

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA**  
**E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**DISSERTAÇÃO**

**Análise Quantitativa e Comparativa do Teor de**  
**Minerais em Vinhos do Vale do Submédio São**  
**Francisco (VSSF) – Brasil**

**Juliana de Oliveira Santos**

**2011**



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

**ANÁLISE QUANTITATIVA E COMPARATIVA DO TEOR DE  
MINERAIS EM VINHOS DO VALE DO SUBMÉDIO SÃO FRANCISCO  
(VSSF) - BRASIL**

**JULIANA DE OLIVEIRA SANTOS**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Hélio Fernandes Machado Júnior**

*e Co-Orientação da Dra.*  
**Sidinéia Cordeiro de Freitas**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos**, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de concentração em Ciência de Alimentos.

Seropédica, RJ  
Fevereiro de 2011

663.3

S337a

T

Santos, Juliana de Oliveira, 1981-

Análise quantitativa e comparativa do teor de minerais em vinhos do vale do submédio São Francisco (VSSF) - Brasil / Juliana de Oliveira Santos - 2011.

65 f.; il.

Orientador: Hélio Fernandes Machado Júnior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Bibliografia: f. 46-53

1. Vinho - Análise - Teses. 2. Vinho - Análise - São Francisco, Rio, Vale - Teses. 3. Vinho e Vinificação - São Francisco, Rio, Vale - Teses. I. Machado Júnior, Hélio Fernandes. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. Título.

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

**JULIANA DE OLIVEIRA SANTOS**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências e Tecnologia de Alimentos**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e tecnologia de Alimentos Área de Concentração em Ciências de Alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25/02/2011

---

Hélio Fernandes Machado Júnior. Dr. UFRRJ  
(Orientador)

---

Elisabeth Borges Gonçalves. Dra. EMBRAPA-CTAA

---

Shirley de Mello Pereira Abrantes. Dra. INCQS-FIOCRUZ

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e disposição que recebi nesta etapa da minha vida.

Ao Professor Hélio Machado Júnior, pela pronta disponibilidade em me orientar nesta jornada.

A Dra. Sidinéa pelo incentivo e todas as observações que contribuíram, e muito, para este trabalho. Muito obrigada pela oportunidade de crescer.

Ao amigo Simas, que me apoiou em todas as etapas do mestrado e sempre quebra a cabeça comigo para encontrar soluções.

Aos meus amigos do laboratório de FISQUI: Simas, Tânia, PS, Carmine, Marreta e Cristiane pela paciência e por tornarem o ambiente de trabalho tão agradável.

À minha muito amiga Bárbara, pela companhia incansável, apoio incondicional e pela amizade nos longos dias de ida à Rural.

A toda minha família (sobretudo mami e papi) e ao Rô, pela imensa torcida para que este trabalho chegasse ao fim.

Às vinícolas do Vale do Submédio São Francisco, que cederam as amostras e confiaram no resultado produtivo deste estudo.

Ao Dr. Giuliano Elias Pereira, pelo auxílio e amizade.

À Dra. Elisabeth Gonçalves e à Dra. Shirley pelas valiosas correções construtivas e sugestões.

À estagiária Helen, por tanta vidraria limpa e descontaminada!

E a todos que de alguma forma contribuíram ou torceram por mim.

## RESUMO

SANTOS, Juliana de Oliveira. **Análise Quantitativa e Comparativa do Teor de Minerais em Vinhos do Vale do Submédio São Francisco (VSSF) - Brasil**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

A qualidade dos vinhos comumente está relacionada com sua região de origem e tem sido associada ao seu perfil mineral, que pode ser característico de cada área geográfica. A região do Vale do Submédio São Francisco (VSSF), Brasil, atualmente é a segunda maior região brasileira produtora de vinhos finos e busca o reconhecimento da tipicidade de seus vinhos. Como os dados dos teores de diversos elementos não estão disponíveis para essa região, neste trabalho foram analisados 28 minerais por ICP-OES em 56 amostras de vinhos provenientes desta região, a fim de encontrar elementos que possam representá-la. Para tanto, foram realizados testes para definição de métodos de digestão e quantificação, e se decidiu empregar o preparo por via úmida, utilizando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. De acordo com as curvas de calibração definidas, os elementos foram divididos em grupos e foram criados três métodos de quantificação para macro, microelementos e traços. Os resultados foram analisados estatisticamente e se verificou que Na e Rb não diferiram significativamente quanto ao tipo de vinícola, assim como Zn e V quanto ao tipo de vinho. Portanto, os elementos Na e Rb foram considerados como possíveis potenciais característicos dos vinhos do VSSF. Na comparação com dados de literatura, foi observado que um único elemento, ainda que característico de uma região, provavelmente não será capaz de discriminar vinhos de diferentes regiões se não estiver associado com um grupo de elementos. Alguns minerais dos vinhos do VSSF poderão ser estudados mais especificamente a partir das diferenças identificadas neste trabalho.

Palavras-chave: Vale do Submédio São Francisco, minerais, ICP-OES.

## ABSTRACT

SANTOS, Juliana de Oliveira. **Quantitative and comparative analysis of mineral content of wine from Sub median of San Francisco Valley (SSFV) - Brazil.** 2011. Dissertation (Master in Food Science and Technology). Instituto de Tecnologia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008. Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

The quality of wine is commonly related to its region of origin and has been associated with its mineral profile, which may be characteristic of each geographical area. The Sub medium of San Francisco Valley (SSFV) region, Brazil, is currently the second largest region that produces fine wines and seeks recognition of the typicity of its wines. Since some mineral elements data are not accessible regarding this region, this study analyzed 28 minerals by ICP-OES in 56 wine samples from this area, to find some elements that can represent it. For this purpose, tests were performed to define digestion and quantification methods and the humid via was chosen, using nitric acid and hydrogen peroxide. According to the defined calibration curves, the elements were divided in groups and three quantification methods were created for macro, microelements and traces. The results were statistically analyzed and Na and Rb had no significant difference as regards to type of winery, as well as Zn and V related to the type of wine. Therefore, Na and Rb were considered possible potential characteristic elements of SSFV wines. In comparison with the literature, it was observed that even though a single element is typical from a region, it is unable to characterize wines from different regions unless associated with a group of elements. Some minerals of wines from SSFV region can be studied more specifically based on the differences identified in this work.

Keywords: Sub medium of San Francisco Valley, minerals, ICP-OES.

## LISTA DE TABELAS

|                   |   |    |
|-------------------|---|----|
| <b>Tabela 1.</b>  | Tipo, vinícola, cultivar e ano de elaboração das amostras de vinhos.                            | 19 |
| <b>Tabela 2.</b>  | Concentrações adicionadas no tubo controle.   | 22 |
| <b>Tabela 3.</b>  | Teste de digestão por via úmida.  | 23 |
| <b>Tabela 4.</b>  | Teste de digestão por micro-ondas.  | 24 |
| <b>Tabela 5.</b>  | Teste para decisão da tomada de amostra.  | 24 |
| <b>Tabela 6.</b>  | Etapas do método de digestão por via úmida definido.  | 25 |
| <b>Tabela 7.</b>  | Divisão dos elementos em grupos.  | 26 |
| <b>Tabela 8.</b>  | Valores calculados para LOD e LOQ do equipamento.   | 27 |
| <b>Tabela 9.</b>  | Dados sobre os métodos para quantificação dos elementos.  | 27 |
| <b>Tabela 10.</b> | Principais estatísticas obtidas para os minerais estudados em vinhos.                           | 31 |
| <b>Tabela 11.</b> | Resultados de ajuste de modelo de delineamento a dois critérios de classificação para minerais. | 35 |
| <b>Tabela 12.</b> | Comparações para teores de minerais entre vinícolas 2 a 2.                                      | 38 |
| <b>Tabela 13.</b> | Médias e intervalos de confiança a $p = 0,05$ segundo mineral.                                  | 42 |
| <b>Tabela 14.</b> | Referências de literatura com os elementos estudados.   | 44 |

## LISTA DE FIGURAS

|                  |  |    |
|------------------|--|----|
| <b>Figura 1.</b> | Mapa do Submédio São Francisco.  | 5  |
| <b>Figura 2.</b> | Principais componentes de um ICP-OES.  | 15 |
| <b>Figura 3.</b> | Esquema das repetições das análises de minerais nos vinhos.  | 19 |
| <b>Figura 4.</b> | Gráfico esquemático das médias de macrominerais x 1000 mg.kg <sup>-1</sup> (a), microminerais mg.kg <sup>-1</sup> (b) e traços, µg.kg <sup>-1</sup> (c).                                       | 30 |
| <b>Figura 5.</b> | Incertezas (eixo Y) segundo nível do analito no intervalo completo de macrominerais (a), com extração dos quatro macrominerais de teor mais elevado (b), de microminerais (c) e de traços (d). | 34 |
| <b>Figura 6.</b> | Exemplo de resultados de médias de teores de sódio (Na), rubídio (Rb) mg.kg <sup>-1</sup> , e lítio (Li), µg.kg <sup>-1</sup> , segundo vinícola   | 38 |

## LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| °C                            | graus Celsius                               |
| °GL                           | graus Gay Lussac                            |
| ACH                           | análise de <i>cluster</i> hierárquico       |
| ACP                           | análise de componentes principais           |
| AD                            | análise discriminante                       |
| Al                            | alumínio                                    |
| AOAC                          | Association of Official Analytical Chemists |
| As                            | arsnio                                     |
| B                             | boro  |
| Ba                            | bário                                       |
| Ca                            | cálcio                                      |
| CCD                           | dispositivo de carga acoplada               |
| Cd                            | cádmio                                      |
| CID                           | dispositivo de injeção de carga             |
| Cl                            | cloro                                       |
| Co                            | cobalto                                     |
| CO <sub>2</sub>               | dióxido de carbono                          |
| Cr                            | cromo                                       |
| Cs                            | césio                                       |
| CTD                           | dispositivo de transferência de carga       |
| Cu                            | cobre                                       |
| DCP                           | plasma com corrente direta                  |
| DO                            | Denominação de Origem                       |
| DP                            | desvio padrão                               |
| F                             | F de Snedecor                               |
| Fe                            | ferro                                       |
| g                             | grama                                       |
| Ga                            | gálio                                       |
| GL                            | graus de liberdade                          |
| H RMN                         | ressonância magnética nuclear               |
| h                             | hora  |
| H <sub>2</sub> O              | gua  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | peróxido de hidrogênio                      |

|                     |   |
|---------------------|---|
| HNO <sub>3</sub>    | ácido nítrico   |
| ICP                 | plasma indutivamente acoplado   |
| ICP-MS              | espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado                             |
| ICP-OES             | espectrometria (ou espectrômetro) de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado |
| IG                  | Indicação Geográfica  |
| K                   | potássio  |
| km                  | quilômetro  |
| La                  | lantânio  |
| Li                  | lítio   |
| LOD                 | limite de detecção  |
| LOQ                 | limite de quantificação   |
| Mg                  | magnésio  |
| mg.kg <sup>-1</sup> | miligrama por quilo   |
| mg.L <sup>-1</sup>  | miligrama por litro   |
| min                 | minuto  |
| MIP                 | plasma induzido por micro-ondas   |
| mL                  | mililitros  |
| mm                  | milímetros  |
| Mn                  | manganês  |
| Mo                  | molibdênio  |
| N                   | número de amostras  |
| Na                  | sódio   |
| Nb                  | nióbio  |
| Ni                  | níquel  |
| P                   | fósforo   |
| Pb                  | chumbo  |
| PMT                 | tubo foto-multiplicador   |
| QM                  | quadrado médio  |
| Rb                  | rubídio   |
| RF                  | radiofrequência   |
| RNAs                | redes neurais artificiais   |
| Sb                  | antimônio   |
| Sc                  | escândio  |
| Se                  | selênio   |

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| Si                               | silício                                       |
| Sn                               | estanho                                       |
| SQ                               | soma dos quadrados                            |
| Sr                               | estrôncio                                     |
| Ti                               | titânio                                       |
| Tl                               | tálio   |
| U                                | urânio  |
| USN-ICP-OES                      | ICP-OES com nebulizador ultrassônico acoplado |
| UV                               | ultravioleta                                  |
| V                                | vanádio                                       |
| Var.                             | variação                                      |
| VSSF                             | Vale do Submédio São Francisco                |
| W                                | tungstênio                                    |
| Zn                               | zinco   |
| $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | micrograma por quilo                          |

## SUMÁRIO

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Objetivos   | 1         |
| 1.1.1    | Objetivo geral  | 1         |
| 1.1.2    | Objetivos específicos   | 2         |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO DE LITERATURA</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1      | História do Vinho   | 3         |
| 2.2      | Vinicultura Brasileira  | 4         |
| 2.3      | Vale do Submédio São Francisco  | 4         |
| 2.4      | Aspectos Químicos dos Vinhos  | 7         |
| 2.4.1    | Definição de vinho  | 7         |
| 2.4.2    | Classificação e tipos de vinhos   | 7         |
| 2.4.3    | Composição do vinho   | 8         |
| 2.5      | Presença de Minerais em Vinhos  | 8         |
| 2.6      | Composição Mineral na Diferenciação de Origem de Vinhos   | 9         |
| 2.7      | Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado                              | 14        |
| 2.7.1    | Preparo de amostra para análise de minerais por ICP-OES   | 16        |
| <b>3</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS</b>   | <b>18</b> |
| 3.1      | Instrumentação  | 18        |
| 3.2      | Aquisição de Reagentes e Preparo de Soluções  | 18        |
| 3.3      | Amostras  | 18        |
| 3.4      | Procedimentos   | 20        |
| 3.4.1    | Descontaminação de materiais  | 20        |
| 3.4.2    | Testes de digestão  | 21        |
| 3.4.3    | Adequação dos métodos para quantificação elementar  | 21        |
| 3.4.4    | Preparo e digestão das amostras   | 21        |
| 3.4.5    | Quantificação elementar   | 22        |
| 3.4.6    | Elaboração do banco de dados e análise estatística  | 22        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>   | <b>23</b> |
| 4.1      | Resultados dos Testes de Digestão e Recuperação   | 23        |
| 4.2      | Determinação dos Métodos de Quantificação   | 25        |
| 4.3      | Resultados dos Testes de Recuperação das Amostras   | 28        |
| 4.4      | Resultados das Concentrações de Minerais em Vinhos  | 28        |
| 4.4.1    | Comparação do conjunto de minerais  | 29        |
| 4.4.2    | Comportamento de variação de cada tipo de mineral   | 30        |
| 4.4.3    | Comportamento da incerteza com relação ao nível do mensurado                                    | 34        |
| 4.5      | Comparações de Médias Segundo o Modelo de Delineamento Experimental Proposto                    | 34        |
| 4.5.1    | Comparações de médias 2 a 2   | 37        |
| 4.6      | Comparações Entre os Teores de Minerais nos Vinhos Estudados e Outros Encontrados na Literatura | 41        |

|          |                                   |           |
|----------|-----------------------------------|-----------|
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES</b>                 | <b>45</b> |
| <b>6</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> | <b>46</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O vinho é uma bebida fermentada, que contém água, álcool e diversos compostos orgânicos e inorgânicos, entre eles, os elementos minerais. É uma das bebidas mais consumidas no mundo e sua qualidade muitas vezes está associada com a região em que é elaborado.

Para distinguir vinhos de diferentes regiões geográficas, a determinação elementar em vinhos, juntamente com análises estatísticas, vem sendo empregada em muitos países. Esta distinção está baseada no fato que os teores de minerais nos vinhos dependem das condições de solo, clima, variedade, composição do mosto, cepa, procedimentos agrícolas, produtos empregados no controle fitossanitário da videira, técnicas de vinificação e contato do produto, durante a elaboração e conservação, com materiais que contenham esses minerais.

Uma das maiores regiões vitivinícolas do Brasil é o Vale do Submédio São Francisco (VSSF), que iniciou sua produção de vinho em meados dos anos oitenta e tem conquistado tanto o mercado nacional quanto internacional. A região é reconhecida como a única no mundo que apresenta um clima quente e seco, caracterizado como intertropical, localizada entre os paralelos 8 e 9 de latitude sul, a 330 m de altitude. Essas características permitem a obtenção de duas a três safras por ano, o que possibilita aos viticultores escolherem períodos do ano mais indicados para a produção das uvas destinadas à vinificação.

Por ser uma região vitivinícola recente, muitos estudos estão em andamento para tentar definir, sobretudo, melhores técnicas agrícolas. Atualmente sete empresas estão instaladas no VSSF e buscam o reconhecimento de seus vinhos. Desde 2007, a região do VSSF recebeu Indicação Geográfica (IG) para a produção de manga e uva de mesa. Para os vinhos, estudos estão sendo realizados nesse sentido e se espera que o perfil mineral possa contribuir para reconhecimento de sua tipicidade, mostrando um vinho produzido em uma região com características próprias, contribuindo para a elevação da competitividade regional.

Considerando que não há estudos disponíveis sobre o perfil mineral dos vinhos do Vale, realizou-se a quantificação de 28 elementos químicos em vinhos provenientes de quatro vinícolas do VSSF, utilizando a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado e posterior análise estatística.

### 1.1 Objetivos

#### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar vinhos do Vale Submédio São Francisco, a partir da quantificação de seus elementos minerais, realizando uma pesquisa exploratória, a fim de gerar hipóteses de que esses parâmetros possam ser marcadores geográficos.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Estabelecer um método de digestão adequado, combinando praticidade da digestão com taxa de recuperação adequada.
- Analisar quantitativamente as amostras preparadas através da adaptação de método de quantificação para a matriz em questão.
- Realizar análise estatística dos resultados obtidos para comparação dos teores de minerais e verificação de possíveis semelhanças ou diferenças que possam contribuir para uma futura Indicação Geográfica dos vinhos da região do VSSF.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 História do Vinho

É impossível precisarmos a data em que o primeiro vinho foi produzido no mundo. Os arqueologistas aceitam o acúmulo de sementes de uva como evidência (pelo menos de probabilidade) de elaboração de vinhos. Na República da Geórgia (região europeia do Cáucaso) foram descobertas as mais antigas sementes de uvas cultivadas, datando de 7000 - 5000 a.C.

No entanto, os primeiros a registrarem e celebrarem os detalhes da vinificação foram os egípcios, que o fizeram em suas pinturas que datam de 3000 a 1000 a.C. Havia, inclusive, expertos que diferenciavam as qualidades dos vinhos profissionalmente. Nas tumbas dos faraós foram encontradas pinturas retratando com detalhes várias etapas da elaboração do vinho, tais como: a colheita da uva, a prensagem e a fermentação. Também são vistas cenas mostrando como os vinhos eram bebidos: em taças ou em jarras, através de canudos, em um ambiente festivo, elegante, algumas vezes licencioso. Os vinhedos e o vinho eram oferecidos aos deuses, especialmente pelos faraós, como mostram os registros do presente que Ramsés III (1100 a.C.) fez ao deus Amon (JOHNSON, 1989).

Um fato muito interessante e que mostra o cuidado que os egípcios dedicavam ao vinho é a descoberta feita em 1922 na tumba do jovem faraó Tutankamon (1371-1352 a.C.). Foram encontradas 36 ânforas de vinho, algumas das quais continham inscrições da região, safra, nome do comerciante e até a inscrição "muito boa qualidade" (JOHNSON, 1989).

Gregos e romanos tiveram papel importante na difusão da cultura do vinho em suas várias colônias, como Itália, França e Espanha. Em diferentes culturas e países, o vinho se firmou como uma bebida importante no que diz respeito à socialização e à comercialização (MANFROI, 2002).

Segundo Johnson (1989), foi na Idade Média, por volta do ano de 1.300, que foi impresso o primeiro livro sobre o vinho: "*Liber de Vinis*", escrito pelo espanhol catalão Arnaldus de Villanova, médico e professor da Universidade de Montpellier.

Da Europa, através das expedições colonizadoras, as vinhas chegaram a outros continentes, aclimataram-se e passaram a fornecer bons vinhos, especialmente nas Américas do Norte (Estados Unidos) e do Sul (Argentina, Chile e Brasil), e na África (África do Sul). A uva foi trazida para as Américas por Cristóvão Colombo, na sua segunda viagem às Antilhas em 1493, e se espalhou, a seguir, para o México, sul dos Estados Unidos e colônias espanholas da América do Sul (JOHNSON, 1989).

No Brasil, a história do vinho data de 1532. As primeiras videiras foram trazidas pelo colonizador português Martim Afonso de Souza, da Ilha da Madeira para a Capitania de São Vicente, atual estado de São Paulo. O primeiro vinho brasileiro foi produzido somente em 1551 e a produção inicial era de caráter familiar, para consumo próprio e comércio restrito (ALVES, 2000; MANFROI 2002).

No Rio Grande do Sul, as uvas foram introduzidas em 1626, pelo jesuíta Roque Gonzáles, em São Nicolau, quando houve a formação dos Sete Povos das Missões. O grande impulso na viticultura do Estado ocorreu com a chegada dos imigrantes italianos nos anos de 1875 e 1914, estabelecendo-se nas colônias de Dona Izabel, Conde D'Eu e Caxias, hoje as cidades de Bento Gonçalves, Garibaldi e Caxias do Sul, respectivamente. Além da tradição de mais de dois mil anos no trato com uvas e vinhos, eles trouxeram ramos de videiras de suas regiões de origem e conferiram grande importância à atividade vinícola neste estado,

produzindo 8.490.000 litros de vinho nove anos após sua instalação (INSTITUTO BRASILEIRO DO VINHO, 2008; MANFROI, 2002).

A partir do século XX, a elaboração dos vinhos tomou novos rumos com o desenvolvimento tecnológico na viticultura e da enologia, propiciando conquistas tais como o cruzamento genético de diferentes cepas de uvas e o desenvolvimento de cepas de leveduras selecionadas geneticamente, a colheita mecanizada, a fermentação "a frio" na elaboração dos vinhos brancos, entre outros.

