



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
GRUPO DE PESQUISA EM QUÍMICA ANALÍTICA**

VANESSA DE SOUZA SANTOS

**AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE MOSTO DE UVAS
E SOLO DA REGIÃO DO SUBMÉDIO SÃO FRANCISCO.**

Orientadora: Maria das Graças Andrade Korn

Salvador, BA, Brasil

Fevereiro/ 2019

VANESSA DE SOUZA SANTOS

**AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE MOSTO DE UVAS
E SOLO DA REGIÃO DO SUBMÉDIO SÃO FRANCISCO.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química, área de concentração em Química Analítica.

Orientadora: Maria das Graças Andrade Korn

Salvador, BA, Brasil

Fevereiro/ 2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Santos, Vanessa de Souza
Avaliação da distribuição de elementos essenciais e
potencialmente tóxicos em amostras de mosto de uvas e
solo da região do Submédio São Francisco / Vanessa de
Souza Santos. -- Salvador, 2019.
141 f.

Orientadora: Maria das Graças Andrade Korn.
Tese (Doutorado - Pós Graduação em Química) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,
2019.

1. Mosto de uva. 2. Solo. 3. Índice de
geocumulação. 4. elementos essenciais e potencialmente
tóxicos. 5. micro-ondas. I. Korn, Maria das Graças
Andrade. II. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO
VANESSA DE SOUZA SANTOS

“Avaliação da distribuição de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de mosto de uvas e solo da região do Submédio São Francisco”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Maria das Graças Andrade Korn 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Rodolfo de Melo Magalhães Santana 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof.^a. Dr.^a. Maria Elisabete Machado 
Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof.^a. Dr.^a. Karina Santos Garcia 
Doutorado em Química, Universidade Federal Fluminense (UFF)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 08 de fevereiro de 2019.

Dedico esse trabalho aos meus pais Ivonilda Aparecida e Antônio Carlos (*in memoriam*), que continuam sendo minha maior força na vida. Pai, sua lembrança me inspira e me faz persistir.

AGRADECIMENTO

Minha gratidão, em primeiro lugar, a Deus, por ser minha fortaleza, meu refúgio, guia e companheiro em todos os momentos de minha vida.

Agradeço especialmente aos meus pais, Antônio Carlos (*in memoriam*) e Ivonilda Aparecida, pelos ensinamentos, confiança, dedicação, carinho, atenção e apoio para concretização deste trabalho.

Ao meu irmão Bruno Santos e toda minha família, sobretudo ao meu primo Igor Souza pela disponibilidade e ajuda durante as coletas da pesquisa.

Ao meu namorado, André Figueiredo, pela paciência, dedicação, apoio, incentivo e companheirismo em todos os momentos.

À Prof^a Dr^a Maria das Graças Andrade Korn pela oportunidade, orientação, auxílio, paciência e confiança.

Aos professores Prof^o Dr. Rennan Geovanny O. Araújo e Prof^a Dr^a Wagner Piler pela disponibilidade e auxílios prestados durante a realização deste trabalho.

Às minhas amigas, Ariane Oliveira e Liz Oliveira, pelo incentivo, suporte, companheirismo, alegrias compartilhadas e por estarem sempre dispostas a me ajudar.

Às minhas amigas Tainã Moura, Amanda Moraes, Raquel Rafael, Aline Moraes, Ranielle Nascimento, Karinne Serra, Taynã Batistella, Michelle Mirante, Vanessa Rodrigues, Juliana Nogueira e Rosana Torres, pela compreensão nos momentos de ausência e que mesmo distantes demonstraram carinho e apoio em todo o meu percurso.

À Thais Machado pelo apoio e suporte psicológico.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA pela oportunidade e aos funcionários do PPGQUIM pela disponibilidade e atenção.

Ao IFBA pela bolsa e incentivo para cursar o doutorado.

Aos integrantes do grupo GPQA que colaboraram e deram suporte durante este trabalho.

Aos órgãos financiadores: CNPq, CAPES, FAPESB.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho. Muito Obrigada!

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”. (Albert Einstein)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais localidades produtoras no Brasil de uva de mesa: finas e comuns	5
Figura 2 – Mapa com a localização do Submédio São Francisco, área escurecida	6
Figura 3 – Uva Itália Moscato cultivada na cidade de Petrolina/PE	11
Figura 4 – Mutação somática espontânea da variedade Itália - Uva Benitaka	12
Figura 5 – Compostos fenólicos identificados em extratos de sementes de uva	14
Figura 6 – Alguns tipos de sistemas de decomposição para preparo de amostras	21
Figura 7 – Curva dose/resposta para um elemento essencial (a) e para um elemento não essencial (b) para as plantas	30
Figura 8 – Mapa com a localização das fazendas de cultivo de uva na cidade de Petrolina/PE	42
Figura 9 – Esquema dos pontos de amostragem na área de cultivo de uva	43
Figura 10 – Imagens da área de cultivo de uva Itália Moscato na fazenda 1, Petrolina/PE	44
Figura 11 – Imagem da área de cultivo de uva Crimson na fazenda 3, Petrolina/PE	44
Figura 12 – Valores médios de DOC obtidos nas soluções resultantes do procedimento de decomposição de três tipos de amostras de mosto de uvas, empregando radiação micro-ondas com cavidade	52
Figura 13 – Concentrações de K em mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	60
Figura 14 – Concentrações de Ca e Mg em mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	61
Figura 15 – Concentrações de Zn, Cu e Fe em mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	63

Figura 16 – Concentrações de Al e Mn em mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	64
Figura 17 – Concentrações de As e Se em mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	65
Figura 18 – Gráfico de Scores das amostras de mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	69
Figura 19 – Comportamento das variáveis em relação às três componentes principais	70
Figura 20 – Dendrograma das classes formadas pelas proximidades das semelhanças entre os grupos - Mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	72
Figura 21 – Concentrações de Pb em solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	82
Figura 22 – Concentrações de Co e Cu em solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	83
Figura 23 – Concentrações de Ni e V em solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	84
Figura 24 – Concentrações de Zn em solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	85
Figura 25 – Concentrações de Fe e Mn em solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	86
Figura 26 – pH dos solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE	87

- Figura 27 – Gráficos de análise de regressão linear entre as concentrações de Cu:Fe, Co:Fe, Mn:Fe e Zn:Fe determinados nas amostras de solos de cultivo de videira. A linha reta representa a regressão linear e as linhas tracejadas representam o intervalo de 95% de confiança 90
- Figura 28 – Gráficos de análise de regressão linear entre as concentrações de Pb:Fe, V:Fe e Ni:Fe determinados nas amostras de solos de cultivo de videira. A linha reta representa a regressão linear e as linhas tracejadas representam o intervalo de 95% de confiança 91
- Figura 29 – Gráfico de Scores das amostras de solo de cultivo de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletados em fazendas da cidade de Petrolina/PE 99
- Figura 30 – Comportamento das variáveis em relação às duas componentes principais 99
- Figura 31 – Dendrograma das classes formadas pelas proximidades das semelhanças entre os grupos – Solo de cultivo de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletados em fazendas da cidade de Petrolina/PE 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Trabalhos realizados empregando diferentes procedimentos para preparo de amostras visando determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em uva e derivados	27
Tabela 2 – Trabalhos realizados empregando diferentes procedimentos para preparo de amostras de solo visando determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de solo	34
Tabela 3 – Classificação do nível de contaminação em relação ao valor de FE proposta por Hakanson, 1980	37
Tabela 4 – Classe de intensidade de contaminação em relação ao I_{geo} proposta por Müller (1979)	38
Tabela 5 – Coordenadas Geográficas das áreas de cultivos das variedades de uvas de três fazendas na cidade de Petrolina/PE	42
Tabela 6 – Programa de aquecimento para decomposição das amostras de mosto de uva em forno de micro-ondas com cavidade	47
Tabela 7 – Programa de aquecimento para decomposição das amostras de solo em forno de micro-ondas com cavidade	47
Tabela 8 – Parâmetros instrumentais para as determinações por ICP OES	49
Tabela 9 – Valores de LOD e LOQ estimados para o procedimento de extração assistida por micro-ondas com cavidade para determinação multielementar em amostras de mosto de uva por ICP OES	53
Tabela 10 – Valor do coeficiente de correlação e equações da reta para cada elemento determinado por ICP OES	54
Tabela 11 – Desvio padrão relativo (RSD) dos resultados obtidos dos elementos determinados por ICP OES, para 10 replicatas de uma amostra de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE	55
Tabela 12 – Estudo de adição e recuperação nas amostras de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE	56
Tabela 13 – Concentração de Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn em mg L ⁻¹ nas amostras de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE	58
Tabela 14 – Limite Máximo de Tolerância LMT de contaminantes inorgânicos em alimentos de acordo com as normas da ANVISA	66

