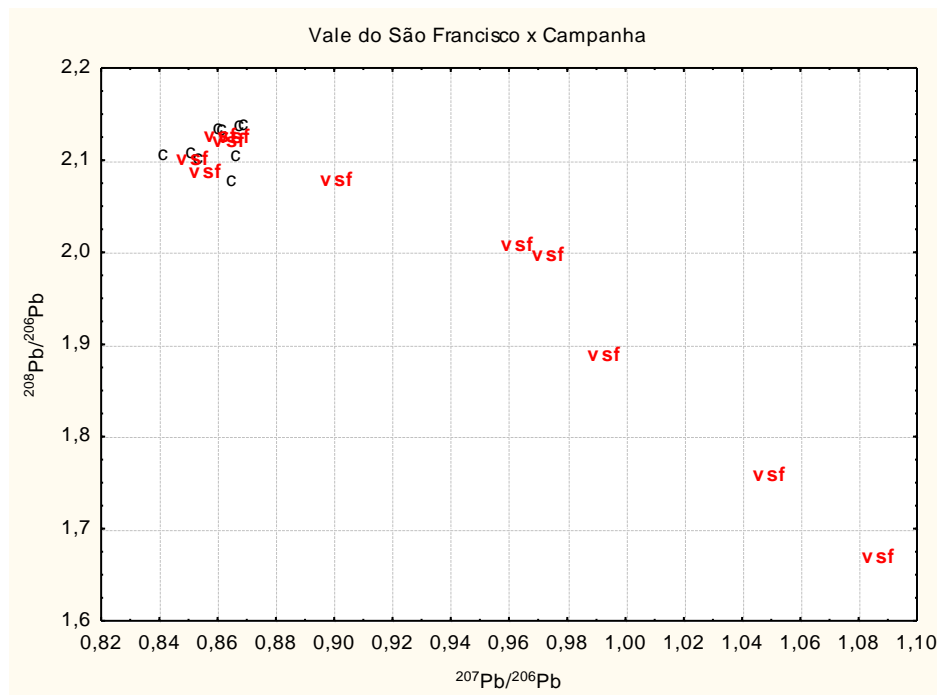


Figura 35: Estados do Vale do São Francisco definidos através das razões  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

### 8.3.3.

#### Razões isotópicas $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em vinhos varietais brasileiros

As razões isotópicas dos vinhos varietais por região de produção foram comparadas entre si. Somente os vinhos finos produzidos na Serra Gaúcha foram utilizados. O Vale do São Francisco não foi comparado com as demais regiões, pois a maior parte dos vinhos analisados foi elaborada com a uva Syrah, ou Shiraz, que não se encontra nas demais regiões.

Os vinhos “Cabernet Sauvignon” produzidos na Serra Gaúcha, Vale dos Vinhedos e Campanha apresentaram diferenças nas três razões estudadas (Tabelas 27, 28 e 29). Como pode ser observado nas Figs. 36, 37 e 38, as três razões isotópicas determinadas na região da Campanha diferem muito mais que as outras duas regiões entre si. Este fato pode estar relacionado às características dos solos de cada região; no caso do Vale dos Vinhedos, que é parte da Serra Gaúcha, os solos podem não diferir a ponto de se definir a sub-região Vale dos Vinhedos da Serra Gaúcha. Mas, no caso da Campanha o tipo de solo se diferencia destas duas regiões como mostrado na Fig.39. Já os “Merlot” produzidos na Serra Gaúcha e no Vale dos Vinhedos e os “Tannat” da Serra Gaúcha, Campanha e Vale dos Vinhedos não apresentaram diferenças significativas (Anexos IX e X).

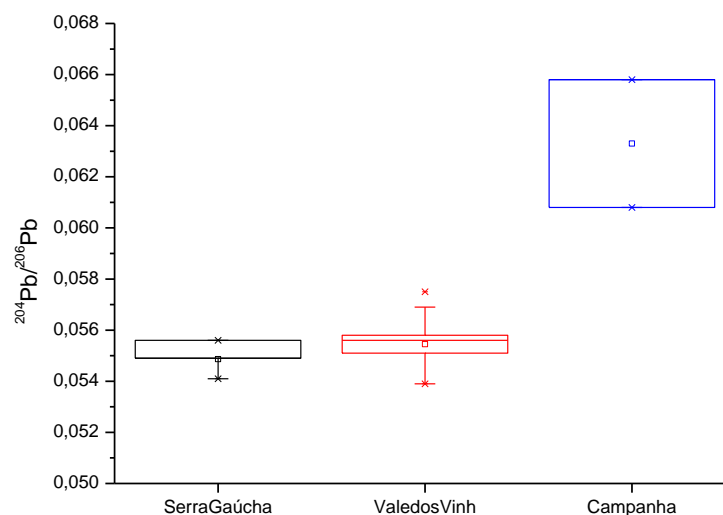


Figura 36: Variação da razão  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  nos vinhos “Cabernet Sauvignon” por região produtora.

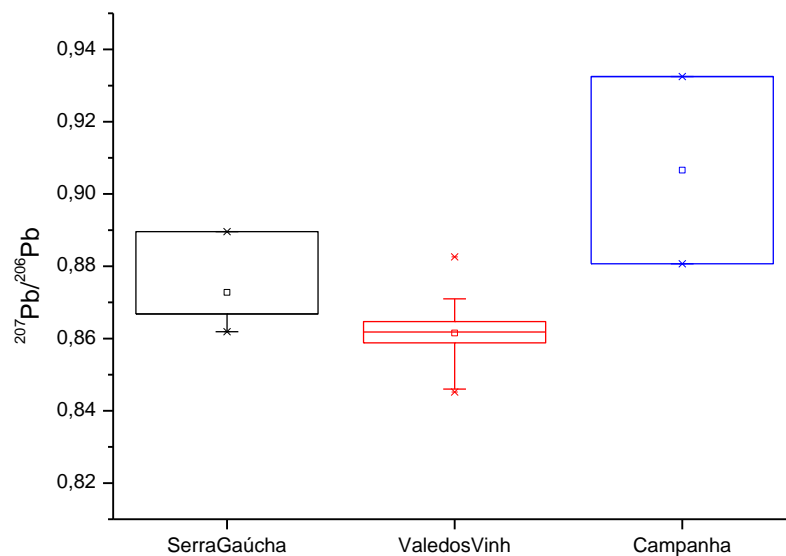


Figura 37: Variação da razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  nos vinhos “Cabernet Sauvignon” por região produtora.

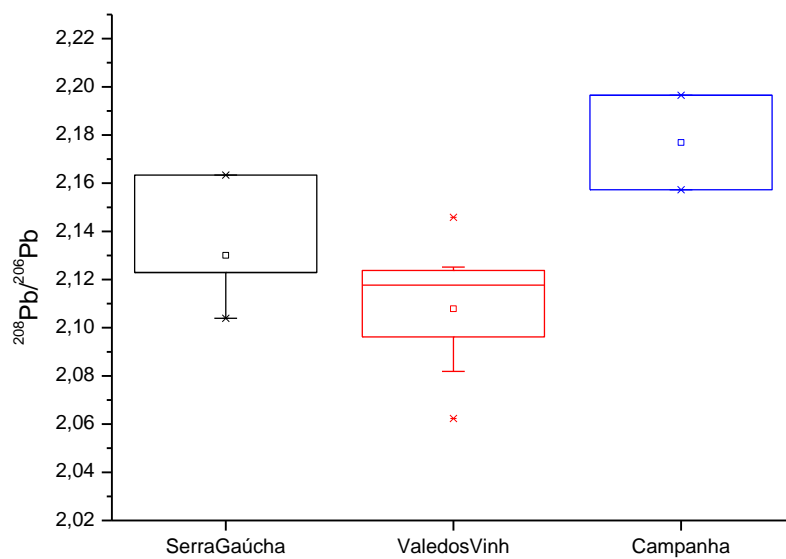


Figura 38: Variação da razão  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  nos vinhos “Cabernet Sauvignon” por região produtora.

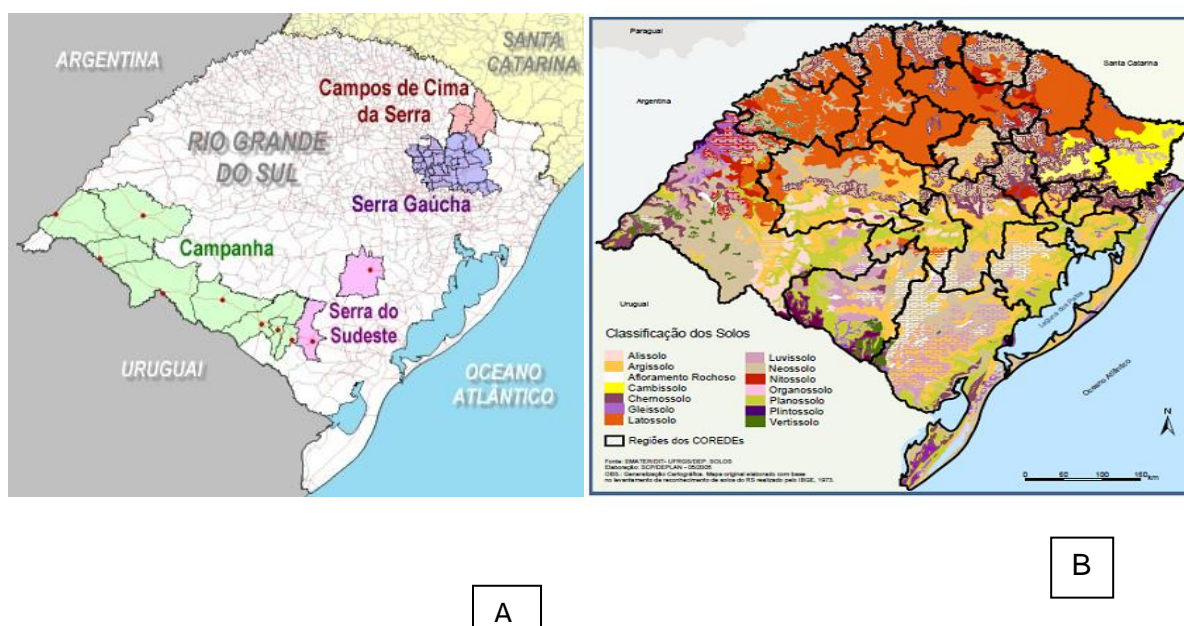


Figura 39: Classificação dos solos do estado do Rio Grande do Sul. A) Regiões produtoras e B) tipos de solos.

Fonte: A) <http://www.sitedovinhobrasileiro.com.br/>, acessado em 07/12/2011); B) EMATER/DIT – UFRGS/DEP – SOLOS, acessado em 22/10/2009.

Tabela 27: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos Cabernet Sauvignon por região de origem.

Anova: fator único  
 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

#### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Serra Gaúcha	3	0,165	0,055	$5,9 \times 10^{-7}$
Vale dos Vinhedos	12	0,665	0,055	$1,1 \times 10^{-6}$
Campanha	2	0,127	0,063	$1,2 \times 10^{-5}$

#### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	$1,1 \times 10^{-4}$	2	$5,6 \times 10^{-5}$	<b>30,2</b>	$8,3 \times 10^{-6}$	<b>3,74</b>
Dentro dos grupos	$2,6 \times 10^{-5}$	14	$1,8 \times 10^{-6}$			
Total	$1,4 \times 10^{-4}$	16				

Tabela 28: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos Cabernet Sauvignon por região de origem.

Anova: fator único

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	3	2,61	0,873	$2,2 \times 10^{-4}$
Vale dos Vinhedos	12	10,3	0,862	$9,9 \times 10^{-5}$
Campanha	2	1,81	0,907	$1,3 \times 10^{-3}$

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,003	2	0,001	<b>8,63</b>	0,003	<b>3,74</b>
Dentro dos grupos	0,002	14	0,0002			
Total	0,006	16				

Tabela 29: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos Cabernet Sauvignon por região de origem.

Anova: fator único

$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	3	6,39	2,13	$9,0 \times 10^{-4}$
Vale dos Vinhedos	12	25,2	2,10	$5,1 \times 10^{-4}$
Campanha	2	4,35	2,17	$8,0 \times 10^{-4}$

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,008	2	0,004	<b>7,18</b>	0,007	<b>3,74</b>
Dentro dos grupos	0,008	14	0,0005			
Total	0,016	16				

A discriminação das regiões através da interpretação dos resultados dos vinhos não por região de fabricação mas pelas características das uvas que o originaram também seria uma ferramenta interessante. Como pode ser visto nas Figs. 40, 41 e 42 as razões isotópicas se diferenciam, por exemplo, na Serra Gaúcha e no Vale dos Vinhedos quando se comparam os vinhos varietais.

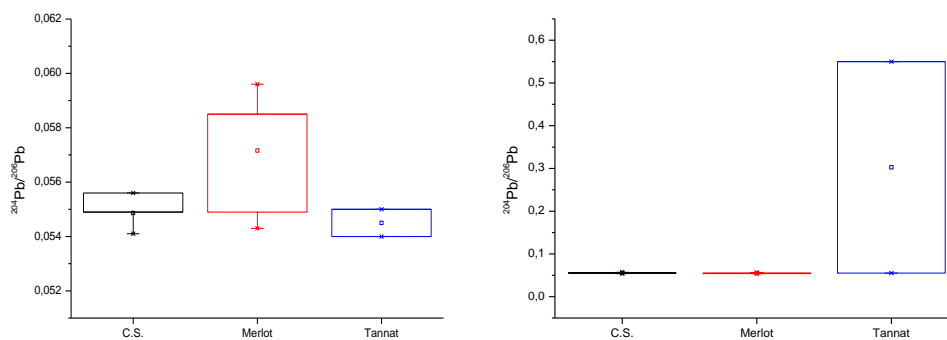


Figura 40: Variação da razão isotópica  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  dos vinhos varietais da Serra Gaúcha e do Vale dos Vinhedos.

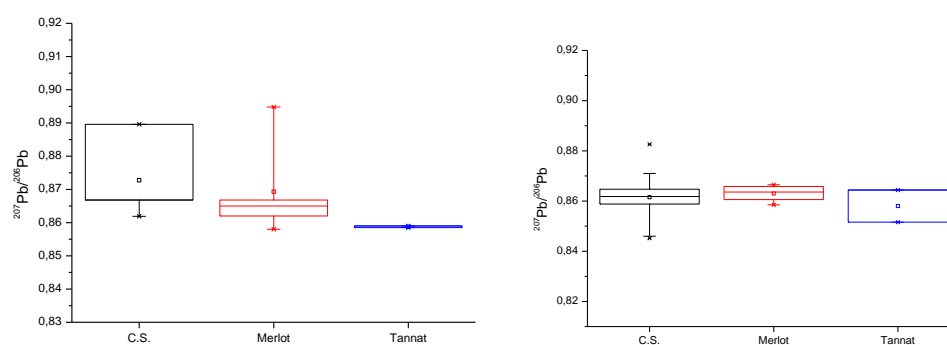


Figura 41: Variação da razão isotópica  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  dos vinhos varietais da Serra Gaúcha e do Vale dos Vinhedos.

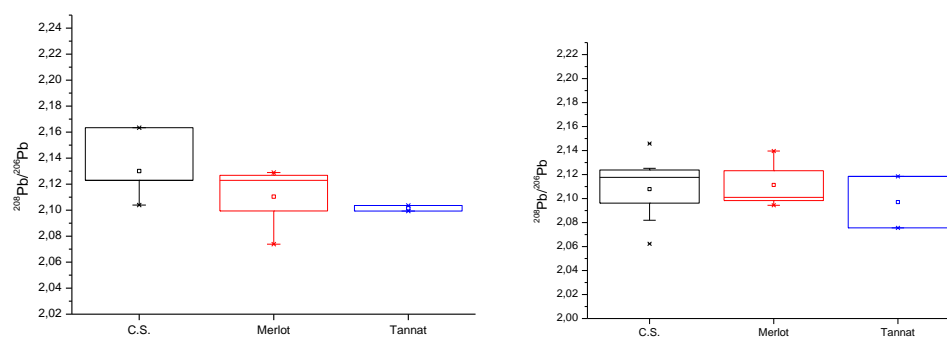


Figura 42: Variação da razão isotópica  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  dos vinhos varietais da Serra Gaúcha e do Vale dos Vinhedos.

### 8.3.4.

#### Razões isotópicas $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em vinhos

Dentre os países estudados, Portugal foi o único que apresentou variação na razão isotópica  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Não se observam grandes variações na razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e a razão  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  tem uma discreta variabilidade entre os países. Desta forma, esta análise não pode ser usada de forma única para diferenciação de países produtores de vinhos (Fig. 43, 44, e 45).

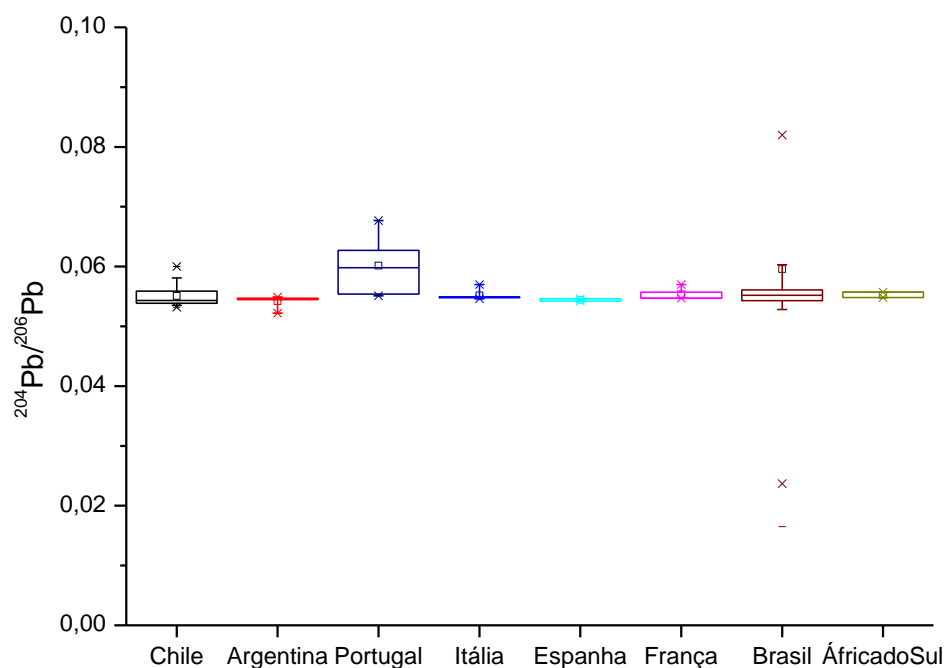


Figura 43: Variação da razão isotópica  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em função do país produtor.

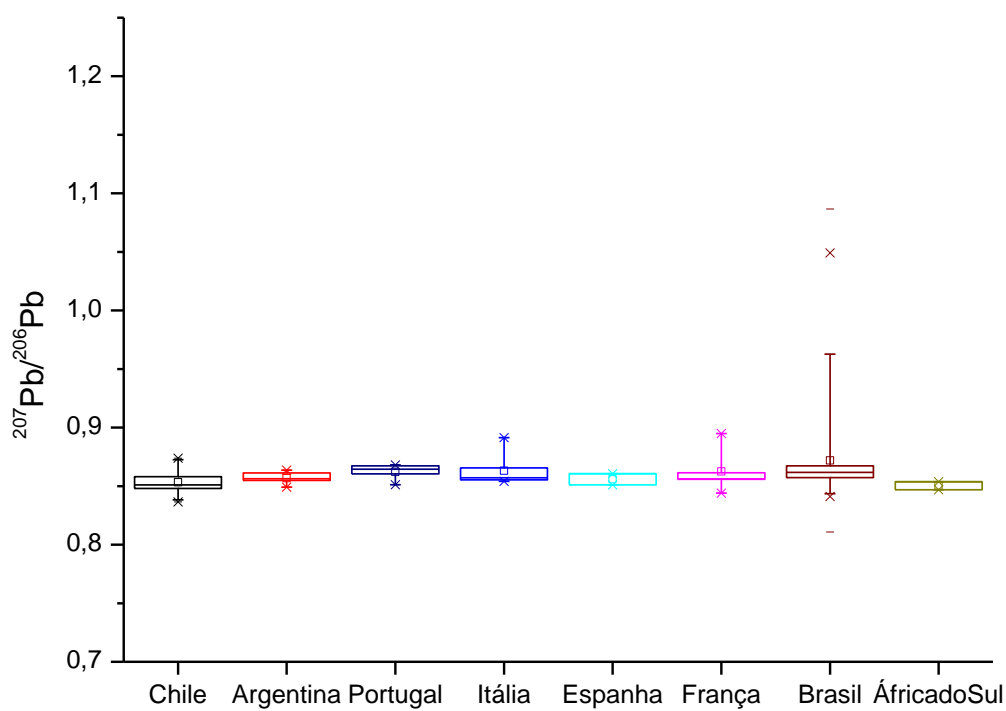


Figura 44: Variação da razão isotópica  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em função do país produtor.