## **2.2 Viticultura Brasileira**

Segundo Tonietto (2003), cada período evolutivo da vitivinicultura brasileira caracteriza-se pela produção de uma geração qualitativamente diferenciada de vinhos. Os vinhos de primeira geração eram elaborados com variedades americanas, quando houve a implantação da vitivinicultura. Os de segunda geração marcam uma diversificação de produtos, com a elaboração de vinhos utilizando uvas híbridas e viníferas. Aqueles de terceira geração representam um incremento da qualidade, sendo elaborados vinhos varietais. E os vinhos atuais, ou de quarta geração, são os de qualidade produzidos em regiões determinadas, buscando-se a identidade do vinho brasileiro. O autor afirma que o desenvolvimento deste período está apenas começando e que deverá resultar no fortalecimento e consolidação de uma identidade nacional e regional para o vinho brasileiro com aumento de competitividade no mercado interno e no internacional.

A produção brasileira atual se destaca pelos ganhos de produtividade e qualidade nas áreas mais antigas no cultivo da uva da Região Sul e pelo excelente desempenho dos vinhedos no semi-árido nordestino a partir dos anos 1980 (SIQUEIRA, 2007).

No Brasil, a viticultura ocupa uma área de aproximadamente 71 mil hectares, com vinhedos estabelecidos desde o extremo sul do País, em latitude de 31 Sul, até regiões situadas muito próximas ao equador, em latitude de 5 Sul. Em função da diversidade ambiental, existem no País polos vitícolas típicos de regiões temperadas, caracterizadas por um período de repouso hibernar; polos em áreas subtropicais, onde a videira é cultivada com dois ciclos anuais, definidos em função de um período de temperaturas mais baixas, nos quais há risco de geadas; e polos de viticultura tropical, onde é possível a realização de podas sucessivas, com a realização de dois e meio a três ciclos vegetativos por ano. Nos últimos anos, estatísticas oficiais registraram uma produção de uvas que varia em torno de 1,2 milhão de toneladas por ano. Deste volume, aproximadamente 45% são destinados ao processamento para a elaboração de vinhos, sucos e outros derivados, e 55% comercializados para o consumo *in natura* no mercado interno e exportação (PROTAS, 2008).

Sete Estados participam da produção brasileira de vinhos e outros derivados: Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Bahia e Pernambuco (TONIETTO, 1993), mas as principais regiões produtoras de vinhos finos no Brasil estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e no Vale do São Francisco – Pernambuco e Bahia (SANTOS, 2008).

As características naturais e antropogênicas da vitivinicultura nas diferentes regiões desses Estados são marcadamente diferenciadas, o que é natural num país com as dimensões do Brasil (TONIETTO, 1993).

## **2.3 Vale do Submédio São Francisco**

O rio São Francisco, principal responsável pelo abastecimento de água para os projetos de irrigação nesse vale, tem uma extensão de 2700 km entre a nascente na Serra da Canastra em Minas Gerais e a foz no Oceano Atlântico, entre os Estados de Alagoas e Sergipe (MELLO, 2007).

A região do Vale do Submédio São Francisco está localizada no nordeste brasileiro e abrange áreas dos Estados da Bahia e Pernambuco (Figura 1), estendendo-se de Remanso até a cidade de Paulo Afonso (BA), e incluindo as sub-bacias dos rios Pajeú, Tourão e Vargem, além da sub-bacia do rio Moxotó, último afluente da margem esquerda. As principais cidades são: Juazeiro e Paulo Afonso, na Bahia; e Petrolina, Ouricuri e Serra Talhada, em Pernambuco. (CODEVASF, 2005).

O VSSF está se desenvolvendo intensamente nos últimos anos. Tornou-se o primeiro pólo de produção de uva em clima tropical no Brasil com o desenvolvimento do cultivo de uvas de mesa, na década de 1960. Também foi a primeira região do Brasil a produzir vinhos em clima tropical (CAMARGO e AMORIM, 2004).

A viticultura (ou seja, a produção de uvas para o consumo *in natura*) foi introduzida no semiárido brasileiro na década de cinquenta pela Companhia de Desenvolvimento do Vale do São Francisco - CODEVASF. Os primeiros trabalhos desenvolvidos incluíam o uso de fertilizantes, técnicas de cultivo e descrição fenológica das plantas. Na década de setenta, foi criada a Embrapa Semi-Árido, que contribuiu ativamente para o desenvolvimento de novas tecnologias, permitindo o incremento da produção e da qualidade das uvas produzidas para o mercado consumidor. Atualmente, o Vale é responsável por quase 100% da uva de mesa produzida no Brasil, destinada tanto ao mercado interno quanto à exportação (PEREIRA, 2007).



**Figura 1.** Mapa do Submédio São Francisco

Fonte: Adaptado de Protas (2003).

A vitivinicultura (ou seja, a produção de uvas destinadas à elaboração de vinhos) é uma atividade mais recente, iniciou-se na região em meados dos anos oitenta com a implantação de videiras européias trazidas do Sul do Brasil. A partir de um elenco relativamente pequeno de cultivares, na época obtiveram o melhor comportamento a Syrah, a Chenin Blanc e a Moscato Canelli. Também a Alicante Bouschet, tendo em vista sua riqueza em antocianinas, tornou-se uma cultivar de uso corrente na região como alternativa complementar para a elaboração de vinhos tintos (CAMARGO e AMORIM, 2004).

A produção de uvas para vinho manteve-se como alternativa de pouca expansão na viticultura regional até o ano 2000, quando novas oportunidades de negócio estimularam investimentos no setor. Outras empresas se instalaram na região, as vinícolas investiram em equipamentos modernos de vinificação e começaram a ser feitos novos plantios de uvas para

vinho, o que proporcionou um maior aumento do volume de vinho elaborado (CAMARGO e AMORIM, 2004; PEREIRA, 2007).

Em 2006, a região possuía área em produção de uvas para vinho na ordem de setecentos hectares, além de outros trezentos que estavam sendo implantados, e respondia por mais de sete milhões de litros de vinhos finos e espumantes, representando aproximadamente 15% da produção nacional (SILVA *et al.*, 2009). Atualmente, sete vinícolas estão instaladas no Vale (SILVA *et al.*, 2009), produzindo em torno de oitenta tipos de vinho (PEREIRA, 2010). Syrah, Cabernet Sauvignon, Alicante Bouschet, Tannat, Ruby Cabernet, Tempranillo e Petit Verdot são os principais cultivares empregados para os vinhos tintos, e Chenin Blanc, Moscato Canelli para vinhos brancos. Os cultivares Syrah e Cabernet Sauvignon são utilizados em 80% dos vinhos tintos.

Vinho do sol, sertanejo, vinho do São Francisco, vinho tropical, não importa a denominação dada ao vinho produzido na região do Vale do Submédio São Francisco, o fato é que se quebrou o paradigma de que só seria possível produzir vinho de qualidade nas regiões acima do Paralelo 30, no Hemisfério Norte e abaixo do Paralelo 30 no Hemisfério Sul (ANUÁRIO BRASILEIRO DA UVA E DO VINHO, 2006).

O VSSF possui fatores naturais que são muito diferenciados quando comparados com a grande maioria das tradicionais regiões produtoras. Segundo Tonietto e Carbonneau (1999), a viticultura desenvolvida no Vale do Submédio São Francisco possui características climáticas que a distingue do restante das regiões de viticultura tradicional de vinho em todo o mundo.

A temperatura média anual está entre 26 °C e 27 °C, e a máxima e a mínima anual são, respectivamente, 31,7 °C e 20,6 °C. A precipitação anual é de aproximadamente 500 mm, concentrada entre os meses de janeiro a abril, e o clima é tipicamente semi-árido. A caatinga predomina em quase toda a área. A agricultura é de precisão, utilizando-se água do Rio São Francisco, de excelente qualidade, para irrigação (TEIXEIRA, 2001; PEREIRA, 2007; MELLO, 2007).

Essas condições permitem o desenvolvimento vegetativo contínuo da videira durante todo o ano, possibilitando a obtenção de mais de uma colheita anual. Desta forma, a produção de uvas pode ser escalonada ao longo dos diferentes meses, o que permite aos viticultores escolherem os períodos mais interessantes para a produção das uvas, seja por questões ligadas ao controle fitossanitário, às exigências das diferentes cultivares, ao tipo de produto desejado e/ou à demanda de mercado. (TONIETTO e TEIXEIRA, 2004). Assim, o escalonamento da produção ao longo do ano reduz os investimentos em termos de infra-estrutura para a elaboração dos vinhos, além de possibilitar escolher os períodos do ano mais favoráveis para que se consigam uvas e vinhos de melhor qualidade e com tipicidade (PEREIRA, 2007).

O Vale tem produzido atualmente vinhos jovens, apresentando características peculiares de aromas e sabores e vinhos de guarda, que passam por alguns anos em barricas de carvalho, o que promove maior complexidade dos aromas e valorização na estrutura dos vinhos. Estes fatos demonstram que a região está quebrando todos os tabus em termos de produção de vinhos, pois há trinta anos não se acreditava na possibilidade de se produzir vinhos nesta região, tampouco com qualidade e tipicidade (PEREIRA, 2007).

## 2.4 Aspectos Químicos dos Vinhos

### 2.4.1 Definição de Vinho

A Lei nº 7678, de 08 de novembro de 1988, conhecida como a “lei do vinho”, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento descreve:

Art 3. Vinho é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto simples de uva sã, fresca e madura.

Parágrafo único. A denominação vinho é privativa do produto a que se refere este artigo, sendo vedada sua utilização para produtos obtidos de quaisquer outras matérias-primas. (BRASIL, 1988, p. 1).

Na definição dada por Peynaud (1993, p. 44), “vinho é o produto obtido exclusivamente pela fermentação alcoólica, total ou parcial, de uvas frescas, esmagadas, ou não, ou de mostos de uvas”.

Considera-se ainda que:

Vinho é a bebida resultante exclusivamente da fermentação alcoólica parcial ou completa de uvas frescas, esmagadas ou não, ou de mostos de uvas. O teor alcoólico não deve ser inferior a 8,5% (v/v). No entanto, considerando clima, solo, cultivar, fatores qualitativos especiais ou as tradições específicas de determinadas vinhas, o teor alcoólico total mínimo pode ser reduzido para 7% (v/v) através de legislação especial na região considerada (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 2009, p. I.1.3-1).

Ou pode-se definir o vinho como:

Bebida fermentada que provém exclusivamente de mosto de uvas frescas, transformado inicialmente pela ação de leveduras e posteriormente por bactérias maloláticas, em um processo simbiótico. É uma bebida de grande complexidade química devido à natureza das moléculas presentes e de suas reatividades (MANFROI, 2002, p. 1).

Nota-se que, embora utilizem termos diferentes, as definições são coerentes entre si. No entanto, ressalta-se que a essas definições são acrescentados um leque de normas sobre a obtenção, manipulações e tratamentos autorizados, e também sobre os limites da composição química e dos aditivos. Cada país produtor tem as suas normas oficiais e os seus métodos de controle.

### 2.4.2 Classificação e tipos de vinhos

A Lei 10.970 de 12 de Novembro de 2004 (BRASIL, 2004), que altera a “lei do vinho”, classifica os vinhos quanto à classe, à cor e quanto ao teor de açúcares.

Em relação à classe podem ser: de mesa; leve; fino; espumante; frisante; gaseificado; licoroso, e composto. Vinho de mesa é o vinho com teor alcoólico de 8,6% a 14% em volume, podendo conter até uma atmosfera de pressão a 20 °C. O vinho de mesa pode ser de viníferas ou de americanas. O vinho fino é o vinho de mesa de viníferas, elaborado mediante processos tecnológicos adequados que assegurem a otimização de suas características sensoriais e exclusivamente de variedades *Vitis vinifera* do grupo Nobres.

Quanto à cor os vinhos podem ser tinto; rosado, rosé ou clarete, e branco; e quanto ao teor de açúcar: nature; extra-brut; brut; seco, sec ou dry; meio doce, meio seco ou demi-sec; suave, e doce.

### 2.4.3 Composição do vinho

Os vinhos são constituídos de água, álcoois, açúcares, ácidos orgânicos, proteínas e seus produtos de constituição, polifenóis, substâncias aromáticas, minerais e vitaminas. Cada grupo é composto por dezenas ou centenas de compostos químicos. A tarefa de uni-los harmoniosamente é complexa, a tal ponto que a ciência enológica assemelha-se à arte (GUERRA, 2006).

O vinho, avaliado do ponto de vista químico, é uma matriz complexa que, além dos componentes principais água e etanol, contém grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Esta composição é influenciada por muitos fatores relacionados às particularidades da área de produção, como: cultivar da uva, solo e clima, cultura, levedura, técnica de vinificação, transporte e armazenamento. Todos estes fatores possuem um efeito sobre a qualidade do vinho (POERNER, 2009).

O etanol é o álcool presente em maior concentração. Considerando o teor alcoólico do vinho entre 9 °GL e 15 °GL, cerca de 0,5% desse total é constituído por outros alcoóis como metílico, isobutílico, isoamílico, hexílico, feniletílico, entre outros (HASHIZUME, 2001).

Existem seis ácidos principais no vinho. Três deles – ácidos tartárico, málico e cítrico – são provenientes da uva e os outros três – ácidos succínico, láctico e acético – são produzidos durante a fermentação. Os ácidos tartárico, málico, cítrico, succínico e láctico correspondem à acidez fixa do vinho, enquanto o ácido acético representa a acidez volátil (PEYNAUD, 1993). Outros ácidos orgânicos estão presentes em pequenas quantidades: galacturônico, glucurônico, citramálico, dimetilglicérico, pirúvico, cetoglutárico, entre outros (HASHIZUME, 2001).

A concentração de açúcar varia conforme o tipo de vinho. Mesmo os vinhos secos, que são fermentados completamente, apresentam uma fração de grama de frutose e um pouco de glicose (HASHIZUME, 2001).

Compostos fenólicos desempenham um papel importante na enologia. Eles são responsáveis por todas as diferenças entre vinhos brancos e tintos, especialmente a cor e o sabor dos vinhos tintos (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). Segundo Hashizume (2001), são divididos em cinco grupos químicos: antocianinas, flavonas, fenóis-ácidos, taninos condensados e taninos catéquicos.

Compostos nitrogenados estão presentes entre um e três gramas por litro de vinho. Sua principal importância é como substância nutritiva indispensável a leveduras e bactérias (HASHIZUME, 2001).

O vinho também contém quantidades significativas de alguns elementos essenciais para suprir as necessidades diárias, por exemplo, de uma dieta alimentar adulta. Tais elementos, por outro lado, podem influenciar as características organolépticas do vinho. Além destes, podem estar presentes na composição do vinho elementos que, em determinados níveis, tornam-se tóxicos ao organismo humano, como chumbo (ALMEIDA e VASCONCELOS, 2003). O monitoramento da composição elementar do vinho é, portanto, relevante para os vinicultores, enólogos e consumidores (SANTOS, 2008).

### 2.5 Presença de Minerais em Vinhos

A composição mineral do vinho reflete sua origem, sendo por isso singular e identificadora, contribuindo de forma substancial para as características sensoriais, com influência na cor, limpidez, gosto e aroma (CATARINO *et al.*, 2007). Alguns elementos são importantes, como micronutrientes, para o organismo humano, enquanto que outros podem apresentar efeitos tóxicos, dependendo de sua concentração.

Além disso, de acordo com Álvarez *et al.* (2007a), os minerais são os melhores descritores de local para a diferenciação de acordo com a origem geográfica devido a sua relação direta com a composição do solo.

Além da disponibilidade, muitos fatores afetam a assimilação dos elementos pelas plantas, incluindo o tipo de planta, idade, saúde, profundidade da raiz, pH do solo, drenagem, temperatura, chuva e sombra (BROOKS, 1972). As concentrações de metais também variam entre as partes da planta (BAGATTO e SHORTHOU, 1991). No vinho, o teor de metais pode ser atribuído a fontes naturais (deposição atmosférica de material particulado nas uvas e transferência de metais do solo, através das raízes, para as uvas e finalmente para o vinho) e contaminação durante o processo de elaboração do vinho (PYRZYŃSKA, 2004).

Segundo Marengo e Aceto (2003), entre os diferentes fatores que determinam o teor de metais em vinhos, alguns devem ser considerados: contribuição do solo no qual o vinhedo está localizado; capacidade das uvas em assimilar minerais do solo, e contribuições de vários passos do ciclo de produção, da uva ao produto finalizado e engarrafado (tratamentos preliminares à colheita da uva, reações na fermentação, adição de compostos com várias funções, conservação, engarrafamento).

Esses autores acrescentam que a distribuição final dos componentes é resultado de uma soma de fatores, poucos dos quais não podem ser controlados ou discriminados como um todo. Assim, conforme capacidade de discriminação, Marengo e Aceto (2003) dividem os elementos químicos dos vinhos em três grupos:

1. Elementos em que a concentração no vinho não é influenciada pelo ciclo de produção, e sim pela contribuição mineral do solo ou capacidade de assimilação da uva (influenciada pela raiz da videira). Neste grupo, estão os elementos Al, B, Ba, Li, Mn, Mo, Rb, Si, Sr e Ti se eventualmente não forem empregados tratamentos ilícitos durante o processo de elaboração do vinho.

2. Elementos em que a concentração é um somatório de vários fatores, alguns naturais, alguns derivados do ciclo produtivo. Este comportamento é típico de alguns elementos. Ca e Mg são constituintes naturais do mosto, mas a adição de carbonatos (como desacidificantes) aumenta suas concentrações no vinho; Cu e Zn decorrem naturalmente do solo e de tratamentos fungicidas ou equipamentos vinícolas; a concentração de Fe é parcialmente devido a fontes naturais e parcialmente por fontes artificiais; K é o elemento predominante no suco processado pela *Vitis vinifera*, mas pode ser adicionado como metabissulfito ou carbonato durante a vinificação; o elemento Na vem naturalmente do solo ou de adições ilícitas, em tratamentos com sal, e P está naturalmente presente tanto como fosfatos orgânicos como inorgânicos, podendo também ser adicionado ao mosto como sais de cálcio ou amônia.

3. Elementos cuja concentração é quase exclusivamente influenciada por fontes artificiais. No caso de chumbo, uma parte mínima vem do solo, sendo a maioria consequência de tratamentos fungicidas, recipientes enlatados ou tráfego veicular (se o vinhedo estiver próximo de rodovias). Co, Cr, Ni e V, presentes nos vinhos em baixíssimas concentrações, são mais provavelmente originados de interações dos mostos e vinhos com recipientes metálicos do que de fontes naturais.

A conclusão dos autores é de que o primeiro grupo possui as variáveis mais promissoras, do ponto de vista de poder de discriminação, pois reflete melhor as peculiaridades do solo e da uva.

## **2.6 A Composição Mineral na Diferenciação de Origem de Vinhos**

A análise elementar já reconhecida por sua importância enológica e toxicológica, tem se transformado numa área de interesse para a diferenciação química do vinho e a

identificação de sua origem geográfica. A determinação do perfil mineral de vinhos, combinada com análise estatística dos resultados pode ser uma forma para classificar vinhos de acordo com sua região de origem ou variedade de uva. A identificação da origem geográfica dos vinhos permite o reconhecimento da autenticidade daqueles de qualidade, beneficiando produtores e consumidores de vinhos (KOREŇOVSKÁ e SUHAJ, 2005).

Historicamente, a qualidade ou origem geográfica do vinho só foi determinada por degustação. Recentemente, técnicas instrumentais mais avançadas se tornaram disponíveis (PYRZYŃSKA, 2004). A química analítica tem um papel importante neste domínio. A origem geográfica do vinho pode ser determinada pelo seu perfil físico-químico, definido através de variáveis bem escolhidas (MARENGO e ACETO, 2003).

Alguns estudos combinam diferentes tipos de parâmetros físico-químicos. O perfil de minerais pode fornecer boa diferenciação sobre a origem geográfica de vinhos devido à sua relação direta com a composição do solo. Embora seja necessário como pré-requisito que as concentrações de um grupo de elementos ou espécies dependam somente ou principalmente da composição do solo da região de cultivo e não seja significativamente influenciada pelas etapas de elaboração do vinho, transporte e estocagem (PYRZYŃSKA, 2004).

A técnica para determinar a origem geográfica com base na composição de elementos inorgânicos requer uma quantidade significativa de dados sobre muitos elementos, porque normalmente é extremamente difícil determinar a origem utilizando apenas um ou dois elementos. Por técnicas estatísticas, os dados são analisados e classificados em grupos-alvo (ARIYAMA e YASUI, 2006).

Em 1989, Eschnauer e colaboradores citaram que a técnica de ICP-OES poderia ser adequada para definir o tipo de uva e origem do vinho, ajudando também na atribuição de um ano de colheita. Desde então, têm sido divulgados estudos de discriminação de vinhos quanto a sua origem em diversas regiões do mundo.

Na Itália, Brescia *et al.* (2002) caracterizaram vinhos da Apúlia, sul da Itália, utilizando cromatografia, análises de rotina (densidade, teor alcoólico, acidez, extrato seco e teor de cinzas), medições por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado e determinações espectrométricas por ressonância magnética nuclear (<sup>1</sup>H RMN). Foram aplicados métodos estatísticos multivariados separadamente para os dados analíticos e RMN. Os resultados mostraram que os vinhos tintos Apúlia podem ser divididos em três grupos (norte, centro e sul), de acordo com sua origem geográfica.

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

Vinhos italianos também foram analisados por Galgano *et al.* (2008). Eles determinaram 61 elementos, entre macro, micro e lantanídeos em 120 amostras de vinhos tintos elaboradas entre os anos de 2000 e 2002, provenientes de três principais regiões do sul da Itália: Basilicata, Calabria e Campania. Com os resultados estatísticos observaram que a

composição elementar possibilitou boa discriminação dos vinhos conforme sua região de origem e que o ano de produção não influenciou nessa composição.