Tabela 15 – Pesos das variáveis nas componentes principais para as amostras de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE	68
Tabela 16 – Matriz de correlação entre as variáveis (Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn) das amostra de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE	71
Tabela 17 – Valores de LOD e LOQ estimados para o procedimento de pseudo-decomposição assistida por micro-ondas com cavidade em amostras de solo por ICP OES	73
Tabela 18 – Valor do coeficiente de correlação e equações da reta para cada elemento determinado por ICP OES	74
Tabela 19 – Desvio padrão relativo (RSD) de 10 replicatas de uma amostra de solo coletadas em Petrolina/PE para cada elemento determinado por ICP OES	75
Tabela 20 – Resultados obtidos pela análise do CRM NIST 2709a usando o método analítico proposto USEPA 3051a e determinação por ICP OES	76
Tabela 21 – Estudo de adição e recuperação para as amostras de solos de cultivo de videira coletadas em Petrolina/PE	77
Tabela 22 – Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Pb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn nas amostras de solo de cultivo de uvas Itália Moscato, Itália Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em Petrolina/PE	79
Tabela 23 – Valores orientadores para solo pela resolução CONAMA 420/2009 e Instrução Normativa CPRH Nº 7 de 07/07/2014	81
Tabela 24 – Razão de acúmulo dos valores médios das concentrações das amostras de mosto de uva e solo coletadas em Petrolina/PE	88
Tabela 25 – Matriz de correlação entre as variáveis (Cu, Co, Mn, Zn, Ni, Pb, V, Fe e pH) das amostra de solo de cultivo de videira coletadas em Petrolina/PE	92
Tabela 26 – Equações de regressão linear, coeficientes de correlação (r) e de determinação (R ²) das curvas de regressão linear das concentrações dos elementos em função da concentração de Fe nas amostras de solos de cultivo de videira em Petrolina/PE. (Nível de significância, $p < 0,05$)	93
Tabela 27 – Valores de fator de enriquecimento (FE) calculado para cada ponto de coleta das amostras de solo de cultivo de videira em Petrolina/PE	95
Tabela 28 – Valores de Índice de geoacumulação (I_{geo}) calculados para cada ponto de coleta das amostras de solo de cultivo de videira em Petrolina/PE	96

Tabela 29 – Pesos das variáveis nas componentes principais para as 98 amostras de solo de cultivo de videira em Petrolina/PE

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária;
- AR** – Razão de acumulação;
- BGR** – Base geoquímica regional;
- CCD** – Dispositivo acoplado de carga (Do inglês: *Charge Coupled Device*);
- CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente;
- CPRH** – Agência Estadual de Meio Ambiente;
- CRM** – Material de referência certificado (Do inglês: *Certified reference material*);
- DOC** – Carbono orgânico dissolvido (Do inglês: *Dissolved organic carbon*);
- EMBRAPA** – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;
- EPA** – Agência de proteção ambiental (Do inglês: *Environmental Protection Agency*);
- FAAS** – Espectrometria de Absorção Atômica por Chamas (Do inglês: *Flame atomic absorption spectrometry*);
- FAPAS** – Esquema de Avaliação do Desempenho da Análise de Alimentos (Do inglês: *Food Analysis Performance Assessment Scheme*);
- FE** - Fator de enriquecimento;
- GF AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (Do inglês: *Graphite furnace atomic absorption spectrometry*);
- HCA** – Análise de agrupamento hierárquico (Do inglês: *Hierarchical cluster analysis*);
- HPLC** – Cromatografia líquida de alta resolução (Do inglês: *High performance liquid chromatography*);
- ICP OES** – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (Do inglês: *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*);
- ICP-MS** – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (Do inglês: *Inductively coupled plasma mass spectrometry*);
- I_{geo}** – Índice de geoacumulação;
- INMETRO** – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização, Qualidade e Tecnologia;
- LGC** – Químicos Governamentais (Do inglês: *Government Chemists*);
- LMT** – Limite máximo de tolerância;
- MAPA** – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;
- MERCOSUL** – Mercado Comum do Sul;

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (Do inglês: *National Institute of Standards and Technology*);

PCA – Análise de componente principal (Do inglês: *Principal component analysis*);

PC - Componente principal;

PFA – Perfluoroalcoxi;

PTFE – Politetrafluoretileno;

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada;

TACO – Tabela Brasileira de Composição de Alimentos;

USEPA – Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (Do inglês: *Environmental Protection Agency of the United States*);

VI – Valores de Investigação;

VP – Valores de Prevenção;

VRQs – Valores de Referência de Qualidade;

XRF – Fluorescência de raio X (Do inglês: *X-ray fluorescence*).

RESUMO

A cidade de Petrolina/PE localizada no Submédio São Francisco produz uvas o ano todo, destinadas tanto ao mercado interno quanto à exportação. No entanto, informações sobre os teores de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em mosto de uvas neste local ainda é limitado. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a distribuição de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de mosto de uva (Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn) e em solo de cultivo de videiras (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Pb e Zn) empregando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), de forma a estabelecer um perfil dos diferentes tipos de uvas produzidas em Petrolina/PE. Foi proposto um procedimento de decomposição assistido por micro-ondas com cavidade com ácido diluído para mosto de uva e foram analisadas sete variedades (Itália Moscato, Itália Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis). O procedimento apresentou baixo consumo de reagentes (1,0 mL HNO₃ e 1,0 mL de H₂O₂), baixos teores de carbono orgânico dissolvido (< 2% m v⁻¹), baixa acidez residual (6,0% v v⁻¹) comparativamente com outros procedimentos descritos na literatura. O método foi validado apresentando boa precisão (RSD < 7%), baixos LOQ (0,03 a 2,7 mg L⁻¹) e a exatidão do método foi verificada através testes de adição e recuperação, com variação de recuperação dos elementos de 81 ± 0,1 a 119 ± 0,8%. As faixas de concentração, em mg L⁻¹, para os analitos nas amostras de mosto de uva foram: Al (0,8 ± 0,2 - 8,4 ± 0,6), As (0,30 ± 0,03 - 0,51 ± 0,08), Ca (45,9 ± 0,7 - 115,6 ± 3,3), Cu (0,06 ± 0,01 - 3,03 ± 0,05), Fe (0,50 ± 0,04 - 6,1 ± 0,1), K (718 ± 48 - 1833 ± 4), Mg (35,5 ± 7,8 - 122,4 ± 0,8), Mn (0,06 ± 0,01 - 0,33 ± 0,04), Se (0,6 ± 0,1 - 1,02 ± 0,28) e Zn (0,10 ± 0,04 - 0,90 ± 0,02). Não houve diferença significativa entre as concentrações dos elementos das amostras de mosto de uva e os valores da Tabela de Composição de Alimentos Brasileira (TACO), aplicando-se teste t, ao nível de confiança de 95%. As amostras de mosto de uva Scarlotta e Arra-15 apresentaram concentrações de As superiores aos LMT pelo regulamento técnico MERCOSUL e teores de Se acima do LMT da ANVISA. Foram também analisadas amostras de solo de cultivo das videiras, após ser aplicado o procedimento de decomposição da Agência de Proteção Ambiental, EPA 3051a. O método foi validado através da exatidão com análise de material de referência certificado (NIST 2709a), recuperação dos elementos (80 ± 0,5 a 119 ± 1,3%), da precisão (RSD < 9%) e LOQ (0,4 a 3,8 µg g⁻¹). As faixas de concentração, em µg g⁻¹, para os analitos nas amostras de solo foram: Co (0,9 ± 0,2 - 30,1 ± 4,9), Cu (2,2 ± 0,6 - 69,4 ± 0,9), Fe (2755 ± 30 - 18122 ± 90), Mn (50,8 ± 6,3 - 650 ± 90), Ni (2,7 ± 0,5 - 65,3 ± 3,9), V (6,4 ± 0,6 - 36,9 ± 1,5), Pb (3,2 ± 0,1 - 20,7 ± 2,7) e Zn (14,5 ± 2,5 - 154,3 ± 4,8). Nenhuma amostra de solo ultrapassou o valor estipulado para uma intervenção em solos agrícolas com base na resolução 420/2009 do CONAMA. Através da construção de uma base geoquímica regional, cálculo do fator de enriquecimento e do índice de geoacumulação nas amostras de solo foi possível constatar que alguns pontos investigados apresentaram enriquecimento significativo e contaminação moderada a forte, para os teores de Ni e Cu. A análise de componente principal (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA) foram aplicadas nos resultados com o intuito de avaliar as principais influências das variáveis nas amostras de mosto de uva e do solo, e permitiram estabelecer um perfil preliminar para cada variedade de uvas e diferenciar as amostra de solo por fazenda. Além disso, os resultados obtidos neste trabalho contribuem para a tabela de composição mineral dos alimentos, pois trazem informações inéditas sobre os teores de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostra de mosto de sete variedades de uva cultivadas no Submédio São Francisco.

Palavras-chave: Mosto de uva, solo, Índice de geocumulação, elementos essenciais, elementos potencialmente tóxicos, micro-ondas, ácido diluído.