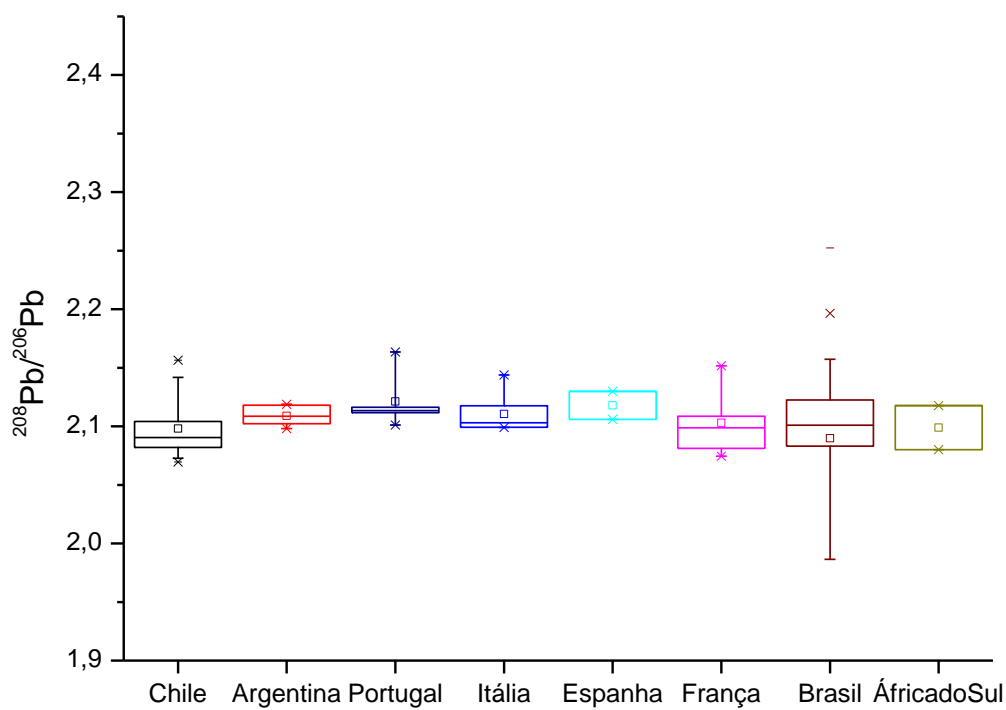


Figura 45: Variação da razão isotópica  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  em função do país produtor.



### 8.3.5.

#### Estatística multivariada envolvendo a caracterização inorgânica e razões isotópicas de chumbo de vinhos brasileiros.

A estatística multivariada foi utilizada de maneira análoga à aplicada no item 8.1.1. Incluindo os valores das razões isotópicas aos resultados obtidos pela caracterização inorgânica dos vinhos brasileiros, é possível distinguir as regiões Nordeste e Sul com 74,5%, sendo o fator 1 o que melhor discrimina as regiões citadas e o fator 2 influenciando mais entre as cidades produtoras de vinho da região Sul. Os outros dois grupos do Sul marcados no gráfico referem-se aos vinhos do Vale dos Vinhedos e da Serra Gaúcha produzidos na cidade de Garibaldi e os produzidos na cidade de Bento Gonçalves. Os dois vinhos que se separaram dos demais são produzidos nesta região, porém acabados em outro estado da região Sudeste; estes vinhos receberam adição de açúcar e são muito, muito baratos. Os dois vinhos produzidos no Vale do São Francisco que se subgruparam são produzidos no estado de Bahia os demais no estado de Pernambuco (Fig. 46).

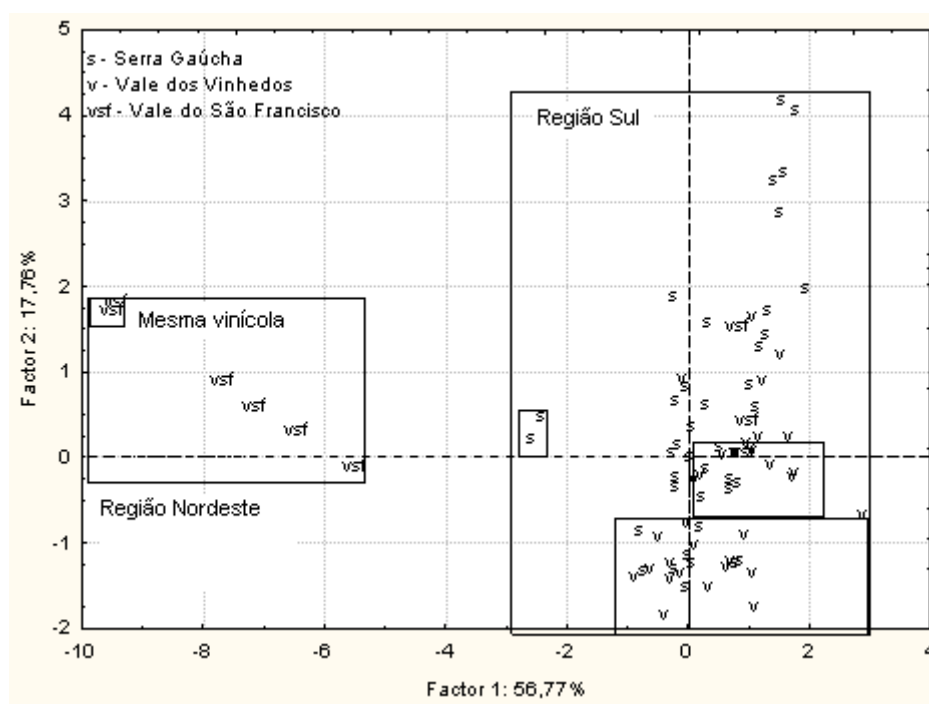


Figura 46: Discriminação das regiões Nordeste e sul do Brasil. Definição das cidades produtoras de vinho do sul e do nordeste do país.

Três grupos são observados, o primeiro formado por Cs e Rb, metais alcalinos, o segundo formado por P e Mg, que são nutrientes essenciais para o

desenvolvimento da videira e, o terceiro formado pelas razões isotópicas, terras-raras e estrôncio. Lembrando que os isótopos  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , são os elementos finais do decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente, e pode-se dizer que este grupo é formado pelas variáveis que são apontadas como caracterizadoras de uma região de origem (Fig. 47).

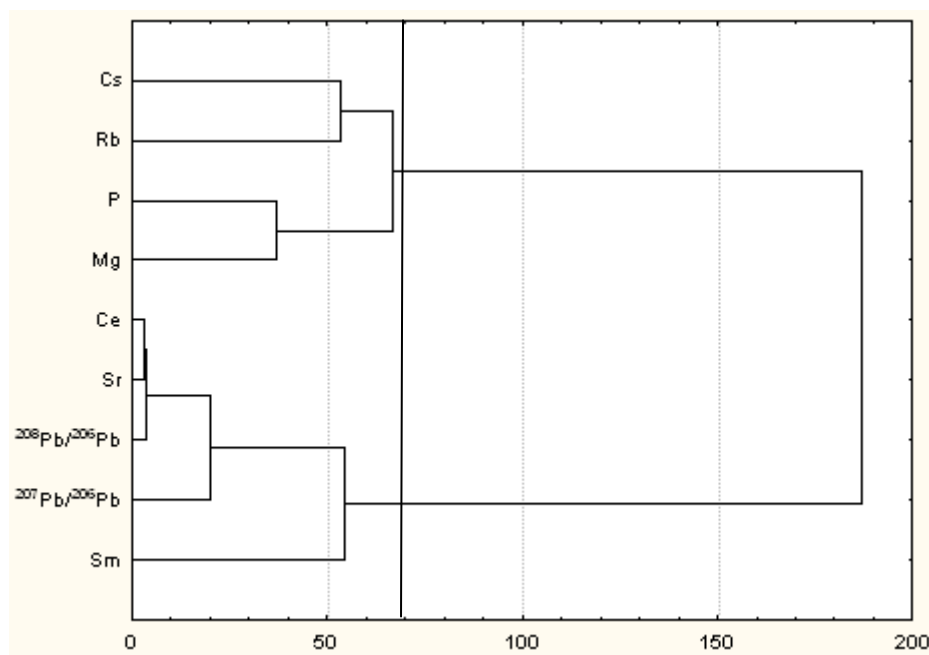


Figura 47: Dendrograma das variáveis que definiram as regiões e cidades produtoras de vinhos do Brasil.

## 8.4.

### Razão isotópica de boro

Tal como a razão isotópica de chumbo, pela primeira vez a quantificação da razão isotópica de boro é aplicada aos vinhos brasileiros. Esta análise já é bem desenvolvida e foi aplicada aos solos e vinhos da África do Sul em diversos estudos realizados na Universidade de Johannesburgo sob supervisão de Vanhaecke. Todos os parâmetros estudados aqui foram baseados nos estudos conduzidos na citada universidade.

#### 8.4.1.

### Parâmetros de mérito

#### 8.4.1.1.

### Efeito de matriz

Para investigar os efeitos da matriz na razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ , neste caso a sobreposição do pico do  $^{12}\text{C}$  no  $^{11}\text{B}$ , foi observado o efeito do etanol residual na solução da amostra e o efeito da diluição. No primeiro teste, uma série de soluções do padrão NIST-SRM-951a com concentração igual a  $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  foi preparada contendo concentrações de 0,125, 0,250, 0,5 e 1% de etanol e, no segundo teste, foi feita uma sequência de diluições das amostras.

#### 8.4.1.1.1.

### Influência do carbono

A influência de altas concentrações de carbono na razão isotópica de boro foi investigada para determinar se a sobreposição do pico do  $^{12}\text{C}$  pode aumentar a razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  (o valor desta razão certificada - 4,03246 - ficaria entre 4,183-4,209) observada por Coetzee e Vanhaecke (2005) em vinhos sul-africanos. A sobreposição do  $^{12}\text{C}$  no  $^{11}\text{B}$  pode causar um aumento nas contagens, especialmente quando se analisam amostras contendo componentes orgânicos. O uso de resfriamento na câmara de nebulização a  $2^{\circ}\text{C}$ , por exemplo, foi utilizado por Barbaste et al (2001), que conseguiu minimizar o efeito do etanol na matriz. A Fig. 48 exemplifica a interferência do carbono no boro.

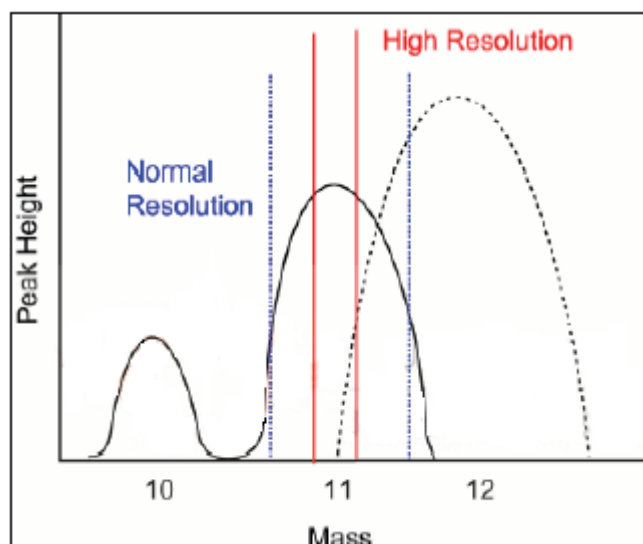


Figura 48: Exemplo da interferência do pico do  $^{12}\text{C}$  no pico do  $^{11}\text{B}$  quando medidos no modo normal e em alta resolução.

Fonte: Bruyn, 2008.

Se o  $^{12}\text{C}$  do etanol causar o aumento na contagem do  $^{11}\text{B}$ , um aumento na razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  é esperada com o aumento da porcentagem de etanol. Soluções do padrão NIST-SRM-951a (Valores certificados:  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}=0,2473$  e  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}=4,0436$ ) contendo porcentagens crescentes de etanol foram analisadas na resolução normal do equipamento. Como mostrado na Tabela 30, o efeito observado por Coetzee e Vanhaecke (2005) não foi observado neste estudo, mesmo quando a amostra está dez vezes diluída (em torno de 1% de etanol).

Tabela 30: O efeito do  $^{12}\text{C}$  na razão isotópica  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  analisada no modo normal.

	% Etanol	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$
0,125% de etanol	0,125	4,05102
0,25% de etanol	0,250	4,04854
0,5% de etanol	0,500	4,05147
1% de etanol	1,000	4,05609

A investigação da outra possibilidade do efeito do  $^{12}\text{C}$  na razão isotópica  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  foi investigada através de sucessivas diluições de um vinho. Os resultados, graficamente apresentados na Figura49, mostram que o efeito de matriz, provocado pela presença de  $^{12}\text{C}$  na razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ , decresce sistematicamente com o aumento da diluição. Este efeito é substancialmente reduzido com diluições de cem vezes. Como diluições muito grandes podem comprometer a precisão da

medida, a diluição de cem vezes foi adotada tanto na quantificação do boro quanto na medição da razão isotópica.

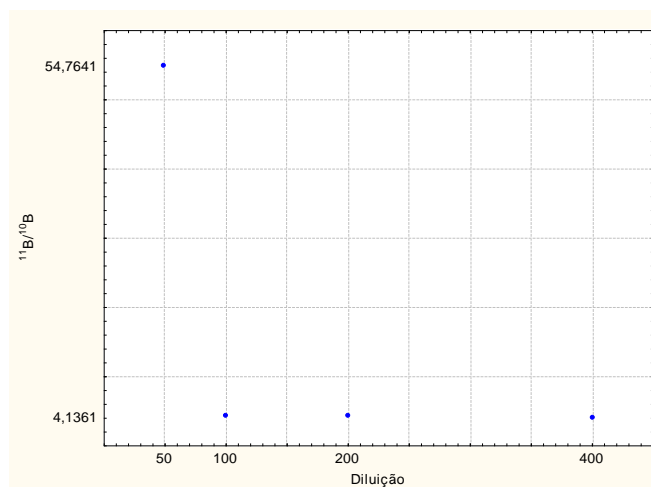


Figura 49: Efeito da diluição da matriz na determinação da razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  em uma amostra de vinho. Diluições sucessivas de 50, 10, 200 e 400 vezes.

#### 8.4.1.1.2.

##### Adição de manitol

A volatilização do boro durante os processos de tratamento da amostra, como a evaporação ou a diluição ácida, é um sério problema em estudos que envolvem este elemento. Este efeito pode ser reduzido pela adição de substâncias como o manitol, que é um açúcar (poliol) naturalmente presente em diversas plantas (como a videira), pela formação de complexos, manitol-boro, em meio ácido. Para este estudo, foram preparadas soluções do NIST-SRM-951a nas concentrações de 20, 30 e 100  $\mu\text{gL}^{-1}$ , contendo ou não 0,2% de manitol tal como recomendado por Bruyn (2008). Dois vinhos sul-africanos, ST1 e ST2, também foram inseridos neste estudo. Os vinhos receberam adição de 2% de manitol e foram homogeneizados com auxílio de um agitador durante cinco minutos. As amostras permaneceram em repouso por uma semana sendo, então, abertas conforme procedimento descrito no item 7.4.1.1 e analisadas.

Como demonstrado na Tabela 31, a adição de manitol provocou uma diminuição nas contagens dos isótopos de boro reduzindo a razão  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  e, conseqüentemente, aumentando a razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ . Neste caso o manitol não

contribuiu de forma satisfatória como o esperado, uma vez que sem a sua adição, obteve-se praticamente a mesma razão que a certificada (99%), e enquanto que, com a adição, este valor se reduz para 86,9%. O tratamento aplicado às amostras ST1 e ST2 também não apresentou diferenças significativas entre as razões determinadas sem manitol e com manitol. Com base nestes resultados, nenhuma amostra recebeu adição de manitol.

Tabela 31: Efeito da adição de manitol ao padrão e às amostras de vinhos Sul-Africanos.

<sup>10</sup> B/ <sup>11</sup> B			<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	
Padrão	Sem manitol	Com manitol	Sem manitol	Com manitol
951a 20 µg L <sup>-1</sup>	0,2455±0,0001	0,2149±0,0019	4,0728±0,0031	4,6550±0,0002
951a 30 µg L <sup>-1</sup>	0,2267±0,0014	0,1978±0,0015	4,4125±0,0021	5,0564±0,0001
951a 100 µg L <sup>-1</sup>	0,2189±0,0013	0,2099±0,0019	4,5681±0,0016	4,7638±0,0023
ST1	0,2054±0,0019	0,2061±0,0019	4,8697±0,0010	4,8533±0,0253
ST2	0,2001±0,0015	0,1993±0,0003	4,9984±0,0388	5,0179±0,0075

#### 8.4.1.1.3.

#### Determinação da faixa de medição ótima para a razão isotópica de boro

Os métodos propostos por Bruyn (2008), Greef (2008) e Coetzee e Vanhaecke (2005) utilizaram a concentração de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a calibração do instrumento para posterior análise. Baseado nesta concentração, as determinações das razões isotópicas de boro foram iniciadas. Verificou-se, entretanto, que a medição das razões nesta concentração ficava muito abaixo do valor certificado (Tabela 32). Por apresentar a razão  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  (0,2473) próxima ao valor certificado, a concentração ótima estabelecida foi de 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Cabe ressaltar que este estudo foi iniciado em outro equipamento, Varian 820-MS, no qual a razão  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  obtida foi de 0,2474. Como este equipamento apresentou alguns problemas técnicos, as análises foram realizadas no ICP-MS Agilent modelo 7500ce.

Tabela 32: Avaliação da concentração ótima do NIST 951a para as determinações das razões isotópicas  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  e  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ .

Padrão	$^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$
951a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,2346	4,2625
951a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,2455	4,0728
951a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,2427	4,1203
951a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,2020	4,9504

#### 8.4.1.1.4.

#### Repetitividade e Precisão intermediária

O resultado da repetitividade foi expresso medindo-se as razões isotópicas de boro,  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  e  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ , através de dez repetições do padrão NIST-SRM-951a. A análise de variância (ANOVA) dos dados (Tabela 33) foi realizada usando o programa Excel (Microsoft Office - *vide* item 8.3.1.2.).

Para a precisão intermediária, a condição escolhida foi a leitura do padrão NIST-SRM-951a nos dias 29/09/2011, 26/10/2011 e 01/12/2012. A análise dos dados ANOVA (Tabela 34) foi feita usando o programa Excel (Microsoft Office - *vide* item 8.3.1.2.

Com base nos resultados obtidos através da ANOVA não existem diferenças significativas entre as replicatas e entre a medição trimestral, pois os valores de  $F_{\text{tabelado}}$  são menores que os valores do  $F_{\text{crítico}}$ . A Tabela 34 traz o resultado dos cálculos, onde é possível notar que estes dois parâmetros de mérito estão melhores que os encontrados para as razões isotópicas de chumbo (*vide* item 8.3.1.2 e anexo II).

Tabela 33: Análise de variância, ANOVA, do padrão NIST-SRM-951a na razão isotópica  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ .

Anova: fator  
único

$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
26/10/2011	10	42,1	4,21	2,5E-05
29/09/2011	10	42,2	4,22	4,2E-05
01/12/2011	10	42,2	4,22	0,00028

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,000326	2	0,00016	<b>1,42</b>	0,258	<b>3,35</b>
Dentro dos grupos	0,003092	27	0,00011			
Total	0,003418	29				

Tabela 34: Repetitividade e precisão intermediária do método aplicado na determinação das razões isotópicas de boro

	NIST-SRM-951a	
	$^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$
Repetitividade (%)	0,10	0,15
Precisão intermediária (%)	1,07	1,04

#### 8.4.1.1.5.

#### Estimativa das incertezas

As incertezas do fator de correção e da razão isotópica corrigida foram estimadas de maneira análoga às da razão isotópica de chumbo. As Tabelas 35 e 36 trazem os resultados calculados para o dia 22/09/2011. Os valores das incertezas calculadas para todos os vinhos por região de origem encontram-se nos anexos XI, XII, XIII, XIV, XV.



Tabela 35: Fator de correção  $\beta$  e incertezas estimadas.

Razão atômica medida do padrão, RM <sub>p</sub>					
Padrão	Concentração do padrão		Data		
NIST-SRM-951a	20 µg.L <sup>-1</sup>		22/09/2011		
Medido	<sup>10</sup> B (cps)	<sup>11</sup> B (cps)	<sup>10</sup> B/ <sup>11</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	
	111446,5	476839,0	0,2337	4,2786	
	111734,8	478712,7	0,2334	4,2844	
	110976,1	476295,6	0,2330	4,2919	
	Razão atômica medida, RM <sub>p</sub>		0,2336	4,2815	
	Incerteza do padrão, u(RM <sub>p</sub> )		0,0004	0,0066	
	Fator de correção (β)				
m <sub>10</sub>	m <sub>11</sub>	RV <sub>p</sub> (B <sup>10</sup> )	RV <sub>p</sub> (B <sup>11</sup> )	RM <sub>p</sub>	
10,01	11,00	0,2473	4,0437	0,2336	4,2815
	Fator de correção (β)			-0,6098	-0,6406
	Incerteza do fator de correção (β)				
		<sup>10</sup> B/ <sup>11</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B		
C		-10,5415325	10,5415325		
B		-0,6098	-0,6406		
u(RV <sub>p</sub> )	0,0004 (B <sup>10</sup> )	0,0034 (B <sup>11</sup> )			
K	2 (calculado)				
Incerteza combinada do fator de correção (β)		2,4x10 <sup>-2</sup>	1,8x10 <sup>-2</sup>		

Tabela 36: Incerteza da razão isotópica corrigida.