Muitos estudos englobaram a análise de discriminantes de vinhos provenientes da Espanha. Entre eles, Haba *et al.* (1997) avaliaram 40 variáveis químicas em amostras de vinho rosé com certificado de origem, elaborados a partir da variedade de Bobal, provenientes da região de Utiel-Requena, Espanha. Segundo alguns autores, esta região pode ser subdividida em duas zonas de produção: Low Zone – Requena e High Zone – Utiel. Estas zonas são adjacentes e apresentam características de solos muito similares, portanto, alguma distinção dos vinhos poderá estar relacionada a diferenças nas condições climáticas. Aplicando-se o método de análise de discriminantes, os autores obtiveram classificação correta de 93,5 % das amostras de vinho, da safra de 1988, provenientes destas duas zonas de produção utilizando as variáveis: etanol, antocianinas, potássio e sódio. Neste mesmo estudo, estas quatro variáveis foram empregadas na diferenciação de 307 amostras de vinho, provenientes de oito safras, obtendo-se resultados igualmente satisfatórios (classificação correta acima de 85 % das amostras) demonstrando a estabilidade destas variáveis. As amostras classificadas erroneamente foram elaboradas com uvas cultivadas na fronteira entre as duas zonas de produção justificando a dificuldade em discriminar a origem destes vinhos, validando os resultados obtidos.

No nordeste da Espanha, Rebolo *et al.* (2000) avaliaram a autenticidade de vinhos elaborados na região de Ribeira Sacra, Galícia. Para tanto, foram analisadas 34 variáveis químicas envolvendo metais (Li, Na, K, Rb, Zn, Fe, Mn, Ni e Co), compostos voláteis e fenólicos. Destas, somente cinco variáveis (Fe, Li, Rb, delfinidina e epicatequina) proveram informações suficientes para o desenvolvimento de regras de classificação para a identificação dos vinhos de acordo com a origem.

Vinhos engarrafados da Ilha de Tenerife, pertencentes às denominações de origem de Abona, Valle de Güímar, Valle de la Orotava, Tacoronte-Acentejo e Ycoden-Daute-Isora foram caracterizados por Conde *et al.* (2002). Eles determinaram os teores de 11 elementos (K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn e Sr, Rb e Li) em 125 garrafas de vinhos elaborados em dois anos consecutivos. Os teores médios de potássio, cálcio e cobre diferiram significativamente conforme a safra, sendo então influenciados por fatores ambientais. As concentrações médias de potássio, cálcio, magnésio, ferro, manganês, estrôncio e rubídio mostraram diferenças significativas de acordo com o tipo de vinho, indicando que suas concentrações dependem dos processos de elaboração do vinho. Todos os metais, com exceção do potássio, cálcio e cobre, apresentaram diferenças significativas em suas médias quanto a diferentes denominações de origem, sendo manganês, lítio, sódio e rubídio os mais importantes.

Dois das regiões descritas acima – Tacoronte-Acentejo e Valle de La Orotava – nas Ilhas Canárias, Espanha, também foram estudadas por Moreno *et al.* (2007). De acordo com os autores, os vinhos produzidos nas Ilhas Canárias apresentam algumas particularidades, sendo elaborados com variedades autóctones, as quais não podem ser encontradas em nenhum outro lugar do mundo, os vinhedos não são contaminados com filoxera e os solos são vulcânicos. A região de Tacoronte-Acentejo cultiva uvas Listán Negro e Negramoll, o solo apresenta coloração vermelha, sendo rico em elementos orgânicos, deficiente em óxido de cálcio, mas rico em nitrogênio, fósforo e potássio. A região do Valle de la Orotava cultiva somente a uva Listán Negro, o solo típico do vinhedo é permeável, rico em nutrientes minerais e com pH levemente ácido devido à origem vulcânica. Assim, as diferenças nas características do solo e, em menor extensão, nas variedades de uva poderão refletir no conteúdo mineral dos vinhos destas regiões. Foram avaliadas 56 amostras e para avaliação dos dados empregou-se análise estatística multivariada para os elementos Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sr, Zn, Ca, K, Na, Mg, Ni e Pb obtendo especificidade e sensibilidade maior do que 95 % na classificação dos vinhos provenientes das duas regiões avaliadas.

Em estudo semelhante, vinhos secos e suaves elaborados em três Ilhas Canárias – El Hierro, La Palma e Lanzarote – foram diferenciados através da análise quimiométrica de 11 minerais: K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Sr, Li e Rb (FRÍAS *et al.*, 2003).

Álvarez *et al.* (2007a) determinaram o conteúdo metálico (Ca, Mg, Sr, Ba, K, Na, P, Fe, Al, Mn, Cu e Zn) de vinhos "finos" pertencentes a duas regiões de Denominação de Origem (DO) de Andaluzia, Espanha, por ICP-OES. As concentrações dos metais foram selecionadas como marcadores químicos para a discriminação, porque elas desempenham um papel primordial na discriminação devido à sua associação com a natureza do solo, origem geográfica e variedade da uva. As duas regiões DO estudadas foram Jerez-Xérès-Sherry e Manzanilla-Sanlúcar de Barrameda (classe D) e do Condado de Huelva (classe C). As análises estatísticas (análise discriminante linear acoplada com redes neurais artificiais) conduziram a uma perfeita separação de classes.

Em trabalho desenvolvido por Greenough *et al.* (1997), 27 vinhos elaborados em 13 vinícolas do Vale de Okanagan (Canadá) foram caracterizados com relação a 33 elementos. Foram utilizados 17 vinhos brancos e 10 tintos e se observou semelhança entre o grupo de vinhos tintos e entre o grupo de vinhos brancos. Aparentemente o processamento (contato da casca com o mosto durante a fermentação) afeta os teores de Li, Zn, Mo, Mg, Ba, Ca e P. No entanto, os vinhos de uvas provenientes do mesmo vinhedo tendem a ser semelhantes, independentemente da safra, variedade de uva ou vinícola. Isto equivale a dizer que alguns elementos são característicos do solo e sobrevivem à transformação metabólica da uva e ao processamento, representando verdadeiras "impressões digitais" do vinho conforme a origem. Segundo os autores, não há nenhuma relação clara entre o ano de colheita ou variedade de uva e a composição elementar do vinho. Entretanto, a análise de discriminantes indica que combinações de elementos (aproximadamente seis) de vários grupos de geoquímica podem classificar corretamente os vinhos de acordo com o vinhedo de origem.

Em 2003, Taylor e colaboradores analisaram vinhos de duas regiões vitivinícolas do Canadá: Vale de Okanagan e a Península de Niágara, avaliando elementos traços com o propósito de investigar diferenças na composição destes elementos no vinho de acordo com a região de origem e identificar elementos importantes para determinar a procedência. As duas regiões foram discriminadas com 100 % de exatidão usando 10 elementos traço (U, V, Al, Sb, Co, Zn, Sr, Rb, Mo, Mn). Para os autores, diferenças químicas no solo dos vinhedos de Okanagan e Niágara foram evidentes e o elemento estrôncio foi encontrado como um bom indicador de procedência.

As concentrações de 27 minerais foram determinadas em amostras provenientes de quatro principais regiões vitivinícolas de Bohemia, República Tcheca. Utilizaram-se cinquenta amostras de vinhos tintos e brancos da safra de 2000 e três amostras da safra de 2001. Apesar do baixo número de amostras, o estudo indicou que muitos elementos não dependem do ano de produção e que os elementos traços são representativos na determinação da região de origem dos vinhos da Bohemia. Os melhores resultados para identificação de origem da amostra foram obtidos com um grupo de elementos: Al, Ba, Ca, Co, K, Li, Mg, Mn, Mo, Rb, Sr e V e razões como Sr/Ba, Sr/Ca e Sr/Mg. A partir desses dados, Spěrková e Suchánek (2005) obtiveram 97,4 % de classificação correta para os vinhos brancos e 100 % para os vinhos tintos.

Kment *et al.* (2005) analisaram vinhos e solos provenientes da República Tcheca, comparando seis regiões vitivinícolas: Praga, Karlštejn, Mělník, Roudnice, Žernoseky e Most. Tanto as amostras de solo quanto as de vinho foram muito bem agrupadas de acordo com sua localidade. No entanto, o agrupamento dos vinhos não seguiu o dos solos. Assim, o estudo concluiu que é provável que o perfil elementar característico dos vinhos – macroelementos e elementos traços – reflita a química do solo, poluição e práticas de processamento.

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

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

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

A diferenciação de vinhos espumantes brut cava e brut champagne foi realizada por Jos *et al.* (2004). Foi analisado o conteúdo mineral em 18 amostras de cava e 17 amostras de champagne, elaboradas pelo método champenoise, diferindo somente quanto à localização geográfica (solo e clima) e quanto aos cultivares de uvas de cada região. A análise dos dados permitiu a diferenciação de duas classes de vinhos espumantes, brut cava e brut champagne. Os principais descritores foram os elementos Zn, Sr, Pb, Na, Cu, Ni, As, P e Cd, demonstrando a possibilidade do emprego de elementos minerais na comprovação da autenticidade de produtos distintos.

A Nova Zelândia possui mais de oito regiões vitivinícolas e, desde 2004, uma das regiões – Hawke's Bay – teve uma sub-região reconhecida por seu solo e clima típicos, denominada Gimblett Gravel Winegrowing District. Devido ao recente reconhecimento internacional dos vinhos neozelandeses, Angus *et al.* (2006) analisaram 128 amostras de vinhos tintos, sendo 92 elaborados com a uva Pinot Noir, a fim de discriminá-los segundo sua origem geográfica quanto ao perfil mineral. A princípio, fariam uma separação entre norte e sul, mas verificaram que uma das regiões, Nelson, possuía características específicas e assim, os vinhos avaliados foram separados em três grupos: Nelson, Ilhas do Norte e Ilhas do Sul, com 100%, 94,4% e 93,5% de classificação correta, respectivamente. Os elementos empregados nesta análise foram Rb, Sr, Ni, Fe, Mn e Pb. Quanto à análise da região de Gimblett Gravel, os autores conseguiram discriminar 100% dos vinhos com relação a demais amostras provenientes de outras localidades de Hawke's Bay, utilizando Ba, Cs, Rb e Pb.

No Brasil, alguns trabalhos de discriminação dos vinhos também foram realizados. Poerner (2009) caracterizou e diferenciou vinhos-base (cultivares Chardonnay e Pinot Noir) provenientes da Serra do Nordeste e Serra do Sudeste do Rio Grande do Sul através de parâmetros físico-químicos e elementos minerais com técnicas de análise multivariada. Através da Análise Discriminante (AD) obteve-se para os vinhos-base da cultivar Chardonnay cinco descritores químicos (Mg, Ca, Mn, pH e grau alcoólico) e para a cultivar Pinot Noir seis descritores (B, Mn, Fe, Na, pH, acidez volátil) com capacidade de distinguir as amostras

de vinhos-base de acordo com a origem geográfica. Os elementos Mn e Mg parecem ser os elementos com maior capacidade de discriminação entre os vinhos-base da Serra do Nordeste e Serra do Sudeste.

Ainda no estudo de Poerner (2009), vinhos espumantes produzidos no Brasil, Argentina, Chile, Espanha e França foram caracterizados e diferenciados a partir da composição mineral, com uso de ferramentas de estatística multivariada. A Análise de *Cluster* Hierárquico (ACH) e a Análise de Componentes Principais (ACP) demonstraram que há uma tendência natural de separação entre os vinhos espumantes do Brasil e Argentina daqueles dos outros 3 países. Através do emprego da Análise Discriminante (AD) obteve-se uma classificação correta de 100, 95, 84, 90, e 83% para os vinhos espumantes do Brasil, Argentina, Chile, França e Espanha, respectivamente. Os elementos Mn, Li, Sr e Mg foram encontrados como melhores descritores químicos para a discriminação dos vinhos espumantes destes cinco países.

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

Após os estudos citados, entende-se a relevância da análise do perfil mineral do vinho, sobretudo focado em elementos de alta capacidade de discriminação entre as diferentes origens geográficas. Essas análises são realizadas por técnicas sensíveis e precisas, como absorção atômica com forno de grafite, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ICP-OES com nebulizador ultrassônico acoplado (USN-ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

## **2.7 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado**

Nesta técnica, a amostra é submetida a temperaturas elevadas o suficiente para causar a dissociação/ionização dos átomos. Uma vez que os átomos ou íons estejam em seus estados excitados, eles tendem decair para estados inferiores através de transições de energia (radiação térmica ou emissões). Na espectrometria de emissão óptica, a intensidade da luz emitida em comprimentos de onda específico é medida e utilizada para determinar as concentrações dos elementos de interesse (BOSS e FREDEEN, 1997).

Uma das principais vantagens da espectrometria de emissão óptica por plasma resulta da propriedade de excitação das fontes de alta temperatura utilizadas, que permite atingir diferentes níveis de energia para vários elementos ao mesmo tempo e, então, todos os átomos e íons excitados podem emitir sua radiação característica. Como consequência, há maior flexibilidade para escolher entre vários comprimentos de onda de emissão diferentes para um elemento, além da capacidade de medir as emissões de diversos elementos simultaneamente. No entanto, uma desvantagem associada a esta característica é o aumento da probabilidade de interferências que podem surgir a partir de linhas de emissão com comprimentos de onda muito próximos (BOSS e FREDEEN, 1997).

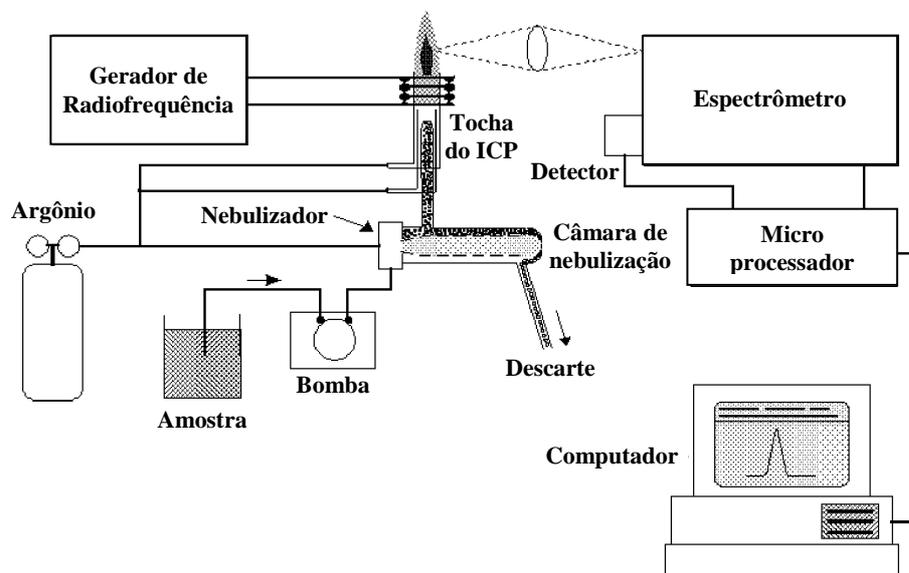
Por definição, plasma é uma mistura gasosa condutiva contendo uma concentração significativa de cátions e elétrons (SKOOG *et al.*, 2005). Mermet (2007) cita que é necessário fornecer uma energia externa na forma de campo elétrico para ionizar o gás e sustentar o plasma que, por sua vez, irá transmitir parte de sua energia para a amostra, atomizando-a, ionizando-a e excitando-a. De acordo com o campo utilizado, o plasma pode ser classificado em DCP (plasma com corrente direta), obtido quando um campo de corrente direta é estabelecida através de eletrodos; MIP (plasma induzido por micro-ondas), obtido quando um campo de micro-ondas é aplicado em uma cavidade, e ICP (plasma indutivamente acoplado),

quando um campo de radiofrequência (RF) é aplicado através de uma bobina (MERMET, 2007).

Historicamente, DCP foi o primeiro plasma a ser descrito e comercializado. Entretanto, ICP é o plasma mais empregado atualmente devido a algumas características únicas (MERMET, 2007). Segundo Skoog e colaboradores (2005), o ICP oferece as maiores vantagens em termos de sensibilidade, alta estabilidade, baixo ruído, baixa intensidade de emissão de fundo e menor efeito a muitos tipos de interferências. Segundo Hou e Jones (2008), o limite de detecção para a maioria dos elementos está entre 0,03 e 10 ng.mL<sup>-1</sup> e a faixa linear atinge até quatro a seis ordens de grandeza, o que representa um amplo intervalo de trabalho. O gás utilizado para gerar o plasma é o gás nobre argônio, um elemento monoatômico com alta energia de ionização (15,76 eV) e quimicamente inerte. Ele apresenta a capacidade de excitar e ionizar a maioria dos elementos da tabela periódica e não forma compostos estáveis com outros analitos (MERMET, 2007).

Fisicamente, um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado pode ser dividido em três sistemas principais: introdução de amostras, óptico e detecção (Figura 2).

O sistema de introdução de amostra geralmente é formado por nebulizador, câmara de nebulização, tocha de quartzo e fonte de radiofrequência. Existem vários tipos de nebulizadores, câmaras e tochas que devem ser adequadas para diferentes tipos de matriz (orgânica ou aquosa, por exemplo). A tocha é formada por três tubos concêntricos que são denominados externo, intermediário e interno (HOU e JONES, 2008). Envolvendo a parte superior da tocha, encontra-se uma bobina de indução refrigerada à água e alimentada por um gerador de radiofrequência capaz de produzir cerca de 2 kW de energia a 27 MHz ou 40 MHz (SKOOG *et al.*, 2005).



**Figura 2.** Principais componentes de um ICP-OES.

Fonte: Adaptado de Boss e Fredeen (1997).

O sistema óptico, espectrômetro, é um compartimento selado, onde estão os componentes ópticos. O espectrômetro pode operar à pressão atmosférica, sob vácuo ou purgado numa atmosfera inerte para evitar a absorção da radiação UV pelos componentes do

ar (CO<sub>2</sub>) (GINÉ, 1998). Em geral, tem-se uma janela de entrada, espelhos, redes de difração e janela de saída (GINÉ, 1998). A resolução e intensidade da energia radiante que se detecta dependem das dimensões das janelas de entrada e saída. Geralmente, a espectrometria de emissão atômica abrange a região ultravioleta e visível do espectro eletromagnético (160-800 nm) e o número de elementos que podem ser determinados está relacionado com a janela de comprimento de onda que o sistema óptico abrange (HOU e JONES, 2008). Alguns espectrômetros de plasma usam redes de difração, geralmente com 1500 sulcos/mm para a região visível, outros com 2400 sulcos/mm e até 3600 sulcos/mm para a região do UV (GINÉ, 1998). As redes de difração com 75 a 120 sulcos/mm, conhecidas como *echelle* são usadas em montagens ópticas para separar as ordens da radiação evitando-se a complexidade espectral (GINÉ, 1998). Grades do tipo *echelle* são grades com poucos sulcos, razão pela qual os espectros de diferentes ordens são projetados em diferentes ângulos. Este tipo de grade é atualmente utilizado nas montagens modernas dos espectrômetros de emissão atômica para evitar a superposição e conseqüente interferência espectral (GINÉ, 1998).

Uma vez que a linha de emissão adequada foi isolada pelo sistema óptico, sua intensidade é detectada por um detector fotossensível, como um tubo foto-multiplicador (PMT) ou, mais recentemente, por dispositivos de carga acoplada (CCD) ou dispositivos de injeção de carga (CID) (BOSS e FREDEEN, 1997). Os PMT são tubos de vácuo, que aceleram e amplificam cumulativamente os elétrons liberados no fotocátodo pelas partículas de luz (fótons) em um campo de alta tensão. A corrente resultante é medida, sendo proporcional à quantidade de fótons (intensidade de luz) (SPECTRO, 2008). Os detectores CCD e CID pertencem à classe de dispositivos baseados em silício chamados dispositivos de transferência de carga (CTD) (BOSS e FREDEEN, 1997), que são semicondutores e consistem de uma série de células ou *pixels* que acumulam carga quando expostos à luz (DEAN, 2005). Assim, a quantidade de carga armazenada (acumulada) é uma medida da quantidade de luz a que um *pixel* em particular tem sido exposto (DEAN, 2005). No dispositivo CCD, a luz emitida a partir da fonte de plasma é recolhida por um tempo específico e, em seguida, é realizada a leitura linha a linha, permitindo assim que a carga acumulada seja transferida *pixel a pixel*, até atingir o amplificador (DEAN, 2005). O detector CID possui um circuito adicional, que permite a leitura de cada *pixel* individualmente, a qualquer momento, durante a exposição à fonte de plasma (DEAN, 2005).

Para que os elementos sejam quantificados por ICP-OES, a amostra, na forma líquida, é aspirada e, no nebulizador, forma um aerossol que é conduzido pelo gás de arraste até o plasma. Nesta etapa, os elementos da amostra são excitados e, quando retornam ao seu estado, emitem uma energia, que é captada pelo sistema óptico, transformando-a em sinais elétricos pelo detector. A emissão atômica que emana do plasma é vista em uma configuração radial, em que ocorre a observação do plasma em ângulos retos, ou axial, quando a tocha é girada a 90°. A geometria radial fornece melhor estabilidade e precisão, enquanto a geometria axial é usada para se obter limites de detecção mais baixos (SKOOG *et al.*, 2005).

### **2.7.1 Preparo da amostra para análise de minerais por ICP-OES**

BOSS e FREDEEN (1997) citam que os objetivos básicos da preparação de amostras para ICP-OES são: colocar a amostra em solução (se já não estiver em solução); estabilizar a solução da amostra, especialmente se os elementos estiverem em baixas concentrações; através da diluição ou pré-concentração, fazer com que a concentração do analito esteja dentro da faixa da curva de calibração, e garantir que a solução da amostra possa ser nebulizada em forma reproduzível. O terceiro objetivo pode ser difícil para amostras que contenham diferentes faixas de concentrações (muito altas e muito baixas de espécies de analito). Nestes casos, pode ser necessário preparar duas diluições diferentes da amostra.

Considerando-se que a maioria dos alimentos não está na forma de soluções aquosas diluídas, nem são facilmente solúveis em água destilada, torna-se necessário um pré-tratamento para que a matéria orgânica seja destruída (BOSS e FREDEEN, 1997).

No caso do vinho, apesar de tratar-se de uma solução aquosa, há uma grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas (Sperková e Suchánek, 2005; Álvarez *et al.* 2007b). Os principais compostos orgânicos a serem eliminados para análise por espectrometria óptica são os ácidos, polifenóis, polihidroxi álcoois, proteínas, aminoácidos e polissacarídeos. Essa destruição da matéria orgânica presente no vinho evita o efeito matriz na etapa de quantificação (Jurado *et al.* 2004).