ABSTRACT

The city of Petrolina/PE, located in the Submédio São Francisco produces grapes year-round, destined for both the domestic and international markets. However, content information of essential and potentially toxic elements in grape must in this local is limited. The objective of the present work was to evaluate the distribution of essential and potentially toxic elements in samples of grape must (Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se and Zn) and in vineyard soil (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Pb and Zn) using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), in order to establish a profile of the different types of grapes produced in Petrolina / PE. The decomposition with diluted acid assisted by microwave was proposed for grape must and were analyzed seven grape varieties (Italy Moscato, Italy Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka and BRS Isis). The decomposition procedure for grape must had low reagent consumption (1 mL of HNO₃ and 1 mL of H₂O₂), low dissolved organic carbon (<2% m v⁻¹) and low residual acidity (0.8 mol L⁻¹) compared to others procedures described in the literature. The method was validated with good precision (RSD <7%), low LOQ (0.03 to 2.7 mg L⁻¹) and the accuracy of the method was verified through addition and recovery tests, with recovery variation of the elements of 81 ± 0.1 to 119 ± 0.8%. The concentration ranges, in mg L⁻¹, for the analytes in the samples of grape must were: Al (0.8 ± 0.2 - 8.4 ± 0.6), As (0.30 ± 0.03 - 0.51 ± 0.08), Ca (45.9 ± 0.7 - 115, 6 ± 3,3), Cu (0.06 ± 0.01 - 3.03 ± 0.05), Fe (0.50 ± 0.04 - 6.1 ± 0.1), K (718 ± 48 - 1833 ± 4) Mn (0.06 ± 0.01 - 0.33 ± 0.04), Mg (35.5 ± 7.8 - 122.4 ± 0.8), Mn (0.6 ± 0.01 - 0.33 ± 0.04), Se (0.6 ± 0.1 - 1.02 ± 0.28) and Zn (0.10 ± 0.04 - 0.90 ± 0.02). There was no significant difference between the concentrations of the elements of the grape must samples and the values of the Brazilian food composition table (TACO), applying t test, at the 95% confidence level. Samples of Scarlotta and Arra-15 grape must showed higher concentrations of As than LMT by the MERCOSUR technical regulation and Se levels above the ANVISA LMT. Soil samples from grapevine cultivation were analyzed after application of the decomposition procedure of the Environmental Protection Agency, EPA 3051a. The method was validated through accuracy with analysis of certified reference material (NIST 2709a), recovery of elements (80 ± 0.5 to 119 ± 1.3%), precision (RSD <9%) and LOQ (0.4 to 3.8 µg g⁻¹). The concentration ranges, in µg g⁻¹, for the analytes in the soil samples were: Co (0.9 ± 0.2 - 30.1 ± 4.9), Cu (2.2 ± 0.6 - 69.4 ± 0.9), Fe (2755 ± 30 - 18122 ± 90), Mn (50.8 ± 6.3 - 650 ± 90), Ni (2.7 ± 0.5 - 65.3 ± 3.9), V (6.4 ± 0.6 - 36.9 ± 1.5), Pb (3.2 ± 0.1 - 20.7 ± 2.7) and Zn (14.5 ± 2.5 - 154.3 ± 4.8). None soil sample exceeded the stipulated value for intervention in agricultural soils based on resolution 420/2009 of CONAMA. By constructing a regional geochemical basis, calculation the enrichment factor and the geoaccumulation index in the soil samples, it was possible to verify that some points investigated presented significant enrichment and moderate to strong contamination for Ni and Cu contents. Principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) were applied in the results in order to evaluate the main influences of the variables in the grape must and soil samples and allowed to establish a preliminary profile for each variety of grapes and differentiate the soil sample per farm. In addition, the results obtained in this work contribute to the table of mineral composition of foods, since they bring unpublished information of essential and potentially toxic elements in must sample of seven grape varieties grown in the Submédio São Francisco.

Key words: Grape must, soil, geocumulation index, essential elements, potentially toxic elements, microwave, diluted acid.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Abreviaturas e Siglas	xiv
Resumo	xvi
Abstract	xvii
1. Introdução	1
2. Viticultura	3
2.1. Viticultura no Submédio são Francisco	7
2.2. Viticultura em Petrolina/PE	8
2.3. Variedades de uva de mesa	9
3. Composição química da uva	12
4. Elementos essenciais e potencialmente tóxicos na viticultura	16
5. Estratégias para preparo de amostra	19
5.1. Estudo de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em uva e derivados	23
5.2. Estudo de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em solo	29
6. Técnicas espectroanalíticas para determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos	34
7. Base geoquímica regional, normalização geoquímica, fator de enriquecimento e índice de geoacumulação	36
8. Análise multivariada - componente principal e agrupamento hierárquico	39
9. Objetivos	41
9.1. Objetivo geral	41
9.2. Objetivos específicos	41
10. Parte experimental	42
10.1. Amostragem	42
10.1.1. Área de estudo: Submédio são Francisco – Petrolina/PE	42
10.2. Mosto de uva	45
10.3. Solo	45
10.4. Materiais e métodos	45
10.4.1. Reagentes e soluções	45

10.5. Decomposição das amostras de mosto de uva	46
10.6. Decomposição pseudo - total das amostras de solo	47
10.7. Determinação do ph em cloreto de potássio das amostras de solo	48
10.8. Determinação dos analitos por ICP OES	48
10.9. Determinação da acidez e carbono residual dos digeridos	49
10.10. Tratamento estatístico dos dados	50
11. Apresentação e discussão dos resultados	51
11.1. Avaliação da eficiência do procedimento de decomposição das amostras de mosto de uva	51
11.2. Validação do método proposto para mosto de uva	52
11.2.1. Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)	52
11.2.2. Dados das curvas analíticas	53
11.2.3. Avaliação da precisão	55
11.2.4. Avaliação da exatidão	55
11.3. Determinação da concentração de elementos essenciais e potencialmente tóxicos nas amostras de mosto de uva	58
11.4. Estudo estatístico para avaliação da influência dos elementos nas amostras de mosto de uva	67
11.4.1. Análise de componente principal	68
11.4.2. Análise de agrupamento hierárquico	71
11.5. Validação do método para determinação da composição das amostras de solo	73
11.5.1. Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)	73
11.5.2. Dados das curvas analíticas	74
11.5.3. Avaliação da precisão para as amostras de solo	75
11.5.4. Avaliação da exatidão para as amostras de solo	75
11.6. Avaliação da concentração de elementos essenciais e potencialmente tóxicos para amostras de solos	78
11.7. Razão de acumulação média de elementos na uva	88
11.8. Base geoquímica regional, fator de enriquecimento e índice de geoacumulação	89
11.9. Estudo estatístico para avaliação da influência dos elementos nas amostras de solo	97

11.9.1. Aplicação da PCA para as amostras de solo	97
11.9.2. Aplicação da HCA para as amostras de solo	100
12. Conclusões	102
13. Referências	105

1. INTRODUÇÃO

A composição dos alimentos tanto do ponto de vista nutricional como toxicológico tem sido de grande interesse aos estudos de saúde pública (KIRA, 2002). Alguns elementos participam de diferentes processos metabólicos e enzimáticos no corpo humano, entretanto o seu excesso ou deficiência pode determinar disfunções no metabolismo. As principais fontes de ingestão direta de metais em baixas concentrações são por alimentos, água e, indiretamente as atividades industriais, entre outros (KIRA, 2002; ONABANJO, OGUNTONA, 2003).

A uva é um alimento rico em carboidratos, vitaminas e minerais como, Ca, P, Mg, Cu e K. A introdução da produção de uva, viticultura, para consumo *in natura* no semiárido brasileiro foi na década de 50, pela Companhia de Desenvolvimento do Vale do São Francisco - CODEVASF. Os primeiros trabalhos desenvolvidos incluíam técnicas de cultivo, o uso de fertilizantes e descrição fenológica das plantas.

Na década de 70 foi criada a Embrapa Semiárido, que contribuiu ativamente para o desenvolvimento de novas tecnologias, possibilitando o incremento da produção e da qualidade das uvas produzidas para o mercado consumidor (VITAL, 2009). Visto que, o Vale Submédio São Francisco ao longo de todo o ano, dependendo da variedade, colhe cerca de 2,5 safras anualmente (OLIVEIRA, 2013; SILVA, COELHO, 2010).

A avaliação do valor nutricional e qualidade de uvas com determinações de polifenóis, teor de sólidos solúveis totais (°Brix), acidez total titulável, pH, teor de antocianinas, umidade tem sido descrito na literatura. No entanto, os elementos essenciais e potencialmente tóxicos em mosto de uvas no Brasil são poucos descritos na literatura. O mosto de uva é definido como o sumo de uvas frescas que não passou por processo de fermentação (SOUZA; NETO, 2007).

A presença de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em alimentos depende de fatores bióticos e abióticos, como: temperatura do ar, incidência de luz, umidade, época de plantio, o genótipo e concentração de nutrientes no solo. Além disso, outros fatores, como os tipos de irrigação, sistemas de condução da videira, uso de cobertura de plástico no cultivo, o grau de maturação, utilização de pesticidas e fertilizantes, influenciam a absorção de nutrientes (FAYAD *et al.*, 2002).

A qualidade nutricional da uva depende também da composição física, química e biológica do solo da viticultura, uma vez que, sustenta não só a raiz da

videira, mas também fornece os nutrientes e minerais necessários para desenvolvimento da planta (BORGE, 2013). Desta maneira, a variação das condições ambientais pode remobilizar os elementos que se concentram no solo, permitindo assim, a biodisponibilidade para planta e fruto. A variação de algumas características físicas e químicas como pH, salinidade, potencial redox e teores de quelatos orgânicos podem provocar a remobilização desses elementos. Em consequência, sob certas condições ambientais, o solo pode tornar-se importante fonte de contaminação (SANTOS, 2013).

O tipo de solo também pode influenciar na mobilização dos elementos. Em solos contendo argilominerais com diferentes capacidades de troca iônica e matéria orgânica, a capacidade de troca aumenta, na ordem caulinita <ilita<montmorilonita. Este aumento está relacionado à redução do tamanho da partícula e, conseqüentemente, ao aumento da área superficial (GRIM, 1953).

Desta forma o desenvolvimento de métodos analíticos que possibilitem a determinação de diversas espécies químicas é de grande relevância em diferentes setores, como na produção de alimentos. As análises de elementos essenciais e potencialmente tóxicos por técnicas espectrométricas são largamente utilizadas, e, para inserção da amostra de alimentos é geralmente requerido à aplicação de um método de decomposição que deve ser rápido, simples e consumir pouco reagente (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

O uso de sistemas de decomposição ácida empregando energia de micro-ondas como fonte de aquecimento é um processo mais eficiente, rápido e seguro em comparação ao aquecimento condutivo. Uma vez que, na decomposição assistida por micro-ondas, a radiação é absorvida diretamente por todas as moléculas da solução, provocando movimentos rotacionais, alcançando assim uma temperatura elevada muito rapidamente, sem o aquecimento do frasco (SKOOG, 2015). Outras vantagens são utilização de volumes pequenos de reagentes, redução do tempo de decomposição, minimização de perda de elementos voláteis para sistemas fechados e redução dos valores dos brancos analíticos, que são dificuldades encontradas nos procedimentos convencionais (decomposição por via seca ou por via úmida com aquecimento condutivo) (ARRUDA, SANTELLI, 1997; TARANTINO, 2012).