					$^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$
Razão atômica medida, $\text{RM}_p$					0,2336	4,2815
Razão atômica corrigida, $\text{RC}_x$						
$m_x$	$m_y$	$(m_x/m_y)$	$\text{RM}_x$	$u(\text{RM}_x)$	$\beta$	$\text{RC}_x$
10,01	11,00	0,909	0,2336	0,0004	-0,6098	0,2475
		1,09	4,2815	0,0066	-0,6406	4,0291
Incerteza das razões atômicas, $uc(\text{RC}_x)$						
		$^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$			
$uc(\text{RC}_x)$		$6,7 \times 10^{-4}$	$9,5 \times 10^{-3}$			

### 8.4.2.

#### Razão isotópica $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ em vinhos e sucos brasileiros

Os valores médios das razões isotópicas de boro estão dispostos na Tabela 37. O teste Z revela que existem diferenças entre as regiões da Campanha e do Vale dos Vinhedos (-2,20) e entre o Vale do São Francisco e as três sub-regiões do Sul, -10,4, -10,5 e -17,5, para o Vale dos Vinhedos, Serra Gaúcha e Campanha, respectivamente, a análise de variância também aponta diferenças entre as regiões (Tabela 37).

Tabela 37: Resultados das razões isotópicas de boro nos vinhos e sucos brasileiros.

Regiões	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	
	Média	DP
Vale dos Vinhedos	4,0218	0,0793
Serra Gaúcha	4,0271	0,0737
Campanha	4,0513	0,0141
Vale do São Francisco	4,1607	0,0136
Outras regiões	4,0544	0,0170
Vinhos (valores médios)	4,0630	0,0338
Sucos (valores médios)	3,9692	0,0962
Vale dos Vinhedos - sucos	3,9852	0,0972
Vale dos Vinhedos - vinho	4,0218	0,0793
Serra Gaúcha - sucos	3,9668	0,1033
Serra Gaúcha - vinho	4,0271	0,0737
Outras regiões - sucos	3,9486	0,1054
Outras regiões - vinho	4,0544	0,0170

Tabela 38: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos brasileiros baseados na razão isotópica  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ .

Anova: fator único

#### RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Campanha	10	40,5	4,05	$2,0 \times 10^{-4}$
Vale do São Francisco	10	42,4	4,24	0,101
Vale dos Vinhedos	43	172	4,02	0,006
Serra Gaúcha	33	132	4,02	0,006
Outras regiões	5	19,8	3,96	0,042

#### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,490	4	0,122	<b>7,59</b>	$2,3 \times 10^{-5}$	2,46
Dentro dos grupos	1,54	96	0,016			
Total	2,03	100				

A princípio, as variações na composição isotópica de boro podem possibilitar a determinação da origem geográfica de produtos naturais. Este pode ser um indicativo de que as plantas não adquirem o mesmo isótopo de boro e que sua abundância pode ser enriquecida, por exemplo, por nutrientes presentes em soluções hidropônicas, utilizada durante o seu crescimento. Práticas agrícolas que utilizam fertilizantes contendo boro também podem afetar esta razão. Por vezes, bórax é aplicado sob forma de *spray* nas folhas das plantas em áreas deficientes de boro no solo. Alterações nas razões isotópicas de boro também podem ocorrer pelas variações naturais encontradas em rochas, sedimentos, solos, águas (de irrigação, do mar, da chuva...). Isto ocorre devido à geologia, geografia e tratamentos agrícolas aplicados às culturas de cada região. Este fato pode estar contribuindo para as definições das regiões Sul e Nordeste.

Apesar da diferença apontada pelo teste Z, as Figs.50 e 51 mostram que não é possível separar as regiões da Campanha e do Vale dos Vinhedos. Entretanto, há definição de um grupo de vinhos produzidos por uma mesma vinícola do Vale dos Vinhedos. Todas as sub-regiões do Sul do país foram bem definidas quando a razão isotópica de boro foi incluída aos elementos apontados pela caracterização inorgânica que também se diferenciaram. Este fato mostra que a razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  pode ser considerada uma ferramenta adicional para a caracterização das regiões produtoras de vinhos do Brasil (Figs. 52-62).

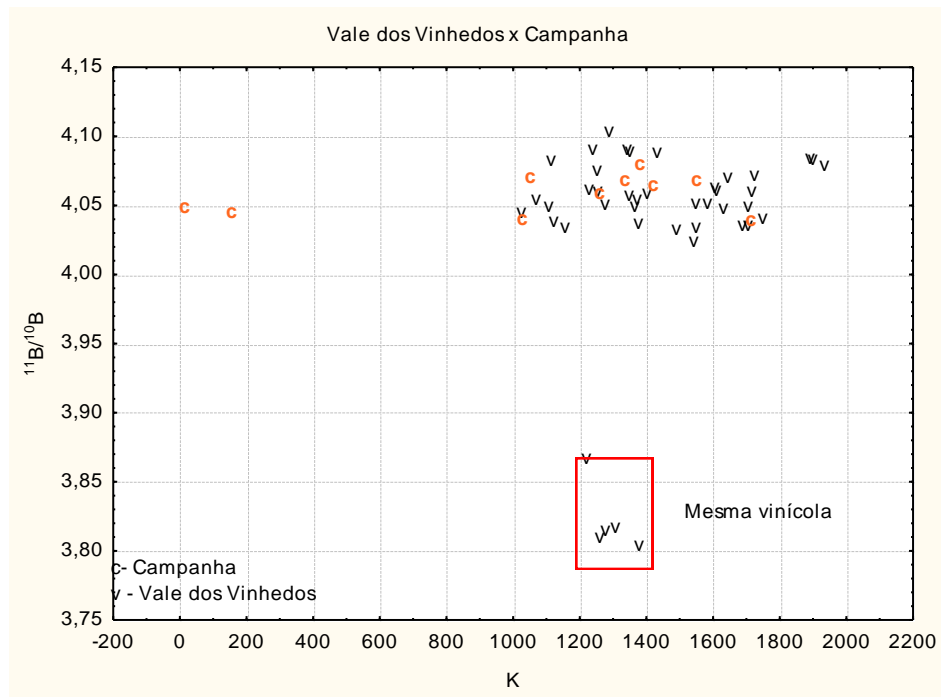


Figura 50: Características regionais da Campanha e do Vale dos Vinhedos apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x K.

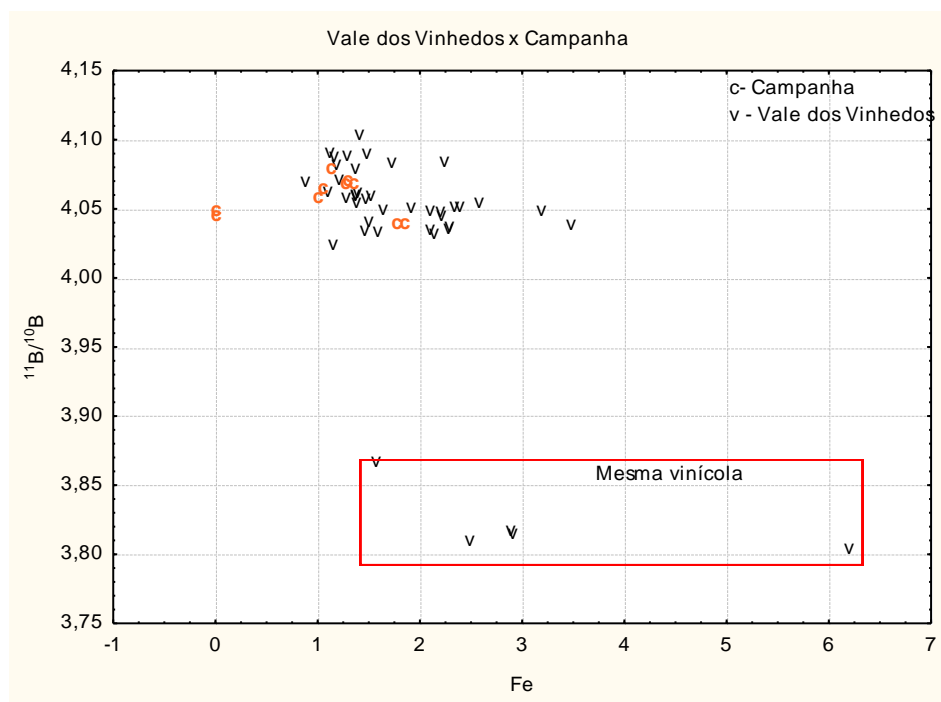


Figura 51: Características regionais da Campanha e do Vale dos Vinhedos apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Fe.

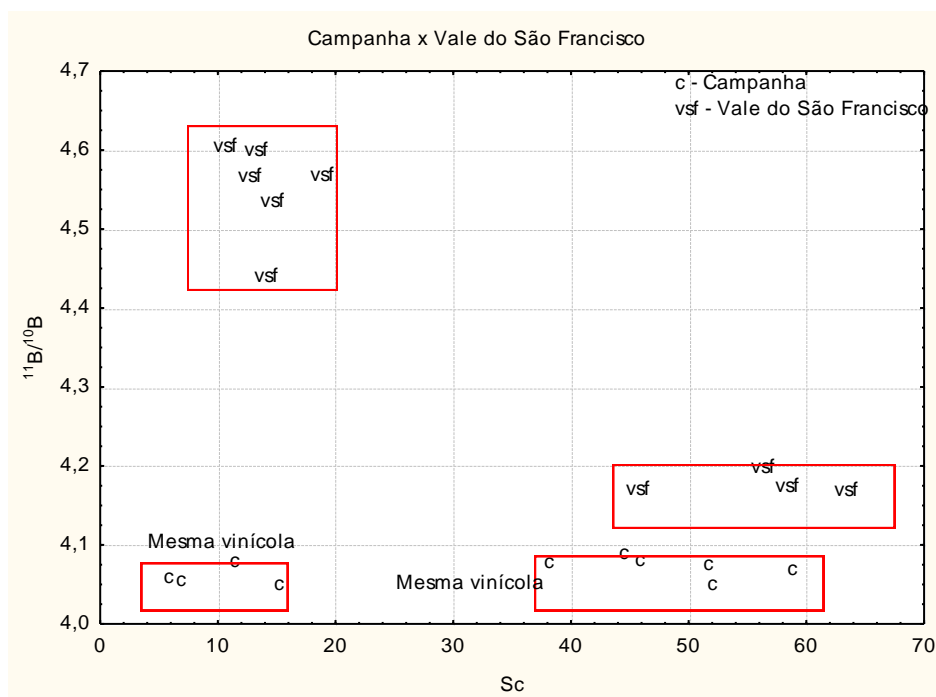


Figura 52: Definição das regiões da Campanha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Sc.

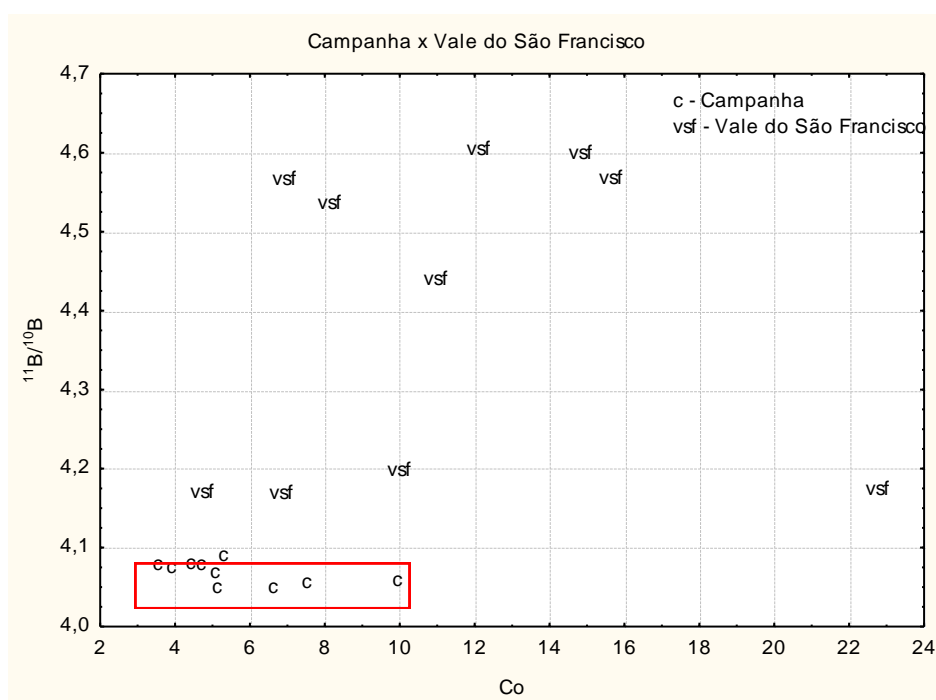


Figura 53: Definição das regiões da Campanha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Co.

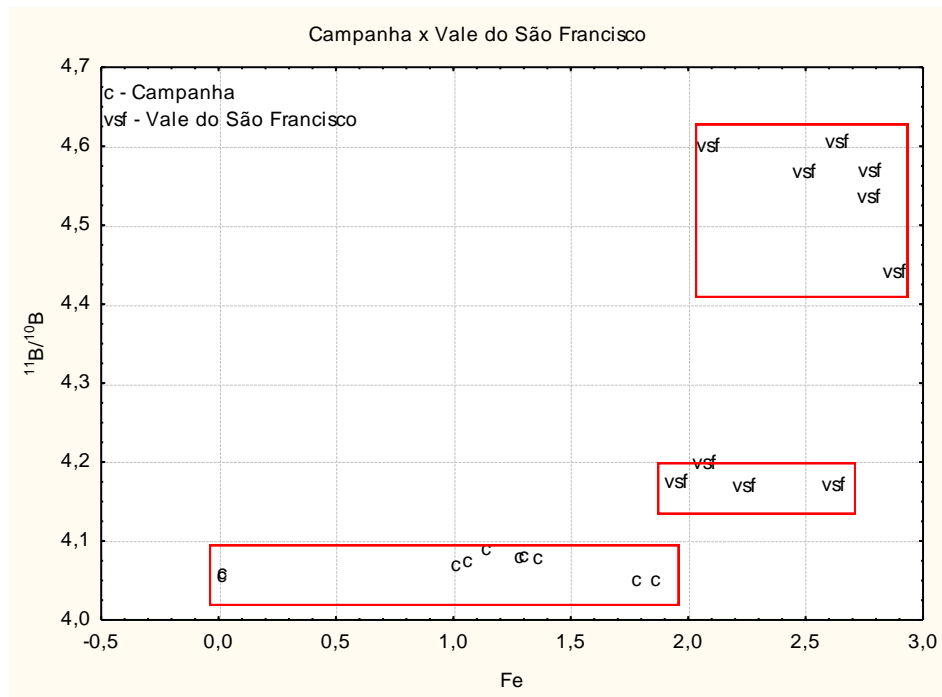


Figura 54: Definição das regiões da Campanha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Fe.

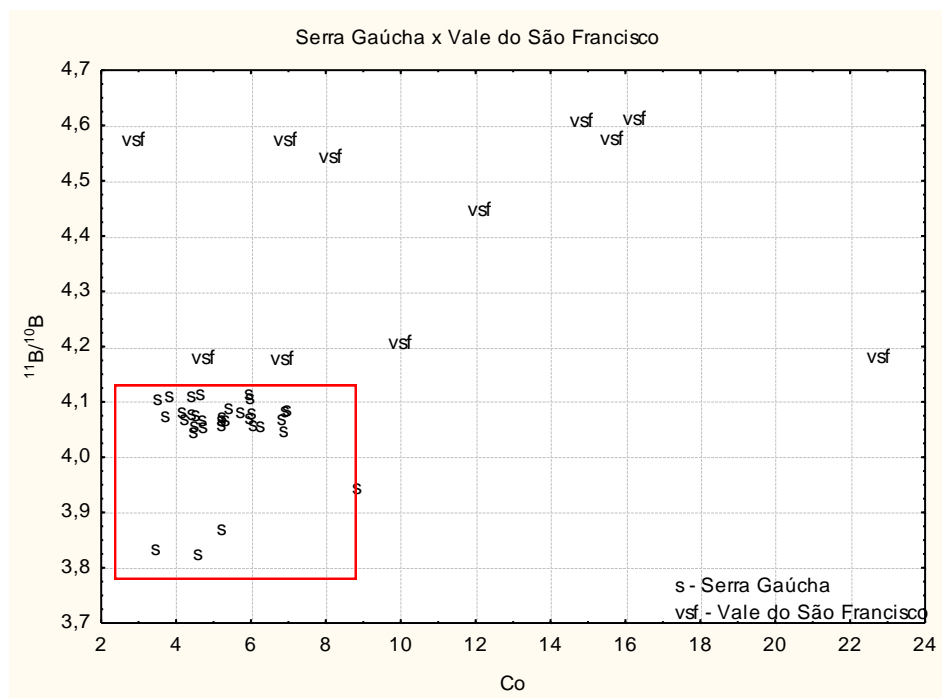


Figura 55: Definição das regiões da Serra Gaúcha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Co.

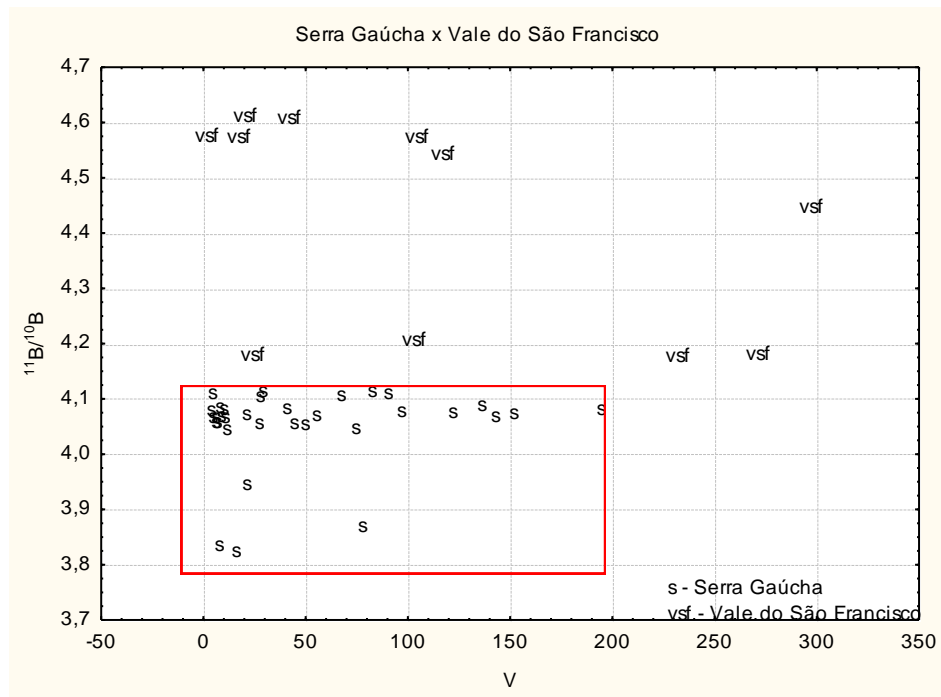


Figura 56: Definição das regiões da Serra Gaúcha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x V.

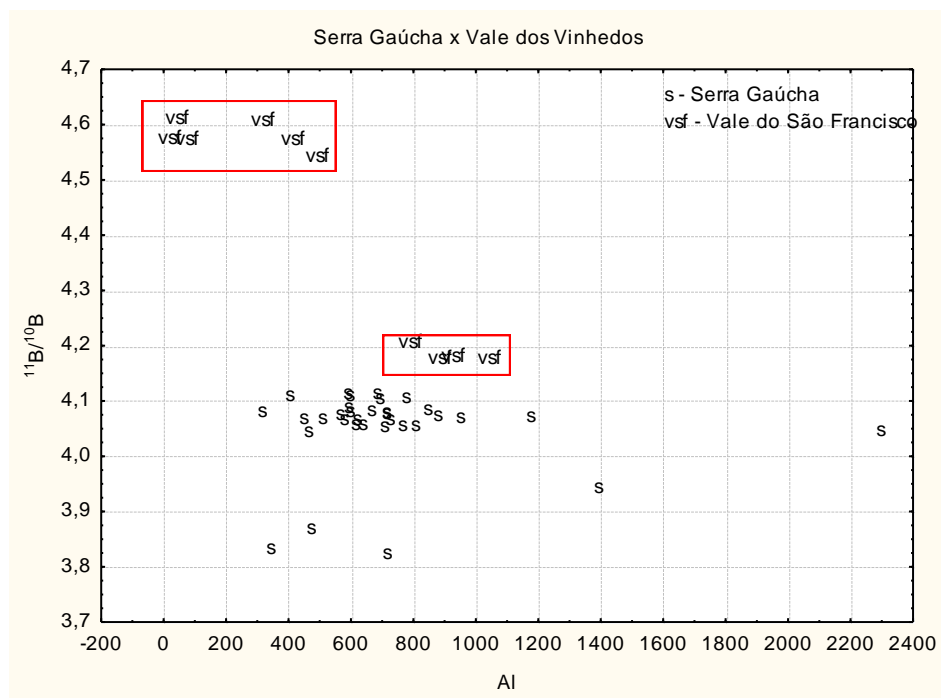


Figura 57: Definição das regiões da Serra Gaúcha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Al.