Há diversas técnicas de pré-tratamento da amostra para redução ou eliminação da matéria orgânica de digestão, sendo cinzas, remoção do álcool, digestão úmida (aberta e micro-ondas) e diluição as mais utilizadas.

Embora a mineralização por cinzas seja uma das digestões mais recomendadas para análise de alimentos, muitas vezes não é a mais empregada para amostras com teor de água muito elevado, pois se torna necessária a adição de uma etapa de evaporação longa, antes de se realizar a incineração. Moreno *et al.* (2008) observaram a necessidade de levar a amostra à mufla por duas vezes até que sejam obtidas cinzas brancas. Lara *et al.* (2001) adicionaram ácido sulfúrico antes da etapa de evaporação e utilizaram a mufla uma única vez, mas não descreveram o tempo que foi necessário.

A remoção do álcool foi utilizada por Greenough *et al.* (1997) e Sperková e Suchánek (2005), contudo os autores não avaliaram algum possível efeito de matriz devido ao resíduo de matéria orgânica, que pode ser elevado o suficiente para causar interferências espectrométricas, principalmente no caso de vinhos tintos.

Por ser uma amostra líquida e com baixo teor de sólidos, alguns autores preferem realizar análise direta do vinho utilizando apenas a diluição. Neste caso, é necessária a adição de álcool etílico na curva de calibração para reduzir o efeito matriz causado por este composto. Além disso, a exemplo da técnica de remoção do álcool, a matéria orgânica residual pode causar interferências na análise. Outro efeito negativo deste método, é que a diluição pode levar o teor de elementos para valores próximos dos limites de quantificação ou detecção do equipamento, como pode ser observado no estudo de González *et al.* (2008), que compararam ICP-OES e ICP-MS. Danzer *et al.* (1999), quantificaram alguns microelementos e elementos traços, por análise direta, em vinhos brancos sem diluição das amostras. Esta técnica pode ser adequada para análise de elementos macros.

A digestão por micro-ondas foi utilizada nos trabalhos de Conde *et al.* (2002), Brescia, *et al.* (2002). Brescia *et al.* (2003) e González *et al.* (2009). Essa técnica tem como vantagem utilizar um sistema fechado e, portanto, reduzir a possibilidade de contaminação e perda por volatilização. Suas limitações referem-se à tomada de amostra e ao alto custo do equipamento.

Assim, a digestão por via úmida tem sido a mais utilizada na quantificação elementar por ICP-OES por proporcionar a obtenção de uma alíquota com volume e concentração de analitos adequada que permite a quantificação de elementos em diferentes faixas de concentração. Nos estudos de Moreno *et al.* (2004) e Álvarez *et al.* (2007a), Moreno *et al.* (2008) foram utilizados 50 mL de vinho adicionados de 15 mL de peróxido de hidrogênio, aquecidos a 80 °C até que o volume fosse reduzido a 20 mL, seguido da adição de 0,5 mL de ácido sulfúrico ou 1 mL de ácido nítrico, com aquecimento até que o volume atingisse 2 mL, sendo o digerido retornado para o volume inicial. Esta digestão tem a vantagem de destruir toda matéria orgânica sem diluir o conteúdo original de minerais das amostras.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

As análises foram conduzidas no Laboratório de Físico-química e Minerais da Embrapa Agroindústria de Alimentos – RJ. Desde 2007, o laboratório possui acreditação dos ensaios de minerais segundo a Norma NBR ISO 17025, e tem ampla aprovação nos ensaios de proficiência de que participa. Como consequência, equipamentos, pipetas e balanças utilizados estavam devidamente calibrados.

#### 3.1 Instrumentação

- Micro-ondas, modelo mls 1200 Mega (Milestone, Itália);
- Blocos digestores, modelo TE-40/25 (Tecnal, Brasil), com 40 posições para tubos de 25 mm de diâmetro.
- Bloco digestor, modelo 330/4DE (Nova Ética, Brasil), com 48 posições para tubos de 18 mm de diâmetro.
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) Spectro Modula S (Spectro, Alemanha), com câmara de nebulização ciclônica e nebulizador concêntrico, com ótica sequencial e simultânea, e visualização radial da tocha.
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) Optima 2100 DV (Perkin Elmer, EUA), com câmara de nebulização ciclônica e nebulizador concêntrico, com ótica sequencial, e visualizações da tocha radial e axial.

#### 3.2. Aquisição de Reagentes e Preparo de Soluções

Foram adquiridos padrões monoelementares de 28 minerais: alumínio, antimônio, arsênio, bário, boro, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, escândio, estanho, estrôncio, ferro, fósforo, lítio, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, potássio, rubídio, selênio, sódio, titânio, vanádio e zinco. As concentrações dessas soluções foram de 1000 mg.L<sup>-1</sup>, com exceção do sódio e do potássio, com concentração de 10000 mg.L<sup>-1</sup> (Specsol, Brasil). Os padrões foram utilizados para preparação das curvas de calibração e para fortificação no teste de recuperação.

Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de pureza analítica adequada, água ultrapura, grau reagente Tipo I, obtida através de sistema Option-Q (Elga, Inglaterra) e ácido nítrico 69% Ph Européia P.A. ACS ISO (Vetec, Brasil). Para a etapa de digestão, foi utilizado ácido nítrico P.A. ACS ISO (Vetec, Brasil) e peróxido de hidrogênio 30% P.A. ACS ISO (v/v) (Merck, Alemanha).

Para alimentação do espectrômetro, foi utilizado argônio ultrapuro com 99,999% de pureza (Air Liquide, Brasil).

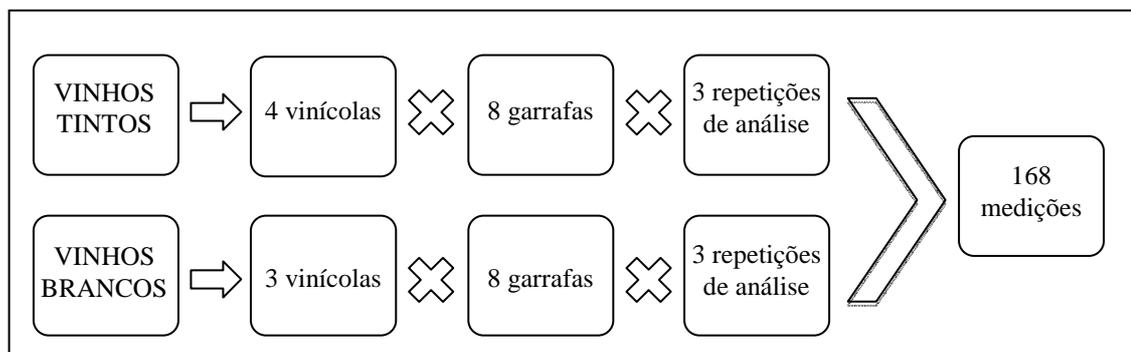
Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polietileno ou tubos Falcon descontaminados (item 3.4.1).

#### 3.3. Amostras

As amostras foram adquiridas diretamente de quatro vinícolas instaladas no Vale do Submédio São Francisco. No total, foram recebidos 56 vinhos, sendo oito tintos e oito brancos de cada vinícola, com exceção de uma delas que elabora apenas vinhos tintos. As safras variaram entre os anos de 2006 e 2010, porém, este parâmetro não foi considerado fator de

variação uma vez que os vinhos do Vale são, em sua maioria, constituídos de cortes de vinhos produzidos em diferentes safras de cada ano. Os tintos foram principalmente dos cultivares Cabernet Sauvignon, Syrah (ou Shiraz), Ruby Cabernet, Tannat, e Petit Verdot, e os vinhos brancos, dos cultivares Chenin Blanc, Viognier e Moscato. Todas as amostras foram de vinhos finos secos.

A Figura 3 apresenta um esquema das medições que foram analisadas e na Tabela 1 constam as principais características de cada amostra.



**Figura 3.** Esquema das repetições das análises de minerais nos vinhos.

**Tabela 1.** Tipo, vinícola, cultivar e ano de elaboração das amostras de vinhos.

| Amostra | Tipo  | Vinícola | Uvas                        | Ano  |
|---------|-------|----------|-----------------------------|------|
| 1       | tinto | A        | Ruby Cabernet / Tannat      | 2006 |
| 2       | tinto | A        | Ruby Cabernet / Tannat      | 2006 |
| 3       | tinto | A        | Ruby Cabernet / Tannat      | 2006 |
| 4       | tinto | A        | Ruby Cabernet / Tannat      | 2006 |
| 5       | tinto | A        | Cabernet Sauvignon / Tannat | 2006 |
| 6       | tinto | A        | Cabernet Sauvignon / Tannat | 2006 |
| 7       | tinto | A        | Cabernet Sauvignon / Tannat | 2006 |
| 8       | tinto | A        | Cabernet Sauvignon / Tannat | 2006 |
| 9       | tinto | B        | Cabernet Sauvignon / Syrah  | 2006 |
| 10      | tinto | B        | Cabernet Sauvignon / Syrah  | 2006 |
| 11      | tinto | B        | Cabernet Sauvignon / Syrah  | 2006 |
| 12      | tinto | B        | Cabernet Sauvignon / Syrah  | 2008 |
| 13      | tinto | B        | Cabernet Sauvignon / Syrah  | 2008 |
| 14      | tinto | B        | Cabernet Sauvignon / Syrah  | 2008 |
| 15      | tinto | B        | Cabernet Sauvignon / Syrah  | 2008 |
| 16      | tinto | B        | Cabernet Sauvignon / Syrah  | 2008 |
| 17      | tinto | C        | Shiraz                      | 2008 |
| 18      | tinto | C        | Shiraz                      | 2008 |
| 19      | tinto | C        | Shiraz                      | 2008 |
| 20      | tinto | C        | Shiraz                      | 2008 |
| 21      | tinto | C        | Shiraz                      | 2008 |
| 22      | tinto | C        | Shiraz                      | 2008 |
| 23      | tinto | C        | Shiraz                      | 2008 |
| 24      | tinto | C        | Shiraz                      | 2008 |
| 25      | tinto | D        | Cabernet Sauvignon          | 2009 |

**Tabela 1.** Continuação.

| Amostra | Tipo   | Vinícola | Uvas                    | Ano  |
|---------|--------|----------|-------------------------|------|
| 26      | tinto  | D        | Cabernet Sauvignon      | 2009 |
| 27      | tinto  | D        | Cabernet Sauvignon      | 2009 |
| 28      | tinto  | D        | Syrah                   | 2010 |
| 29      | tinto  | D        | Syrah                   | 2010 |
| 30      | tinto  | D        | Syrah                   | 2010 |
| 31      | tinto  | D        | Petit Verdot            | 2009 |
| 32      | tinto  | D        | Petit Verdot            | 2009 |
| 33      | branco | A        | Moscato Canelli         | 2009 |
| 34      | branco | A        | Moscato Canelli         | 2009 |
| 35      | branco | A        | Moscato Canelli         | 2009 |
| 36      | branco | A        | Moscato Canelli         | 2009 |
| 37      | branco | A        | Chenin Blanc            | 2009 |
| 38      | branco | A        | Chenin Blanc            | 2009 |
| 39      | branco | A        | Chenin Blanc            | 2009 |
| 40      | branco | A        | Chenin Blanc            | 2009 |
| 41      | branco | B        | Chenin Blanc / Viognier | 2007 |
| 42      | branco | B        | Chenin Blanc / Viognier | 2008 |
| 43      | branco | B        | Chenin Blanc / Viognier | 2008 |
| 44      | branco | B        | Chenin Blanc / Viognier | 2008 |
| 45      | branco | B        | Chenin Blanc / Viognier | 2009 |
| 46      | branco | B        | Chenin Blanc / Viognier | 2009 |
| 47      | branco | B        | Chenin Blanc / Viognier | 2009 |
| 48      | branco | B        | Chenin Blanc / Viognier | 2009 |
| 49      | branco | C        | Chenin Blanc            | 2008 |
| 50      | branco | C        | Chenin Blanc            | 2008 |
| 51      | branco | C        | Chenin Blanc            | 2008 |
| 52      | branco | C        | Chenin Blanc            | 2008 |
| 53      | branco | C        | Chenin Blanc            | 2008 |
| 54      | branco | C        | Chenin Blanc            | 2008 |
| 55      | branco | C        | Chenin Blanc            | 2008 |
| 56      | branco | C        | Chenin Blanc            | 2008 |

### 3.4. Procedimentos

#### 3.4.1. Descontaminação dos materiais

Os frascos de polietileno e vidrarias foram lavados com água corrente e detergente neutro e, em seguida, imersos por 12 h em banho com solução de  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  (1:1).

O material foi retirado dessa solução de descontaminação deixado imerso em água destilada por uma hora. Em seguida, foi *rinsado* quatro vezes com água desmineralizada e armazenado invertido em bandeja plástica forrada com papel toalha. Todo o material foi coberto com papel toalha de forma a protegê-lo de recontaminação.

### **3.4.2. Testes de digestão**

Como na literatura estão disponíveis diversas formas de preparo da amostra, foram realizados testes de diferentes tipos de digestão: via seca, por cinzas; via úmida, utilizando bloco digestor; digestão por micro-ondas. Para tanto, utilizou-se como referência os métodos AOAC 999.11, AOAC 997.15D e AOAC 999.10 (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 2005). Também foram testados a quantidade de amostra, de reagentes e rampas de temperatura para otimização do método. A escolha do melhor método foi baseada na praticidade de execução, combinada com a maior taxa de recuperação dos diferentes elementos analisados. Uma vez que não há amostra de referência disponível para essa matriz, esta etapa foi realizada utilizando fortificação (*spiking*).

### **3.4.3. Adequação dos métodos para quantificação elementar**

A adequação refere-se à escolha de linhas, vistas (radial ou axial) e demais condições do espectrômetro para quantificação dos elementos. O manual do espectrômetro Optima 2100 DV (PERKIN ELMER, 2002) e o método EPA 6010C (EPA, 2007) foram empregados para escolha das melhores linhas de emissão para cada elemento.

O método AOAC 990.08 (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 2005) foi empregado como base para a quantificação por ICP-OES.

Para os cálculos do limite de detecção (LOD) utilizou-se o manual do *software* do espectrômetro (PERKIN ELMER, 2002) e o limite de quantificação (LOQ) foi calculado como 3,3 vezes o LOD (THOMSEN *et al.*, 2003).

### **3.4.4. Preparo e digestão da amostra**

A partir das conclusões obtidas pelos experimentos detalhados no item 3.4.2, as amostras foram digeridas por via úmida com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Foram tomadas três alíquotas de cada garrafa de vinho e, para finalizar todas as amostras, foram necessárias cinco rodadas de digestão devido à quantidade de posições disponíveis no bloco digestor. Para tanto, os vinhos foram divididos por sorteio em cinco grupos, para evitar possíveis flutuações nos resultados. Em cada uma das digestões, foi adicionado um tubo controle, fortificado com os microelementos ou elementos traços, nas concentrações descritas na Tabela 2, a fim de garantir confiabilidade dos resultados a partir dos teores recuperados. As digestões para os microelementos foram feitas em blocos separados daquelas dos elementos traços, uma vez que cada digestão resultou em 25 mL de amostra preparada, quantidade não suficiente para leitura nos dois métodos de quantificação.

**Tabela 2.** Concentrações adicionadas no tubo controle.

| Elementos traços | Concentração adicionada ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) | Microelementos | Concentração adicionada ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) |
|------------------|---|----------------|---|
| As               | 20  | Al             | 1,0   |
| Cd               | 20  | B              | 2,0   |
| Co               | 20  | Ba             | 1,0   |
| Cr               | 20  | Fe             | 2,0   |
| Cu               | 20  | Mn             | 2,0   |
| Li               | 20  | Ni             | 0,3   |
| Mo               | 20  | Rb             | 2,0   |
| Sb               | 20  | Sn             | 0,3   |
| Sc               | 20  | Sr             | 1,0   |
| Se               | 100   | Zn             | 1,0   |
| Ti               | 20  |                |   |
| V                | 20  |                |   |

### 3.4.5. Quantificação elementar

Considerando as definições obtidas no item 3.4.3, a quantificação dos elementos foi realizada por ICP-OES utilizando os três métodos definidos: vinmacro, vinmicro e vintraco (Quadro 8). Todas as vezes em que o equipamento foi ligado, suas ópticas foram calibradas e foram refeitas as curvas de calibração dos métodos empregados.

### 3.4.6. Elaboração do banco de dados e análise estatística

Os resultados obtidos foram organizados em planilhas e utilizados, buscando verificar se algum mineral poderia ser comum em algum nível nas vinícolas estudadas.

Assim, foram realizados ajustes de modelo de delineamento a dois critérios de classificação, Kempthorne (1979), conforme:

$$Y = X\beta + \epsilon, \text{ onde } (1)$$

$Y_{(n \times 1)}$  é o teor de mineral medido,  $\beta_{(p \times 1)}$  vetor de coeficientes, e  $\epsilon_{(n \times 1)}$  vetor de erros.

De outro modo, pode-se expressar o modelo (1) acima, de acordo com:

$$Y_{ijk} = \mu + v_i + t_j + e_{ijk}, \text{ com } (2)$$

$Y_{ijk}$  é o teor de mineral medido,  $v_i$  é o efeito da  $i$ -ésima vinícola,  $i = 1, 2, 3$ ,  $t_j$  é o efeito do  $j$ -ésimo tipo de vinho,  $j = 1, 2$ , e  $k = 1, 2, \dots, 8$  observações.

O programa estatístico utilizado nas análises estatísticas foi o Statgraphics, Manugistics (1993).

Comparações de médias realizadas foram do tipo comparações 2 a 2 e tiveram o uso de estatística T-Student (Hogg e Craig, 1978). Os níveis de significância usados tanto na modelagem quanto nas comparações de médias foram similares a 0,05.

Foram também empregadas técnicas exploratórias, como os desenhos esquemáticos, Tukey (1977), e testes F-Snedecor padrão em delineamentos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Resultados dos Testes de Digestão e Recuperação

Para os testes iniciais de definição do método de digestão, foi utilizado um vinho elaborado na região do Vale do Submédio São Francisco e adquirido em estabelecimento comercial do sudeste.

A partir desta amostra foram feitos três testes que avaliaram os métodos de destruição da matéria orgânica presente, massa de amostra adequada para análise do maior número de elementos possível e, por último, as quantidades de reagentes necessárias e rampas de aquecimento para eliminação total ou parcial da matéria orgânica.

No teste 01, foram avaliados os tipos de digestão (via seca, via úmida e micro-ondas) e a tomada de amostra nas quantidades de 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g, 3 g e 5 g.

Para digestão por via seca (conforme o método 999.11, ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 2005), colocaram-se as amostras já pesadas nos cadinhos de porcelana, em chapa de aquecimento em temperatura branda até a secura. As amostras foram então queimadas em bico de Bunsen e os cadinhos foram colocados na mufla a 450 °C por oito horas. Após este período, as cinzas não estavam brancas, portanto, foram adicionadas algumas gotas de ácido nítrico e as amostras foram secas em chapa de aquecimento e novamente levadas à mufla por mais oito horas. Estando as cinzas brancas, foram adicionados seis mililitros de ácido nítrico e, após trinta minutos, um mililitro de peróxido de hidrogênio. Após mais trinta minutos, o volume do cadinho foi transferido quantitativamente para balões volumétricos de cinquenta mililitros e o volume foi completado.

Para digestão por via úmida (conforme o método 997.15D, ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 2005), foram seguidos os passos descritos na Tabela 3. A etapa 6 foi finalizada quando o volume digerido foi reduzido a 3 mL e transferido para balão volumétrico de 50 mL.

**Tabela 3.** Teste de digestão por via úmida.

| Etapa | Adição de reagente                    | Temperatura (°C) | Tempo (h) |
|-------|---------------------------------------|------------------|-----------|
| 1     | 6 mL de HNO <sub>3</sub>              | -                | -         |
| 2     | -                                     | 50               | 2         |
| 3     | -                                     | 70               | 2         |
| 4     | -                                     | 100              | 2         |
| 5     | 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | -                | -         |
| 6     | -                                     | 100              | -         |

Para digestão por micro-ondas (conforme o método 999.10, ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 2005) foram adicionados cinco mililitros de ácido nítrico e dois mililitros de peróxido de hidrogênio e as amostras digeridas foram avolumadas para cinquenta mililitros. Utilizou-se o programa de digestão descrito na Tabela 4, recomendado pelo manual do equipamento.

**Tabela 4.** Teste de digestão por micro-ondas.

| Etapa | Potência (Watt) | Tempo (min) |
|-------|-----------------|-------------|
| 1     | 250             | 3           |
| 2     | 0               | 2           |
| 3     | 250             | 5           |
| 4     | 500             | 5           |
| 5     | 0               | 2           |
| 6     | 500             | 5           |

Durante estes testes decidiu-se avaliar a ocorrência de contaminação de boro nas amostras digeridas a partir da vidraria utilizada. Assim, metade das replicatas foi armazenada em balões volumétricos e outra, em tubos Falcon de polietileno, por sete dias. Quando foi feita a quantificação desse elemento, observou-se que a amostra armazenada em balão apresentou valores 4,5 vezes maior que o digerido estocado em tubo Falcon, o que comprovou que ocorre grande absorção de boro do vidro quando há contato prolongado da amostra com a vidraria.

Todas as replicatas digeridas neste primeiro teste (via seca, via úmida e micro-ondas) tiveram seus teores de boro, rubídio, estrôncio e vanádio determinados preliminarmente, mostrando que a massa utilizada não estava adequada para elementos com concentração abaixo de 100 ppb, devendo, portanto, aquela ser aumentada para melhorar a semelhança entre as replicatas. Assim, os cadinhos e os vasos de micro-ondas não poderiam ser empregados, pois limitaram a possibilidade de aumentar a quantidade de amostra. Além disso, a via úmida mostrou-se mais prática e rápida quando comparada com a incineração em mufla. Concluiu-se que deveria ser empregada a digestão por via úmida e que este processo deveria ser melhorado quanto à quantidade de amostra, reagentes e rampa de temperatura.