Análise multivariada é utilizada como uma ferramenta estatística importante para avaliar e interpretar uma grande quantidade de dados com informações sobre as principais tendências da variabilidade das observações (BORGES, 2013).

Destacam-se duas técnicas de análise multivariada, a análise por agrupamento hierárquico (HCA) e a análise de componentes principais (PCA).

Além disso, valores de *background* estimados a partir da normalização geoquímica, e cálculos de fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (I_{geo}), ambos de correlações matemáticas, são utilizados para contribuir com informações em relação aos níveis de contaminação no solo da área em estudo.

2. VITICULTURA

As primeiras videiras foram introduzidas no Brasil pelos colonizadores portugueses que trouxeram uvas européias (*Vitis vinífera*) para a capitania de São Vicente, atual Estado de São Paulo (CAMARGO; MAIA; RITSCHER, 2010). Porém, a viticultura brasileira se consolidou apenas em meados do século XIX com a introdução da variedade de uva americana Isabel (*Vitis labrusca*) pelos imigrantes italianos. Em vista disso, o primeiro ciclo de expansão da viticultura brasileira teve como base o cultivo de uvas americanas, rústicas e adaptadas às condições edafoclimáticas nos Estados do Rio Grande do Sul e São Paulo (MAFRA, 2009).

O cultivo de uva até o final dos anos de 1950 estava restrito aos Estados do Sul e Sudeste. Porém, devido à exigência do mercado e a alternativa econômica em diversas regiões tropicais do país, o sistema de produção expandiu nas zonas temperadas de cultivo. Atualmente, as videiras são cultivadas no Brasil desde o Rio Grande do Sul, a 31°S de latitude, até o Ceará, a 05°S de latitude. No entanto, os estados que se destacam pela produção de uva são: Rio Grande do Sul, São Paulo, Pernambuco, Paraná, Bahia, Santa Catarina e Minas Gerais; com aproximadamente 78.028 ha de área vitícola em 2017. Sendo o sul a região que concentra a maior área plantada com videiras do país, cerca de 74% (MELLO, 2018).

A viticultura no Brasil é uma atividade importante para a geração de emprego em grandes empreendimentos, que produzem uvas de mesa e uvas para processamento, impulsionando a melhoria da renda do brasileiro. O desenvolvimento de novas tecnologias contribuiu para o estabelecimento da vitivinicultura como uma atividade economicamente rentável no país, por meio da oferta de uvas de mesa durante todo o ano e da produção em escala de derivados em pequenas plantas industriais (CAMARGO, MAIA, RITSCHER, 2010; MELLO, 2015). Além de gerar

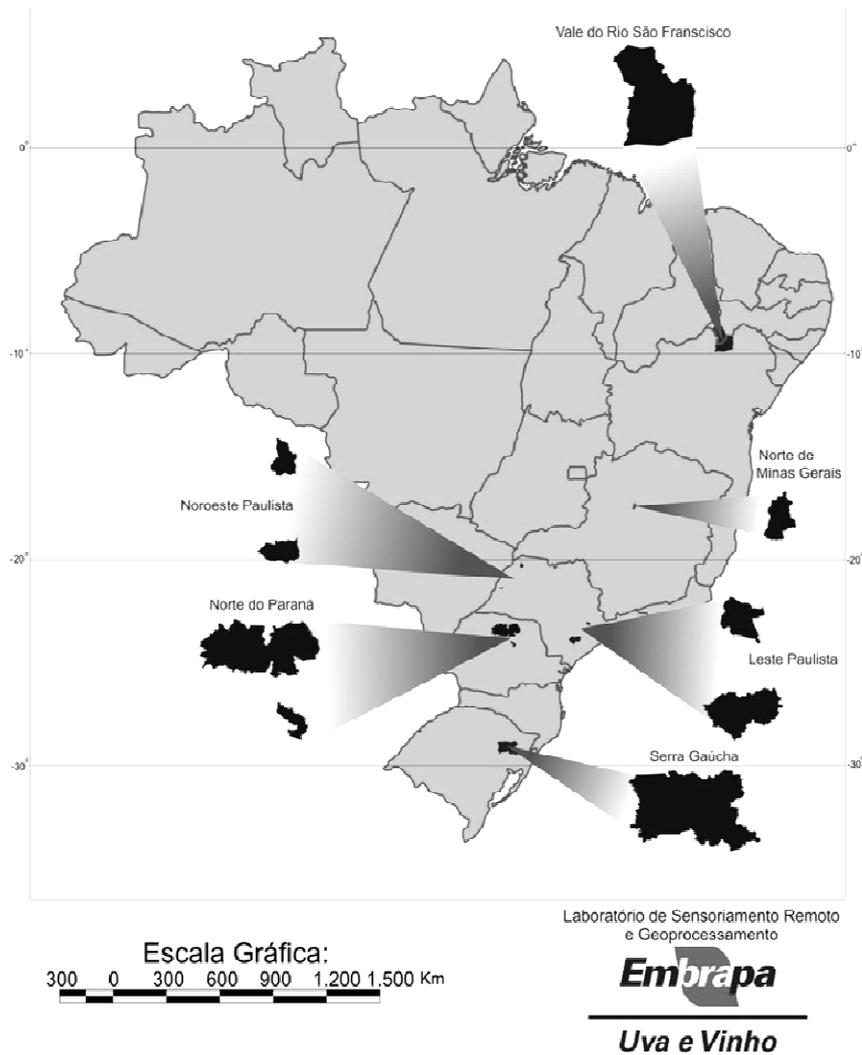
riqueza, os produtos dela advindos, reúnem as pessoas de diversas formas: na busca de lazer, em confraternizações e na contemplação do território através da cultura e do ambiente (MELLO, 2010).

Novas técnicas de caracterização de espécie, monitoramento nutricional, sistemas de monitoramento, sistemas de irrigação e fertirrigação, cultivo protegido com o uso de tela ou cobertura plástica, melhoramento genético e controle sanitário são inseridos aos sistemas de produção das diferentes regiões em maior ou menor escala, para a expansão da área cultivada e para a qualificação da produção de uvas no Brasil.

A maioria das uvas cultivadas no Brasil são variedades européias (*Vitis vinifera* L.) ou híbridos americanos (LEÃO *et al.*, 2009). A maior região produtora é o Sul do país, nesta região a uva produzida é destinada para processamento de suco de uva, vinho e derivados, cerca de 20% da produção de uvas provém de variedade vinífera (*Vitis vinifera*) e 80% de americana e híbrida (*V. Labrusca* e *V. Bouquirna*) (FERRAZ, 2005; FERREIRA, 2014). Enquanto nas regiões Nordeste e Sudeste predomina a produção de uvas de mesa. A Figura 1 ilustra as principais localidades produtoras de uva de mesa no país (ARRUDA; SANTELLI, 1997; FERREIRA, 2014).

Devido à grande diversidade ambiental entre as zonas de produção, variabilidade de solos, estrutura fundiária e climas das regiões, que vão desde temperado a subtropical e tropical. O setor vitivinícola brasileiro é caracterizado principalmente pela diversidade em cultivares e em sistemas de produção (MELLO, 2018).

Figura 1 – Principais localidades produtoras no Brasil de uva de mesa: finas e comuns.



Fonte: CAMARGO, MAIA E RITSCHER, 2010.

A viticultura de clima temperado é tradicional no Sul e em regiões do Sudoeste, caracterizado por um ciclo de produção anual devido às baixas temperaturas no inverno que causam períodos de dormência. A produção da região Sul caracteriza-se pelo cultivo de uvas de mesa do tipo americanas como Niágara Rosada e Isabel. Nas outras regiões produtoras de uvas de mesa, as variedades do grupo Itália continuam sendo predominantes (CAMARGO *et al.*, 2011).

A viticultura subtropical é importante no norte do Paraná e no leste de São Paulo, onde os invernos são curtos e amenos, entretanto sujeitos à ocorrência de geadas. Nessas condições, a videira nos períodos de junho e julho tem um período de dormência natural, e pode ser manejada da maneira tradicional, com um ciclo por

ano. Contudo, com a utilização de sistemas especiais de manejo, são obtidas duas colheitas anuais (CAMARGO *et al.*, 2011).

Já na viticultura de clima tropical, as regiões não são típicas de temperaturas mínimas para induzir a videira à dormência. A videira cresce constantemente e, com o uso de tecnologia apropriada, é possível a obtenção de duas ou mais colheitas por ano no mesmo vinhedo. Os principais polos de viticultura tropical no Brasil são o Vale do Submédio São Francisco, o norte de Minas Gerais e o noroeste Paulista. A viticultura tropical ampliou-se também por diversos outros Estados, como Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Espírito Santo, Goiás, Rondônia, Ceará e Piauí (CAMARGO *et al.*, 2011).

Na região do Submédio do Vale do São Francisco, estende-se entre o reservatório de Sobradinho (Remanso/BA) e a cidade de Paulo Afonso (BA), incluindo as sub-bacias dos rios Tourão, Pajeú e Vargem, além da sub-bacia do rio Moxotó, último afluente da margem esquerda (Figura 2).