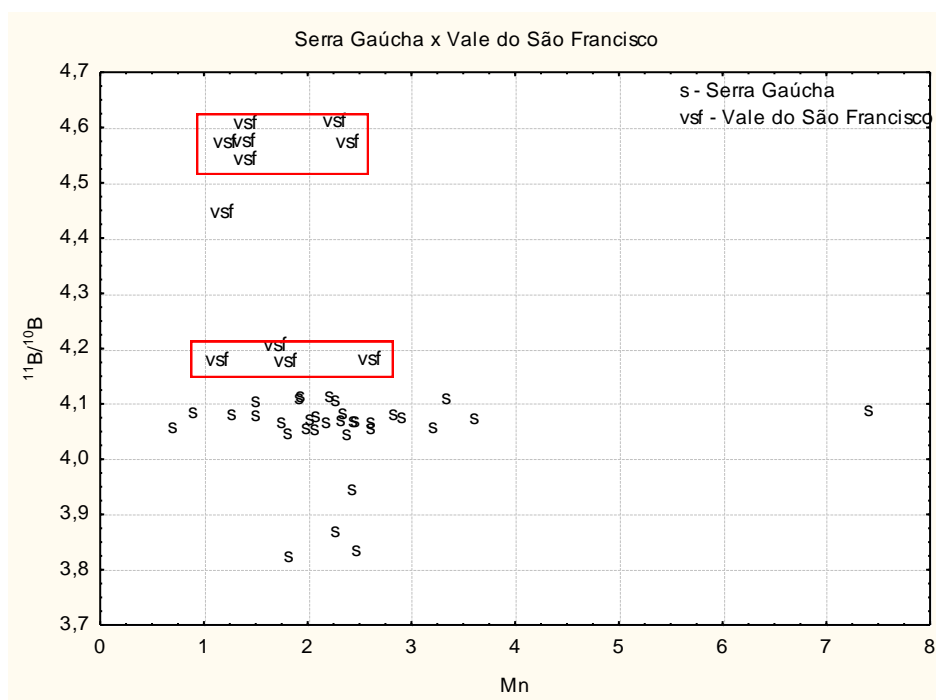


Figura 58: Características regionais da Campanha e do Vale dos Vinhedos apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Mn.

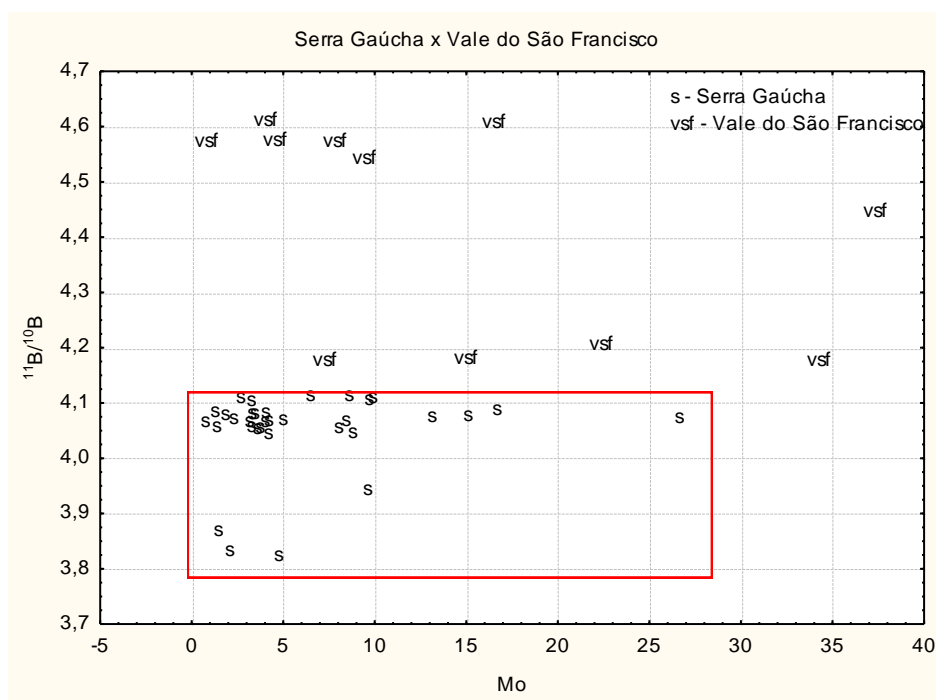


Figura 59: Definição das regiões da Serra Gaúcha e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Mo.

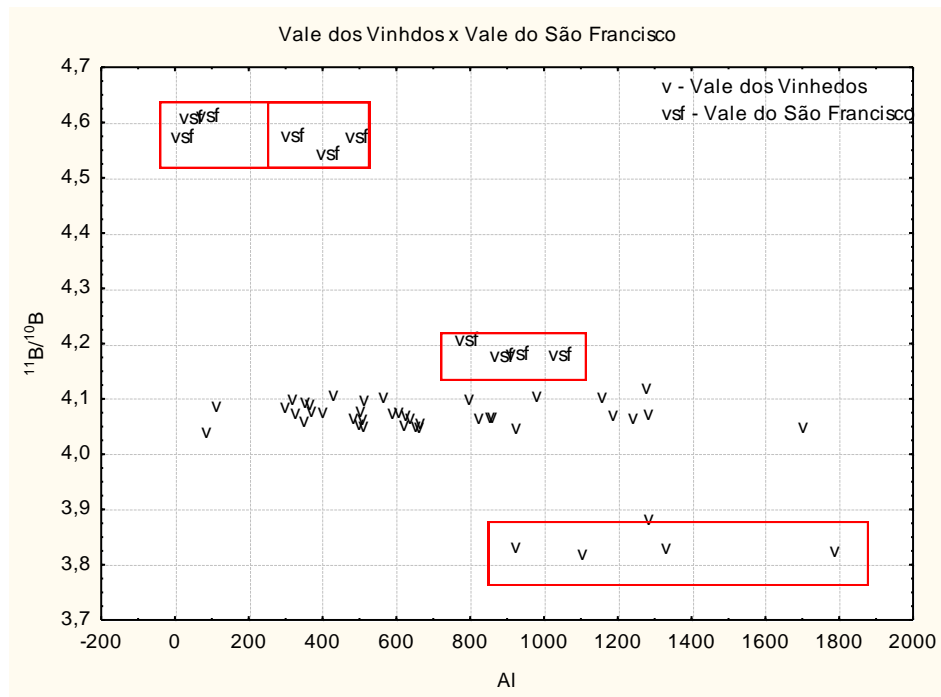


Figura 60: Definição das regiões do Vale dos Vinhedos e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Al.

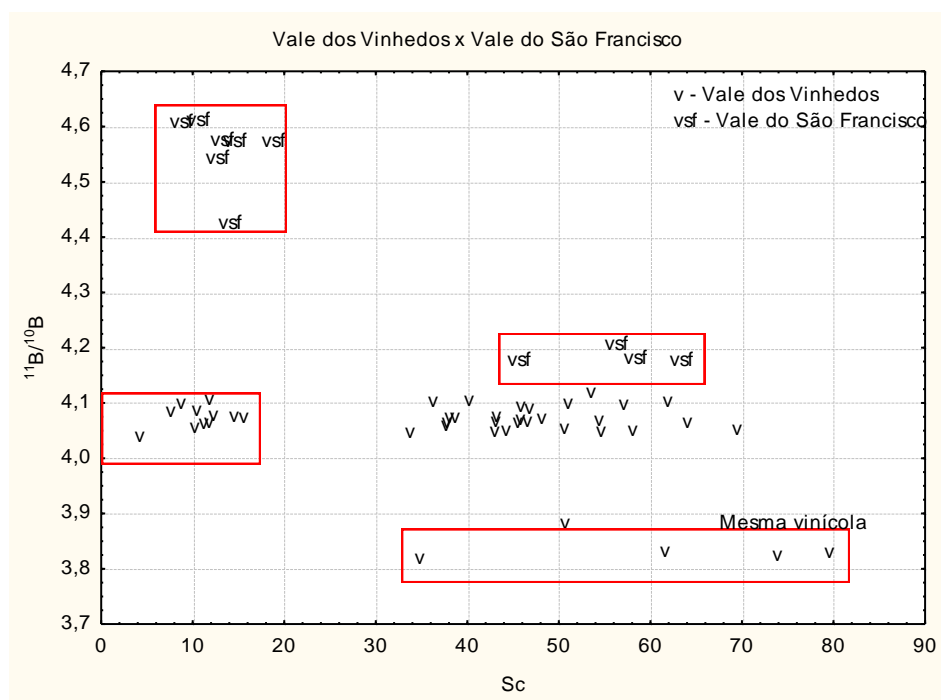


Figura 61: Definição das regiões do Vale dos Vinhedos e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Sc.

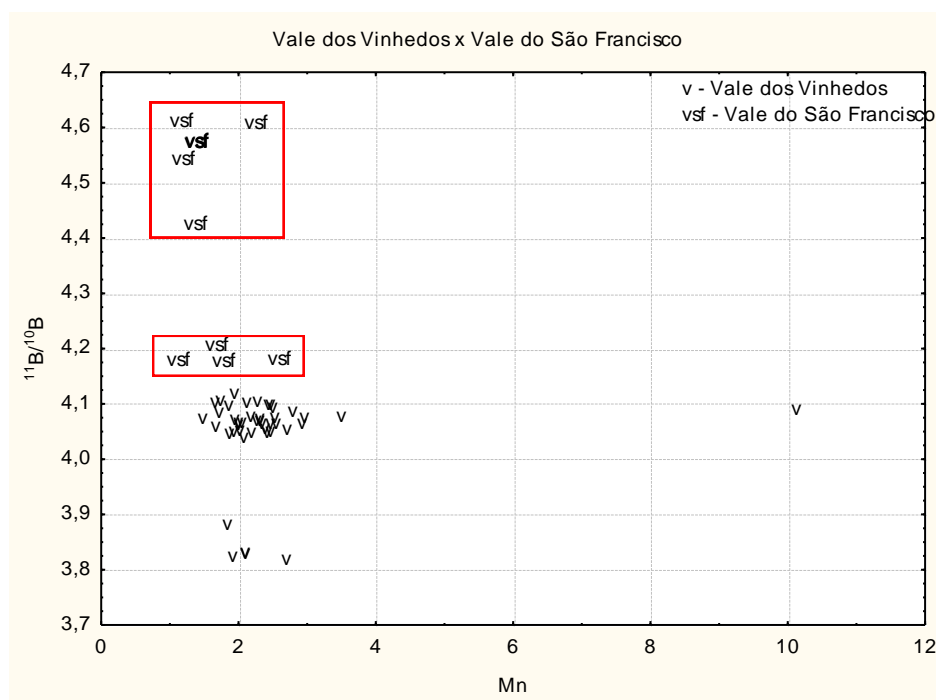


Figura 62: Definição das regiões do Vale dos Vinhedos e do Vale do São Francisco apontada pela razão isotópica de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  x Mn.

#### 8.4.3

#### Razão isotópica $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ em vinhos varietais brasileiros

Os vinhos “Cabernet Sauvignon” produzidos na Serra Gaúcha, Vale dos Vinhedos e Campanha Gaúcha não apresentaram diferenças. (Tabela39 e Fig. 63). Os “Merlot” produzidos na Serra Gaúcha e no Vale dos Vinhedos e os “Tannat” da Serra Gaúcha, Campanha e Vale dos Vinhedos não apresentaram diferenças significativas (Anexos XVI e XVII e Fig.64). Observando-se a Fig. 65, os vinhos “Tannat” são os que mais variam entre as regiões estudadas. Neste caso, tanto a geologia, a geografia quanto os mecanismos de fixação e absorção do boro podem estar contribuindo para esta diferença entre as cultivares.

Tabela 39: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos varietais Cabernet Sauvignon produzidos no Vale dos Vinhedos, Serra Gaúcha e Campanha para a razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ .

Anova: fator único

$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$

#### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Vale dos Vinhedos	12	48,6	4,05	$3,0 \times 10^{-4}$
Serra Gaúcha	3	11,9	3,96	0,019
Campanha	2	8,09	4,04	$2,7 \times 10^{-3}$

#### ANOVA

Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,016	2	0,008	2,75	0,098	3,73
Dentro dos grupos	0,042	14	0,003			
Total	0,058	16				

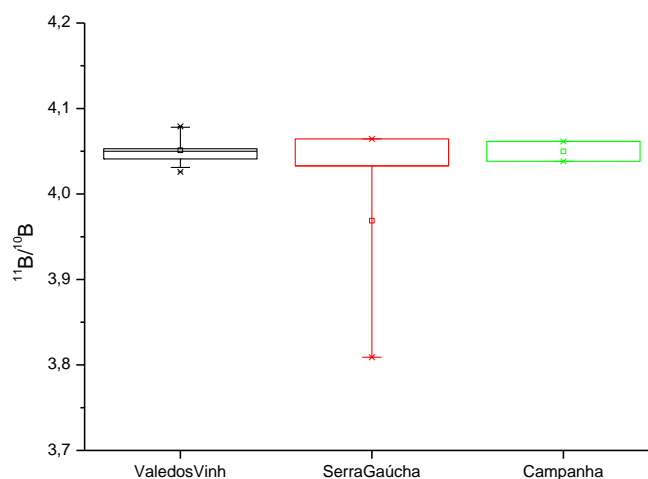


Figura 63: Variação das razão isotópicas  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  de boro nos vinhos Cabernet Sauvignon. Na sequência Vale dos Vinhedos, Serra Gaúcha e Campanha.

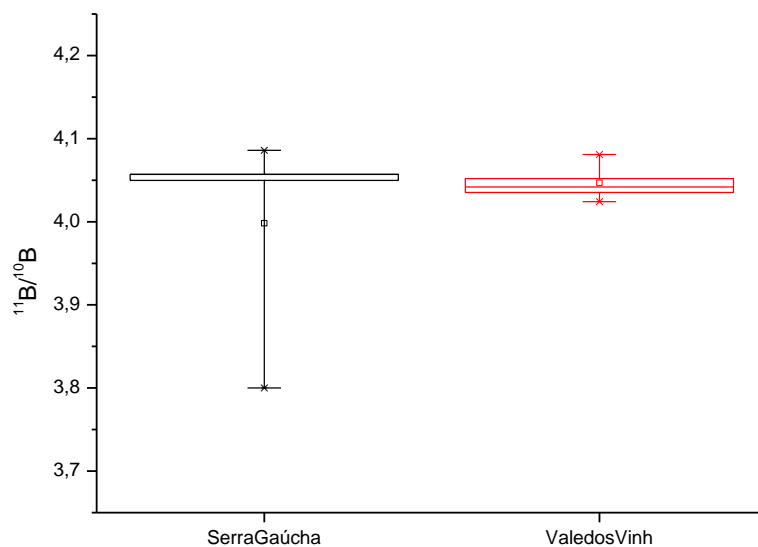


Figura 64: Variação das razão isotópicas  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  de boro nos vinhos Merlot. Na sequência Serra Gaúcha e Vale dos Vinhedos.

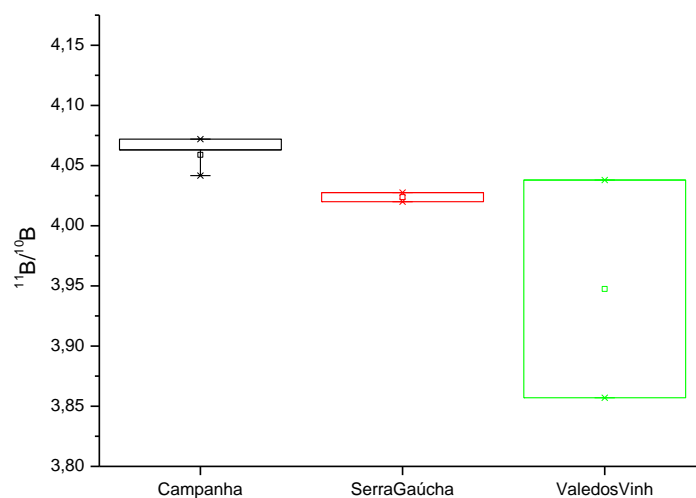


Figura 65: Variação das razão isotópicas  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  de boro nos vinhos Tannat. Na sequência Campanha, Serra Gaúcha e Vale dos Vinhedos.

## 8.4.4.

**Razões isotópicas  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  e  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  em vinhos estrangeiros**

De acordo com os resultados obtidos a partir da análise de variância, os vinhos produzidos nos países listados na Tabela 38 diferem entre si (Tabela 41 e Fig.66). A geografia pode ter um forte impacto sobre esta variação, uma vez que, em países como o Chile e em algumas regiões produtoras da Itália pode haver influência marítima que pode vir a alterar a composição isotópica de boro. As diferenças geológicas e dos tratos agrícolas também podem contribuir para esta variação.

Tabela 40: Análise de variância, ANOVA, dos vinhos para a razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ .

Anova: fator único  
 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$

RESUMO							
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
Brasil	92	409	4,05	0,017			
Argentina	7	28,5	4,07	$7,0 \times 10^{-4}$			
Chile	14	57,0	4,07	$5,4 \times 10^{-3}$			
Portugal	5	20,6	4,12	$3,2 \times 10^{-3}$			
Espanha	2	8,31	4,15	$2,4 \times 10^{-3}$			
França	5	20,7	4,13	$1,2 \times 10^{-2}$			
Itália	6	24,6	4,10	$1,8 \times 10^{-4}$			
África do Sul	4	17,2	4,31	0,011			

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,348	7	0,049	<b>3,53</b>	0,001	2,08
Dentro dos grupos	1,91	127	0,014			
Total	2,26	134				

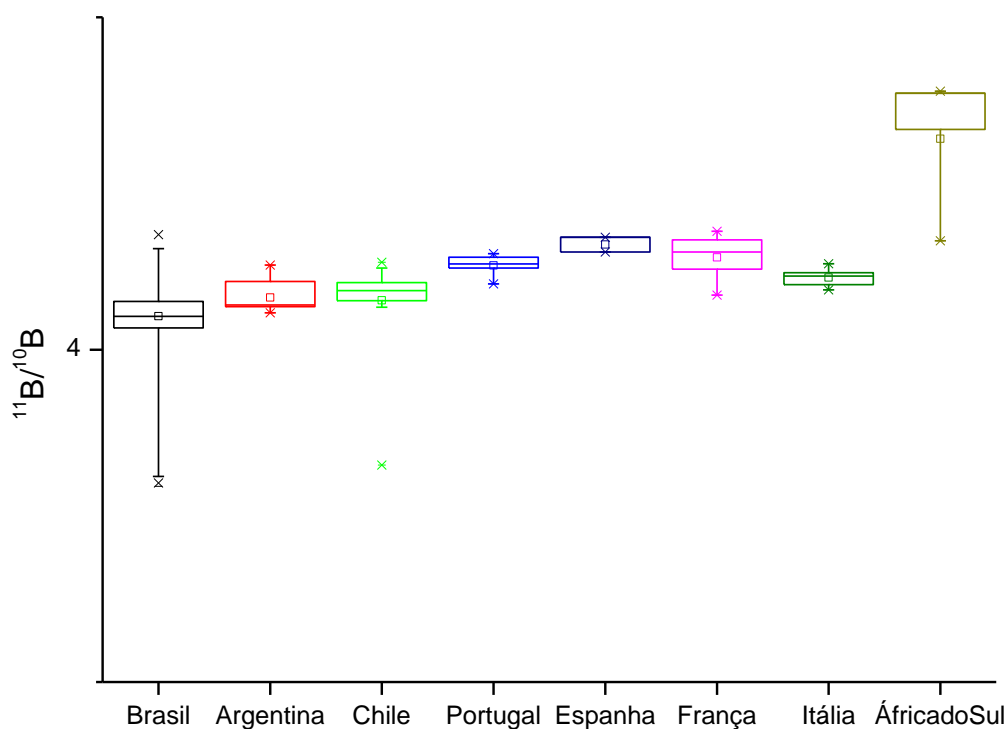


Figura 66: Variação da razão isotópica  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  em vinhos.