O teste 02 objetivou melhorar a quantidade de amostra a ser empregada. Foram tomados 15, 20 e 25 g de amostra, em duplicata. A digestão ocorreu até que o volume fosse reduzido a 3 mL (etapa 7). O material digerido foi avolumado para cinquenta mililitros e as condições testadas estão descritas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Teste para decisão da tomada de amostra.

| Etapa | Adição de reagente                    | Temperatura (°C) | Tempo (h) |
|-------|---------------------------------------|------------------|-----------|
| 1     | 8 mL de HNO <sub>3</sub>              | -                | -         |
| 2     | -                                     | 50               | 1         |
| 3     | -                                     | 100              | 1         |
| 4     | -                                     | 130              | 2         |
| 5     | -                                     | 140              | 3         |
| 6     | 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | -                | -         |
| 7     | -                                     | 140              | -         |

Para avaliar este segundo teste, realizou-se a leitura de cinco elementos (boro, rubídio, lítio, estrôncio e vanádio) e, para as diferentes quantidades iniciais de amostra, as replicatas apresentaram valores muito próximos, embora o digerido ainda apresentasse uma coloração amarelo intenso, típica de digestões incompletas. Com isso, adotou-se amostra de 25 g para os microelementos e traços (As, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Pb, Sb, Sc, Se, Ti, V, Al, B, Ba, Fe, Mn, Ni, Rb, Sn, Sr e Zn) e transferência do material digerido para balão volumétrico de 25

mL. Para os macroelementos (Na, K, Ca, Mg e P), a amostra foi estabelecida em cinco gramas e volume final de cinquenta mililitros.

Um terceiro teste foi realizado para estabelecer adições de reagentes e rampa de temperatura adequada. Os passos de digestão apresentados na Tabela 6 referem-se aos utilizados neste teste e, por terem apresentado resultados satisfatórios, configuram o processo de digestão utilizado para medir os microminerais e elementos traços. Para os macrominerais, a rampa de tempo – temperatura foi a mesma, empregando-se, no entanto, a metade dos reagentes descritos abaixo.

**Tabela 6.** Etapas do método de digestão por via úmida definido.

| Etapa | Adição de reagente                    | Temperatura (°C) | Tempo (h) |
|-------|---------------------------------------|------------------|-----------|
| 1     | -                                     | 80 - 120         | 2 – 3*    |
| 2     | 6 mL de HNO <sub>3</sub>              | ambiente         | 12        |
| 3     | -                                     | 100              | 1         |
| 4     | -                                     | 120              | 3,5       |
| 5     | 6 mL de HNO <sub>3</sub>              | -                | -         |
| 6     | -                                     | 130              | 3         |
| 7     | 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | -                | -         |
| 8     | -                                     | 130              | 1         |
| 9     | 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | -                | -         |

\* até que seja reduzido à metade do seu volume original.

A etapa seguinte avaliou a taxa de recuperação dos elementos, a fim de confirmar se o modelo desenvolvido para digestão por via úmida garantiria resultados satisfatórios. Em duplicata, foi pesada amostra pura e amostra fortificada com os elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Sb, Sc, Se, Ti, V, Al, B, Ba, Fe, Mn, Ni, Rb, Sn, Sr e Zn. A digestão foi conduzida conforme definido na Tabela 6. Um branco de análise também foi utilizado.

Os microelementos e elementos traços, em geral, apresentaram boas taxas de recuperação no teste. A média da taxa de recuperação para os minerais analisados foi de 92,2% e desvio padrão de 9,6%, excetuando-se o estanho, que apresentou uma taxa de recuperação negativa. Isto pode ter ocorrido por perda por volatilização ou baixa emissão do elemento, uma vez que a quantificação não foi feita por gerador de hidretos. Por uma possível contaminação durante a digestão, alumínio e boro apresentaram valores acima de 130%. Os valores de recuperação encontrados foram, então, compatíveis com os valores de Baxter e colaboradores (1997) que obtiveram taxas de recuperação de  $100 \pm 25\%$ , quando analisaram vinhos.

#### 4.2. Determinação dos Métodos de Quantificação

Foram selecionados 28 elementos para os primeiros testes. Esses elementos foram divididos em 5 grupos (Tabela 7) e para cada um foi criado um método de quantificação (VG1, VG2, VG3, VG4 e VG5), a fim de definir as melhores condições do plasma (linhas e vistas) e concentrações das curvas de calibração para cada mineral.

**Tabela 7.** Divisão dos elementos em grupos.

| Métodos |     |     |     |     |
|---------|-----|-----|-----|-----|
| VG1     | VG2 | VG3 | VG4 | VG5 |
| B       | As  | Ca  | Al  | Co  |
| Li      | Ba  | K   | Cu  | Ni  |
| Rb      | Cd  | Mg  | Fe  | Mo  |
| Sr      | Pb  | Na  | Mn  | Se  |
| V       | Sb  | P   | Zn  | Ti  |
|         | Cr  |     | Sn  | Sc  |

As linhas recomendadas foram testadas em diferentes vistas. Para a definição da melhor linha e vista para cada elemento, foram considerados o perfil do pico de emissão óptica formado e a ausência de interferentes. Priorizou-se optar pela vista axial, sempre que possível, por apresentar maior intensidade de emissão. No entanto, alguns elementos saturaram a ótica nas concentrações avaliadas e tiveram de ser alterados para radial ou radial atenuada, de menor intensidade.

O teste de recuperação também foi decisivo na definição final das vistas escolhidas. Para rubídio e lítio, inicialmente as leituras foram em vista axial e as taxas de recuperação encontradas foram, respectivamente, de 532,9% e 363,4%. Consultando a literatura (LI e VANSICKLE, 2004) verificou-se que há influência dos alcalinos na análise de potássio. Como este elemento está em alta concentração nos vinhos do VSSF (aproximadamente 2000 ppm), entendeu-se que ele poderia interferir nas leituras de Rb e de Li. Uma mudança para a vista radial seria uma das possibilidades de reduzir ou mesmo eliminar esta influência. O resultado da taxa de recuperação com essa mudança foi de 98,4% para o rubídio e 87,9% para o lítio, o que demonstra que o problema foi solucionado.

As primeiras concentrações das curvas definidas foram baseadas nos valores encontrados em duas amostras de vinhos de vinícolas diferentes no VSSF.

A concentração de cada curva de calibração também considerou o teste de limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do equipamento para cada um dos elementos. Os resultados dos cálculos de LOD e de LOQ para os 23 elementos testados, presentes em menor concentração, estão descritos na Tabela 8.

A partir da definição dos elementos estudados, foram criados três métodos para quantificação das amostras – vinmacro, vinmicro e vintraco –, Tabela 9, baseados no nível de concentração, apoiando-se na abordagem referida por Catarino *et al.* (2007). A configuração descrita foi, então, utilizada para quantificação dos elementos nas amostras.

**Tabela 8.** Valores calculados para LOD e LOQ do equipamento.

| Elemento | LOD<br>( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) | LOQ<br>( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) | Elemento | LOD<br>( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) | LOQ<br>( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| Al       | 2,7336                           | 9,0210                           | Ni       | 0,4473                           | 1,4761                           |
| As       | 3,3068                           | 10,9123                          | Pb       | 4,8406                           | 15,9739                          |
| B        | 2,3199                           | 7,6556                           | Rb       | 2,3550                           | 7,7715                           |
| Ba       | 0,3086                           | 1,0185                           | Sb       | 2,3656                           | 7,8065                           |
| Cd       | 0,1582                           | 0,5221                           | Sc       | 0,0164                           | 0,0541                           |
| Co       | 0,3389                           | 1,1182                           | Se       | 4,2490                           | 14,0218                          |
| Cr       | 0,2313                           | 0,7633                           | Sn       | 7,5202                           | 24,8166                          |
| Cu       | 0,2700                           | 0,8911                           | Sr       | 0,0327                           | 0,1079                           |
| Fe       | 0,2705                           | 0,8927                           | Ti       | 0,1165                           | 0,3843                           |
| Li       | 0,0120                           | 0,0394                           | V        | 0,1415                           | 0,4670                           |
| Mn       | 0,0328                           | 0,1084                           | Zn       | 0,1434                           | 0,4734                           |
| Mo       | 0,8147                           | 2,6887                           |          |                                  |                                  |

**Tabela 9.** Dados sobre os métodos para quantificação dos elementos.

| Elemento | Comprimento de onda | Vista           | Método   | Pontos da curva |      |     |     |     | Unidade               |
|----------|---------------------|-----------------|----------|-----------------|------|-----|-----|-----|-----------------------|
|          |                     |                 |          | 00              | 01   | 02  | 03  | 04  |                       |
| Ca       | 317,933             | radial          | vinmacro | 0               | 5    | 50  | 35  | 50  | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| K        | 766,490             | radial          | vinmacro | 0               | 10   | 100 | 175 | 250 | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Mg       | 279,077             | radial          | vinmacro | 0               | 5    | 20  | 35  | 50  | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Na       | 589,592             | radial          | vinmacro | 0               | 1    | 5   | 10  | 15  | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| P        | 177,434             | axial           | vinmacro | 0               | 5    | 25  | 60  | 80  | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Al       | 396,153             | axial           | vinmicro | 0               | 0,5  | 1   | 1,5 | 2   | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| B        | 249,772             | axial           | vinmicro | 0               | 1    | 5   | 10  | 20  | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Ba       | 455,403             | radial atenuada | vinmicro | 0               | 0,5  | 1   | 1,5 | 2   | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Fe       | 259,939             | axial           | vinmicro | 0               | 1    | 2   | 3,5 | 5   | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Mn       | 257,610             | axial           | vinmicro | 0               | 1    | 2   | 3,5 | 5   | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Ni       | 231,604             | axial           | vinmicro | 0               | 0,15 | 0,5 | 1   | 1,5 | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Rb       | 780,023             | radial          | vinmicro | 0               | 1    | 5   | 10  | 20  | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Sn       | 189,927             | axial           | vinmicro | 0               | 0,15 | 0,5 | 1   | 1,5 | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Sr       | 407,771             | radial          | vinmicro | 0               | 0,5  | 1   | 1,5 | 2   | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| Zn       | 213,857             | axial           | vinmicro | 0               | 0,5  | 1   | 1,5 | 2   | $\text{mg.kg}^{-1}$   |
| As       | 188,979             | axial           | vintraco | 0               | 20   | 50  | 100 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| Cd       | 226,502             | axial           | vintraco | 0               | 20   | 50  | 100 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |

**Tabela 9.** Continuação.

| Elemento | Comprimento de onda | Vista  | Método   | Pontos da curva |     |     |     |     | Unidade               |
|----------|---------------------|--------|----------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----------------------|
| Co       | 228,616             | axial  | vintraco | 0               | 20  | 50  | 150 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| Cu       | 324,752             | axial  | vintraco | 0               | 20  | 50  | 150 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| Cr       | 267.716             | axial  | vintraco | 0               | 20  | 50  | 150 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| Li       | 670,784             | radial | vintraco | 0               | 20  | 50  | 100 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| Mo       | 202,031             | axial  | vintraco | 0               | 20  | 50  | 150 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| Pb       | 283,306             | axial  | vintraco | 0               | 20  | 50  | 150 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| Sb       | 206.836             | axial  | vintraco | 0               | 20  | 50  | 150 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| Sc       | 361,383             | axial  | vintraco | 0               | 20  | 50  | 150 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| Se       | 196,026             | axial  | vintraco | 0               | 100 | 300 | 500 | 800 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| Ti       | 334,940             | axial  | vintraco | 0               | 20  | 50  | 100 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |
| V        | 292,402             | axial  | vintraco | 0               | 20  | 50  | 100 | 500 | $\mu\text{g.kg}^{-1}$ |

### 4.3. Resultados dos Testes de Recuperação das Amostras

Os microelementos e elementos traços, em geral, apresentaram boas taxas de recuperação nos cinco testes realizados. A média da taxa de recuperação foi de 94,4% e desvio padrão de 11,4%, sendo estes valores comparáveis aos encontrados na literatura. Wu *et al.* (1997) ao testarem a determinação de 26 elementos em digestões por micro-ondas variando a concentração de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, e empregando materiais de referência de grãos e plantas obtiveram recuperações de 85-115% e 70-115%, respectivamente. Para vinho especificamente, Baxter *et al.* (1997), obtiveram uma faixa de 100%  $\pm$  25%, quando quantificaram elementos minerais pela técnica de análise direta.

Apesar dos bons resultados de recuperação, o estanho foi exceção, com média de 36% e, portanto, não foi considerado na análise. Boro e chumbo apresentaram valores baixos (46% e 62%, respectivamente) em apenas uma das rodadas. Neste caso, seus resultados foram analisados individualmente e considerados nos resultados finais, por se mostrarem similares a amostras analisadas em dias diferentes para a mesma vinícola. Atribuiu-se a essa variação na recuperação uma possível perda na amostra fortificada ou erro de adição. Arsênio, cobre, chumbo e alumínio, pontualmente apresentaram taxa de recuperação acima de 130% em uma das rodadas e, da mesma forma, os valores obtidos foram comparados com outros dias para a mesma vinícola e considerados na avaliação dos resultados.

### 4.4. Resultados das Concentrações de Minerais nos Vinhos

A partir dos resultados obtidos para as 54 amostras de vinhos, um banco de dados com as médias das amostras foi gerado para os elementos macro, micro e traços. Entre microelementos, não foi encontrado teor quantificável de níquel. Na relação dos elementos traços, os minerais não quantificados foram cádmio, cromo, molibdênio, antimônio e selênio.

#### 4.4.1. Comparação do conjunto de minerais

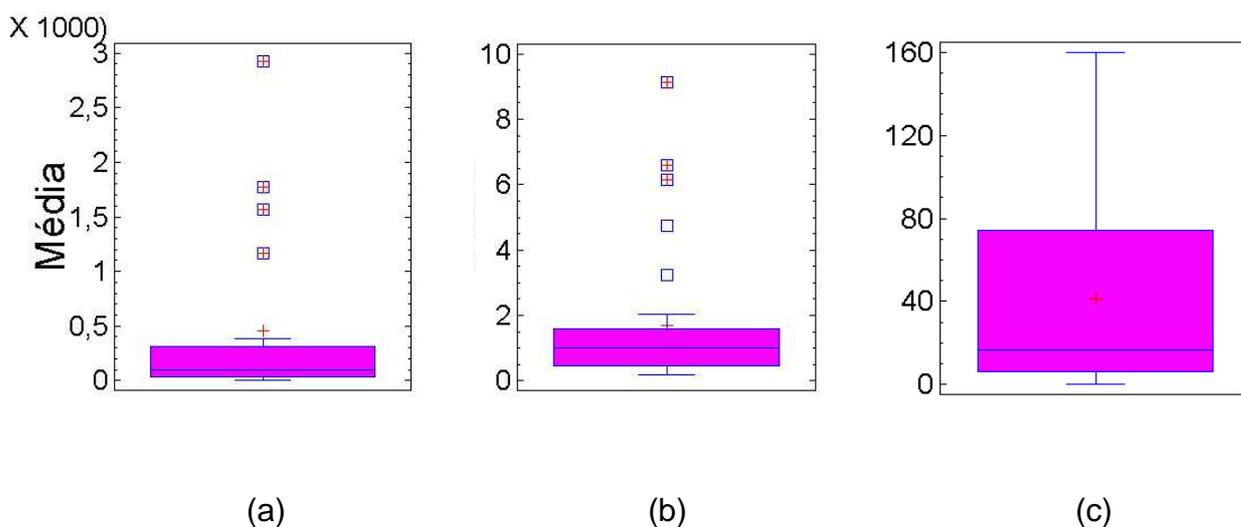
Conforme pode ser observado na Figura 4 (a), os macroelementos apresentaram perto de 50 % dos seus resultados na faixa de 7 até abaixo de 50 mg.kg<sup>-1</sup>.

Os resultados destacados foram os valores 1167, 0; 1565,4; 1773,6 e 2927,3, aproximadamente. Estes valores todos correspondem aos teores de potássio encontrados nas 4 vinícolas. De acordo com Ribéreau-Gayon *et al.* (2006), o potássio é o elemento predominante em vinhos; os brancos apresentam menor teor que os tintos devido à capacidade dos fenóis de inibir a precipitação do bitartarato de potássio. Ribéreau-Gayon *et al.* (2006) relata que a concentração de potássio varia entre 500 e 2000 mg.kg<sup>-1</sup>, com média de 1000 mg.kg<sup>-1</sup>. O fato do valor elevado para os vinhos do VSSF pode ser explicado pela adubação massiva com potássio, na forma de NPK, na região que reflete no alto pH encontrado nos vinhos, de 3,6 a 4,5, comprometendo sua durabilidade (PEREIRA *et al.*, 2009). Albuquerque *et al.* (2009) relatam que as doses de potássio recomendadas para uvas de vinho devem ser menores que aquelas das uvas de mesa. Ressalta-se aqui, que grande parte do solo hoje cultivado para uvas de vinho, inicialmente era empregado na cultura da uva de mesa, o que possivelmente foi a causa do alto teor de potássio nos vinhos do VSSF.

Com relação aos microelementos, os teores se concentraram em aproximadamente 50% na região de 0,1 mg.kg<sup>-1</sup> a aproximadamente 2 mg.kg<sup>-1</sup>, como pode ser verificado na Figura 4 (b). Os valores destacados foram 3,2413, para rubídio da vinícola D e todos os teores de boro, como 4,7408 da vinícola A, 6,1579, da vinícola B, 6,6001 da vinícola C e 9,1355 da vinícola D. Quanto ao teor de rubídio, um estudo que considere o tipo de solo e de cultivar talvez possa explicar sua concentração diferenciada, uma vez que Marengo e Aceto (2003) descrevem que o teor deste elemento não é influenciado pelo ciclo de produção.

Embora tenha sido quantificado por alguns autores, poucos são os relatos encontrados sobre a possível origem do boro presente em vinhos. Amerine (1958) comenta que é importante a determinação do teor desse elemento em mostos e vinhos, uma vez que a utilização de compostos de boro como antissépticos é rara e ilegal. O Código Internacional de Práticas Enológicas (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 2009) estabelece o limite máximo de boro em 80 mg.L<sup>-1</sup>, expressos em ácido bórico, o que corresponde a cerca de 14 mg.L<sup>-1</sup> de boro. Segundo Hernández *et al.* (1997), suspeita-se de tratamentos ilegais com derivados desse elemento quando seus níveis excedem 100 mg.L<sup>-1</sup> (em ácido bórico). Com relação ao VSSF, Albuquerque e colaboradores (2009) relatam que é comum a toxidez de boro nos vinhedos estabelecidos no VSSF, devido à aplicação excessiva durante a adubação tanto via foliar, quanto via solo, o que talvez explique os valores encontrados, superiores aos demais microelementos.

Quanto aos minerais traços, Figura 4 (c), a faixa de 50 % corresponde aos seus teores de 0,058 a 78,3232 µg.kg<sup>-1</sup>. Pelo excesso de dispersão (variação) encontrados nos minerais traços não se pôde dizer que algum resultado de algum mineral tenha sido destacado dos demais.



**Figura 4.** Gráfico esquemático das médias de macrominerais x 1000 mg.kg<sup>-1</sup> (a), microminerais mg.kg<sup>-1</sup> (b) e traços, µg.kg<sup>-1</sup> (c).

#### 4.4.2. Comportamento de variação de cada tipo de mineral

A precisão nos minerais variou profundamente. O macromineral que apresentou as maiores incertezas foi, de longe, o K, com diferenças significativas de variância (incerteza) nas diversas vinícolas. Ou seja, a incerteza da medição de K variou significativamente dependendo da vinícola. O valor da razão encontrada entre as incertezas foi de 21,77414. Ca, Na e Mg obtiveram incertezas das mais baixas em algumas vinícolas.

Dentre os microminerais, B obteve as maiores imprecisões, e entre as vinícolas a imprecisão para B variou na ordem de  $F = 5,10$ , uma variação significativa, ou seja, a incerteza nos teores de B variou significativamente entre as vinícolas. Todas as vinícolas obtiveram incerteza significativamente menor que a vinícola C para os teores deste mineral.

Chumbo, cobre e vanádio obtiveram as maiores incertezas dentre os minerais traço em algumas vinícolas.

Finalmente, as curvas obtidas para a esmagadora maioria dos minerais, tanto macro quanto micro ou traços, mostraram-se desviadas da normalidade, como podem ser verificadas na Tabela 10, em que altos valores negativos de curtose são apresentados, o que caracteriza curvas que chegam a graus bastante acentuados de achatamento.