Figura 2 – Mapa com a localização do Submédio São Francisco, área escurecida.



Fonte: LIMA *et al.* 2001.

A região do Submédio São Francisco possui clima predominante semiárido, com temperatura média anual de 27° C. A evapotranspiração potencial é muito alta

devido às características do clima e à localização geográfica intertropical, sobretudo na parte Norte do Vale, sendo da ordem de 3.000 mm anuais (BURGOS; CALVACANTI, 1990). Esta região tem aumentado a participação no cultivo de uva fina de mesa, devido a estas condições ideais propiciadas pela bacia do Rio São Francisco, com condições edofoclimáticas favoráveis, fotoperíodo intenso e sistema de irrigação desenvolvido com alta tecnologia, que aceleram os processos fisiológicos das videiras. Como o ciclo produtivo da mesma pode oscilar de 90 a 130 dias, dependendo do tipo de cultivar, é possível obter até 2,5 safras por ano, mediante a adequação das técnicas de produção. Isto permite suprir os principais mercados importadores em períodos de entressafra, já que, pode-se programar a época de colheita para qualquer mês do ano (OLIVEIRA, 2013; SILVA, COELHO, 2010).

2.1. VITICULTURA NO SUBMÉDIO SÃO FRANCISCO

A fruticultura no Submédio São Francisco é caracterizada pela rápida expansão da área cultivada, um elevado crescimento da produção, investimentos públicos e privados nos projetos de irrigação e um grande desenvolvimento do setor exportador de frutas, condicionando a região uma perspectiva concreta de promover uma melhoria sócio-econômica (MELLO, 2010).

Essa região é constituída por 95 municípios (26 do estado da Bahia e 69 de Pernambuco), que totalizam uma área irrigada de aproximadamente 120 mil hectares, população com cerca de 1,944 milhões de habitantes e destaca-se por ser um importante centro de produção de frutas tropicais, através da agricultura em vários projetos de irrigação (BORGES, 2013; PAES, 2009). Neste importante pólo de irrigação, com potencial para inserção no mercado externo, destaca-se a uva de mesa, em termos de área cultivada, com cerca de 10 mil hectares em produção. Há também iniciativas importantes na produção de vinho e, recentemente, na produção de suco de uva (SILVA, COELHO, 2010; MELLO, 2018).

Na década de 1990 a produção de uva de mesa Red Globe difundiu rapidamente na região, mas devido à sua suscetibilidade ao cancro bacteriano, sofreu radical redução da área plantada a partir de 1996, sendo substituída pela uva Benitaka (CAMARGO *et al.*, 2011). A partir do ano de 2000, o cultivo de uvas sem

sementes, especialmente das cultivares Sugraone (Festival), Thompson Seedless e Crimson Seedless, da espécie europeia *Vitis vinifera L.*, passou a ter extensas áreas plantadas no polo exportador Petrolina-Juazeiro, embora a maior parte da área naquela região ainda seja ocupada com a cultivar 'Itália melhorada' (FERREIRA, 2014; LEÃO, 2010).

A viticultura no Submédio São Francisco destaca-se no cenário nacional não apenas pelo volume de produção e a expansão da área cultivada, mas principalmente pela qualidade da uva produzida e nos altos rendimentos alcançados, gerando empregos diretos e indiretos no campo (SILVA; COELHO, 2010). Só no estado de Pernambuco em 2017, a produção de uva foi de 390,3 mil toneladas com crescimento de 60,6% em relação ao ano anterior (MELLO, 2018).

A região do Submédio São Francisco é responsável por mais de 39,3% da produção de uva para o consumo in natura do País. No entanto, quando se considera a produção de uvas finas de mesa com e sem sementes, estima-se que a participação desta região pode chegar a mais de 90% da produção nacional. A uva Itália, uva de mesa com sementes é a mais cultivada, com produtividade média que pode alcançar $50 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, em melhores condições de manejo (FERREIRA, 2014).

2.2. VITICULTURA EM PETROLINA/PE

A região onde se localiza o município de Petrolina, conhecida no século XIX de Passagem de Juazeiro, era caminho para vizinha cidade de Juazeiro/BA, na qual passavam viajantes do Norte do País com destino à Bahia e os estados do Sul. Esse nome foi dado porque a cidade de Juazeiro é separada de Petrolina apenas pelo Rio São Francisco. Em julho de 1895, através da Lei nº 130, Petrolina foi elevada à categoria de cidade, sendo oficialmente instalada em 21 de setembro do mesmo ano (IBGE, 2017).

A cidade de Petrolina/PE localiza-se no Submédio do São Francisco e possui uma área de $4.561,872 \text{ km}^2$, com população equivalente a 343.865 habitantes. É o maior polo agroindustrial de Pernambuco e alcançou seu desenvolvimento através da agricultura irrigada, tornando-se um importante centro de produção de frutas tropicais. Sendo responsável por uma parcela de 30% das exportações brasileiras

do setor; a insolação, umidade e as condições de solo, favorecem a produção de frutos de alta qualidade (IBGE, 2017).

Nos anos de 1963 e 1964 foram instaladas duas estações experimentais com a implantação do Projeto Piloto de Bebedouro e do Perímetro Irrigado de Mandacaru, nos municípios de Petrolina/PE e Juazeiro/BA. A Superintendência do Vale do São Francisco (SUVALE) realizou em 1963, no Campo Experimental de Mandacaru, a implantação de uma coleção com 160 cultivares de videira com diferentes objetivos: uva passa, uva fresca, vinho e suco (SANTOS, 2013). Esta coleção serviu de base para o atual Banco de Germoplasma de videira da Embrapa Semiárido. Na década de 80 as culturas de uvas de mesa Itália adquiriram grande extensão de terras nos perímetros dos projetos de irrigação, mas foi na década de 90 que observou-se produção de cultivares de uvas sem sementes e a expansão e o fortalecimento da vitivinicultura tecnificada (LEÃO, 2010).

Segundo dados da prefeitura de Petrolina, a cidade é reconhecida nacionalmente como a segunda maior produtora de uvas do país, com destaque para as variedades Thompson, Festival, Crimson, Princess e Itália. Na produção de uvas de mesa, em 2014, a cidade representou uma área colhida de 4.642 ha, 162.448 toneladas de uvas produzidas e rendimento médio de aproximadamente 35 mil quilogramas por hectares. Petrolina está inserida na Rede Integrada de Desenvolvimento do Polo Petrolina/Juazeiro (RIDE), o que beneficia o aumento da oferta de emprego, renda e diversificação da produção local.

2.3. VARIEDADES DE UVA DE MESA

A uva de mesa *in natura* está entre as frutas mais consumidas no mundo, com crescimento na taxa anual de produção nas últimas décadas próxima de 13% (LAZZAROTTO; FIORAVANÇO, 2013). Elas englobam variedades da espécie *Vitis vinifera L.* de origem europeia e é o foco principal da viticultura do Vale do Submédio São Francisco. A área plantada com uvas de mesa engloba pequenos, médios e grandes produtores. As uvas Itália Moscato e Benitaka, com sementes, são destinadas principalmente ao mercado interno. Já as uvas sem sementes, tais como, Thompson Seedless, Crimson, Arra-15, Scarlotta e Festival (Superior, Sugaone), destinam-se, sobretudo, à exportação (PROTAS; CAMARGO *et al.*, 2011). Mesmo

com preços elevados em relação à uva com semente, os cultivares sem sementes tiveram uma elevada aceitação (LEÃO; BRANDÃO; GONÇALVES, 2011).

O cultivar de uva Itália foi obtido por Ângelo Pirovano, em 1911 na Itália, pelo cruzamento entre 'Moscatel de Hamburgo' e 'Bicane', nomeada também, inicialmente como 'Pirovano 65'. Sua introdução no Brasil ocorreu por volta de 1930, pelo paulista Francisco Marengo e a sua expansão comercial ocorreu em 1942 quando passou a ser cultivada em Ferraz de Vasconcelos, próximo à capital paulista. Desde então, em razão as suas características a variedade Itália foi expandindo a ponto de se firmar nas últimas décadas como a uva fina de mesa mais plantada no Brasil, junto com suas mutações de cor vermelha Benitaka, Rubi e Brasil (LEÃO *et al.*, 2009).

As plantas da uva Itália são vigorosas, tem maior fertilidade a partir da quarta gema, com produção de 1,5 Kg pé⁻¹, suas folhas são de tamanho médio a grande e possuem elevada sensibilidade às doenças fúngicas. Os cachos são grandes (500g a 800g), com forma cilindro cônicos, alongados e muito compactos, necessitando de intenso raleio de bagas (FERREIRA, 2014; LEÃO, BRANDÃO, GONÇALVES, 2011). As bagas são de cor verde-amarelada, elipsóides e grandes (8 a 12 g), podendo alcançar mais de 23 mm de diâmetro (Figura 3), com consistência carnosa, sabor levemente moscatel e boa aderência ao pedicelo. No transporte e armazenamento os cachos possuem boa resistência (FERREIRA, 2014).

Até a década de noventa a maior parte das áreas no Submédio do Vale do São Francisco estava ocupada por variedades de uva Itália com semente. Entretanto, nesta última década uma mutação natural sem semente, conhecida como uva Itália Melhorada ou Itália Muscat, foram introduzidas nos vinhedos. Este clone possui melhores características que a uva Itália comum, como maior tamanho das bagas e peso; sabor moscatel e peso de cachos mais acentuados, conferindo a esta uva sabor mais agradável (LEÃO, BRANDÃO, GONÇALVES, 2011; LEÃO, 2006).