#### 8.4.5

##### **Estatística multivariada envolvendo a caracterização inorgânica e razões isotópicas de vinhos brasileiros**

Para esta análise estatística foram excluídos os vinhos que apresentaram concentrações de boro abaixo do limite de detecção. Incluindo os valores das razões isotópicas aos resultados obtidos pela caracterização inorgânica dos vinhos brasileiros, é possível distinguir as regiões Nordeste e Sul com aproximadamente 72%. O fator 1 discriminou as regiões citadas e o fator 2 discriminou os vinhos produzidos na cidade de Bento Gonçalves, na Serra Gaúcha e definiu os estados da Bahia e Pernambuco, no Vale do São Francisco (Fig.67).

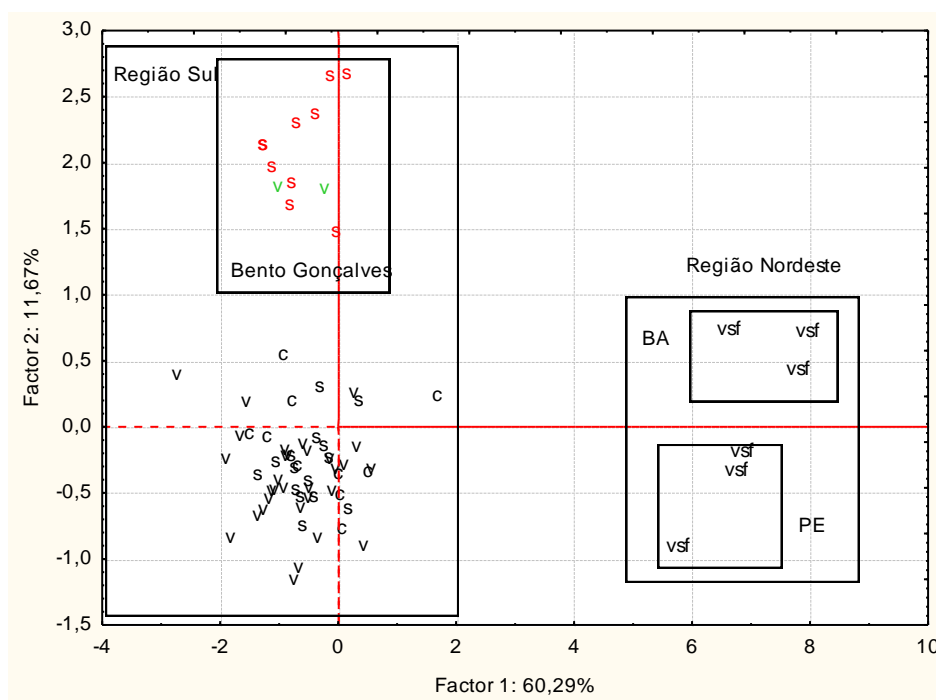


Figura 67: Discriminação das regiões Nordeste e Sul do Brasil. Definição das cidades produtoras de vinho do Sul e do Nordeste do país.

Dois grupos são observados, o primeiro formado por Li, Co, Sr e  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ , e o segundo por Cs, Rb, P e Mg. Li e Sr têm recebido atenção nos estudos de origem geográfica, o cobalto é um constituinte essencial de solos férteis (Lee, 1999). A razão  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ , como anteriormente mencionado, está diretamente relacionada à geologia e à geografia da região e aos tratamentos e práticas agrícolas aplicados. O segundo grupo é formado pelos elementos que são nutrientes essenciais para o desenvolvimento da videira, P e Mg, e pelos alcalino-terrosos (Fig. 68).



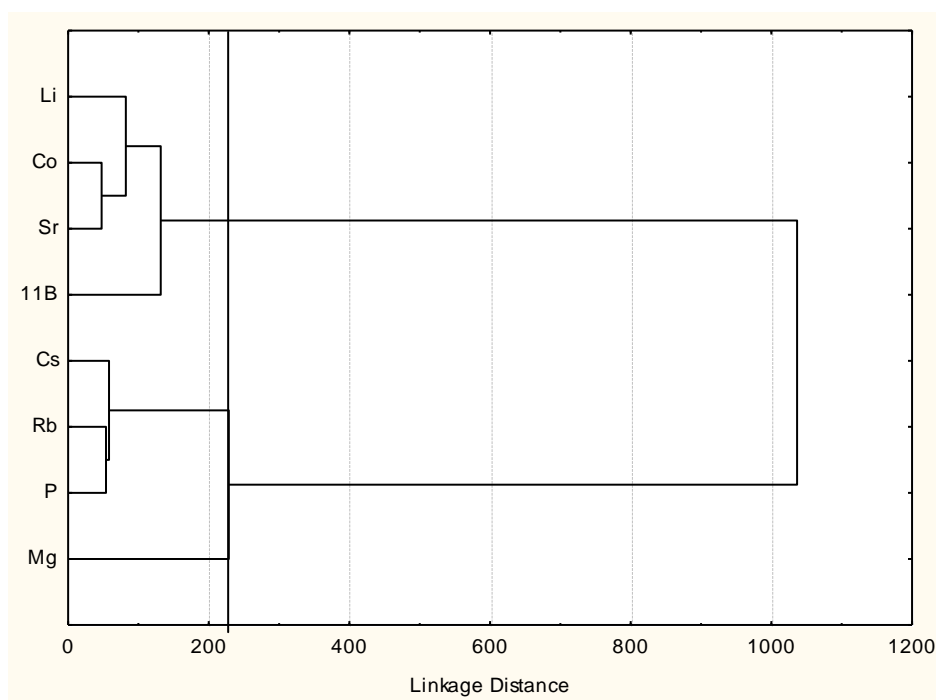


Figura 68: Dendrograma das variáveis que definiram as regiões e cidades produtoras de vinhos do Brasil baseado na caracterização inorgânica e dos isótopos de boro.

Por fim, incluindo também as razões isotópicas de chumbo à análise estatística, tem-se apenas a definição das regiões Nordeste e Sul. As razões de chumbo, Cs, Rb, Mg, P, Ce e Sr são as variáveis que se apresentam como as “impressões digitais” destas regiões (Figs. 69 e 70).

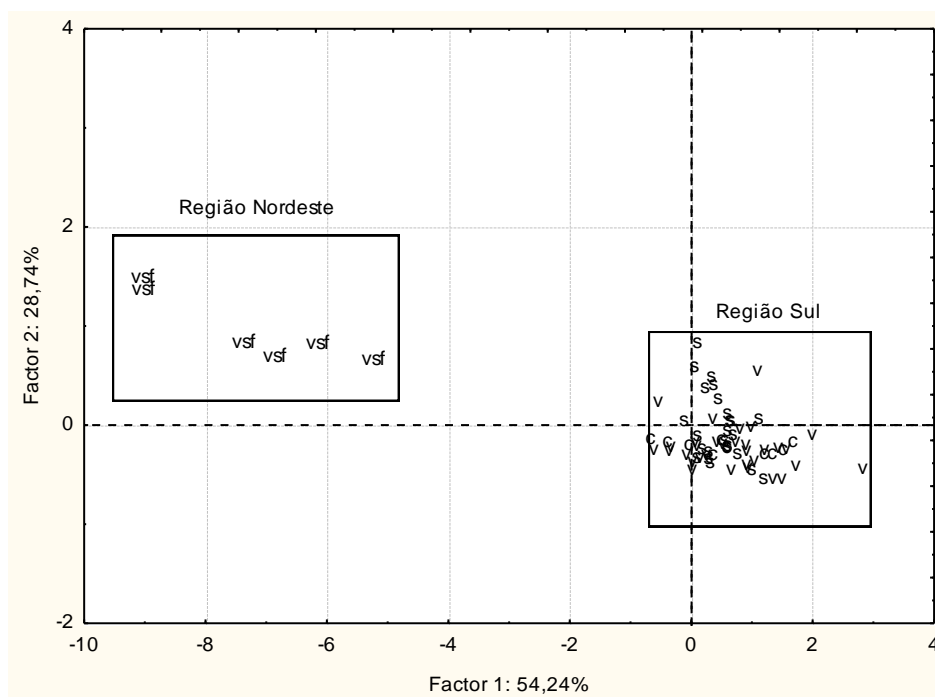


Figura 69: Discriminação das regiões Nordeste e Sul do Brasil. Definição das cidades produtoras de vinho do Sul e do Nordeste do país tendo todas as variáveis envolvidas.

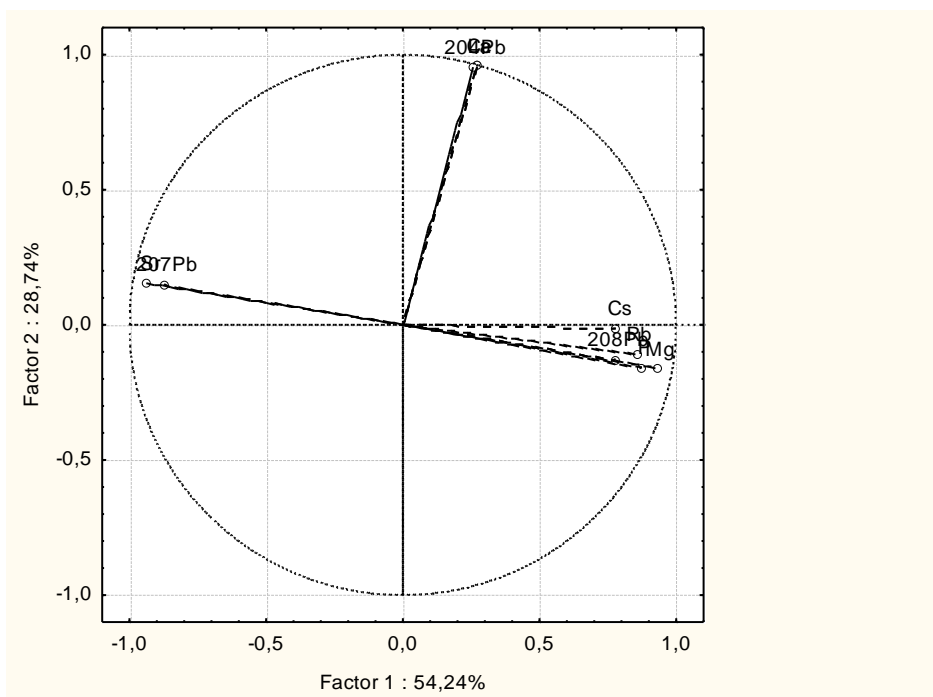


Figura 70: Projeção das variáveis que definiram as regiões produtoras de vinhos do Brasil baseado na caracterização inorgânica e isotópica.

## 9.

**Conclusão**

Um grupo de elementos e/ou razões isotópicas foi capaz de discriminar os pólos produtores de vinho no Sul e Nordeste do Brasil, mas não o suficiente para se definir as regiões produtoras de vinhos do Rio Grande do Sul, em especial o Vale dos Vinhedos. Ficou claro neste trabalho que o emprego da estatística multivariada aos dados obtidos através das determinações inorgânicas e isotópicas é uma ferramenta indispensável à química analítica.

- **A caracterização inorgânica revelou:**

1. A caracterização inorgânica não é suficiente para que se defina as sub-regiões produtoras de vinhos do Sul do país. Nove elementos, Rb, Cs, Mg, P, Eu, Sm, Co, Li e Sr, dispostos em três fatores, definiram claramente as regiões Nordeste e Sul;
2. A avaliação do conteúdo mineral de Li, Mg e Rb dos vinhos varietais Cabernet Sauvignon e Merlot exibiu uma possibilidade de caracterização das regiões da Campanha e da Serra Gaúcha ;
3. Cinco elementos majoritários, Rb, Mn, P, Mg e Sr, distribuídos em dois fatores, distinguiram os vinhos produzidos no Brasil (Vale dos Vinhedos), Argentina e Chile;
4. Oito elementos, Mn, Rb, Ba, Eu, K, Li, Mg e Fe, contribuíram para definir as duas regiões produtoras de vinhos da Argentina (Mendoza e Patagônia) e evidenciaram dois sub-grupos ao grupo dos vinhos brasileiros: um formado por vinhos de safras entre 1998-2000 e outro formado por vinhos especiais como os “Reserva” e os “*Assemblage*”;
5. Foram encontradas diferenças entre os vinhos varietais Argentinos, Brasileiros e Chilenos;

O estudo envolvendo as razões isotópicas de boro e chumbo, pela primeira vez aplicado aos vinhos brasileiros, mostrou ser uma importante ferramenta para a caracterização de regiões e/ou países:

- **Quanto às razões isotópicas de chumbo:**

1. Apesar da diferença estatisticamente significativa apontada pela ANOVA, a razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  não foi suficiente para definir as regiões produtoras de vinhos do Sul. Porém, teve um impacto sobre os vinhos produzidos na Bahia e em Pernambuco, no Vale do São Francisco;

2. Sua inclusão na análise estatística multivariada reforça ainda mais a definição dos pólos produtores do Sul e Nordeste.

- **Quanto às razões isotópicas de boro:**

1. Não foram observados os efeitos que poderiam se provocados pela influência do  $^{12}\text{C}$ ;
2. A adição de manitol às amostras não foi necessária;
3. A inclusão dos dados da razão isotópica de boro contribuiu para a definição das regiões do Sul e do Nordeste brasileiro.

Para os trabalhos futuros, citamos a importância da caracterização do solo das vinícolas, das etapas do processo de vinificação, do monitoramento ambiental (água, ar, práticas agrícolas), da análise de outros isótopos, como de carbono, oxigênio e nitrogênio. Isto tornaria possível uma maior compreensão das alterações nas concentrações dos elementos ao longo do processo de vinificação e da real influência do ambiente na composição final do vinho.

## 10.

## Referências

- ACADEMIA DO VINHO, (<http://www.academiadovinho.com.br>, acessado em 02/02/2011).
- EMBRAPA, <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/indicacao.html>), acessado em 10/03/09.
- EMBRAPA, <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/anais/igvaledosvinhedos.pdf>, acessado em 05/12/2011).
- EMBRAPA, [http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/prod\\_int/regiaosf.html](http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/prod_int/regiaosf.html), acessado em 07/12/2011.
- SITE DO VINHO BRASILEIRO, [www.sitedovinhobrasileiro.com.br](http://www.sitedovinhobrasileiro.com.br), acessado em 11/08/2010.
- VINHO VIRTUAL, <http://www.vinhovirtual.com.br>).
- <http://www.agrosoft.org.br/agropag/215205.htm>, acessado em 05/12/2011
- <http://www.frutas.radar-rs.com.br/produtor-novopolo.html>, acessado em 01/12/2011
- <http://www.iblog.com.br/vinho.php?itemid=23702>, acessado em 05/12/2011.
- <http://falandodevinhos.wordpress.com/2008/03/07/chile-regioes-e-uvas/>, acessado em 12/09/2011.
- <http://pt.wikipedia.org/wiki/Mosto>, acessado em 16/04/2013.
- [www.chem.agilent.com](http://www.chem.agilent.com), acessado em 18/04/2013.
- ADAMI, L., DUTRA, S. V., MARCON, A. R., CARNIELLI, G. J., ROANI, C. A., VANDERLINDE, R. Geographic origin of southern Brazilian wines by carbon and oxygen isotope analysis. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, 24 (2010), 2493-2948.
- ALEIXANDRE, J. L., LIZAMA, V., ALVAREZ, I., GARCÍA, M. J. Varietal differentiation of red wines in Valencian region (Spain). **Journal Agricultural and Food Chemistry**, 50 (2002), 751-755.
- ALMEIDA, C. M., VASCONCELOS, M. T. S. D. ICP-MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 16, (2001) 607-611.
- ALMEIDA, C. M., VASCONCELOS, M. T. S. D. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wines origin. **Journal of agricultural and food chemistry**, 51 (2003), 4788-4798.
- ALMEIDA, C. M. R., VASCONCELOS, M. T. S. D. Does the winemaking process influence the wine  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ? A case study. **Food chemistry**, 85 (2004) 7-12.

- ÁLVAREZ, M., MORENO, I. M., JOS, A. M., CAMEÁN, A. M., GONZÁLEZ, A. G. Study of mineral profile of Montilla-Moriles “fino” wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, 20 (2007), 391-395.
- ÁLVAREZ, M., MORENO, I. M., JOS, A., CAMEÁN, A. M., GONZÁLEZ, A. G. Differentiation of “two Andalusian DO ‘fino’ wines according to their metal content from ICP-OES by using supervised pattern recognition methods. **Microchemical Journal**, 87 (2007), 72-76.
- ANDRADE, M. F., SOUZA, D. J. P., SILVA, J. B. P., PAIM, A. P. S. Análise multivariada de parâmetros físico-químicos em amostras de vinhos tintos comercializados na região metropolitana do Recife. **Química Nova**, 31 (2) (2008), 296-300.
- ANJOS, M. J., LOPES, R. T., JESUS, E. F. O., MOREIRA, S., BARROSO, R.C., CASTRO, C. R. F. Trace elements determination in red and White wines using total-reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B**, 58 (2003), 2227-2232.
- ARAUGAGNEUR, S., MÉDINA, B. Determination of rare earth elements in wine by inductively coupled plasma mass spectrometry using a microconcentric nebulizer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 11 (1996), 713-721.
- VANITOYANNIS, I. S., KATSOTA, M. N., PSARRA, E. P., SOUFLEROS, E. H., KATTITHRAKA, S. Application of quality control methods for assessing wine authenticity: use of multivariate analysis (chemometrics). **Trends in Food Science & Technology**, 10 (1999), 321-336.
- BARBASTE, M., HALICZ, L., GALY, A., MEDINA, B., EMTEBORG, H., ADAMS, F. C., LOBINSKI. Evaluation of the accuracy of the determination of lead isotope in wine by ICP-MS using quadrupole, multicollector magnetic sector and time-of-flight analyzers. **Talanta**, 54 (2001), 307-317.
- BARBASTE, M., Robinson, K., GUILFOYLE, S., Medina, B., LOBINSKI, R. Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 17 (2002), 135-137.
- BAXTER, M. J., CREWS, H. M., DENNIS, M. J., GOODALL, I., Anderson, D. The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. **Food Chemistry**, 60 (1997), 443-450.
- BENTLIN, F. R. S., PULGATI, F. H., DRESSLER, V. L., POZEBON, D. Elemental Analysis of Wines from South America and their Classification According to Country. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 22 (2), (2011), 327-336.

- BEVIN, C. J., DAMBERGS, R. G., FERGUSON, A. J., COZZOLINO, D. Varietal discrimination of Australian wines by means of mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis. **Analytica Chimica Acta**, 621 (2008), 19-23.
- BORGES, E. P. **ABC ilustrado da vinha e do vinho**. Rio de Janeiro: Maud, 2004. 2. ed.: 2008. 252 p.
- BRESCIA, M. A., KOŠIR, I. J., CALDAROLA, V., KIDRIČ, J., SACCO, A. Chemometric classification of Apulian and Slovenian wines using  $^1\text{H}$  NMR and ICP OES together with HPICE data. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, 51, 92003) 21-26.
- BRUYN, R. Provenance determination of South African wines with quadrupole-based ICP\_MS measurements of  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  isotope ratios. 2008 **Master dissertation**. University of Johannesburg,
- BUSNARDO, N. G., PAULINO, J. F., AFONSO, J. C. Recuperação de cobalto e lítio de baterias de lítio usadas. **Química Nova**, 30 (4) (2007), 995-1000.
- CATARINO, S. C. G. Metais contaminantes nos vinhos. Ocorrência por influência das bentonitas. **Tese de doutorado**. Universidade Técnica de Lisboa. 2006.
- CATARINO, S., CURVELO-GARCIA, A. S., DE SOUSA, R. B. Revisão: elementos contaminantes nos vinhos. **Ciência Téc. Vitiv.**, 23(1)(2008) 3-19.
- COTZEE, P. P., STEFFENS, F. E. EISELEN, R. J., AUGUSTYN, O. P., BALCAEN, L., VANHAECKE, F. Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, 53, (2005) 5060-5066.
- COTZEE, P. P., VANHAECKE, F. Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP-mass spectrometry measurements of boron isotope ratios. **Analytical Bioanalytical Chemistry**. 383(2005), 977-984.
- D'AGOSTINI, D., DAUDT, C. E. Presença de cádmio em mostos e vinhos. **Ciência Rural**, 1 (1997), 145-149.
- DÍAZ, C., CONDE, J. E., ESTÉVEZ, D., OLIVERO, S, J, P., TRUJILLO, P., P.; Application of multivariate and artificial neural networks for the differentiation of red wines from the Canary Islands according to the island of origin. **Journal of agricultural and food chemistry**. 51 (2003), 4303-4307.
- 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. **Anal. Bioanal. Chem.**, 401 (2011), 1571-1576.
- ETTLER, V, MIHALJEVIČ, M., KOMÁREK, M. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. **Anal. Bioanal. Chem.**, 378 (2004), 311-317.