**Tabela 10.** Principais estatísticas obtidas para os minerais estudados em vinhos.

|   | Vinícola | N  | Média   | Mediana | Variância | DP      | Curtose Pad |          |
|---|----------|----|---------|---------|-----------|---------|-------------|----------|
| Macrominerais<br>(mg.kg <sup>-1</sup> ) | Na       | A  | 16      | 22,9613 | 20,8550   | 40,1615 | 6,33731     | -0,76564 |
|   |          | D  | 8       | 7,18250 | 6,79000   | 0,46608 | 0,68270     | -1,02450 |
|   |          | B  | 16      | 19,8075 | 18,9850   | 24,1518 | 4,91445     | -0,04009 |
|   |          | C  | 16      | 18,9550 | 19,2750   | 103,917 | 10,1939     | -1,87001 |
|   | Mg       | A  | 16      | 89,0938 | 89,6700   | 1121,98 | 33,4960     | -1,73136 |
|   |          | D  | 8       | 122,126 | 112,050   | 435,348 | 20,8650     | -1,21510 |
|   |          | B  | 16      | 100,395 | 102,965   | 319,530 | 17,8754     | -0,83041 |
|   |          | C  | 16      | 71,4531 | 71,2000   | 6,86112 | 2,61937     | -1,73284 |
|   | P        | A  | 16      | 241,825 | 228,000   | 4734,59 | 68,8084     | -1,53153 |
|   |          | D  | 8       | 380,763 | 349,450   | 3777,47 | 61,4611     | -1,23762 |
|   |          | B  | 16      | 177,963 | 168,050   | 579,504 | 24,0729     | -0,83142 |
|   |          | C  | 16      | 153,575 | 152,300   | 64,6380 | 8,03978     | -0,75188 |
|   | K        | A  | 16      | 1773,63 | 1950,50   | 273227  | 522,712     | -0,74548 |
|   |          | D  | 8       | 2927,25 | 2953,50   | 14901,9 | 122,073     | -0,40896 |
|   |          | B  | 16      | 1565,44 | 1583,00   | 126997  | 356,366     | -1,72643 |
|   |          | C  | 15      | 1167,00 | 658,000   | 324476  | 569,628     | -1,82399 |
| Ca                                      | A        | 16 | 43,0706 | 42,5900 | 1165,46   | 34,1388 | -1,84655    |          |
|   | D        | 8  | 87,0975 | 85,9650 | 6,23562   | 2,49712 | -1,23924    |          |
|   | B        | 16 | 20,6494 | 14,8200 | 275,617   | 16,6017 | 0,30184     |          |
|   | C        | 15 | 93,6220 | 86,5700 | 69,5292   | 8,33842 | -1,71999    |          |
| Microminerais<br>(mg.kg <sup>-1</sup> ) | Al       | A  | 16      | 0,74450 | 0,66550   | 0,02410 | 0,15523     | -0,53576 |
|   |          | D  | 8       | 0,82313 | 0,80550   | 0,00424 | 0,06514     | -1,15099 |
|   |          | B  | 16      | 0,99438 | 1,01300   | 0,00763 | 0,08734     | 0,31395  |
|   |          | C  | 15      | 0,88400 | 0,95200   | 0,02448 | 0,15645     | -0,98436 |
|   | B        | A  | 16      | 4,74075 | 4,66150   | 1,94071 | 1,39309     | -1,17883 |
|   |          | D  | 8       | 9,13550 | 9,61700   | 1,15876 | 1,07646     | -1,03803 |
|   |          | B  | 16      | 6,15788 | 5,75000   | 1,96492 | 1,40176     | -0,66380 |
|   |          | C  | 15      | 6,60007 | 4,74700   | 5,91602 | 2,43229     | -1,25085 |

**Tabela 10.** Continuação.

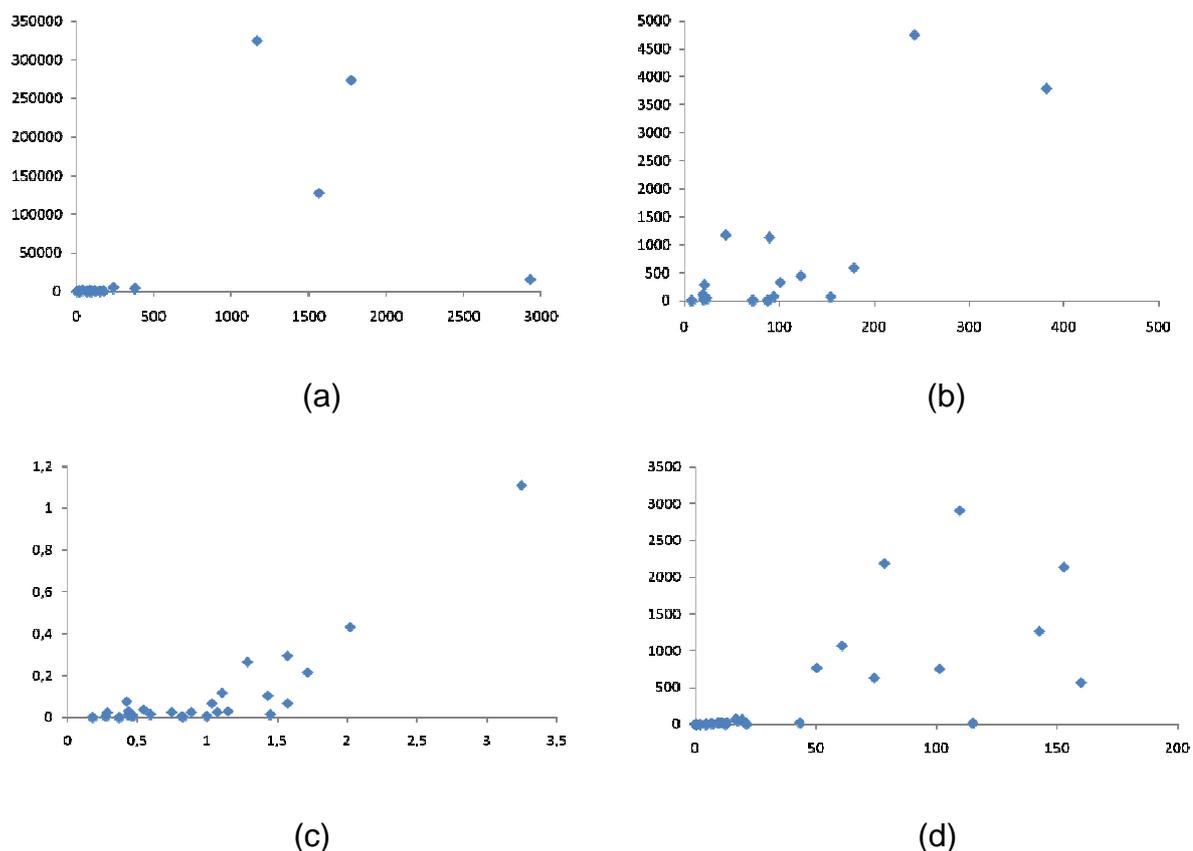
|   | Vinícola | N  | Média   | Mediana | Variância | DP      | Curtose Pad |          |
|---|----------|----|---------|---------|-----------|---------|-------------|----------|
| Microminerais<br>(mg.kg <sup>-1</sup> ) | Ba       | A  | 16      | 0,28488 | 0,27800   | 0,02293 | 0,15143     | -1,57949 |
|   |          | D  | 8       | 0,36863 | 0,37550   | 0,00166 | 0,04074     | -0,30594 |
|   |          | B  | 16      | 0,42275 | 0,39950   | 0,07552 | 0,27481     | -1,70283 |
|   |          | C  | 15      | 0,17840 | 0,14900   | 0,00191 | 0,04375     | -1,53354 |
|   | Fe       | A  | 16      | 1,28463 | 1,07350   | 0,26466 | 0,51445     | -1,33430 |
|   |          | D  | 8       | 2,01863 | 2,31150   | 0,43103 | 0,65653     | -1,26201 |
|   |          | B  | 16      | 1,42969 | 1,34400   | 0,10275 | 0,32055     | -1,35491 |
|   |          | C  | 15      | 1,03127 | 0,83100   | 0,06644 | 0,25776     | -1,46435 |
|   | Mn       | A  | 16      | 1,10356 | 1,16300   | 0,11646 | 0,34126     | -0,74871 |
|   |          | D  | 8       | 1,14650 | 1,08800   | 0,02873 | 0,16949     | -1,06106 |
|   |          | B  | 16      | 1,44875 | 1,43200   | 0,01476 | 0,12150     | -0,94381 |
|   |          | C  | 15      | 1,07027 | 0,96500   | 0,02467 | 0,15707     | -0,70680 |
|   | Rb       | A  | 16      | 1,71438 | 1,87250   | 0,21480 | 0,46346     | -0,96504 |
|   |          | D  | 8       | 3,24125 | 2,89400   | 1,10807 | 1,05265     | -1,05715 |
|   |          | B  | 16      | 1,57188 | 1,65600   | 0,06678 | 0,25841     | -0,75464 |
|   |          | C  | 15      | 1,57100 | 1,16800   | 0,29356 | 0,54181     | -1,67363 |
| Sr                                      | A        | 16 | 0,54369 | 0,55300 | 0,03756   | 0,19381 | -1,49006    |          |
|   | D        | 8  | 0,81513 | 0,78550 | 0,00553   | 0,07434 | -1,12844    |          |
|   | B        | 16 | 0,43594 | 0,47300 | 0,01347   | 0,11606 | -0,30042    |          |
|   | C        | 15 | 0,45987 | 0,38100 | 0,01370   | 0,11703 | -1,56719    |          |
| Zn                                      | A        | 16 | 0,43663 | 0,36800 | 0,02893   | 0,17010 | -0,40880    |          |
|   | D        | 8  | 0,59250 | 0,65750 | 0,01519   | 0,12323 | 0,00076     |          |
|   | B        | 16 | 0,27350 | 0,25300 | 0,00663   | 0,08140 | -0,56932    |          |
|   | C        | 15 | 0,46387 | 0,40600 | 0,00672   | 0,08195 | -1,14551    |          |
| Traços<br>(µg.kg <sup>-1</sup> )        | As       | A  | 16      | 17,2211 | 18,8820   | 44,0733 | 6,63877     | -0,94054 |
|   |          | D  | 8       | 12,2490 | 11,7450   | 2,80545 | 1,67495     | -0,04925 |
|   |          | B  | 16      | 20,6933 | 21,1755   | 13,0779 | 3,61634     | 0,32455  |
|   |          | C  | 15      | 12,4816 | 11,8680   | 4,68196 | 2,16378     | -0,46448 |

**Tabela 10.** Continuação.

|  |    | Vinícola | N       | Média   | Mediana | Variância | DP        | Curtose Pad |
|--|----|----------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-------------|
| Traços<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | Co | A        | 16      | 6,32088 | 6,62000 | 6,65786   | 2,58028   | -0,79066    |
|  |    | D        | 8       | 11,0003 | 8,41000 | 20,3005   | 4,50560   | -1,25705    |
|  |    | B        | 16      | 13,0467 | 11,1520 | 21,3398   | 4,61951   | -1,76685    |
|  |    | C        | 15      | 7,07220 | 8,93600 | 5,50232   | 2,34570   | -1,80228    |
|  | Cu | A        | 16      | 78,3232 | 97,0190 | 2182,97   | 46,7222   | -0,62795    |
|  |    | D        | 8       | 74,1063 | 70,1000 | 623,766   | 24,9753   | -1,18500    |
|  |    | B        | 16      | 109,554 | 123,625 | 2902,39   | 53,8738   | -0,98562    |
|  |    | C        | 15      | 60,7773 | 32,8210 | 1061,44   | 32,5798   | -1,82019    |
|  | Li | A        | 16      | 4,18506 | 4,42600 | 1,13909   | 1,06728   | -0,67888    |
|  |    | D        | 8       | 16,6965 | 12,8735 | 68,2222   | 8,25967   | -1,18942    |
|  |    | B        | 16      | 21,1971 | 20,7310 | 6,03556   | 2,45674   | -0,87252    |
|  |    | C        | 15      | 4,45367 | 5,90300 | 3,03614   | 1,74245   | -1,81602    |
| Sc   | A  | 16       | 0,18513 | 0,17950 | 0,00378 | 0,06151   | -0,58865  |             |
|  | D  | 8        | 0,05800 | 0,04900 | 0,00023 | 0,01532   | -1,21329  |             |
|  | B  | 16       | 0,10650 | 0,10850 | 0,00154 | 0,03928   | -0,30157  |             |
|  | C  | 15       | 0,14233 | 0,19200 | 0,00360 | 0,06000   | -1,81597  |             |
| Ti   | A  | 16       | 10,1740 | 9,35500 | 21,1364 | 4,59743   | -0,63602  |             |
|  | D  | 8        | nd      | nd      | nd      | nd        | nd        |             |
|  | B  | 16       | 19,3329 | 18,8195 | 60,1818 | 7,75769   | 0,11581   |             |
|  | C  | 15       | 9,35947 | 5,96100 | 22,8361 | 4,77871   | -1,79912  |             |
| V  | A  | 16       | 50,2464 | 44,2360 | 759,086 | 27,5515   | -0,96260  |             |
|  | D  | 8        | 1,86113 | 1,83300 | 0,02968 | 0,17227   | -0,55792  |             |
|  | B  | 16       | 101,203 | 109,239 | 745,739 | 27,3082   | -0,84697  |             |
|  | C  | 15       | 43,3121 | 45,8610 | 18,7067 | 4,32513   | -1,76085  |             |
| Pb   | A  | 16       | 152,804 | 149,07  | 2132,74 | 46,1816   | -1,71524  |             |
|  | B  | 16       | 159,878 | 163,825 | 560,809 | 23,6814   | 0,0321477 |             |
|  | C  | 16       | 115,073 | 114,25  | 14,857  | 3,85447   | 0,107533  |             |

#### 4.4.3. Comportamento da incerteza com relação ao nível do mensurando

De acordo com a Figura 5, pôde-se notar o acréscimo que se registra na incerteza de medição à medida que aumenta o teor do analito (mineral). Isto ocorreu tanto para macrominerais quanto para microminerais e traços. Este resultado coincide com o publicado por Gonçalves e Antoniassi (2010). Uma possível explicação é o erro resultante da diluição necessária quando há elevada concentração do analito na amostra.



**Figura 5.** Incertezas (eixo Y) segundo nível do analito no intervalo completo de macrominerais (a), com extração dos quatro macrominerais de teor mais elevado (b), de microminerais (c) e de traços (d).

#### 4.5. Comparações de Médias Segundo o Modelo de Delineamento Experimental Proposto

Na Tabela 11, pode-se notar que houve variação nos teores de praticamente todos os minerais, à exceção de Na e Rb. Assim, as vinícolas estudadas teriam em comum os teores destes minerais nos vinhos elaborados, o u seja,  $20,5746 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Na e  $1,63183 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Rb. Estes minerais sozinhos ou em conjunto com outros, através de alguma combinação, poderiam formar base para estabelecer uma denominação geográfica para a região que os produziu, mas outros ainda poderão ser adicionados a este conjunto com este objetivo.

**Tabela 11.** Resultados de ajuste de modelo de delineamento a dois critérios de classificação para minerais.

| Tipo                                    | Mineral  | Causa Var. | GL       | SQ        | QM          | F           |
|---|----------|------------|----------|-----------|-------------|-------------|
| Macrominerais<br>(mg.kg <sup>-1</sup> ) | Na       | Vinícola   | 2        | 142,522   | 71,2612     | <b>1,82</b> |
|   |          | Tipo       | 1        | 799,68    | 799,68      | 20,41 *     |
|   |          | Resíduos   | 44       | 1723,77   | 39,1766     |             |
|   |          | Total      | 47       | 2665,97   |             |             |
|   | Mg       | Vinícola   | 2        | 6808,22   | 3404,11     | 17,94 *     |
|   |          | Tipo       | 1        | 13378,4   | 13378,4     | 70,52 *     |
|   |          | Resíduos   | 44       | 8347,21   | 189,709     |             |
|   |          | Total      | 47       | 28533,8   |             |             |
|   | P        | Vinícola   | 2        | 66459,9   | 33230,0     | 37,73 *     |
|   |          | Tipo       | 1        | 41925,5   | 41925,5     | 47,60 *     |
|   |          | Resíduos   | 44       | 38755,4   | 880,805     |             |
|   |          | Total      | 47       | 147141,0  |             |             |
|   | K        | Vinícola   | 2        | 2,66586E6 | 1,33293E6   | 32,36 *     |
|   |          | Tipo       | 1        | 9,0489E6  | 9,0489E6    | 219,67 *    |
|   |          | Resíduos   | 44       | 1,8125E6  | 41193,1     |             |
|   |          | Total      | 47       | 1,35273E7 |             |             |
| Ca                                      | Vinícola | 2          | 45594,3  | 22797,1   | 59,95 *     |             |
|   | Tipo     | 1          | 5965,03  | 5965,03   | 15,69 *     |             |
|   | Resíduos | 44         | 16731,4  | 380,259   |             |             |
|   | Total    | 47         | 68290,7  |           |             |             |
| Microminerais<br>(mg.kg <sup>-1</sup> ) | Al       | Vinícola   | 2        | 0,501068  | 0,250534    | 22,37 *     |
|   |          | Tipo       | 1        | 0,327195  | 0,327195    | 29,22 *     |
|   |          | Resíduos   | 44       | 0,492772  | 0,0111994   |             |
|   |          | Total      | 47       | 1,32104   |             |             |
|   | B        | Vinícola   | 2        | 36,0625   | 18,0312     | 7,27 *      |
|   |          | Tipo       | 1        | 43,7505   | 43,7505     | 17,64 *     |
|   |          | Resíduos   | 44       | 109,109   | 2,47976     |             |
|   |          | Total      | 47       | 188,922   |             |             |
|   | Ba       | Vinícola   | 2        | 0,469476  | 0,234738    | 22,41 *     |
|   |          | Tipo       | 1        | 1,0446    | 1,0446      | 99,71 *     |
|   |          | Resíduos   | 44       | 0,460961  | 0,0104764   |             |
|   |          | Total      | 47       | 1,97503   |             |             |
|   | Fe       | Vinícola   | 2        | 1,1961    | 0,59805     | 20,85 *     |
|   |          | Tipo       | 1        | 5,2371    | 5,2371      | 182,63 *    |
|   |          | Resíduos   | 44       | 1,26177   | 0,0286767   |             |
|   |          | Total      | 47       | 7,69498   |             |             |
| Mn                                      | Vinícola | 2          | 1,37551  | 0,687757  | 19,70 *     |             |
|   | Tipo     | 1          | 0,788994 | 0,788994  | 22,60 *     |             |
|   | Resíduos | 44         | 1,53619  | 0,0349134 |             |             |
|   | Total    | 47         | 3,7007   |           |             |             |
| Rb                                      | Vinícola | 2          | 0,17469  | 0,0873451 | <b>1,66</b> |             |
|   | Tipo     | 1          | 6,36855  | 6,36855   | 120,99 *    |             |
|   | Resíduos | 44         | 2,31604  | 0,0526372 |             |             |
|   | Total    | 47         | 8,85927  |           |             |             |

**Tabela 11.** Continuação.

| Tipo                                    | Mineral  | Causa Var. | GL        | SQ         | QM          | F           |
|---|----------|------------|-----------|------------|-------------|-------------|
| Microminerais<br>(mg.kg <sup>-1</sup> ) | Sr       | Vinícola   | 2         | 0,0974455  | 0,0487228   | 5,62 *      |
|   |          | Tipo       | 1         | 0,596302   | 0,596302    | 68,77 *     |
|   |          | Resíduos   | 44        | 0,381522   | 0,00867096  |             |
|   |          | Total      | 47        | 1,07527    |             |             |
|   | Zn       | Vinícola   | 2         | 0,349081   | 0,17454     | 13,05 *     |
|   |          | Tipo       | 1         | 0,04314    | 0,04314     | <b>3,23</b> |
|   |          | Resíduos   | 44        | 0,588487   | 0,0133747   |             |
|   |          | Total      | 47        | 0,980707   |             |             |
| Traços<br>(µg.kg <sup>-1</sup> )        | As       | Vinícola   | 2         | 506,199    | 253,1       | 12,89 *     |
|   |          | Tipo       | 1         | 77,5564    | 77,5564     | 3,95 *      |
|   |          | Resíduos   | 44        | 863,761    | 19,6309     |             |
|   |          | Total      | 47        | 1447,52    |             |             |
|   | Co       | Vinícola   | 2         | 443,787    | 221,893     | 25,08 *     |
|   |          | Tipo       | 1         | 113,831    | 113,831     | 12,87 *     |
|   |          | Resíduos   | 44        | 389,255    | 8,8467      |             |
|   |          | Total      | 47        | 946,872    |             |             |
| Cu                                      | Vinícola | 2          | 18067,5   | 9033,73    | 8,25 *      |             |
|   | Tipo     | 1          | 44067,2   | 44067,2    | 40,25 *     |             |
|   | Resíduos | 44         | 48173,1   | 1094,84    |             |             |
|   | Total    | 47         | 110308,0  |            |             |             |
| Li                                      | Vinícola | 2          | 3058,08   | 1529,04    | 626,56 *    |             |
|   | Tipo     | 1          | 45,5209   | 45,5209    | 18,65 *     |             |
|   | Resíduos | 44         | 107,377   | 2,44039    |             |             |
|   | Total    | 47         | 3210,98   |            |             |             |
| Sc                                      | Vinícola | 2          | 0,0500255 | 0,0250127  | 9,70 *      |             |
|   | Tipo     | 1          | 0,0203363 | 0,0203363  | 7,89 *      |             |
|   | Resíduos | 44         | 0,113479  | 0,00257908 |             |             |
|   | Total    | 47         | 0,183841  |            |             |             |
| Ti                                      | Vinícola | 2          | 941,849   | 470,924    | 14,56 *     |             |
|   | Tipo     | 1          | 146,371   | 146,371    | 4,52 *      |             |
|   | Resíduos | 44         | 1423,47   | 32,3515    |             |             |
|   | Total    | 47         | 2511,68   |            |             |             |
| V                                       | Vinícola | 2          | 32164,1   | 16082,1    | 31,91 *     |             |
|   | Tipo     | 1          | 675,675   | 675,675    | <b>1,34</b> |             |
|   | Resíduos | 44         | 22175,7   | 503,994    |             |             |
|   | Total    | 47         | 55015,5   |            |             |             |
| Pb                                      | Vinícola | 2          | 18566,1   | 9283,03    | 22,92 *     |             |
|   | Tipo     | 1          | 22808,0   | 22808,0    | 56,32 *     |             |
|   | Resíduos | 44         | 17818,0   | 404,955    |             |             |
|   | Total    | 47         | 59192,1   |            |             |             |

Var. : variação  
F : F de Snedecor

GL : graus de liberdade  
\* : significativo p ~ 0,05

QM : quadrado médio

Quanto ao tipo de vinho, se branco ou tinto, somente para as concentrações de Zn e V não se obteve diferença significativa. Ou seja, os vinhos brancos e tintos de cada vinícola apresentaram diferenças significativas na sua composição em minerais, exceções feitas para estes dois elementos (Zn e V). O teor de zinco pode ser resultado da soma de diversos fatores, alguns naturais e outros derivados do ciclo de produção (MARENGO e ACETO, 2003). A presença do vanádio tem sido relatada principalmente como consequência da interação de mostos e vinhos com as superfícies de ligas metálicas que contêm esse elemento (MARENGO e ACETO, 2003; GALANI-NIKOLAKAKI e KALLITHRAKAS-KONTOS, 2007). Assim, neste caso, estudos de fatores edafoclimáticos poderiam verificar se é possível que estes elementos estejam presentes de forma natural nos vinhos. Para os elementos que diferiram quanto ao tipo de vinho, é provável que o processo de elaboração diferenciado seja o principal motivo, uma vez que na elaboração de vinhos brancos o contato entre mosto, casca e semente é bastante limitado.