Figura 3 – Uva Itália Moscato cultivada na cidade de Petrolina/PE



Fonte: Autora

As uvas Crimson é a segunda variedade sem semente mais importante cultivada no Vale do São Francisco (FELDBERG *et al.*, 2008). Foi introduzida em 1998 e sua expansão em áreas comerciais ocorreu nos últimos dois anos. Esta variedade foi desenvolvida por David Ramming e Ron Tarailo na Unidade de pesquisa em genética e melhoramento de frutos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América (USDA - United States Department of Agriculture) e é o resultado de cinco gerações de hibridização. Durante os anos de 2000 e 2001 a Embrapa Semiárido realizou estudos sobre comportamento agrônomo e fenológico desta variedade e verificou as seguintes características: bagas com forma elíptica, alongadas e coloração rosada intensa, formato predominante cilíndrico com peso médio de 367 g, textura da polpa crocante, tamanho de baga pequena e ciclo fenológico médio de 123 dias que corresponde a uma produção de 13 kg/planta ou 14,4 t ha⁻¹ (LEÃO, 2010).

A cultivar Benitaka foi obtida pela mutação somática espontânea da variedade Itália em 1988, no norte do Paraná e passou a ser cultivada aproximadamente em 1994 no Submédio São Francisco. Em 2014, depois de confirmada sua normalidade agrônoma, sanidade viral e identidade genética; foi solicitada sua inserção no Registro Nacional de Cultivares/MAPA, tendo a Embrapa como uma de suas mantenedoras. Esta variedade de uva apresenta características tais como: bagas grandes com peso médio de 10 g, polpa crocante, sabor neutro, formato de baga

cilindro-cônico com coloração rosada intensa, mesmo quando ainda imatura (Figura 4) (LEÃO, 2010; EMBRAPA, 2018).

Figura 4 – Mutação somática espontânea da variedade Itália - Uva Benitaka



Fonte: EMBRAPA, 2018

O resultado do cruzamento entre 'CNPUV 681-29' ['Arkansas 1976' X 'CNPUV 147-3' ('Niágara Branca' X 'Vênus')] X 'BRS Linda' foi gerada a variedade de uva de mesa BRS Isis, com e sem sementes. Apresenta cultivares com alto grau de tolerância às doenças fúngicas, principalmente o míldio. Possui uma videira vigorosa e fértil. Alcança produtividades em torno de 25t ha⁻¹ por ciclo no Vale do Submédio São Francisco, com teor de açúcar acima de 16° Brix, podendo atingir 21° Brix, com baga de cor vermelha, sabor neutro agradável, para consumo in natura (EMBRAPA, 2018).

Dentre as novas cultivares introduzidas no Vale do São Francisco encontra-se a Arra 15, uva sem sementes muito atraente ao consumidor com níveis de açúcar na colheita que podem chegar à 19° Brix, combinação ideal para um sabor único. Possuem bagas de cor verde cremoso, cachos grandes e cilíndricos com peso entre 250 e 600 g (CRUZ *et al.*, 2017).

3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA UVA

A composição química da uva de mesa é variada e os elementos são absorvidos através do sistema radicular da videira. Este alimento é considerado

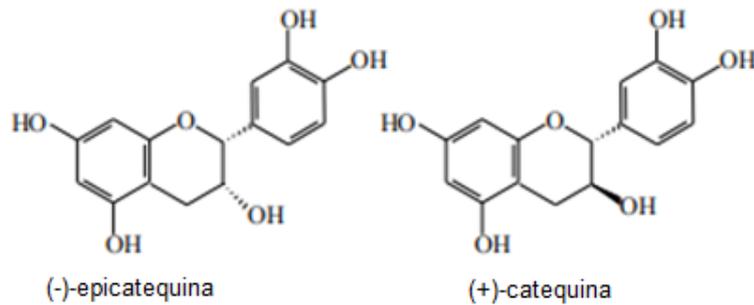
uma das maiores fontes de compostos fenólicos quando comparado a outras frutas e vegetais (SILVA, 2011). A uva também é constituída de polissacarídeos, água, ácidos orgânicos, compostos nitrogenados, vitaminas, compostos de aromas, ânions (Cl^- , PO_4^{3-}), ferro, cobre, potássio, sódio, magnésio, cálcio, alumínio e outros minerais.

Os polifenólicos são um grupo heterogêneo de substâncias que podem estar associados à coloração e o sabor das uvas. Possuem propriedades antioxidantes, que desaceleram a velocidade da oxidação, tais como inibição de radicais livres e complexação de metais, por meio de um ou mais mecanismos (SILVA, 2011). Além da ação oxidante, possuem também propriedades antiviral, antialérgica, atua com eficácia nas infecções e inibem a histidina descarboxilase (H.D), combatendo as úlceras gástricas, que são causadas pelo excesso da H.D (KUSKOSKI *et al.*, 2006).

Os polifenólicos ou polifenóis são produzidos em abundancia pelas videiras e estocados, principalmente, nas sementes e nas cascas da uva. Estas substâncias são constituídas de várias classes de compostos, como ácidos fenólicos, flavonóides simples ou flavonóides complexos e antocianinas coloridas (SOARES *et al.*, 2008). Outros polifenóis encontrados nas uvas são os taninos que possuem a capacidade de ligação às proteínas inibindo enzimas digestivas e reduzindo a biodisponibilidade de vitamina B12 e Fe (TRINDADE, 2010).

Os ácidos fenólicos mais comuns em uvas incluem os ácidos cinâmicos (ácido coumárico, ácido ferulico, ácido caféico, ácido neoclorogênico e ácido clorogênico) e os ácidos benzóicos (ácido vanílico, ácido p-hidroxibenzóico e ácido gálico). Já os flavonóides incluem o flavono-3-ol (como catequina, epicatequina, polímero e éster com ácido galáctico ou glicose), antocianinas vermelhas e azuis e flavanonas coloridas (SHI *et al.*, 2003; PEIXOTO, 2017). A catequina e o ácido gálico são os compostos de maior concentração no vinho tinto; e a epigalocatequina e a catequina são os compostos de maior concentração nos vinhos brancos (Figura 5) (MAMEDE; PASTORE, 2004).

Figura 5 – Compostos fenólicos identificados em extratos de sementes de uva.



Fonte: Adaptado de AGOSTINI, 2011.

O K é um ativador de muitas enzimas que participam do metabolismo das videiras e o principal íon metálico das uvas. Seu excesso interfere na acidez do fruto, aumentando o pH de mosto e vinho. Já sua deficiência dificulta o transporte dos carboidratos formados nas folhas para outros órgãos da planta (SILVA, 2011). Com o amadurecimento da uva a concentração de K aumenta. Segundo Garcia (1987), isso ocorre porque a uva é um acumulador de açúcar no período de amadurecimento.

O ciclo de produção da videira pode ser subdividido em diferentes fases ou estádios fenológicos, são eles: início de brotação; floração; início de amadurecimento das bagas, ou seja, período quando cerca de 50% das bagas do cacho iniciaram a mudança de coloração ou amolecimento e colheita. A colheita é efetuada quando os teores de sólidos solúveis totais dos cachos amostrados são superiores a 16 °Brix, representando a maturação plena da uva (LEÃO *et al.*, 2013).

O Ca apresenta maior quantidade na semente devido a sua função ativadora da germinação e a importância na formação das paredes celulares protetoras do embrião. Este elemento também é responsável pela ativação de inúmeras enzimas que regulam a permeabilidade da membrana citoplasmática, participa no desenvolvimento das raízes e neutraliza a ação de ácidos tóxicos. Em solos calcários a concentração de Ca é alta, conseqüentemente, o pH é elevado e a disponibilidade dos nutrientes é máxima. Logo em solos com pH baixo, a concentração de Ca diminui o que provoca o baixo desenvolvimento radicular e, conseqüentemente, prejudica a disponibilidade dos nutrientes (RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008).

A maior concentração de Mg é encontrada na película da uva e aumenta gradativamente durante o período de maturação. Este elemento é um constituinte da clorofila, importante para metabolismo glicídico e integra os processos de defesa concentrando-se no interior da célula (RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008).

O Fe é um constituinte natural das uvas podendo ser absorvido do solo pelas plantas nas formas de Fe^{2+} e Fe^{3+} . O excesso de Mn em solos ácidos inibe competitivamente a absorção de ferro pela planta, portanto sua concentração nas uvas dependente do tipo de solo (SILVEIRA, 2007).

Assim, K, Ca, Fe e Mg são constituintes importantes em produtos de origem vegetal e suas variações ocorrem de acordo com uma série de fatores, tais como, solo do cultivo da videira, uso de diferentes tipos de adubo e fungicidas, proximidade das videiras de indústrias e rodovias, variedades de uva, grau de maturação da uva, tecnologia vitícola e estratégica de irrigação. Além disso, vários fatores climáticos influenciam nos processos fotossintéticos, nos aspectos fisiológicos e processos de fotoestímulos (processos de movimento e de formação) das videiras, e conseqüentemente na composição da uva. Alguns destes fatores são radiação solar e temperatura do ar. (TEIXEIRA, 2004)

Uma maior intensidade de radiação solar promove maiores teores de açúcares nas uvas, porque a radiação absorvida interfere no período de desenvolvimento do fruto e no ciclo vegetativo. Já a temperatura do ar interfere na atividade fotossintética das plantas. A faixa de temperatura média considerada ideal para a produção de uvas de mesa está entre 20 e 30 °C. Pois, a temperaturas inferiores a 20 °C e superior a 45 °C as reações da fotossíntese são menos intensas. Quanto mais elevada for a temperatura, dentro dos limites críticos, maior será a concentração de açúcar e menor a de ácido málico nos frutos (TEIXEIRA, 2004).