- ESCHNAUER, H. Trace elements in must and wine primary and secondary contents. **Am. J. Enol. Vitic.**, 33(4) (1982), 226-230.
- FABANI, M. P., ARRÚA, R. C., VÁZQUEZ, F., DIAZ, M. P., BARONI, M. V., WUNDERLIN, D. A. Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. **Food Chemistry**, 119 (2010), 372-379.
- FRESCHI, G. P. G., DAKUZAKU, C. S., MORAES, M., NÓBREGA, J. A., NETO, J. A. G. Simultaneous determination of cadmium and lead in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, 56 (2001), 1987-1993.
- GALACHO, C. **A química doce do vinho**. Universidade de Évora – Departamento de Química. Disponível online em: [http://home.uevora.pt/~ueline/quimica\\_para\\_todos/a\\_quimica\\_doce\\_do\\_vinho.pdf](http://home.uevora.pt/~ueline/quimica_para_todos/a_quimica_doce_do_vinho.pdf), acessado em 12/09/2012.
- GALGANO, F., FAVATI, F., CARUSO, M., SCARPA, PALMA, A. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. **Food Science and Technology**, 41 (2008), 1808-1815.
- GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma**. Piracicaba: CENA, 1999. P 118: il ( Série Didática, v. 4).
- GOGOY, J. M., GODOY, M. L. D. P., ARONNE, C. Application of inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry for the determination of monazite ages by lead isotope ratios. **J. Braz. Chem. Soc.**, 18 (5) (2007), 969-975.
- GODOY, M. L. D. P., GODOY, J. M., ROLDÃO, L. A., TAUHATA, L. Determination of total content and isotopic compositions of plutonium and uranium in environmental samples for safeguard purposes by ICP-MS. **Journal of Environmental Radioactivity**, 100 (2009), 613-625.
- GONZÁLVEZ, A., ARMENTA, S., DE LA GUARDIA, M. Trace-element composition and stable isotope ratio for discrimination of foods with Protected Designation of Origin. **Trends in Analytical Chemistry**, 28, (2009), 1295-1311.
- GONZÁLVEZ, A., LLORENS, A., CERVERA, M. L., ARMENTA, S., DE LA GUARDIA, M. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. **Food Chemistry**, 112 (2009), 26-34.
- GREEF, L. The classification of agricultural products according to geographical origin by mean of quadrupole-based ICP-mass spectrometry for the determination of  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  isotope ratios, and the study of boron isotope fractionation. **Master dissertation**. 2008, University of Johannesburg.
- GREEN, J. A., PARR, W. V., BREITMEYER, J., VALENTIN, D., SHERLOCK, R. Sensory and chemical characterization of Sauvignon blanc wine: Influence of source of origin. **Food Research International**, 44 (2011), 2788-2797.



- GREMAUND, G., QUAILE, S., PIANTINI, U., PFAMMATTER, E., CORVI, C. Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. **Eu. Food Res. Technolog**, 219, (2004) 97-104.
- GRINDLAY, G., MORA, J., GRAS, L., LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications. **Analytica Chimica Acta**, 691 (2011), 18-32.
- HAIR, J. E., BLACK, W. C., BABIM, B. J., ANDERSON, R. E., THATAM, R. **Análise Multivariada de Dados**. Editora: Bookmam, 6ª edição. 2009. p 688.
- HASHIZUME, T., Tecnologia do vinho. In: **Biotecnologia industrial: Biotecnologia na produção na produção de alimentos**. AQUARONE, E., BORZANI, W., SCHMIDELL, W., LIMA, U. de A. São Paulo: Edgard Blüncher LTDA. 2001. Cap. 2, p.
- 
- HELD, A., TAYLOR, P. D. P. A calculation method based on isotope ratios for the determination of dead time and its uncertainty in ICP-MS and application of the method to investigating some features of continuous dynodes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 14 (1999), 1075-1079.
- HORII, S., HASHIGUCHI, T., IZU, H., SUDO, S. Analysis of element composition of Japanese and other wine and their classification. **J. Japan. Soc. Hort. Sci.**, 80 (4) (2011), 506-511.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056p.
- IGLESIAS, M., BESALÚ, E., ANTICÓ, E., Internal Standardization – Atomic spectrometry and Geographical Pattern Recognition Techniques for the multielement analysis and classification of Catalanian red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55, (2007), 219-225.
- JAKUBOWSKI, N., BRANDT, R., STUEWER, D., ESCHNAUER, H. R., GÖRTES. Analysis of wines by ICP-MS: is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance? **Fresenius J. Anal. Chem.**, 364 (1999), 424-428.
- KMENT, P., MIHALJEVIČ, M., ETTLER, V., ŠEBEK, O., STRNAD, L., ROHLOVÁ, L. Differentiation of Czech wines using multielement composition – A comparison with vineyard soil. **Food Chemistry**, 91 (2005) 157-165.
- KALLITHRAKA, S., ARVANITOYANNIS, I. S., KEFALAS, P., EL-ZAJOULI, A., SOUFLEROS. E., PSARRA, E. Instrumental and sensory analysis of Greek wines: implementation of principal component analysis (PCA) for classification according to geographical origin. **Food Chemistry**, 73 (2001), 501-514.

- KELLY, S., HEATON, K., HOOGEWERFF, J. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. **Trends in Foods Science & Technology**, 16, (2005) 555-567.
- KOREŇOVSKÁ, M., SUSHAJ, M. Identification of some Slovakian and European wines origin by the use of factor analysis of elemental data. **Eur. Food Res. Technol.**, 221 (2005), 550-558.
- LARA, R., CERUTTI, S., SALONIA, J. A., OLSINA, R. A., MARTINEZ, L. D. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES. **Food and Chemical Toxicology**, 43(2005) 293–297.
- LATORRE, M. J., GARCÍA-JARES, C., MÉDINA, B., HERRERO, C. Pattern recognition analysis applied to classification of wines from Galicia (northwestern Spain) with certified brand origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 42 (1999), 1451-1455.
- LAURIE, V. F., VILLAGRA, E., TAPIA, J., SARKIS, J. E. S., HORTELLANI, M. Analysis of major metallic elements in Chilean wines by atomic absorption spectrometry. **Ciencia e Investigacion Agraria**, 37 (2), (2010), 77-85.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edigar Bluncher, 1999. 5ª edição, 527 p.
- LEMO, V. A., GUARDIA, M., FERREIRA, S. L. C. An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS. **Talanta**, 58 (2002), 475-480.
- LIU, L., COZZOLINO, D., CYNKAR, W. U., GISHEN, M., COLBY, C. B. Geographic classification of Spanish and Australian Tempranillo red wines by visible and near-infrared spectroscopy combined with multivariate analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 54 (2006), 6754-6759.
- LUCKX, D. M. A. M., VAN RUTH, S. M. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products. **Food Chemistry**, 107 (2008), 897-911.
- MACNEIL, K. **A bíblia do vinho**; tradução Laura Alves e Aurélio Rebello. Rio de Janeiro: Edidouro, 2003. Cap. 1, p. 18-102.
- MASSAT, Desire L. (Desire Luc),. **Handbook of chemometrics and qualimetrics**. Amsterdam: Elsevier, c1997. v. (Data handling in science and technology ; 20A e 20B) ISBN 0444897240 (vol. 20A)
- MARENGO, E., ACETO, M. Statistical investigation of the differences in the distribution of metal in Nebiolo-based wines. **Food Chemistry**, 81 (2003), 621-630.
- MELLO, L.M.R. Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2010. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/>>. Acesso em: 15 de agosto de 2011.

- MIHALJEVIČ, M., ETTLER, V., ŠEBEK, O., STRNAD, L., CHRASTNÝ, v. Lead isotope signatures of wine and vineyard soils-tracers of lead origin. **Journal of geochemical Exploration**, 88 (2006), 130-133.
- MIELE, A., RIZZON, L. A., ZANUS, M. C. Discrimination of Brazilian red wines according to the viticultural region, varietal, and winery origin. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 30 (1) (2010), 268-275.
- NASCIMENTO, J. A., DIONÍSIO, A. G. G., NASCIMENTO, E. C. L., FREITAS, S. K. B., ARAÚJO, M. C. U. Análise *screening* de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-VIS e quimiometria. **Química Nova**, 33 (2), 351-357.
- NOVÁK, M., EMMANUEL, S., VILE, M. A., EREL, Y., VÉRON, A., PAČES, T. WIEDER, R. K., VANĚČEK, M., ŠTĚPÁNOVÁ, M., BŘÍZOVÁ, E., HOVORKA, J. Origin of lead in eight Central European peats bogs determined from isotope ratios, strength, and operation times of regional pollution sources. **Environmental Science & technology**, 37 (3) (2003), 437-445.
- OGRINC, N., KOŠIR, I. J., KOCJANČIČ, M., KIDRIČ, J. Determination of authenticity, regional origin, and vintage of Slovenian wines using a combination of IRMS and SNIF-NMR. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, 49, (2001) 1432-1440.
- PANEQUE, P., ÁLVAREZ-SOTOMAYOR, M. T., CLAVIJO, A., GÓMEZ, I. A. Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing. **Microchemical Journal**, 94 (2010), 175-179.
- PARR, W. V., VALENTIN, D., GRENN, J. A., DACREMONT, C. Evaluation of French and New Zealand Sauvignon wines by experienced French wine assessors. **Food quality and preference**, (2009).
- PETRY, C. F. Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP-OES. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- POHL, P. What does metals tell us about wine? **Trends in Analytical Chemistry**, 26 (9) (2007), 941-949.
- RODRIGUES, S. M., OTERO, M., ALVES, A. A., COIMBRA, J., COIMBRA, M. A., PEREIRA, E., DUARTE, A. C. Elemental analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin. **Journal of Food Composition and Analysis**, 24 (2011), 548-562.
- RIOVANTO, R., CYNKAR, W. U., BERZAGHI, P., COZZOLINO, D. Discrimination between Shiraz wines from different Australian regions: The role of spectroscopy and chemometrics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 59 (2011), 10356-10360.
- ROSSMAN, A. Determination of stable isotope ratios in food analysis. **Food Reviews International**, 17 (3) (2001), 347-381.

- RIZZON, L. A., DALL'AGNOL, I. **Vinho tinto**. Brasília, DF: Embrapa Informação tecnológica, 2007. 45p.; Il. – (Coleção Agroindústria Familiar).
- RIZZON, L. A., MENEGUZZO, J. **Suco de uva**. Brasília, DF: Embrapa Informação tecnológica, 2007. 45p.; Il. – (Coleção Agroindústria Familiar).
- RIZZON, L. A., SALVADOR, M. B. G. Teores de cátions dos vinhos da microrregião homogênea viticultora de Caxias do Sul (MRH 311). **Comunicado técnico**, 4, (1987), 1-4.
- RIZZON, L. A., e MIELE, A. Avaliação da cv. Cabernet Sauvignon para a elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 22(2) (2002), 192-198.
- RIZZON, L. A. e MIELE, A. Avaliação da cv. Merlot para a elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 23 (2003), 156-161.
- RIZZON, L. A., MIELE, A. Efeito da safra vitícola na composição da uva, do mosto e dos vinho Isabel da Serra Gaúcha, Brasil. **Ciência Rural**, 36 (3) (2006), 959-964.
- RIZZON, L. A., SALVADOR, M. B. G., MIELE, A. Teores de cátions dos vinhos da Serra Gaúcha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 28 (3) (2008), 635-641.
- ŠPERKOVÁ, J., SUCHÁNEK, M. Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic). **Food Chemistry**, 93 (2005), 639-663.
- SCHIAVO, D., NEIRA, J. Y., NÓBREGA, J. A. Direct determination of Cd, Cu and Pb in wines and grape juices by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, 76 (2008), 1113-1138.
- SANTOS, C. E., SILVA, L. R. M., BOUFLEUR, L. A., DEBASTIANI, R., STEFENON, C. A., AMARAL, L., YONEAMA, M. L., DIAS, J. F. Elemental characterization of Cabernet Sauvignon wines using particle-induced X-ray emission (PIXE). **Food Chemistry**, 121 (2010), 244-250.
- SERAPINAS, P., VENSKUTONIS, P. R., ANINKEVIČIUS, V., EŽERINSKIS, Ž., GALDIKAS, A., JUZIKIEME. Step by step approach to multi-element data analysis in testing the provenance of wine. **Food Chemistry**, 107 (2008), 1652-1660.
- SIMÕES, O. As denominações de origem de vinhos portugueses e a recuperação de variedades nacionais de videiras (*Vitis Vinifera*). **Cernas - Centro de estudos de recursos naturais, ambiente e sociedade, escola superior de Coimbra**, 2007. Disponível on line em: [www.esac.pt/cernas/resumos\\_bdo/Resumo\\_Orlando.pdf](http://www.esac.pt/cernas/resumos_bdo/Resumo_Orlando.pdf)
- TARIBA, B., PIZENT, A., KLJAKOVIĆ-GAŠPIĆ, Z. Determination of lead in Croatian wines by Graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Arh. Hig. Rada. Toksikol.**, 62 (2011), 25-31.
- TAYLOR, V. F., LOUGERICH, H. P., GREENOUGH, J. D. Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and

multivariate statistics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 51 (2003) 856-860.

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

TRUJILLO, J. P. P., CONDE, J. E., PONT, M. L. P., CÂMARA, J., MARQUES, J. C. Content in metallic ions of wines from the Madeira and Azores archipelagos. **Food Chemistry**, 124 (2011), 533-537.

VAN DER LINDE, G. Multi-element analysis of South African wines and their provenance soils by ICP-MS and their classification according to geographical origin using multivariate statistics. **Master dissertation**. University of Johannesburg, 2008.

VILLAGRA, E., SANTOS, L. S., VAZ, B. G., EBERLIN, M. N., LAURIE, V. F. Varietal discrimination of Chilean wines by direct injection mass spectrometry analysis combined with multivariate statistics. **Food Chemistry**, 131 (2012), 692-697.

## 11.

### ANEXO

- I. Comunicado via e-mail com os pesquisadores da EMBRAPA Uva e Vinho.
- II. Planilha do tratamento estatístico para a avaliação da repetitividade e precisão intermediária das razões isotópicas de chumbo em vinhos.
- III. Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale dos Vinhedos.
- IV. Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos na Serra Gaúcha.
- V. Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos na Campanha.
- VI. Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale do São Francisco.
- VII. Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos em outras regiões do Brasil.
- VIII. Planilha ANOVA dos sucos de uva.
- IX. Planilha ANOVA dos vinhos Merlot por região de origem.
- X. Planilha ANOVA dos vinhos Tannat por região de origem.
- XI. Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale dos Vinhedos.
- XII. Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos na Serra Gaúcha.
- XIII. Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos na Campanha.
- XIV. Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale do São Francisco.
- XV. Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos em Outras regiões.
- XVI. Planilha ANOVA dos vinhos “Merlot” por região de origem baseado nas razões isotópicas de boro.
- XVII. Planilha ANOVA dos vinhos “Tannat” por região de origem baseado nas razões isotópicas de boro.

## Anexo I - Comunicado via e-mail com os pesquisadores da EMBRAPA Uva e Vinho.

Prezada Cibele-

Não se emprega terra filtrante (bentonite) em vinhos tintos; mas pode ser empregada em vinhos brancos, roses e espumantes./

Atenciosamente,

Mauro Zanús  
Pesquisador em Enologia - Embrapa Uva e Vinho

Cibele Stivanin escreveu:

>  
> Prezados, boa tarde,  
>  
> Desculpe-me por importuná-los. Sou aluna de doutorado do professor José Marcus Godoy da PUC-Rio. Analisamos os teores elementares de vinhos produzidos no Rio Grande do sul e no Vale do São Francisco, para suas caracterizações quanto a origem geográfica. Estamos na fase final de nossa primeira publicação. Foram encontradas um grupo de terras-raras, que de acordo com a literatura, podem ser caracterizadores do solo de origem das videiras. Ao mesmo tempo em que alguns outros estudos apontam que a adição de bentonitas podem alterar a concentração deste grupo de elementos tornando esta discussão duvidosa. Analisamos apenas vinhos tintos. Nos livros, encontro que a prática de adição das bentonitas é mais comum nos vinhos brancos, mas não dão informações sobre os tintos, se é necessário ou se não é. É justamente desta informação que eu necessito. O senhor teria alguma informação sobre esta etapa que pudesse me ajudar?  
Grata.

Cibele Maria Stivanin de Almeida  
Mestre em Química Analítica

> Doutoranda em Química Analítica  
> LABAGUAS  
> Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro  
> Tel.: (24) 8118 1835/ (21) 7685 0320  
>  
>  
>  
>  
>

-- Aviso de confidencialidade: Esta mensagem da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), empresa pública federal regida pelo disposto na Lei Federal nº 5.851, de 7 de dezembro de 1972, é enviada exclusivamente a seu destinatário e pode conter informações confidenciais, protegidas por sigilo profissional. Sua utilização desautorizada é ilegal e sujeita o infrator às penas da lei. Se você a recebeu indevidamente, queira, por gentileza, reenviá-la ao emitente, esclarecendo o equívoco.  
Confidentiality note: This message from Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) a government company established under Brazilian law (5.851/72) is directed exclusively to its addressee and may contain confidential data, protected under professional secrecy rules. Its unauthorized use is illegal and may subject the transgressor to the law's penalties. If you're not the addressee, please send it back, elucidating the failure

ANEXO II– Planilha do tratamento estatístico para a avaliação da repetitividade e precisão intermediária das razões isotópicas de chumbo em vinhos.

Anova: fator único -  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$   
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
6/5/2010	10	0,552	0,055	$2,39 \times 10^{-7}$
5/5/2011	10	0,555	0,055	$3,37 \times 10^{-7}$
23/10/2011	10	0,537	0,053	$4,36 \times 10^{-7}$

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GI</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	$1,96 \times 10^{-5}$	2	$9,82 \times 10^{-6}$	29,0	$1,83 \times 10^{-7}$	3,35
Dentro dos grupos	$9,11 \times 10^{-6}$	27	$3,37 \times 10^{-7}$			
Total	$2,87 \times 10^{-6}$	29				



Planilha do tratamento estatístico para a avaliação da repetitividade e precisão intermediária das razões isotópicas de chumbo em vinhos  
(continuação).

Anova: fator único -  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Vinho 1

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
06/05/2010	10	8,46	0,846	$4,09 \times 10^{-5}$
05/05/2011	10	8,52	0,852	$7,97 \times 10^{-5}$
23/10/2011	10	8,54	0,854	$1,19 \times 10^{-5}$

ANOVA

<i>Fonte da</i> <i>variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,000362	2	0,000181	4,09	0,027	3,35
Dentro dos grupos	0,001192	27	$4,42 \times 10^{-5}$			

Planilha do tratamento estatístico para a avaliação da repetitividade e precisão intermediária das razões isotópicas de chumbo em vinhos  
(continuação).

Anova: fator único -  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Vinho 1

#### RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
06/05/2010	10	20,4	2,04	0,000214
05/05/2011	10	20,5	2,05	0,000274
23/10/2011	10	20,6	2,06	0,000703

#### ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,003297	2	0,001649	4,15	0,02676	3,35
Dentro dos grupos	0,010718	27	0,000397			

## ANEXO III - Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale dos Vinhedos.

Vale dos Vinhedos									
Vinhos	Razões isotópicas			u(β)			uc(RC <sub>x</sub> )		
	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
V1-1	0,0573	0,8857	2,1455	5,90 x10 <sup>-1</sup>	1,02 x10 <sup>+00</sup>	3,12 x10 <sup>-1</sup>	4,79 x10 <sup>-4</sup>	6,38 x10 <sup>-3</sup>	9,11 x10 <sup>-3</sup>
V1-2	0,0531	0,8535	2,1105	5,90 x10 <sup>-1</sup>	1,02 x10 <sup>+00</sup>	3,12 x10 <sup>-1</sup>	4,79 x10 <sup>-4</sup>	6,38 x10 <sup>-3</sup>	9,11 x10 <sup>-3</sup>
V1-3	0,0528	0,8526	2,0794	1,79 x10 <sup>-1</sup>	3,67 x10 <sup>-1</sup>	3,73 x10 <sup>-1</sup>	1,39 x10 <sup>-4</sup>	2,19 x10 <sup>-3</sup>	1,07 x10 <sup>-2</sup>
V1-4	0,0628	0,9625	2,2524	5,90 x10 <sup>-1</sup>	1,02 x10 <sup>+00</sup>	3,12 x10 <sup>-1</sup>	4,79 x10 <sup>-4</sup>	6,38 x10 <sup>-3</sup>	9,11 x10 <sup>-3</sup>
V1-5	0,0569	0,8655	2,0983	5,90 x10 <sup>-1</sup>	1,02 x10 <sup>+00</sup>	3,12 x10 <sup>-1</sup>	4,79 x10 <sup>-4</sup>	6,38 x10 <sup>-3</sup>	9,11 x10 <sup>-3</sup>
V1-6	0,0565	0,8658	2,1396	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>
V1-7	0,0553	0,8452	2,0623	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>
V1-8	0,0575	0,8826	2,1458	1,70 x10 <sup>-1</sup>	3,34 x10 <sup>-1</sup>	2,68 x10 <sup>-1</sup>	1,32 x10 <sup>-4</sup>	1,98 x10 <sup>-3</sup>	7,79 x10 <sup>-3</sup>
V1-9	0,0545	0,8578	2,1207	3,35 x10 <sup>-1</sup>	4,41 x10 <sup>-1</sup>	2,56 x10 <sup>-1</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,76 x10 <sup>-3</sup>	7,64 x10 <sup>-3</sup>
V2-1	0,0558	0,8588	2,1177	3,35 x10 <sup>-1</sup>	4,41 x10 <sup>-1</sup>	2,56 x10 <sup>-1</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,76 x10 <sup>-3</sup>	7,64 x10 <sup>-3</sup>
V2-2	0,0553	0,8619	2,1225	3,35 x10 <sup>-1</sup>	4,41 x10 <sup>-1</sup>	2,56 x10 <sup>-1</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,76 x10 <sup>-3</sup>	7,64 x10 <sup>-3</sup>
V2-3	0,0558	0,8572	2,1411	3,35 x10 <sup>-1</sup>	4,41 x10 <sup>-1</sup>	2,56 x10 <sup>-1</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,76 x10 <sup>-3</sup>	7,64 x10 <sup>-3</sup>
V2-4	0,056	0,8729	2,1529	3,35 x10 <sup>-1</sup>	4,41 x10 <sup>-1</sup>	2,56 x10 <sup>-1</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,76 x10 <sup>-3</sup>	7,64 x10 <sup>-3</sup>
V2-5	0,0603	0,8488	2,0818	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>

Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale dos Vinhedos (continuação).