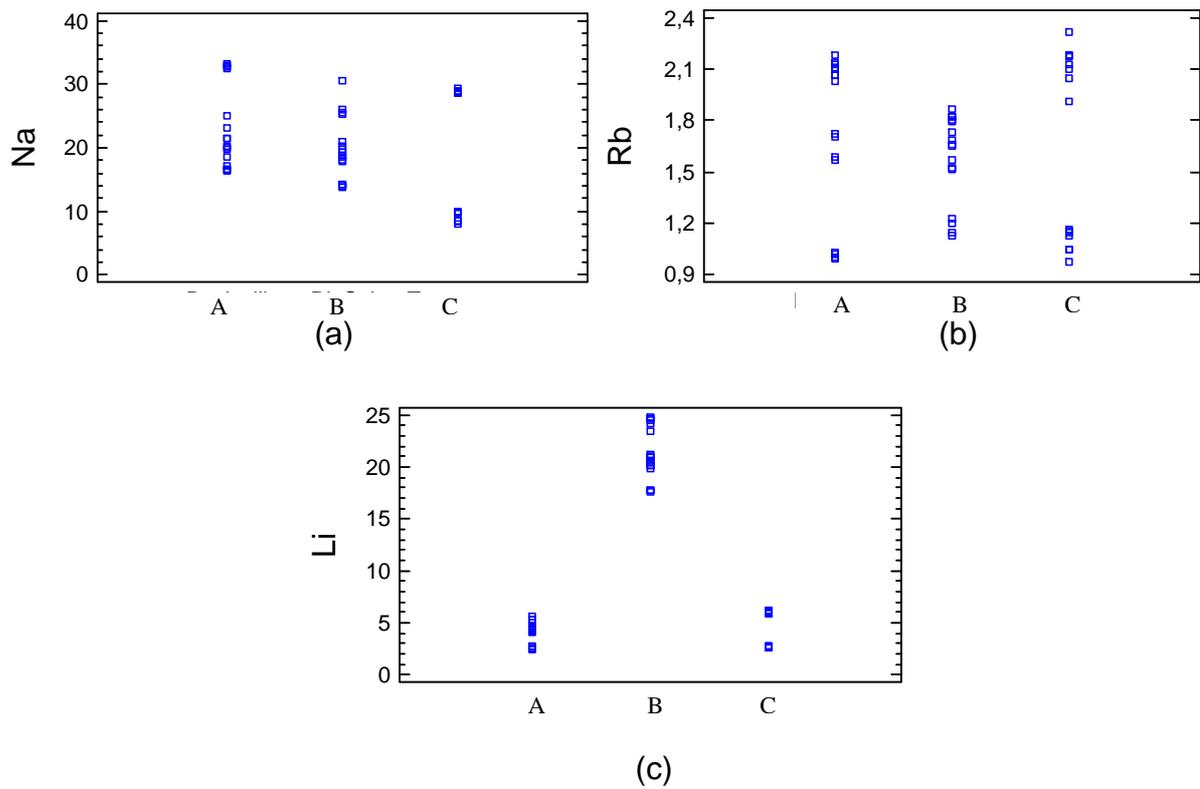
Infelizmente, não há outra região, no momento, de que se disponha de dados similares para poder fazer uma comparação e construir os minerais indicadores ou conjunto de minerais indicadores de características que mostrariam a região como caracterizada por determinados minerais que a diferenciariam de outra região.

#### **4.5.1. Comparações de médias 2 a 2**

Na Figura 6 pode-se notar como se comportaram os resultados de Na, Rb, que não mostraram diferenças de médias entre seus teores dependendo de vinícola, e os resultados de Li, que obteve diferenças significativas de teores quando as vinícolas foram comparadas.

Na e Rb mostraram teores bastante próximos entre si na Figura 6 (a) e (b), enquanto que Li mostrou claramente as distâncias entre seus resultados dependendo da vinícola, Figura 6 (c).

No caso do Li, indicado como exemplo, a Tabela 12 mostra que houve diferenças significativas de médias entre as vinícolas A e B e B e C, mas não houve diferença significativa no teor deste mineral entre as vinícolas A e C. Zerbinati *et al.* (2000) relatam que o lítio presente nos vinhos pode ser proveniente da uva, de acordo com a capacidade de absorção desse analito pela videira, ou da migração do vidro das garrafas para o vinho. Como os vinhos analisados são todos jovens, é provável que seja resultado de alguma diferença entre os solos, o que talvez possa ser verificado quando um número maior de amostras for analisado.



**Figura 6.** Exemplo de resultados de médias de teores de sódio (Na), rubídio (Rb)  $\text{mg.kg}^{-1}$ , e lítio (Li),  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , segundo vinícola (A, B e C).

**Tabela 12.** Comparações para teores de minerais entre vinícolas 2 a 2.

| Mineral | Comparação | Diferença | +/-    |
|---------|------------|-----------|--------|
| Na      | A – B      | 0,00      | 4,46   |
|         | A – C      | 0,00      | 4,46   |
|         | B – C      | 0,00      | 4,46   |
| Mg      | A – B      | -11,30 *  | 9,81   |
|         | A – C      | 17,64 *   | 9,81   |
|         | B – C      | 28,94 *   | 9,81   |
| P       | A – B      | 63,86 *   | 21,15  |
|         | A – C      | 88,25 *   | 21,15  |
|         | B – C      | 24,39 *   | 21,15  |
| K       | A – B      | 208,19 *  | 144,62 |
|         | A – C      | 570,37 *  | 144,62 |
|         | B – C      | 362,19 *  | 144,62 |
| Ca      | A – B      | 22,42 *   | 13,89  |
|         | A – C      | -51,22*   | 13,89  |
|         | B – C      | -73,64 *  | 13,89  |
| Al      | A – B      | -0,25 *   | 0,08   |
|         | A – C      | -0,14 *   | 0,08   |
|         | B – C      | 0,11 *    | 0,08   |

**Tabela 12.** Continuação.

| Mineral | Comparação | Diferença | +/-   |
|---------|------------|-----------|-------|
| B       | A – B      | -1,42 *   | 1,12  |
|         | A – C      | -2,08 *   | 1,12  |
|         | B – C      | -0,66     | 1,12  |
| Ba      | A – B      | -0,14 *   | 0,07  |
|         | A – C      | 0,10 *    | 0,07  |
|         | B – C      | 0,24 *    | 0,07  |
| Fe      | A – B      | -0,15 *   | 0,12  |
|         | A – C      | 0,24 *    | 0,12  |
|         | B – C      | 0,38 *    | 0,12  |
| Mn      | A – B      | -0,35 *   | 0,13  |
|         | A – C      | 0,03      | 0,13  |
|         | B – C      | 0,37 *    | 0,13  |
| Rb      | A – B      | 0,00      | 0,16  |
|         | A – C      | 0,00      | 0,16  |
|         | B – C      | 0,00      | 0,16  |
| Sr      | A – B      | 0,11 *    | 0,07  |
|         | A – C      | 0,07 *    | 0,07  |
|         | B – C      | -0,03     | 0,07  |
| Zn      | A – B      | 0,16 *    | 0,08  |
|         | A – C      | -0,03     | 0,08  |
|         | B – C      | -0,20 *   | 0,08  |
| As      | A – B      | -3,47 *   | 3,16  |
|         | A – C      | 4,46 *    | 3,16  |
|         | B – C      | 7,93 *    | 3,16  |
| Co      | A – B      | -6,73 *   | 2,12  |
|         | A – C      | -0,59     | 2,12  |
|         | B – C      | 6,13 *    | 2,12  |
| Cu      | A – B      | -31,23 *  | 23,58 |
|         | A – C      | 15,40     | 23,58 |
|         | B – C      | 46,64 *   | 23,58 |
| Li      | A – B      | -17,01 *  | 1,11  |
|         | A – C      | -0,16     | 1,11  |
|         | B – C      | 16,85 *   | 1,11  |
| Sc      | A – B      | 0,08 *    | 0,04  |
|         | A – C      | 0,05 *    | 0,04  |
|         | B – C      | -0,03     | 0,04  |
| Ti      | A – B      | -9,16 *   | 4,05  |
|         | A – C      | 0,46      | 4,05  |
|         | B – C      | 9,61 *    | 4,05  |
| V       | A – B      | -50,96 *  | 16,00 |
|         | A – C      | 7,20      | 16,00 |
|         | B – C      | 58,16 *   | 16,00 |
| Pb      | A – B      | -7,07     | 14,34 |
|         | A – C      | 37,73 *   | 14,34 |
|         | B – C      | 44,80 *   | 14,34 |

\* : Diferença significativa p = 0,05.

A mesma estrutura de diferenciação citada acima para o lítio também ocorreu com cobalto, vanádio, zinco, cobre, manganês e titânio. Marengo e Aceto (2003), quando dividiram os elementos em grupos de acordo com sua possível origem nos vinhos, citaram que cobalto e vanádio são muito provavelmente oriundos da interação do mosto com ligas metálicas dos equipamentos; zinco e cobre podem estar presentes por uma soma de fatores, como solo, tratamentos fungicidas ou contato com os equipamentos, e manganês e titânio estão no grupo de minerais que não são influenciados pelo ciclo produtivo e sim pelo solo, tipo de porta-enxerto ou de cultivar. Referindo-se aos dois últimos elementos, reforça-se que um estudo de solo poderá auxiliar na compreensão dessas relações, inclusive também quanto aos teores de cobre e zinco. Catarino e colaboradores (2007) apresentaram uma revisão sobre contaminantes nos vinhos e relacionaram a utilização da bentonite com diversos elementos, entre eles, Co, V, Mn e Ti. No entanto, a bentonite é comumente empregada na elaboração de vinhos brancos e este trabalho quantificou esses elementos em brancos e tintos, permitindo-se concluir que a bentonite possivelmente não foi o fator principal na contribuição desses minerais nos vinhos. O teor de zinco é regulamentado pelo Código Internacional de Práticas Enológicas (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 2009) em cinco  $\text{mg.L}^{-1}$  e as vinícolas A e C, com maior média, não atingiram 10% desse valor.

Quanto aos teores de estrôncio, boro e escândio, as vinícolas B e C não tiveram diferença significativa destes minerais em seus vinhos. Demais comparações entre vinícolas para esses elementos foram significativas. O estrôncio, à semelhança de manganês e titânio, parece não receber influência do ciclo produtivo (MARENGO e ACETO, 2003). Pelo teor de boro encontrado nas três vinícolas, sua procedência provável é resultado da adubação necessária à planta, que pode estar em níveis semelhantes nas vinícolas A e C. Quanto ao escândio, não foram encontradas referências sobre origem de sua presença em vinhos, com exceção da citação de Catarino *et al.* (2007) que relacionaram a utilização da bentonite também com a presença de Sc.

O teor de chumbo da vinícola C diferiu significativamente das vinícolas A e B, que apresentaram a mesma concentração para esse elemento. A presença do chumbo é descrita como contaminante devido a condições ambientais. De acordo com Teissedre (1993), 90% do chumbo presente na atmosfera é precipitado pela água da chuva. Uma vez que a região do VSSF é caracterizada como uma região seca, a hipótese de contaminação pela proximidade do vinhedo com rodovias (TEISSEDRE, 1993) é mais provável.

Um grupo de elementos – bário, alumínio, ferro, arsênio, magnésio, cálcio, fosforo e potássio – diferiram significativamente entre as três vinícolas.

Pouca referência foi obtida na literatura sobre a presença do bário. Este elemento somente foi encontrado no trabalho de Marengo e Aceto (2003), que estabeleceram o bário como mais um dos elementos em que o teor não seria influenciado pelo ciclo produtivo.

Quanto ao teor de alumínio, Catarino e colaboradores (2007) mencionam que a natureza de sua presença em vinhos é essencialmente exógena, sendo decorrente da utilização de pesticidas, partículas de terra, contato com superfície de alumínio ou emprego de alguns produtos enológicos, como a bentonite.

Daudt e Garcia (1987) relatam que a concentração de ferro presente nos vinhos depende da quantidade existente no solo, mas também da contaminação, por meio dos equipamentos e acessórios empregados, durante a colheita e operações posteriores até que o vinho seja engarrafado. Lara *et al.* (2005) afirmam que esse elemento é encontrado em quantidades substanciais em todas as variedades de uva e de vinho e que o fator mais importante para isso é a área em que as uvas são produzidas. No VSSF, os equipamentos empregados nas vinícolas estudadas são essencialmente de aço inoxidável e, portanto, em concordância com Lara *et al.* (2005), mostrando que o teor de ferro encontrado pode ser referente à sua presença no solo. Tecnicamente, o ferro é um dos principais elementos

que podem causar instabilidade nos vinhos, através de um fenômeno denominado de casse férrica. De acordo com Ribéreau-Gayon *et al.* (2006), em vinhos brancos, o  $\text{Fe}^{3+}$  forma um colóide com o ácido fosfórico, que floccula e precipita, envolvendo as proteínas do vinho; em vinhos tintos, o íon ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) reage com fenóis, produzindo um complexo solúvel que aumenta a intensidade da cor, que evolui para intensidades mais escuras, com consequente flocculação e precipitação do complexo formado. Ribéreau-Gayon *et al.* (2006) conclui que o teor de ferro não é decisivo para a ocorrência da casse férrica, que seria também influenciada pelo grau de oxidação e a possível presença de catalisadores, além da quantidade de ácidos orgânicos.

Embora a concentração de arsênio tenha sido significativamente diferente entre as vinícolas, todas apresentaram valores suficientemente baixos aos estabelecidos pelo Código Internacional de Práticas Enológicas (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 2009), de  $200 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Catarino e colaboradores (2007) indicam que a presença do arsênio pode ter origem no solo, em herbicidas e em fungicidas utilizados nos vinhedos e bentonite.

O magnésio dos vinhos tem sido relatado como dependente da variedade de uva (CRESSWELL e ESCHENBRUCH, 1981 *apud* DAUDT *et al.*, 1987; SAUVAGE *et al.*, 2002). Embora seja um constituinte natural de mostos e uvas, seu teor pode aumentar pela adição de carbonatos (MARENGO e ACETO, 2003; GALANI-NIKOLAKAKI e KALLITHRAKAS-KONTOS, 2007). Conforme afirmado por Daudt *et al.* (1987) foi observado que os tintos apresentaram maior teor de magnésio que os vinhos brancos, o que pode ser consequência do binômio tempo-temperatura empregado na maceração dos tintos. Este fato talvez possa explicar a diferença nos teores entre as vinícolas, já que possivelmente a etapa de maceração não seja idêntica nas três. Estudos complementares sobre esta fase de elaboração poderão verificar essa hipótese.

O cálcio também é um elemento naturalmente presente em mostos e vinhos e necessário ao curso normal da fermentação alcoólica (GALANI-NIKOLAKAKI e KALLITHRAKAS-KONTOS, 2007). Segundo Zoecklein *et al.* (2001), os fatores que contribuem para aumentar o cálcio em vinho são o tipo de solo, a adição de cal, o uso de agentes clarificantes ou de filtros que contenham cálcio. Assim, a diferença significativa apresentada entre as vinícolas pode ser explicada pela ampla influência de fatores antropogênicos.

Para concluir, o potássio e o fósforo, que conhecidamente constituem os principais elementos da adubação, juntamente com o nitrogênio, apresentaram o mesmo comportamento de diferenças entre as vinícolas. Assim, seus teores diferenciados refletem uma possível diferença na quantidade de adubo ou mesmo do acúmulo desses elementos nos solos devido a antigas adubações incorretas. Como já foi apresentado no item 4.4.1, grande parte dos vinhedos do VSSF que hoje cultivam uvas viníferas, outrora cultivava uvas de mesa, que exige maior concentração de potássio. Provavelmente, foi não por acaso que a vinícola A, que apresenta o vinhedo mais antigo das três, apresentou maiores teores de fósforo e potássio, enquanto que a vinícola C, a mais recente, que implantou vinhedos em áreas novas, exibiu o menor teor desses elementos.

#### **4.6 Comparações entre os teores de minerais nos vinhos estudados e outros encontrados na literatura**

A partir dos minerais presentemente estudados para os vinhos do VSSF, foram obtidos limite inferior (LI) e limite superior (LS), a fim de permitir uma comparação com os valores descritos na literatura para algumas regiões (Tabela 13). Embora os minerais analisados sejam diferentes entre os trabalhos, muitos são coincidentes e, portanto, alguns elementos serão

priorizados nesta análise.

O sódio apresentou concentrações semelhantes (não diferiram significativamente) às obtidas por Álvarez *et al.* (2007b), Greenough *et al.* (1997) e Silva *et al.* (1999). No entanto, os teores presentemente obtidos foram menores que os de Moreno *et al.* (2007), que encontraram valores de até 200 mg.kg<sup>-1</sup>. Segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (2006), concentrações maiores que 40 mg.kg<sup>-1</sup> podem ocorrer por causa do tratamento com metabissulfito de sódio ou bentonite não purificada o suficiente. Pelo Código Internacional de Práticas Enológicas (INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 2009) estabelece um limite de 80 mg.L<sup>-1</sup> para sódio em vinhos.

**Tabela 13.** Médias e intervalos de confiança a p = 0,05 segundo mineral.

|        | Mineral | Média   | LI      | LS      |
|--------|---------|---------|---------|---------|
| Macro  | Ca      | 61,11   | 55,25   | 66,97   |
|        | K       | 1858,33 | 1797,35 | 1919,31 |
|        | Mg      | 95,77   | 91,63   | 99,90   |
|        | Na      | 17,23   | 2,23    | 32,22   |
|        | P       | 238,53  | 229,62  | 247,45  |
| Micro  | Al      | 0,86    | 0,83    | 0,89    |
|        | B       | 6,66    | 6,19    | 7,13    |
|        | Ba      | 0,31    | 0,28    | 0,34    |
|        | Fe      | 1,44    | 1,39    | 1,49    |
|        | Mn      | 1,19    | 1,14    | 1,25    |
|        | Rb      | 2,02    | 1,16    | 2,89    |
|        | Sr      | 0,56    | 0,54    | 0,59    |
|        | Zn      | 0,44    | 0,41    | 0,48    |
| Traços | As      | 15,66   | 14,33   | 16,99   |
|        | Co      | 9,36    | 8,47    | 10,25   |
|        | Cu      | 80,69   | 70,75   | 90,63   |
|        | Li      | 11,63   | 11,16   | 12,10   |
|        | Pb      | 142,59  | 136,54  | 148,63  |
|        | Sc      | 0,12    | 0,11    | 0,14    |
|        | Ti      | 12,96   | 11,25   | 14,66   |
|        | V       | 49,16   | 42,41   | 55,90   |

Nota: 47 observações para Na e Rb, e 44 para os demais.

Com relação ao teor de rubídio, os vinhos analisados por Greenough *et al.* (1997), provenientes do Vale de Okanagan (Canadá), foram os únicos que apresentaram diferenças significativas dos vinhos do VSSF, na comparação com outros cinco autores (MARENGO e ACETO, 2003; KMENT *et al.*, 2005; ŠPERKOVÁ e SUCHÁNEK, 2005; ANGUS *et al.*, 2006; GALGANO *et al.*, 2008). Esse mineral tem sido empregado em análises de discriminantes entre diferentes regiões de vinho.

Para os teores de Al nos vinhos estudados foram obtidas concentrações bastante maiores (e significativamente) que aqueles propagados por Lara *et al.* (2005), que analisaram vinhos argentinos; da mesma forma ocorreu com Greenough *et al.* (1997). No entanto, os vinhos do sul da Espanha analisados por Paneque *et al.* (2009), e das Ilhas Canárias

analisados por Moreno *et al.* (2007) apresentaram concentrações significativamente maiores.

A concentração de B encontrada foi significativamente maior que as publicadas por Greenough *et al.* (1997), enquanto que similar à de Galgano *et al.* (2008) e de Marengo e Aceto (2003). A diferença encontrada com os vinhos do Vale de Okanagan (GREENOUGH *et al.*, 1997) pode ser consequência da adubação excessiva citada no item 4.4.2 deste trabalho.

O teor de bário parece ser um bom marcador para os vinhos do Vale, pois sua concentração diferiu significativamente de sete das dez regiões que tiveram seu teor de Ba analisado. Assim, os vinhos do VSSF apresentaram maior concentração de bário que aqueles da República Tcheca (KMENT *et al.*, 2005; ŠPERKOVÁ e SUCHÁNEK, 2005); das Ilhas Canárias (MORENO *et al.*, 2007); da região de denominação de origem (D.O.) Montilla-Moriles, Espanha (ÁLVAREZ *et al.*, 2007b); do Vale de Okanagan (GREENOUGH *et al.*, 1997), e da Itália (MARENGO e ACETO, 2003; GALGANO *et al.*, 2008). Os resultados obtidos, no entanto, foram similares aos vinhos da Nova Zelândia (ANGUS *et al.*, 2006); de Valência, Espanha (GONZÁLVEZ *et al.*, 2009) e da região de Andaluzia, na Espanha (ÁLVAREZ *et al.*, 2007a).

O elemento cobalto, embora tenha sido descrito unicamente como origem exógena em vinhos, apresentou teores significativamente maiores que o das regiões citadas em literatura. Por isso, pode ser interessante um estudo mais específico sobre a origem desse elemento nos vinhos do VSSF.

Os teores de lítio nos vinhos das vinícolas estudadas foram significativamente menores que os de vinhos de Valência, analisados por González *et al.* (2009). As demais regiões com dados para comparação – Nova Zelândia, República Tcheca, Vale de Okanagan e Itália – apresentaram a mesma concentração dos vinhos analisados no presente estudo.