Outro exemplo é a concentração de K e ácido málico influenciada pela estratégia de irrigação, pois o teor dessas substâncias são maiores quando mais tardio for o déficit hídrico (OLIVEIRA, 2013). A adubação nitrogenada em videiras também é um fator que influencia na composição química da uva, uma vez que eleva os teores de nitrogênio amoniacal e a porcentagem de K no mosto, mas diminui o teor de antocianinas que interfere na cor dos vinhos tintos (BRUNETTO *et al.*, 2009).

4. ELEMENTOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS NA VITICULTURA

Alguns elementos são considerados biogênicos para os animais, plantas e ao homem, ou seja, sua presença é essencial para possibilitar o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas e a deficiência provoca insuficiência funcionais, tais como cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mg), molibdênio (Mo), selênio (Se), cromo (Cr), cálcio (Ca), potássio (K), manganês (Mn), e zinco (Zn). Em 1990, outros elementos foram considerados essenciais para algumas espécies, tais como o alumínio (Al), boro (B), bromo (Br), estanho (Sn), flúor (F), arsênio (As), lítio (Li), níquel (Ni) e vanádio (V) (TRINDADE, 2010).

De ponto de vista ecotoxicológico, os elementos como mercúrio (Hg), chumbo (Pb) e cádmio (Cd) são os mais preocupantes, visto que mesmo em baixas concentrações são capazes de provocar efeitos tóxicos graves, uma vez que podem acumular e permanecer por longo período de tempo nos organismos vivos. Bioquimicamente, a toxicidade dos metais pode estar associada à afinidade dos cátions com o enxofre. Uma vez que o radical -SH está presente em diversas proteínas e a atividade enzimática é comprometida quando há ligação com esses metais, refletido no metabolismo do ser vivo (BAIRD; CANN, 2011).

A imunotoxicologia dos elementos pode ser definida como o estudo dos efeitos tóxicos sobre as funções biológicas do sistema imunológico. A toxicidade dos elementos essenciais e potencialmente tóxicos está diretamente relacionada à forma física e química dos elementos, à dose, ao tempo de exposição, a via de absorção, entre outros. A quantidade de elementos absorvidos pelos seres vivos é determinada pelos fatores de velocidade de absorção como solubilidade, pH, o tamanho das partículas e o número de oxidação (VAZ; LIMA, 2003).

A presença de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em uvas depende de vários fatores e condições ambientais. Os elementos derivados do uso contínuo e prolongado de fertilizantes minerais, corretivos de acidez, adubação orgânica, resíduos industriais, água de irrigação contaminada e deposição atmosférica, ligam-se facilmente aos componentes do solo podendo ser mobilizados (OLIVEIRA, 2013). Os elementos são transportados do solo através do sistema de raízes e acumulam-se em diferentes partes da planta, incluindo as uvas. A idade das raízes é um fator relevante, pois os teores mais elevados de elementos são

encontrados nas raízes com diâmetro inferior a 1 mm (mais novas). E pequenas quantidades, através do sistema condutivo, ficam retidas nas raízes mais largas (GONÇALVES, 2005).

Os fertilizantes, herbicidas, fungicidas e inseticidas são adicionados para o desenvolvimento da videira e na prevenção de danos causados por erva daninha, pragas e insetos; no entanto sua composição contém elementos que são essenciais e não essenciais sendo uma fonte de contribuição para a absorção dos elementos pela planta (SILVEIRA, 2007). Da mesma forma, o clima reflete na síntese destes compostos, já que interfere diretamente na incidência de doenças e nas respostas fisiológicas das plantas (CHAVARRIA *et al.*, 2008).

Deste modo, a quantificação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos é de grande relevância, pois pode servir para um incremento na produção e na qualidade das uvas produzidas para o mercado consumidor e possibilita estabelecer um perfil dos diferentes tipos de uvas produzidas em uma região. Além disso, existe a possibilidade de alguns elementos migrarem da uva para seus derivados, como vinho, suco de uva, uvas passas e espumantes; e conseqüentemente refletir na qualidade dos mesmos.

O Pb presente nas uvas geralmente possui origem de fertilizantes contaminados, solo e poluição atmosférica. Este metal após ser absorvido é distribuído no sangue e transportado através da hemoglobina aos diversos órgãos, sendo retido de forma inerte nos ossos e se tornando nocivo quando é mobilizado (OSSANAI, 1979). Dentre as principais manifestações clínicas causadas pelo Pb estão à náuseas, vômitos, anorexia, dores abdominais, disfunção cerebral, paralisia, anemia, convulsões, palidez na forma aguda, sede intensa e inflamação no trato gastrointestinal (SANTOS, 2013).

A Organização Mundial da Saúde sugere uma concentração máxima tolerável de Pb seja de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, sendo este valor também adotado no Brasil (GRIGOLETTO *et al.*, 2012). Na literatura, os valores médios de Pb no solo, folha e uva são de $35,5 \mu\text{g g}^{-1}$, $7,1 \mu\text{g g}^{-1}$ e $4,9 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Estudos da distribuição de Pb na constituição das uvas mostraram que o maior conteúdo se verificava nas sementes, seguido pela película, e os teores mais baixos na polpa de uva (CHAVARRIA *et al.*, 2008; VYSTAVNA *et al.*, 2017).

O Cu é um componente natural das uvas, porém tratamentos cúpricos têm sido tradicionalmente utilizados para proteger as videiras contra doenças fúngicas

desde o final do século XIX. Portanto, em casos de surto de doenças em videiras é necessário pulverizar com mais frequência e a longo prazo o nível de Cu no solo eleva, como resultado da absorção pela matéria orgânica (GARCÍA-ESPARZA, 2006; CHOPIN *et al.*, 2008). O Cu é um elemento essencial ao metabolismo humano em baixas concentrações, cerca de 2 mg dia⁻¹ (OMS, 1998). Sua deficiência pode desencadear disfunções enzimáticas, como por exemplo, das enzimas envolvidas na respiração celular, na defesa de radica livres, na biossíntese de tecidos, na função neurotransmissora e no metabolismo do ferro celular (SANTOS, 2013). Já a absorção elevada de cobre pode desencadear hemólise intravascular severa e icterícia, insuficiência hepáticas, hemoglobinúria, proteinúria, colapso vascular e morte (OMS, 1998).

A maior parte do Cu é fixada pelas leveduras e precipita com a fermentação alcoólica durante sua elaboração de vinho, mas os teores de Cu superiores a 0,2-0,4 mg L⁻¹ causam turbidez (MIELE, 1987). Além disso, o teor de Cu pode diferenciar entre vinho branco e tinto, como resultado de diferenças no processo de tomada de vinho (GARCÍA-ESPARZA, 2006).

As videiras estão entre as plantas mais sensíveis ao Cd, pois quando cultivadas em solos ácidos este elemento manifesta efeito tóxico, tais como, inibição do crescimento dos brotos, diminuição e deformação da área foliar, redução da produção de matéria seca, redução dos níveis de clorofila e inibição do transporte de Fe das raízes até as folhas provocando deficiência deste mineral (RUPP; RUHL; ALLEWELDT, 1985). A toxicidade do Cd está relacionada à sua capacidade de substituir elementos essenciais como o Cu e Fe, apresentando relação com graves enfermidades cardiovasculares para o homem. Na exposição aguda ao Cd e seus compostos, os pulmões são o órgão-alvo, enquanto na exposição crônica os ossos e aos rins são os principais órgãos atingidos (VAZ; LIMA, 2003).

O Zn está presente naturalmente em pequenas quantidades na uva, mosto e vinho. Algumas cultivares de videira e a porção do sistema radicular da planta apresentam elevada sensibilidade à carência desse elemento. O processo de retenção do Zn está envolvido no mecanismo de adsorção e precipitação. A presença de Cu no solo do vinhedo diminui a adsorção do Zn (KUO, 1980). Teores elevados de P em solos arenosos também promovem carência do Zn no solo. Este metal participa de muitos sistemas enzimáticos, principalmente no respiratório, e intervém no metabolismo das proteínas e dos açúcares (RIZZON; SALVADOR;

MIELE, 2008). As doenças ocasionadas pela deficiência de Zn são mais comuns nos seres vivos, doenças como anemia falciforme, síndrome de Down, síndrome de má absorção, câncer, desnutrição, tem sido relatada. Já a sobrecarga de Zn é rara, provavelmente porque esse metal não se acumula após exposição contínua, indicando que os efeitos imunotóxicos só ocorrem após muito tempo de ação (RIZZO; BARBUTO, 2001). Os níveis de Zn recomendados para ingestão na dieta é de, 15 mg dia⁻¹ para o homem e 12 mg dia⁻¹ para a mulher. (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O Mn é um micronutriente fornecido pelo solo, por isso a concentração deste elemento na uva é uma característica da região produtora. O Mn está mais disponível para a raiz da videira cultivada em solo ácido. Este elemento participa de importantes processos metabólicos como a fotossíntese, respiração e síntese da clorofila. A deficiência de Mn pode afetar o metabolismo cerebral, alterar a formação da cartilagem e do esqueleto, e prejudicar a tolerância e reprodução à glicose (RUPP; RUHL; ALLEWELDT, 1985). A maior concentração de Mn encontrada na uva é na semente, seguida pela película e depois a polpa (RIZZON; SALVADOR; MIELE, 2008). Segundo Amerine *et al.* (1980), o teor de Mn no mosto de uva pode variar desde concentrações traço a 51 mg L⁻¹.