Vale dos Vinhedos									
Vinhos	Razões isotópicas			u(β)			uc(RC <sub>x</sub> )		
	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
V2-6	0,0556	0,8618	2,1208	3,35x10 <sup>-1</sup>	4,41 x10 <sup>-1</sup>	2,56 x10 <sup>-1</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,76 x10 <sup>-3</sup>	7,64 x10 <sup>-3</sup>
V3-1	0,55	0,8644	2,1185	5,90 x10 <sup>-1</sup>	1,02 x10 <sup>+00</sup>	3,12 x10 <sup>-1</sup>	4,79 x10 <sup>-4</sup>	6,38 x10 <sup>-3</sup>	9,11 x10 <sup>-3</sup>
V3-2	0,0551	0,8638	2,0946	5,90 x10 <sup>-1</sup>	1,02 x10 <sup>+00</sup>	3,12 x10 <sup>-1</sup>	4,79 x10 <sup>-4</sup>	6,38 x10 <sup>-3</sup>	9,11 x10 <sup>-3</sup>
V3-3	0,0552	0,8585	2,0944	5,90 x10 <sup>-1</sup>	1,02 x10 <sup>+00</sup>	3,12 x10 <sup>-1</sup>	4,79 x10 <sup>-4</sup>	6,38 x10 <sup>-3</sup>	9,11 x10 <sup>-3</sup>
V4-1	0,06	0,8735	2,1258	3,35 x10 <sup>-1</sup>	4,41 x10 <sup>-1</sup>	2,56 x10 <sup>-1</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,76 x10 <sup>-3</sup>	7,64 x10 <sup>-3</sup>
V5-1	0,0559	0,871	2,1238	3,35 x10 <sup>-1</sup>	4,41 x10 <sup>-1</sup>	2,56 x10 <sup>-1</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,76 x10 <sup>-3</sup>	7,64 x10 <sup>-3</sup>
V6-1	0,0552	0,8587	2,1029	2,87 x10 <sup>-1</sup>	6,58 x10 <sup>-1</sup>	2,97 x10 <sup>-1</sup>	2,30 x10 <sup>-4</sup>	4,05 x10 <sup>-3</sup>	8,65 x10 <sup>-3</sup>
V6-2	0,0596	0,8948	2,1289	2,87 x10 <sup>-1</sup>	6,58 x10 <sup>-1</sup>	2,97 x10 <sup>-1</sup>	2,30 x10 <sup>-4</sup>	4,05 x10 <sup>-3</sup>	8,65 x10 <sup>-3</sup>
V6-3	0,0552	0,8659	2,0943	4,15 x10 <sup>-1</sup>	7,50 x10 <sup>-1</sup>	3,10 x10 <sup>-1</sup>	3,3 x10 <sup>-4</sup>	4,66 x10 <sup>-3</sup>	9,06 x10 <sup>-3</sup>
V6-4	0,0548	0,8628	2,0993	4,15 x10 <sup>-1</sup>	7,50 x10 <sup>-1</sup>	3,10 x10 <sup>-1</sup>	3,36 x10 <sup>-4</sup>	4,66 x10 <sup>-3</sup>	9,06 x10 <sup>-3</sup>
V7-1	0,0546	0,8605	2,1248	3,35 x10 <sup>-1</sup>	4,41 x10 <sup>-1</sup>	2,56 x10 <sup>-1</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,76 x10 <sup>-3</sup>	7,64 x10 <sup>-3</sup>
V7-2	0,0557	0,8647	2,1252	3,35 x10 <sup>-1</sup>	4,41 x10 <sup>-1</sup>	2,56 x10 <sup>-1</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,76 x10 <sup>-3</sup>	7,64 x10 <sup>-3</sup>
V7-3	0,0539	0,8606	2,1232	3,28 x10 <sup>-1</sup>	5,52 x10 <sup>-1</sup>	3,65 x10 <sup>-1</sup>	1,92 x10 <sup>-4</sup>	2,56 x10 <sup>-3</sup>	8,79 x10 <sup>-3</sup>
V7-4	0,0538	0,843	2,0667	1,79 x10 <sup>-1</sup>	3,67 x10 <sup>-1</sup>	3,73 x10 <sup>-1</sup>	1,39 x10 <sup>-4</sup>	2,19 x10 <sup>-3</sup>	1,02 x10 <sup>-2</sup>

Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale dos Vinhedos (continuação).

Vale dos Vinhedos									
Vinhos	Razões isotópicas			u(β)			uc(RC <sub>x</sub> )		
	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
V8-1	0,0546	0,8614	2,1082	3,28 x10 <sup>-1</sup>	5,52 x10 <sup>-1</sup>	3,65 x10 <sup>-1</sup>	1,92 x10 <sup>-4</sup>	2,56 x10 <sup>-3</sup>	8,79 x10 <sup>-3</sup>
V8-2	0,0555	0,8696	2,1177	3,28 x10 <sup>-1</sup>	5,52 x10 <sup>-1</sup>	3,65 x10 <sup>-1</sup>	1,92 x10 <sup>-4</sup>	2,56 x10 <sup>-3</sup>	8,79 x10 <sup>-3</sup>
V8-3	0,0557	0,8663	2,106	5,90 x10 <sup>-1</sup>	1,02 x10 <sup>+00</sup>	3,12 x10 <sup>-1</sup>	4,79 x10 <sup>-4</sup>	6,38 x10 <sup>-3</sup>	9,11 x10 <sup>-3</sup>
V8-4	0,0562	0,8592	2,0677	2,87 x10 <sup>-1</sup>	6,58 x10 <sup>-1</sup>	2,97 x10 <sup>-1</sup>	2,30 x10 <sup>-4</sup>	4,05 x10 <sup>-3</sup>	8,65 x10 <sup>-3</sup>
V8-5	0,0551	0,8516	2,0756	2,87 x10 <sup>-1</sup>	6,58 x10 <sup>-1</sup>	2,97 x10 <sup>-1</sup>	2,30 x10 <sup>-4</sup>	4,05 x10 <sup>-3</sup>	8,65 x10 <sup>-3</sup>
V9-1	0,054	0,8585	2,1036	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>
V9-2	0,0541	0,8528	2,0700	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>
V9-3	0,0585	0,858	2,0738	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>
V9-4	0,0585	0,8654	2,102	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>
V9-5	0,0538	0,8427	2,0911	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>
V9-6	0,0539	0,8539	2,0958	2,24 x10 <sup>-1</sup>	4,05 x10 <sup>-1</sup>	2,32 x10 <sup>-1</sup>	1,77 x10 <sup>-4</sup>	2,45 x10 <sup>-3</sup>	6,96 x10 <sup>-3</sup>
V10-1	0,0555	0,8605	2,0858	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>
V10-2	0,0539	0,846	2,0819	1,79 x10 <sup>-1</sup>	3,67 x10 <sup>-1</sup>	3,73 x10 <sup>-1</sup>	1,39 x10 <sup>-4</sup>	2,19 x10 <sup>-3</sup>	1,07 x10 <sup>-2</sup>
V11-1	0,0546	0,8622	2,0906	1,22 x10 <sup>+00</sup>	3,97 x10 <sup>+00</sup>	4,05 x10 <sup>+00</sup>	1,11 x10 <sup>-4</sup>	1,89 x10 <sup>-3</sup>	7,55 x10 <sup>-3</sup>
V11-2	0,0539	0,8636	2,101	1,22 x10 <sup>+00</sup>	3,97 x10 <sup>+00</sup>	4,05 x10 <sup>+00</sup>	1,11 x10 <sup>-4</sup>	1,89 x10 <sup>-3</sup>	7,55 x10 <sup>-3</sup>
V11-3	0,0539	0,8598	2,0962	2,45 x10 <sup>-1</sup>	4,46 x10 <sup>-1</sup>	3,09 x10 <sup>-1</sup>	1,96 x10 <sup>-4</sup>	2,73 x10 <sup>-3</sup>	9,09 x10 <sup>-3</sup>
V11-4	0,0549	0,8665	2,0983	2,45 x10 <sup>-1</sup>	4,46 x10 <sup>-1</sup>	3,09 x10 <sup>-1</sup>	1,96 x10 <sup>-4</sup>	2,73 x10 <sup>-3</sup>	9,09 x10 <sup>-3</sup>
V11-5	0,0552	0,8612	2,0933	1,22 x10 <sup>+00</sup>	3,97 x10 <sup>+00</sup>	4,05 x10 <sup>+00</sup>	1,11 x10 <sup>-4</sup>	1,89 x10 <sup>-3</sup>	7,55 x10 <sup>-3</sup>
V11-6	0,0546	0,8713	2,0958	1,22 x10 <sup>+00</sup>	3,97 x10 <sup>+00</sup>	4,05 x10 <sup>+00</sup>	1,11 x10 <sup>-4</sup>	1,89 x10 <sup>-3</sup>	7,55 x10 <sup>-3</sup>

Anexo IV -Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos na Serra Gaúcha.

Serra Gaúcha									
Vinhos	Razões isotópicas			u(β)			uc(RCx)		
	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
SG1-1	0,0549	0,8595	2,1183	3,28 x10 <sup>-1</sup>	5,52 x10 <sup>-1</sup>	3,65 x10 <sup>-1</sup>	1,92 x10 <sup>-4</sup>	2,56 x10 <sup>-3</sup>	8,79 x10 <sup>-3</sup>
SG2-1	0,0546	0,8591	2,1206	1,35 x10 <sup>-1</sup>	3,32 x10 <sup>-1</sup>	1,84 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>
SG2-2	0,0550	0,8590	2,0993	1,70 x10 <sup>-1</sup>	3,34 x10 <sup>-1</sup>	2,68 x10 <sup>-1</sup>	1,37 x10 <sup>-4</sup>	2,01 x10 <sup>-3</sup>	7,91 x10 <sup>-3</sup>
SG2-3	0,0549	0,8668	2,1229	1,35 x10 <sup>-1</sup>	3,32 x10 <sup>-1</sup>	1,84 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>
SG2-4	0,0545	0,8577	2,1034	2,87 x10 <sup>-1</sup>	6,58 x10 <sup>-1</sup>	2,97 x10 <sup>-1</sup>	2,30 x10 <sup>-4</sup>	4,05 x10 <sup>-3</sup>	8,65 x10 <sup>-3</sup>
SG3-1	0,0546	0,8734	2,1243	3,28 x10 <sup>-1</sup>	5,52 x10 <sup>-1</sup>	3,65 x10 <sup>-1</sup>	1,92 x10 <sup>-4</sup>	2,56 x10 <sup>-3</sup>	8,79 x10 <sup>-3</sup>
SG4-1	0,0575	0,9045	2,1745	2,87 x10 <sup>-1</sup>	6,58 x10 <sup>-1</sup>	2,97 x10 <sup>-1</sup>	2,30 x10 <sup>-4</sup>	4,05 x10 <sup>-3</sup>	8,65 x10 <sup>-3</sup>
SG5-1	0,0548	0,8444	2,1000	2,87 x10 <sup>-1</sup>	6,58 x10 <sup>-1</sup>	2,97 x10 <sup>-1</sup>	2,30 x10 <sup>-4</sup>	4,05 x10 <sup>-3</sup>	8,65 x10 <sup>-3</sup>
SG6-1	0,0566	0,8598	2,1695	2,87 x10 <sup>-1</sup>	6,58 x10 <sup>-1</sup>	2,97 x10 <sup>-1</sup>	2,30 x10 <sup>-4</sup>	4,05 x10 <sup>-3</sup>	8,65 x10 <sup>-3</sup>
SG7-1	0,0541	0,8619	2,1039	3,28 x10 <sup>-1</sup>	5,52 x10 <sup>-1</sup>	3,65 x10 <sup>-1</sup>	1,92 x10 <sup>-4</sup>	2,56 x10 <sup>-3</sup>	8,79 x10 <sup>-3</sup>
SG8-1	0,0550	0,8610	2,1068	2,24 x10 <sup>-1</sup>	4,05 x10 <sup>-1</sup>	2,32 x10 <sup>-1</sup>	1,77 x10 <sup>-4</sup>	2,45 x10 <sup>-3</sup>	6,96 x10 <sup>-3</sup>
SG9-1	0,0556	0,8896	2,1634	1,35 x10 <sup>-1</sup>	3,32 x10 <sup>-1</sup>	1,84 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>
SG10-1	0,0561	0,8448	2,0831	1,35 x10 <sup>-1</sup>	3,32 x10 <sup>-1</sup>	1,84 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>
SG11-1	0,0564	0,8426	2,0489	1,35 x10 <sup>-1</sup>	3,32 x10 <sup>-1</sup>	1,84 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>
SG12-1	0,0561	0,8512	2,0761	1,35 x10 <sup>-1</sup>	3,32 x10 <sup>-1</sup>	1,84 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>
SG13-1	0,0566	0,8708	2,0418	1,35 x10 <sup>-1</sup>	3,32 x10 <sup>-1</sup>	1,84 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>

Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos na Serra Gaúcha (continuação).

Serra Gaúcha									
Vinhos	Razões isotópicas			u(β)			uc(RCx)		
	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
SG13-2	0,0565	0,8569	2,0206	1,35 x10 <sup>-1</sup>	3,32 x10 <sup>-1</sup>	1,84 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>
SG14-1	0,0559	0,8730	2,1195	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>
SG15-1	0,0551	0,8665	2,1277	1,35 x10 <sup>-1</sup>	3,32 x10 <sup>-1</sup>	1,84 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>
SG15-2	0,0565	0,8607	2,0789	1,35 x10 <sup>-1</sup>	3,32 x10 <sup>-1</sup>	1,84 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>
SG16-1	0,0553	0,8674	2,1272	3,28 x10 <sup>-1</sup>	5,52 x10 <sup>-1</sup>	3,65 x10 <sup>-1</sup>	1,92 x10 <sup>-4</sup>	2,56 x10 <sup>-3</sup>	8,79 x10 <sup>-3</sup>
SG17-1	0,0537	0,8436	2,0843	4,76 x10 <sup>-1</sup>	1,29 x10 <sup>+00</sup>	3,92 x10 <sup>-1</sup>	3,52 x10 <sup>-4</sup>	5,75 x10 <sup>-3</sup>	9,27 x10 <sup>-3</sup>
SG17-2	0,0538	0,8469	2,0916	4,76 x10 <sup>-1</sup>	1,29 x10 <sup>+00</sup>	3,92 x10 <sup>-1</sup>	3,52 x10 <sup>-4</sup>	5,75 x10 <sup>-3</sup>	9,27 x10 <sup>-3</sup>
SG18-1	0,0554	0,8694	2,1289	3,28 x10 <sup>-1</sup>	5,52 x10 <sup>-1</sup>	3,65 x10 <sup>-1</sup>	1,92 x10 <sup>-4</sup>	2,56 x10 <sup>-3</sup>	8,79 x10 <sup>-3</sup>
SG18-2	0,0543	0,8620	2,1268	3,28 x10 <sup>-1</sup>	5,52 x10 <sup>-1</sup>	3,65 x10 <sup>-1</sup>	1,92 x10 <sup>-4</sup>	2,56 x10 <sup>-3</sup>	8,79 x10 <sup>-3</sup>
SG18-3	0,0585	0,8650	2,0994	4,76 x10 <sup>-1</sup>	1,29 x10 <sup>+00</sup>	3,92 x10 <sup>-1</sup>	3,52 x10 <sup>-4</sup>	5,75 x10 <sup>-3</sup>	9,27 x10 <sup>-3</sup>
SG18-4	0,0820	0,8108	1,9392	4,76 x10 <sup>-1</sup>	1,29 x10 <sup>+00</sup>	3,92 x10 <sup>-1</sup>	3,52 x10 <sup>-4</sup>	5,75 x10 <sup>-3</sup>	9,27 x10 <sup>-3</sup>
SG19-1	0,0561	0,8658	2,0999	1,70 x10 <sup>-1</sup>	3,34 x10 <sup>-1</sup>	2,68 x10 <sup>-1</sup>	1,37 x10 <sup>-4</sup>	2,01 x10 <sup>-3</sup>	7,91 x10 <sup>-3</sup>
SG19-2	0,0545	0,8585	2,1101	2,20 x10 <sup>-1</sup>	3,68 x10 <sup>-1</sup>	1,63 x10 <sup>-1</sup>	1,74 x10 <sup>-4</sup>	2,31 x10 <sup>-3</sup>	4,55 x10 <sup>-3</sup>
SG20-1	0,0561	0,8536	2,1076	4,76 x10 <sup>-1</sup>	1,29 x10 <sup>+00</sup>	3,92 x10 <sup>-1</sup>	3,52 x10 <sup>-4</sup>	5,75 x10 <sup>-3</sup>	9,27 x10 <sup>-3</sup>
SG21-1	0,0561	0,8746	2,1162	4,76 x10 <sup>-1</sup>	1,29 x10 <sup>+00</sup>	3,92 x10 <sup>-1</sup>	3,52 x10 <sup>-4</sup>	5,75 x10 <sup>-3</sup>	9,27 x10 <sup>-3</sup>
SG22-1	0,0554	0,8525	2,0722	1,70 x10 <sup>-1</sup>	3,34 x10 <sup>-1</sup>	2,68 x10 <sup>-1</sup>	1,37 x10 <sup>-4</sup>	2,01 x10 <sup>-3</sup>	7,91 x10 <sup>-3</sup>
SG22-2	0,0554	0,8503	2,0807	1,70 x10 <sup>-1</sup>	3,34 x10 <sup>-1</sup>	2,68 x10 <sup>-1</sup>	1,37 x10 <sup>-4</sup>	2,01 x10 <sup>-3</sup>	7,91 x10 <sup>-3</sup>

Anexo V -Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos na Campanha.

Campanha									
Vinhos	Razões isotópicas			u(β)			uc(RCx)		
	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
C1-1	0,0553	0,8687	2,124	$1,69 \times 10^{-1}$	$5,01 \times 10^{-1}$	$2,02 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-3}$	$5,77 \times 10^{-3}$
C1-2	0,0658	0,8807	2,1573	$4,76 \times 10^{-1}$	$1,29 \times 10^{+00}$	$3,92 \times 10^{-1}$	$3,52 \times 10^{-4}$	$5,75 \times 10^{-3}$	$9,27 \times 10^{-3}$
C1-3	0,0552	0,8673	2,1226	$1,69 \times 10^{-1}$	$5,01 \times 10^{-1}$	$2,02 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-3}$	$5,77 \times 10^{-3}$
C1-4	0,0545	0,8412	2,092	$1,69 \times 10^{-1}$	$5,01 \times 10^{-1}$	$2,02 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-3}$	$5,77 \times 10^{-3}$
C2-1	0,0535	0,8507	2,0934	$2,75 \times 10^{-1}$	$4,61 \times 10^{-1}$	$2,16 \times 10^{-1}$	$2,20 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-3}$	$6,19 \times 10^{-3}$
C2-2	0,0542	0,8601	2,1196	$2,75 \times 10^{-1}$	$4,61 \times 10^{-1}$	$2,16 \times 10^{-1}$	$2,20 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-3}$	$6,19 \times 10^{-3}$
C2-3	0,0545	0,8614	2,1185	$2,75 \times 10^{-1}$	$4,61 \times 10^{-1}$	$2,16 \times 10^{-1}$	$2,20 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-3}$	$6,19 \times 10^{-3}$
C2-4	0,0564	0,8647	2,0637	$1,79 \times 10^{-1}$	$3,67 \times 10^{-1}$	$3,73 \times 10^{-1}$	$1,39 \times 10^{-4}$	$2,19 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-2}$
C2-5	0,0565	0,8661	2,0905	$4,76 \times 10^{-1}$	$1,29 \times 10^{+00}$	$3,92 \times 10^{-1}$	$3,52 \times 10^{-4}$	$5,75 \times 10^{-3}$	$9,27 \times 10^{-3}$
C2-6	0,0608	0,9325	2,1965	$4,76 \times 10^{-1}$	$1,29 \times 10^{+00}$	$3,92 \times 10^{-1}$	$3,52 \times 10^{-4}$	$5,75 \times 10^{-3}$	$9,27 \times 10^{-3}$
C2-7	0,0534	0,8532	2,0874	$2,45 \times 10^{-1}$	$4,46 \times 10^{-1}$	$3,09 \times 10^{-1}$	$1,96 \times 10^{-4}$	$2,73 \times 10^{-3}$	$9,09 \times 10^{-3}$



Anexo VI - Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale do São Francisco.