Os elementos estrôncio e titânio, também descritos por Marengo e Aceto (2003) como interessantes para discriminação de vinhos por não serem influenciados pelo processo de elaboração, mostraram-se capazes de distinguir o VSSF de outras regiões. A concentração de Ti foi significativamente menor que aquelas encontradas pelos autores citados acima, quando analisaram vinhos da uva Nebbiolo, provenientes da província de Cuneo (Piemonte – Itália) e os teores de estrôncio foram significativamente menores que os dos vinhos analisados por Galgano *et al.* (2008) e Paneque *et al.* (2009).

O escândio pôde ser comparado somente com duas regiões e foi verificado que os teores desse elemento nos vinhos analisados neste trabalho apresentaram o mesmo teor de vinhos analisados por González *et al.* (2009), porém foram significativamente menores que os encontrados por Galgano *et al.* (2008). O escândio é muito pouco estudado em vinhos e nem sua origem nesta bebida é descrita em literatura.

A adubação em excesso, já descrita neste trabalho, reflete-se na capacidade de diferenciação do Vale do Submédio São Francisco e outras regiões com relação aos elementos potássio e fósforo. De onze artigos que quantificaram K, o VSSF apresentou valores significativamente maiores do que seis deles, e o fósforo distinguiu o VSSF de cinco regiões, considerando um total de sete em que o teor de fósforo foi analisado. Essas concentrações em excesso no solo podem ser herança das uvas de mesa que outrora ocupavam aquela área.

Observou-se que nenhum dos elementos poderia ser um discriminante único. Por outro lado, quando empregados em grupos de elementos, alguns podem ser considerados potenciais, como pode ser observado na Tabela 14.

**Tabela 14.** Referências de literatura com os elementos estudados.

| Região  | Elementos coincidentes com o presente trabalho                             | Elementos que diferiram significativamente dos vinhos do VSSF | Referência                     |
|---|--|---|--------------------------------|
| Nova Zelândia   | Ba, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn, Co, Cu, Li, V                                      | Co  | Angus <i>et al.</i> (2006)     |
| República Tcheca                                      | Ca, K, Mg, Na, Al, Ba, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn, As, Co, Cu, Li, V               | Ba, As, Co  | Šperková e Suchánek (2005)     |
| República Tcheca                                      | Ca, K, Mg, Na, P, Al, Ba, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn, As, Co, Cu, Li, V            | P, Ba, Co   | Kment <i>et al.</i> (2005)     |
| Vale do Okanagan (Canadá)                             | Ca, Mg, P, Al, B, Ba, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn, As, Co, Cu, Li, Ti, V            | Al, B, Ba, Rb, As, Co,  | Greenough <i>et al.</i> (1997) |
| Jerez, Montilla-Moriles e Condado de Huevas (Espanha) | Ca, K, Mg, Na, Al, Fe, Mn, Sr, Zn, Cu                                      | Al, Sr, Cu  | Paneque <i>et al.</i> (2009)   |
| Montilla-Moriles (Espanha)                            | Ca, K, Mg, Na, P, Al, Ba, Fe, Mn, Sr, Zn, As, Cu                           | K, P, Ba, Zn  | Álvarez <i>et al.</i> (2007a)  |
| Andaluzia (Espanha)                                   | Ca, K, Mg, Na, P, Al, Ba, Fe, Mn, Sr, Zn, As, Cu                           | K, P  | Álvarez <i>et al.</i> (2007b)  |
| Valência (Espanha)                                    | Ca, K, Mg, Na, Al, Ba, Fe, Mn, Sr, Zn, Co, Cu, Li, Sc, Ti, V               | K, Mn, Co, Li   | González <i>et al.</i> (2009)  |
| Ilhas Canárias (Espanha)                              | Ca, K, Mg, Na, Al, Ba, Fe, Mn, Sr, Zn, Cu                                  | Na, Al, Ba  | Moreno <i>et al.</i> (2007)    |
| Sul da Itália   | Ca, K, Mg, Na, P, Al, B, Ba, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn, As, Co, Cu, Li, Sc, Ti, V | Ca, K, Ba, Fe, Sr, As, Co, Sc                                 | Galgano <i>et al.</i> (2008)   |
| Província de Piemonte (Itália)                        | Ca, K, Mg, Na, P, Al, B, Ba, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn, As, Co, Cu, Li, Ti, V     | K, P, Ba, As, Co, Ti, V                                       | Marengo e Aceto (2003)         |
| Sul de Minas Gerais                                   | Ca, K, Mg, Na, P, Fe, Mn, Zn, Cu   | Ca, K, P, Fe, Cu  | Silva <i>et al.</i> (1999)     |

#### 4. CONCLUSÕES

O método de digestão foi melhorado, conseguindo-se obter um procedimento mais rápido, capaz de quantificar macro, micro e elementos traços.

O procedimento de fortificação foi eficiente, empregando um modelo de adição de elementos que adequou ao analito uma concentração semelhante à encontrada na natureza.

A partir das concentrações obtidas para os vinhos do VSSF analisados, verificou-se que foram destacados os teores de potássio entre os macrominerais; de rubídio em uma vinícola e boro em todas elas, com relação ao microelementos; enquanto que nenhum elemento traço se destacou dos demais não se destacou das demais nenhuma concentração de minerais traços.

Há possibilidades de interferência em diferenciação geográfica pelos teores de rubídio e sódio, que não obtiveram efeito significativo de vinícola, podendo caracterizar uma região.

Houve diferenças de teores de minerais quando comparados com outros autores de modo que é possível que alguma combinação de teores de minerais venha a caracterizar a região estudada diferenciando-a de outras, formando base para uma denominação geográfica.

Não há, ainda, dados disponíveis em literatura quanto ao teor de todos minerais estudados neste trabalho. Portanto, este estudo forneceu uma comparação inicial sobre os vinhos comerciais do VSSF, independente de sua variedade ou ano de elaboração, considerando apenas a região de cultivo dos vinhedos. Espera-se que as diferenças observadas entre determinados elementos – principalmente aqueles citados com potencial de discriminação por não serem influenciados pelo processo de elaboração do vinho – possam servir como base para orientar estudos específicos sobre as possíveis diferenças entre as vinícolas do Vale do Submédio São Francisco.

Aos produtores e enólogos da região, espera-se que as informações disponibilizadas neste trabalho auxiliem o processo de elaboração considerando os teores encontrados, sobretudo, para aqueles minerais que interferem diretamente na qualidade e estabilidade dos vinhos, como potássio, ferro e cobre.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, T. C. S. de; SILVA, D. J.; FARIA, C. M. B. de; PEREIRA, J. R. Nutrição e adubação. In: SOARES, J. M.; LEÃO, P. C. de S. (Ed.). **A vitivinicultura no Semiárido Brasileiro**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Petrolina: Embrapa Semiárido, 2009. p 429-480.

ALMEIDA, C. M. R.; VASCONCELOS, M. T. S. D. Lead contamination in portuguese red wines from the Douro region: from the vineyard to the final product. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 10, p. 3012-3023, 2003.

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

ÁLVAREZ, M.; MORENO, I. M.; JOS, A. M.; CAMEÁN, A. M.; GONZÁLEZ, A. G. Study of mineral profile of Montilla-Moriles “fino” wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 5, p. 391-395, 2007b.

ALVES, M. M. **Vinhos**. São Paulo: DBA, 2000. 173 p. 97.

AMERINE, M. A. Composition of wines. II – Inorganics constituents. **Advances in Food Research**, v. 8, p. 133-224, 1958.

ANGUS, N. S.; O'KEEFFE, T. J.; STUART, K. R.; MISKELLY, G. M. Regional classification of New Zealand red wines using inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 12, n. 2, p. 170-176, 2006.

ANUÁRIO BRASILEIRO DA UVA E VINHO. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta. Santa Cruz, 2004.

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

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of association of official analytical chemists International**. 18 ed. HORWITZ, W. (Ed.). 2005.

BAGATTO, G.; SHORTHOUSE, J. D. Accumulation of copper and nickel in plant issues and an insect gall of lowbush blue berry (*Vaccinium angustifolium*) near an ore melter at Sudbury, Ontario, Canada. **Canadian Journal of Botany**, v. 69, p. 1483-1490, 1991.

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**, v. 60, n. 3, p. 443-450, 1997.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. 2. ed. Norwalk: Perkin Elmer, 1997. 125 p.

BRASIL. **Lei MAPA n. 10970, de 2004**. “Altera dispositivos da Lei no 7.678, de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências.” Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 nov. 2004. Seção 1. Disponível em <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta>>. Acesso em: 31 jul. 2009.

BRASIL. **Lei MAPA n. 7678, de 1988**. “Dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências.” Diário Oficial da União, Brasília, DF, 09 nov. 1988. Seção 1. Disponível em <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta>>. Acesso em: 18 jun. 2009.

BRESCIA M. A.; CALDAROLA V.; GIGLIO, A. de; BENEDETTI D.; FANIZZI F. P.; SACCO, A. Characterization of the geographical origin of Italian red wines based on traditional and nuclear magnetic resonance spectrometric determinations. **Analytica Chimica Acta**, v. 458, p. 177–186, 2002.

BRESCIA, M. A.; KOŠIR, I. J.; CALDAROLA, V.; KIDRIČ, J.; SACCO, A. Chemometric Classification of Apulian and Slovenian Wines Using <sup>1</sup>H NMR and ICP-OES Together with HPICE Data. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 21-26, 2003.

BROOKS, R. R. **Geobotany and Biogeochemistry in Mineral Exploration**. Harper and Row: New York, 1972. 271 p.

CAMARGO, U. A.; AMORIM, F. M. Análise dos atuais sistemas de produção de uvas para vinho no Vale do São Francisco. In: WORKSHOP INTERNACIONAL DE PESQUISA, 1., 2004, Recife/Petrolina. A produção de vinhos em regiões tropicais – **Anais...** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2007. p. 97-101. (Embrapa Uva e Vinho, Documentos, 60). Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br>>. Acesso em: 08 mar. 2009.

CATARINO, S.; CURVELO-GARCIA, A. S.; SOUSA, R. B. de. Revisão: Elementos contaminantes nos vinhos. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 22, n. 2, p.45-61, 2007.

CODEVASF. Companhia de Desenvolvimento do Vale do São Francisco e do Parnaíba. Disponível em <<http://www.codevasf.gov.br>>. Acesso em 2 nov. 2005.

COETZEE, P. P.; STEFFENS, F. E.; EISELEN, R. J.; AUGUSTYN, O. P.; BALCAEN, L.; VANHAECKE, F. Multi-element Analysis of South African Wines by ICP-MS and Their Classification According to Geographical Origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 5060-5066, 2005.

CONDE, J. E.; ESTÉVEZ, D.; RODRÍGUEZ-BENCOMO, J. J.; MONTELONGO F. J. G.; PÉREZ-TRUJILLO, J.P. Characterization of bottled wines from the Tenerife Island (Spain) by their metal ion concentration. **Italian Journal of Food Science**, v. 14, p. 375-387, 2002.

CRESSWELL, K. J.; ESCHENBRUCH, R. The variation in magnesium levels of some experimental grapes, grape juice and wines. **Food Technology New Zealand**, v. 16, n. 1, p. 37-39, 41-43, 1981.

DANZER, K.; GARCÍA, D. de LA C.; THIEL, T.; REICHENBÄCHER, M. (1999). Classification of wine samples according to origin and grape varieties on the basis of inorganic and organic trace analyses. **American Laboratory**, v. 31, p. 26-33, 1999.

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

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

DEAN, J. R. **Practical inductively coupled plasma spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 2005. 210 p. (Analytical techniques in the sciences).

EPA Method 6010C. **Determination of Inorganic Analytes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry**. Test Methods for Evaluating Solid Waste, SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, 2007. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>>. Acesso em: 15 fev. 2010.

ESCHNAUER, H.; JAKOB, L.; MEIERER, H.; NEEB, R. Use and limitations of ICP-OES in wine analysis. **Mikrochimica Acta**, v. 3, p. 291-298, 1989.

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

GALANI-NIKOLAKAKI, S. M.; KALLITHRAKAS-KONTOS, N. G. Elemental Content of Wines. In: SZEFER P.; NRIAGU, J. O. (Ed.). **Mineral Components in Foods**. Boca Raton: CRC Press, 2007. p 323-338.

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

GINÉ, M. F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Piracicaba: CENA, 1998. 143 p. (Série Didática, 3).

GONÇALVES, E. B.; ANTONIASSI, R. Incerteza em resultados analíticos e verificação de conformidade de qualidade de alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 4, p. 917-927, 2010.

GONZÁLVEZ, A.; ARMENTA, S.; PASTOR, A.; GUARDIA, M. de LA. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 56, p. 4943-4954, 2008.

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

GREENOUGH, J. D.; LONGERICH, H. P.; JACKSON, S. E. Element fingerprinting of Okanagan Valley wines using ICP–MS: Relationships between wine composition, vineyard and wine colour. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 3, p. 75–83, 1997.

GUERRA, C.C. Visita aos mistérios do vinho. **Associação Brasileira de Enologia**, Bento Gonçalves, 2006. Disponível em <<http://www.enologia.org.br>>. Acesso em: 01 ago. 2009.

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

HASHIZUME, T. Tecnologia do vinho. In: AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A. (Coord.). **Biotecnologia industrial: biotecnologia na produção de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2001. p. 21-68.

HERNÁNDEZ, G. G.; LA TORRE, A. H. de; LEÓN, J. J. A. Boron, sulphate, chloride and phosphate contents in musts and wines of the Tacoronte-Acentejo D.O.C. region (Canary Islands). **Food Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 339-345, 1997.

HOOG, R. V.; CRAIG, A. T. **Introduction to mathematical statistics**. 4<sup>a</sup>ed. Macmillan: New York, 1978. 438 p.

HOU, X., JONES, B.T. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2008. 15 v. p. 1-21.

INSTITUTO BRASILEIRO DO VINHO (Ibravin). **Imigrantes italianos impulsionaram a vitivinicultura brasileira**. 2008. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br>>. Acesso em: 21 nov. 2007.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE. **International Code of Oenological Practices**. Paris: OIV, 2009. 259p.

JOHNSON, H. **The Story of Wine**. London: Mitchell Beazley, 1989.

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

JURADO, J. M.; ALCÁZAR, A.; PABLOS, F.; MARTÍN M. J.; GONZÁLEZ A. G. Determination of Zn, B, Fe, Mg, Ca, Na and Si in anisette samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 63, p. 297-302, 2004.

KEMPTHORNE, O. **The design and analysis of experiments**. New York: Robert E. Krieger, 1979. 631 p.

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

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

LARA, R. F.; WUILLOUD, R. G.; SALONIA, J. A.; OLSINA, R. A.; MARTINEZ, L. D. Determination of low cadmium concentrations in wine by on-line preconcentration in a knotted reactor coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer with ultrasonic nebulization. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 371, p. 989–993, 2001.

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

MANFROI, L. **Avaliação do Processo Fermentativo e da Composição de Vinho Merlot Elaborado com Diferentes Espécies de *Saccharomyces*, *Oenococcus* e *Lactobacillus***. 2002. 119 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

MANUGISTICS. **Statgraphics**, User manual. Cambridge: Manugistics, 1993. 6.1-6.52, 11.1-11.6

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

MELO, O. de M. e R. de. **A relação entre o Estado e a indústria de vinhos do Vale do São Francisco sob a ótica da teoria do principal – agente**. 2007. 126 p. Dissertação (Mestre em Administração) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007. Disponível em: <<http://www.bdt.d.ufpe.br/tedeSimplificado/>>. Acesso em: 07 mar. 2009.

MERMET, J. M. Fundamental Principles of Inductively Coupled Plasmas. In: HILL, S. J. (Ed.). **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications**. 2. ed. Plymouth: Blackwell Publishing Ltd, 2007. p. 27-60. (Analytical Chemistry).

MORENO, I. M.; GONZÁLES-WELLER, D.; GUTIERREZ, V.; MARINO, M.; CAMEÁN, A. M.; GONZÁLES, A. G.; HARDISSON, A. Differentiation of two Canary DO red wines according to their metal content from inductively coupled plasma optical emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry by using Probabilistic Neural Networks. **Talanta**, v. 72, p. 263-268, 2007.

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

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**, v. 94, p. 175-179, 2010.

PEREIRA, G. Chemical and aromatic composition of Brazilian tropical wines. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF TROPICAL WINES, 2., 2010, Petrolina. **Anais...** Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010. 1 CD-ROM.

PEREIRA, G. E. **Notas Técnicas**. 2007. Disponível em: <<http://www.vinhovasf.com.br>>. Acesso em: 30 mar. 2009.

PEREIRA, G. E.; GUERRA, C. C.; MANFROI, L. M. Viticultura e enologia. In: SOARES, J. M.; LEÃO, P. C. de S. (Ed.). **A vitivinicultura no Semiárido Brasileiro**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Petrolina: Embrapa Semiárido, 2009. p 677-724.

PERKIN ELMER. **WinLab32 Instrument Control Software**: Software Guide. Estados Unidos, 2002. 531 p.

PEYNAUD, E. **Conhecer e trabalhar o vinho**. Tradução Maria F. Bento Ripado. 2. ed. rev. e atual. Lisboa: Litexa Editora, 1993. 347p. Tradução de: *Connaissance et Travail du Vin*.

POERNER, N. **Composição Mineral e Diferenciação de Vinhos-Base Produzidos em Duas Regiões do Estado do Rio Grande do Sul e de Vinhos Espumantes Provenientes de Diferentes Países**. 2009. 83p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em <<http://hdl.handle.net/10183/16413>>. Acesso em: 01 ago. 2009.

PROTAS, J. F. S. A produção de vinhos finos: um flash do desafio brasileiro. **Agropecuária Catarinense**, Florianópolis, v. 21, p. 17-19, 2008. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/>>. Acesso em: 02 ago. 2009.

PROTAS, J. F. S. **O Brasil Vitivinícola**: Regiões Produtoras. In: EXPOINTER, 2003, Esteio (RS). Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/palestras/>>. Acesso em: 04 ago. 2009.

PYRZYŃSKA, K. Analytical Methods for the Determination of Trace Metals in Wine. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 34, p. 69–83, 2004.

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

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D.; DONÈCHE, B. **Handbook of enology**. 2 ed., v. 2, Chichester: John Wiley e Sons, Ltd, 2006, 441 p.

SANTOS, C. E. I. **Caracterização Elementar do Vinho Gaúcho**. 2008. 101p. Dissertação (Mestre em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em <<http://hdl.handle.net/10183/12435>>. Acesso em: 24 jul. 2009.

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

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

SILVA, P. C. G.; CORREIA, R. C.; SOARES, J. M. Histórico e importância socioeconômica. In: SOARES, J. M.; LEÃO, P. C. de S. (Ed.). **A vitivinicultura no Semiárido Brasileiro**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Petrolina: Embrapa Semiárido, 2009. p 19-34.

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

SIQUEIRA, T. V. **Vitivinicultura Mundial: 1961-2007**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 26, p. 233-298, 2007. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/>>. Acesso em: 12 jul. 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução de Marco Tadeu Grassi. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005. 1026 p.

SPECTRO. E-learning module: Spectro OES Fundamentals. Alemanha: SPECTRO Analytical Instruments GmbH, 2008. Disponível em: <<http://www.spectro.com/pages/e/p08.htm?dbc=2f5833da3d44b6ab9133c81e93bae8bb>>. Acesso em: 29 jan. 2011.

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

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

TAYLOR, V. F.; LONGERICH, H. P.; GREENOUGH, J. D. Multielement Analysis of Canadian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Multivariate Statistics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 856-860, 2003.

TEISSEDRE, P. L.; CABANIS, M. T.; CABANIS J. C. Comparaison de deux méthodes de minéralisation en vue du dosage du plomb par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, Application à des échantillons de sols, feuilles de vignes, raisins, moûts, marcs et lies. **Analisis**, v. 21, n. 5, p. 249-254, 1993.

TEIXEIRA, A. H. de C. **Informações agrometeorológicas do Pólo Petrolina-PE/Juazeiro-BA**. Petrolina: Embrapa Semi-Árido, 2001. 46 p. (Embrapa Semi-Árido. Documentos, 168).

THOMSEN, V.; SCHATZLEIN, D.; MERCURO, D. Limits of Detection in Spectroscopy – Tutorial. **Spectroscopy**, v. 18, n. 12, p. 112-114, 2003.

TONIETTO, J. **O conceito de denominação de origem: uma opção para o desenvolvimento do setor vitivinícola brasileiro**. Bento Gonçalves: EMBRAPA-CNPV, 1993. 20 p. (EMBRAPA-CNPV. Documentos, 8).

TONIETTO, J. **Vinhos Brasileiros de 4ª Geração: O Brasil na Era das Indicações Geográficas**. Bento Gonçalves: EMBRAPA-CNPUV, 2003. 7 p. (EMBRAPA-CNPUV. Comunicado Técnico, 45).

TONIETTO, J.; TEIXEIRA, A. H. de C. O clima vitícola do Submédio São Francisco e o zoneamento dos períodos de produção de uvas para elaboração de vinhos. In: WORKSHOP INTERNACIONAL DE PESQUISA: A PRODUÇÃO DE VINHOS EM REGIÕES TROPICAIS, 1., 2004, Recife/Petrolina. **Anais...** Bento Gonçalves: EMBRAPA-CNPUV, 2004. p. 41-51. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br>>. Acesso em: 08 mar. 2009.

TONIETTO, J; CARBONNEAU, A. Análise mundial do clima das regiões vitícolas e de sua influência sobre a tipicidade dos vinhos: a posição da viticultura brasileira comparada a 100 regiões em 30 países. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VITICULTURA E ENOLOGIA, 9., 1999, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 1999, p 75-90. Disponível em <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/>>. Acesso em: 08 mar. 2009.

TUKEY, J.W. **Exploratory data analysis**. Addison-Wesley: Reading, 1977. 688 p.

WU, S.; FENG, X.; WITTMIEIER, A. Microwave Digestion of Plant and Grain Reference Materials in Nitric Acid or a Mixture of Nitric Acid and Hydrogen Peroxide for the Determination of Multi-elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, p. 797–806, 1997.

ZERBINATI, O.; BALDUZZI, F.; DELL'ORO, V. Determination of lithium in wines by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 881, p. 645-650, 2000.