Vale do São Francisco									
Vinhos	Razões isotópicas			u(β)			uc(RCx)		
	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
VSF1-1	0,0165	0,8513	2,0903	$4,15 \times 10^{-1}$	$7,50 \times 10^{-1}$	$3,10 \times 10^{-1}$	$3,36 \times 10^{-4}$	$4,66 \times 10^{-3}$	$9,06 \times 10^{-3}$
VSF1-2	0,0237	0,9733	1,9864	$3,07 \times 10^{+00}$	$8,48 \times 10^{-1}$	$3,30 \times 10^{-1}$	$2,81 \times 10^{-3}$	$5,33 \times 10^{-3}$	$9,33 \times 10^{-3}$
VSF1-3	0,0255	0,9925	1,8773	$3,07 \times 10^{+00}$	$8,48 \times 10^{-1}$	3,30E-01	2,81E-03	5,33E-03	9,33E-03
VSF2-1	0,0555	0,8636	2,1094	$1,69 \times 10^{-1}$	$5,01 \times 10^{-1}$	$2,02 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-3}$	$5,77 \times 10^{-3}$
VSF2-2	0,0531	0,8608	2,1157	$1,69 \times 10^{-1}$	$5,01 \times 10^{-1}$	$2,02 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-3}$	$5,77 \times 10^{-3}$
VSF3-1	0,0543	0,8556	2,0766	$1,22 \times 10^{+00}$	$3,97 \times 10^{+00}$	$4,05 \times 10^{+00}$	$1,11 \times 10^{-4}$	$1,89 \times 10^{-3}$	$7,55 \times 10^{-3}$
VSF3-2	0,0516	0,9627	1,9974	$3,07 \times 10^{+00}$	$8,48 \times 10^{-1}$	$3,30 \times 10^{-1}$	$2,81 \times 10^{-3}$	$5,33 \times 10^{-3}$	$9,33 \times 10^{-3}$
VSF3-3	0,0566	0,9006	2,0681	$3,07 \times 10^{+00}$	$8,48 \times 10^{-1}$	$3,30 \times 10^{-1}$	$2,81 \times 10^{-3}$	$5,33 \times 10^{-3}$	$9,33 \times 10^{-3}$
VSF4-1	0,0530	1,0491	1,7474	$3,07 \times 10^{+00}$	$3,48 \times 10^{-1}$	$3,30 \times 10^{-1}$	$2,81 \times 10^{-3}$	$5,33 \times 10^{-3}$	$9,33 \times 10^{-3}$
VSF5-1	0,0411	1,0866	1,6584	$3,07 \times 10^{+00}$	$8,48 \times 10^{-1}$	$3,30 \times 10^{-1}$	$2,81 \times 10^{-3}$	$5,33 \times 10^{-3}$	$9,33 \times 10^{-3}$

Anexo VII - Razões isotópicas de chumbo e incertezas calculadas nos vinhos produzidos em outras regiões do Brasil.

Outras regiões									
Vinhos	Razões isotópicas			u(β)			uc(RCx)		
	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
OR1-1	0,0556	0,871	2,1055	1,79x10 <sup>-1</sup>	3,67 x10 <sup>-1</sup>	3,73 x10 <sup>-1</sup>	1,39 x10 <sup>-4</sup>	2,19 x10 <sup>-3</sup>	1,07 x10 <sup>-3</sup>
OR2-1	0,0551	0,8587	2,1049	1,79x10 <sup>-1</sup>	3,67 x10 <sup>-1</sup>	3,73 x10 <sup>-1</sup>	1,39 x10 <sup>-4</sup>	2,19 x10 <sup>-3</sup>	1,07 x10 <sup>-3</sup>
OR3-1	0,0554	0,8669	2,1084	1,79x10 <sup>-1</sup>	3,67 x10 <sup>-1</sup>	3,73 x10 <sup>-1</sup>	1,39 x10 <sup>-4</sup>	2,19 x10 <sup>-3</sup>	1,07 x10 <sup>-3</sup>
OR4-1	0,0554	0,8534	2,0903	1,79x10 <sup>-1</sup>	3,67 x10 <sup>-1</sup>	3,73 x10 <sup>-1</sup>	1,39 x10 <sup>-4</sup>	2,19 x10 <sup>-3</sup>	1,07 x10 <sup>-3</sup>
OR4-2	0,0548	0,8441	2,0682	1,79x10 <sup>-1</sup>	3,67 x10 <sup>-1</sup>	3,73 x10 <sup>-1</sup>	1,39 x10 <sup>-4</sup>	2,19 x10 <sup>-3</sup>	1,07 x10 <sup>-3</sup>

Anexo VIII -PlanilhaANOVA dos vinhos Merlot por região de origem.

Anova: fator  
único

$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	4	0,285	0,057	$5,6 \times 10^{-6}$
Vale dos Vinhedos	5	0,274	0,054	$1,1 \times 10^{-6}$

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	$1,3 \times 10^{-5}$	1	$1,3 \times 10^{-5}$	3,85	0,085	5,31
Dentro dos grupos	$2,7 \times 10^{-5}$	7	$3,4 \times 10^{-6}$			
Total	$4,0 \times 10^{-5}$	8				

PlanilhaANOVA dos vinhos Merlot por região de origem (continuação).

Anova: fator

único

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

# RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	4	4,34	0,869	$2,1 \times 10^{-4}$
Vale dos Vinhedos	5	4,31	0,862	$1,1 \times 10^{-5}$

# ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	$1,0 \times 10^{-4}$	1	$1,0 \times 10^{-4}$	0,885	0,374	5,31
Dentro dos grupos	$9,0 \times 10^{-4}$	7	$1,1 \times 10^{-4}$			
Total	$1,0 \times 10^{-3}$	8				

PlanilhaANOVA dos vinhos Merlot por região de origem (continuação).

Anova: fator  
único

$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

#### RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	4	10,5	2,11	$5,5 \times 10^{-4}$
Vale dos Vinhedos	5	10,5	2,11	$3,7 \times 10^{-3}$

#### ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	$2,1 \times 10^{-6}$	1	$2,1 \times 10^{-6}$	0,004	0,947	5,31
Dentro dos grupos	$3,7 \times 10^{-3}$	7	$4,6 \times 10^{-4}$			
Total	$3,7 \times 10^{-3}$	8				

Anexo IX - PlanilhaANOVA dos vinhos Tannat por região de origem.

Anova: fator

único

$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	2	0,108	0,054	$4,9 \times 10^{-7}$
Campanha	3	0,165	0,055	$2,4 \times 10^{-6}$
Vale dos Vinhedos	2	0,605	0,302	0,122

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,087	2	0,043	1,43	0,339	6,94
Dentro dos grupos	0,122	4	0,030			
Total	0,210	6				

PlanilhaANOVA dos vinhos Tannat por região de origem (continuação).

Anova: fator

único

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

# RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	2	1,71	0,858	$1,3 \times 10^{-7}$
Campanha	3	2,58	0,862	$6,1 \times 10^{-6}$
Vale dos Vinhedos	2	1,71	0,858	$8,2 \times 10^{-5}$

# ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	$2,5 \times 10^{-5}$	2	$1,3 \times 10^{-5}$	0,250	0,790	6,94
Dentro dos grupos	$2,0 \times 10^{-4}$	4	$5,1 \times 10^{-5}$			
Total	$2,3 \times 10^{-4}$	6				

## PlanilhaANOVA dos vinhos Tannat por região de origem (continuação).

Anova: fator  
único

$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

## RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	2	4,20	2,10	$9,5 \times 10^{-5}$
Campanha	3	6,30	2,10	$3,8 \times 10^{-4}$
Vale dos Vinhedos	2	4,19	2,09	$9,2 \times 10^{-4}$

## ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	$2,1 \times 10^{-5}$	2	$1,0 \times 10^{-5}$	0,024	0,975	6,94
Dentro dos grupos	$1,7 \times 10^{-3}$	4	$4,2 \times 10^{-4}$			
Total	$1,7 \times 10^{-3}$	6				



## ANEXO X - PlanilhaANOVA dos sucos de uva.

Anova: fator  
único

$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

## RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	11	0,610	0,055	$1,7 \times 10^{-5}$
Vale dos Vinhedos	4	0,222	0,055	$1,2 \times 10^{-5}$
Outras regiões	5	0,272	0,054	$6,3 \times 10^{-7}$

## ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	$3,8 \times 10^{-6}$	2	$1,9 \times 10^{-6}$	0,152	0,859	3,59
Dentro dos grupos	$2,1 \times 10^{-4}$	17	$1,2 \times 10^{-6}$			
Total	$2,1 \times 10^{-4}$	19				

## PlanilhaANOVA dos sucos de uva (continuação).

Anova: fator

único

 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 

## RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	11	9,50	0,864	$3,0 \times 10^{-3}$
Vale dos Vinhedos	4	3,45	0,863	$1,0 \times 10^{-4}$
Outras regiões	5	4,27	0,854	$2,5 \times 10^{-4}$

## ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	$3,8 \times 10^{-4}$	2	$1,9 \times 10^{-4}$	0,079	0,923	3,59
Dentro dos grupos	0,040	17	$2,4 \times 10^{-3}$			
Total	0,041	19				

## Planilha ANOVA dos sucos de uva (continuação).

Anova: fator  
único

$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

## RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	11	22,4	2,03	0,011
Vale dos Vinhedos	4	8,34	2,08	0,001
Outras regiões	5	10,4	2,08	0,001

## ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,011	2	0,005	0,752	0,486	3,59
Dentro dos grupos	0,127	17	0,007			
Total	0,138	19				

## ANEXO XI - Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale dos Vinhedos.

Vale dos Vinhedos				Vale dos Vinhedos			
Razões isotópicas		u( $\beta$ )	uc(RC <sub>x</sub> )	Razões isotópicas		u( $\beta$ )	uc(RC <sub>x</sub> )
Vinhos	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	Vinhos	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B
V1-1	4,045	1,07 x10 <sup>-2</sup>	4,67 x10 <sup>-3</sup>	V3-1	3,857	1,26 x10 <sup>-2</sup>	5,53 x10 <sup>-3</sup>
V1-2	4,081	1,86 x10 <sup>-2</sup>	9,46 x10 <sup>-3</sup>	V3-2	4,053	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V1-3	4,0940	1,12 x10 <sup>-2</sup>	5,00 x10 <sup>-3</sup>	V3-3	4,081	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V1-4	4,074	1,86 x10 <sup>-2</sup>	9,46 x10 <sup>-3</sup>	V4-1	4,073	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V1-5	4,0242	1,12 x10 <sup>-2</sup>	5,00 x10 <sup>-3</sup>	V5-1	4,078	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V1-6	4,0310	1,12 x10 <sup>-2</sup>	5,00 x10 <sup>-3</sup>	V6-1	4,0259	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V1-7	4,079	1,86 x10 <sup>-2</sup>	9,46 x10 <sup>-3</sup>	V6-2	4,0418	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V2-1	4,023	9,93 x10 <sup>-3</sup>	4,17 x10 <sup>-3</sup>	V6-3	4,0417	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V2-2	4,049	1,07 x10 <sup>-2</sup>	4,67 x10 <sup>-3</sup>	V6-4	4,0227	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V2-3	4,048	1,07 x10 <sup>-2</sup>	4,67 x10 <sup>-3</sup>	V7-1	4,0394	1,28 x10 <sup>-2</sup>	3,51 x10 <sup>-3</sup>
V2-4	4,069	1,86 x10 <sup>-2</sup>	9,46 x10 <sup>-3</sup>	V7-3	4,0428	1,28 x10 <sup>-2</sup>	3,51 x10 <sup>-3</sup>
V2-5	4,0501	9,85 x10 <sup>-3</sup>	4,11 x10 <sup>-3</sup>	V8-1	4,0256	1,28 x10 <sup>-2</sup>	3,51 x10 <sup>-3</sup>
V2-6	4,062	1,86 x10 <sup>-2</sup>	9,46 x10 <sup>-3</sup>	V8-2	4,0241	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V2-7	4,051	1,07 x10 <sup>-2</sup>	4,67 x10 <sup>-3</sup>	V8-3	4,0393	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>

Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale dos Vinhedos (continuação).

Vale dos Vinhedos			
Vinhos	Razões isotópicas	u(β)	uc(RC <sub>x</sub> )
	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B
V8-4	4,074	9,94x10 <sup>-3</sup>	2,33 x10 <sup>-3</sup>
V8-5	4,038	9,94 x10 <sup>-3</sup>	2,33 x10 <sup>-3</sup>
V9-1	4,0275	1,29 x10 <sup>-2</sup>	6,13 x10 <sup>-3</sup>
V9-2	3,805	1,26 x10 <sup>-2</sup>	5,53 x10 <sup>-3</sup>
V9-3	3,800	1,26 x10 <sup>-2</sup>	5,53 x10 <sup>-3</sup>
V9-4	3,807	1,26 x10 <sup>-2</sup>	5,53 x10 <sup>-3</sup>
V9-5	3,794	1,26 x10 <sup>-2</sup>	5,53 x10 <sup>-3</sup>
V10-1	4,065	1,04 x10 <sup>-2</sup>	2,34 x10 <sup>-3</sup>
V10-2	4,0410	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V11-1	4,060	1,07 x10 <sup>-2</sup>	4,67 x10 <sup>-3</sup>
V11-2	4,0520	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V11-3	4,050	1,07 x10 <sup>-2</sup>	4,67 x10 <sup>-3</sup>
V11-4	4,0353	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
V11-5	4,045	9,94 x10 <sup>-3</sup>	2,33 x10 <sup>-3</sup>
V11-6	4,029	9,94 x10 <sup>-3</sup>	2,33 x10 <sup>-3</sup>

Anexo XII -Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos na Serra Gaúcha.

Serra Gaúcha				Serra Gaúcha			
Vinhos	Razões isotópicas $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$u(\beta)$ $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$uc(RC_x)$ $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	Vinhos	Razões isotópicas $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$u(\beta)$ $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$uc(RC_x)$ $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$
SG1-1	4,058	$5,86 \times 10^{-3}$	2,33E-03	SG13-2	4,0600	$1,25 \times 10^{-2}$	$1,92 \times 10^{-2}$
SG2-1	4,0570	$1,25 \times 10^{-2}$	$5,86 \times 10^{-3}$	SG14-1	4,0261	1,04E-02	2,34E-03
SG2-2	4,0200	1,12E-02	5,00E-03	SG15-1	4,0550	1,28E-02	3,51E-03
SG2-3	4,0328	1,29E-02	6,13E-03	SG15-2	3,845	9,94E-03	2,33E-03
SG2-4	4,044	9,94E-03	2,33E-03	SG16-1	4,0801	1,71E-02	8,63E-03
SG3-1	4,0427	$1,25 \times 10^{-2}$	$5,86 \times 10^{-3}$	SG17-1	4,0290	1,29E-02	6,13E-03
SG4-1	4,0474	1,28E-02	3,51E-03	SG17-2	4,0311	1,29E-02	6,13E-03
SG5-1	4,0212	1,12E-02	5,00E-03	SG18-1	4,0452	9,85E-03	4,11E-03
SG6-1	3,920	$1,25 \times 10^{-2}$	$5,86 \times 10^{-3}$	SG18-2	4,086	1,07E-02	4,67E-03
SG7-1	4,0644	1,71E-02	8,63E-03	SG18-3	4,0498	1,28E-02	3,51E-03
SG8-1	4,0883	1,71E-02	8,63E-03	SG18-4	4,0813	1,71E-02	8,63E-03
SG9-1	3,809	$1,25 \times 10^{-2}$	$5,86 \times 10^{-3}$	SG19-1	3,845	1,26E-02	5,53E-03
SG10-1	4,056	1,04E-02	2,34E-03	SG19-2	4,0534	1,04E-02	2,34E-03
SG11-1	4,0443	1,28E-02	3,51E-03	SG20-1	3,799	1,26E-02	5,53E-03
SG12-1	4,051	1,04E-02	2,34E-03	SG21-1	4,0861	1,71E-02	8,63E-03
SG13-1	4,0525	1,04E-02	2,34E-03	SG22-1	4,0460	1,29E-02	6,13E-03
				SG22-2	4,0410	1,29E-02	6,13E-03

Anexo XIII -Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos na Campanha.

Campanha			
Vinhos	Razões isotópicas	u(β)	uc(RCx)
	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B
C1-1	4,0613	1,07 x10 <sup>-2</sup>	4,67 x10 <sup>-3</sup>
C1-2	4,072	1,07 x10 <sup>-2</sup>	4,67 x10 <sup>-3</sup>
C1-3	4,0382	9,93 x10 <sup>-3</sup>	4,17 x10 <sup>-3</sup>
C1-4	4,0417	9,93 x10 <sup>-3</sup>	4,17 x10 <sup>-3</sup>
C2-1	4,0324	1,12 x10 <sup>-2</sup>	5,00 x10 <sup>-3</sup>
C2-2	4,0615	1,28 x10 <sup>-2</sup>	3,51 x10 <sup>-3</sup>
C2-3	4,063	1,07 x10 <sup>-2</sup>	4,67 x10 <sup>-3</sup>
C2-4	4,0328	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
C2-5	4,0576	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>
C2-6	4,0515	1,25 x10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>

## Anexo XIV -Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos no Vale do São Francisco.

Vale do São Francisco			
Vinhos	Razões isotópicas	$u(\beta)$	$uc(RCx)$
	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$
VSF1-1	4,152	$1,07 \times 10^{-2}$	$4,67 \times 10^{-3}$
VSF1-2	4,139	$9,93 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-3}$
VSF1-3	4,138	$9,93 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-3}$
VSF2-1	5,1522	$1,28 \times 10^{-2}$	$3,51 \times 10^{-3}$
VSF2-2	4,153	$1,07 \times 10^{-2}$	$4,67 \times 10^{-3}$
VSF3-1	4,1567	$9,93 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-3}$
VSF3-2	4,173	$9,93 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-3}$
VSF3-3	4,169	$9,93 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-3}$
VSF4-1	4,138	$9,93 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-3}$
VSF5-1	4,110	$9,93 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-3}$



Anexo XV -Razões isotópicas de boro e incertezas calculadas nos vinhos produzidos em Outras regiões.

Outras regiões						
Vinhos	Razões isotópicas		u(β)		uc(RCx)	
	<sup>10</sup> B/ <sup>11</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	<sup>10</sup> B/ <sup>11</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B	<sup>10</sup> B/ <sup>11</sup> B	<sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B
OR1-1	0,2461	4,0531	1,95x10 <sup>-2</sup>	1,29 x10 <sup>-2</sup>	5,08 x10 <sup>-4</sup>	6,13 x10 <sup>-3</sup>
OR2-1	0,2444	4,0813	2,25x10 <sup>-2</sup>	1,71 x10 <sup>-2</sup>	6,30 x10 <sup>-4</sup>	8,63 x10 <sup>-3</sup>
OR3-1	0,2603	3,596	1,92x10 <sup>-2</sup>	1,26 x10 <sup>-2</sup>	4,97 x10 <sup>-4</sup>	5,53 x10 <sup>-3</sup>
OR4-1	0,2472	4,0338	1,84x10 <sup>-2</sup>	1,12 x10 <sup>-2</sup>	4,59 x10 <sup>-4</sup>	5,00 x10 <sup>-3</sup>
OR4-2	0,2465	4,047	1,76x10 <sup>-2</sup>	9,94 x10 <sup>-2</sup>	3,23 x10 <sup>-4</sup>	2,33 x10 <sup>-3</sup>



ANEXO XVI –PlanilhaANOVA dos vinhos “Merlot” por região de origem baseado nas razões isotópicas de boro.

Anova: fator  
único

$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Serra Gaúcha	4	15,9	3,99	0,017
Vale dos Vinhedos	5	20,2	4,04	$4,0 \times 10^{-4}$

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,005	1	0,005	0,669	0,440	5,59
Dentro dos grupos	0,055	7	0,007			
Total	0,060	8				

ANEXO XVII –PlanilhaANOVA dos vinhos “Tannat” por região de origem baseado nas razões isotópicas de boro.

Anova: fator  
único

$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Campanha	3	12,1	4,05	$2,5 \times 10^{-4}$
Serra Gaúcha	2	8,04	4,02	$2,8 \times 10^{-5}$
Vale dos Vinhedos	2	7,89	3,94	0,016

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,015	2	0,007	1,78	0,279	6,94
Dentro dos grupos	0,016	4	0,004			
Total	0,031	6				

*SAÚDE!*