5. ESTRATÉGIAS PARA PREPARO DE AMOSTRA

A determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em uva e derivados geralmente requer a etapa de preparo da amostra, pois possui alto teor de matéria orgânica, principalmente carboidratos e também ácido orgânicos, proteínas e polifenóis (CATARINO *et al.*, 2010). O preparo de amostra tem o objetivo de converter a amostra em uma forma adequada para que as espécies químicas (analitos) estejam disponíveis para serem determinadas empregando a técnica analítica disponível para este fim (KRUG; ROCHA, 2016).

A etapa de preparo da amostra é a mais crítica do procedimento analítico. Nela há maior possibilidade de perdas dos analitos; maior ocorrência de erros; maior tempo e custo. Assim, o procedimento deve ser cuidadosamente selecionado para uma maior eficiência analítica. Dentre os distintos tipos de preparo de amostra

utilizados para esta finalidade, alguns apresentam mais vantagens diante de outros (BRITO, 2013).

Desta maneira, devem ser considerados alguns fatores na escolha do preparo de amostra, como: a natureza da matriz; o tipo de analito e sua concentração; a técnica analítica a ser empregada para a quantificação e sua disponibilidade; a exatidão e precisão exigida; tempo; produzir menor acidez residual; facilidade de análise; custo de materiais e reagentes; e qualificação do analista para desenvolvimento do procedimento envolvido (KORN *et al.*, 2007).

Muitos procedimentos têm sido utilizados no preparo de amostras, mas ainda há a necessidade de uma intensa disseminação de informações e desenvolvimento para atingir o mesmo estágio evolutivo de outras etapas do procedimento analítico (CATARINO *et al.*, 2010). Dentre os procedimentos de preparo de amostra de alimentos encontrados na literatura estão: extração do analito da matriz orgânica, calcinação da amostra com dissolução ácida, decomposição por mineralização ácida, entre outros.

O uso de métodos clássicos de decomposição de amostra por via seca tem a vantagem da possibilidade de utilizar quantidade grande de amostra, usando pequenos volumes de ácido para dissolução, no entanto, é limitada pela possibilidade de perdas de elementos voláteis ou contaminação, além de consumirem um maior tempo (BARBOSA, 2017).

A decomposição por mineralização ácida pode ser realizada à pressão atmosférica ou em recipiente fechado (bomba de decomposição PTFE clássica, forno de micro-ondas com cavidade). Pode-se utilizar diferentes fontes de energia: térmica (placa de aquecimento, bloco digestor), ultrassônica e radiante (infravermelho, ultravioleta e micro-ondas), mostrados na Figura 6. Geralmente é requerido à aplicação de um método que deve apresentar simplicidade, rapidez, consumir pouco reagente, permitir a dissolução de grande número de amostras e, gerar resultados precisos e exatos (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

A decomposição em sistemas abertos com aquecimento condutivo (bloco digestor e placa de aquecimento) pode apresentar alguns problemas tais como: tempo de decomposição (horas ou dias), potencial perda de elementos voláteis, contaminação da amostra por quantidade excessiva de reagentes, contaminação pelo ar, entre outros. Entretanto este tipo de decomposição apresenta baixo custo e simplicidade operacional. (CATARINO *et al.*, 2010).

O sistema de decomposição ácida empregando radiação micro-ondas como fonte de aquecimento foi descrito pela primeira vez em 1975. Um sistema totalmente fechado com controle de pressão e temperatura, por micro-ondas, foi reportado em 1986 (KINGSTON; JASSIE, 1986). Atualmente o uso de sistemas de decomposição ácida empregando radiação micro-ondas não focalizada ou de cavidade como fonte de aquecimento é um processo mais eficiente, rápido e seguro em comparação ao aquecimento condutivo.

Figura 6 – Alguns tipos de sistemas de decomposição para preparo de amostras.



Fonte: <http://www.eicsac.com/quimis.htm>; <https://www.news-medical.net/suppliers/CEM.aspx> e http://www.zimmerman.com.tw/portal_c1_cnt.php?owner_num=c1_41884&button_num=c1&folder_id=10700. Acesso em: 12 jan. 2019.

Na decomposição assistida por micro-ondas, a radiação eletromagnética não ionizante é absorvida diretamente por todas as moléculas da solução, provocando migração de íons e/ou rotação de dipolo. Devido esse mecanismo de estresse induzido ocorre uma elevação rápida da temperatura sem o aquecimento dos frascos (KRUG; ROCHA, 2016).

A radiação de micro-ondas, que é produzida pelo magnetron, é introduzida diretamente dentro da cavidade do forno, onde o espalhador a distribui em diversas direções. A energia que este sistema irradia é de 600 a 700 W. Desta maneira, é possível em cinco minutos fornecer cerca de 43 Kcal para o aquecimento de uma amostra (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

O forno com cavidade contém um rotor com capacidade para 6, 10, 12 ou, mais recentemente, 36 frascos reacionais. Estes frascos são construídos com politetrafluoretileno (PTFE), polietileno modificado (TFM) ou copolímero de perfluoroalcoxi (PFA); estes materiais diferem pela resistência química, térmica e capacidade de suportar pressões de até 100 atm. Atualmente, os fornos possuem sensores para o controle e medida da pressão e temperatura durante o procedimento de decomposição (CATARINO *et al.*, 2010).

Considerando que para que haja aquecimento é necessária a presença de moléculas polares e íons em solução devido à influência dos dipolos das moléculas na absorção das micro-ondas, o procedimento de decomposição por via úmida requer a presença de ácido mineral oxidante. O ácido mais utilizado é HNO_3 e, em alguns casos usa-se HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 e HF ; ou misturas de ácidos oxidantes, ou ainda mistura de um ácido oxidante com um oxidante auxiliar (H_2O_2) (KRUG; ROCHA, 2016; BARBOSA, 2017).

Na decomposição assistida por micro-ondas, os ácidos utilizados decompõem a matéria orgânica e dissolvem a maioria dos elementos presentes na amostra. A força de oxidação do ácido pode ser aumentada através da adição de H_2O_2 , ou através do aumento da temperatura de reação. Os carboidratos, por exemplo, são rapidamente decompostos em HNO_3 concentrado a cerca de 140 °C (CATARINO *et al.*, 2010).

As vantagens empregadas na decomposição em forno de micro-ondas com cavidade são a utilização de volumes pequenos de reagentes, controle da potência que pode reduzir o tempo de decomposição, minimização de perdas de elementos voláteis, melhor desempenho na decomposição de substância orgânica nas amostras com elevado teor de açúcar, possível utilização de padrões aquosos de calibração e redução dos valores dos brancos analíticos, que são dificuldades encontradas nos procedimentos convencionais (decomposição por via seca ou por via úmida com aquecimento condutivo) (CATARINO *et al.*, 2010; ARRUDA; SANTELLI, 1997; TARANTINO, 2012).

Por outro lado, este procedimento de decomposição necessita de maiores cuidados, devido à elevação da pressão, o que reflete na utilização de quantidades menores da massa da amostra, quando comparados com os sistemas de radiação focalizada e sistemas por aquecimento condutivo (TREVIZAN *et al.*, 2007). Há também a necessidade de resfriamento dos frascos antes da abertura, o que

aumenta o tempo total da decomposição. Para alguns elementos voláteis como Cr e Pb podem ocorrer perdas de 26% e 20% respectivamente. Entretanto, perdas da maioria dos elementos metálicos não foram relatadas na literatura (BRITO, 2013).

Os sistemas abertos com aquecimento por radiação focalizada caracterizam-se pela execução da decomposição com eliminação dos gases gerados pelo processo, pela possibilidade de utilizar massas elevadas de amostra, controle da temperatura e a radiação micro-ondas focalizada diretamente no meio reacional. No entanto, sua maior desvantagem é o elevado volume de ácido concentrado utilizado (GONÇALVES, 2007).

5.1. ESTUDO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS EM UVA E DERIVADOS

Na maioria das vezes, as plantas podem hiper acumular, tolerar, volatilizar os elementos dissolvidos nas soluções do solo, transportados através do sistema de raízes, seja na forma de complexo ou iônica. Esses elementos podem acumular nos compartimentos vegetais dentre eles o fruto. Os elementos presentes no solo são geralmente encontrados na forma ou concentração que não oferece risco ao meio ambiente. No entanto, caso a capacidade de retenção dos mesmos ultrapasse, as variações nas condições ambientais podem remobilizá-los, permitindo assim, a biodisponibilidade no meio, na qual, penetra na cadeia alimentar dos organismos vivos. Atividades tais como, despejo de resíduos sólidos urbano, industrial agrícolas, têm elevado substancialmente a concentração dos elementos nos solos (CHAVES, 2008; DUARTE, 2000; SILVA *et al.*, 2007).

Desta maneira, o monitoramento dos elementos em alimentos tanto do ponto de vista nutricional como toxicológico é de grande interesse aos estudos de saúde pública, exigida pelo mercado consumidor. Já que, a qualidade da uva e seus derivados (vinho, espumante, uva passa, suco de uva, mosto, etc.) dependem da composição química do fruto.

Silveira (2007) apresentou um método para avaliação dos teores de nutrientes (Fe, Ca, K, Na e Mg) em amostras de vinho e de uvas. As amostras foram coletadas em áreas de pesquisa de Embrapa localizada na Fazenda Milano em Santa Maria da Boa Vista – Pernambuco. Cerca de 500 g de uva de cada variedade

foram lavadas, descascadas e os caroços removidos. Foram realizadas determinações diretas das amostras de polpa de uva e vinho no GF AAS e FAAS, e feita diluições quando necessário. O teor de Fe encontrado na polpa de uva foi $0,22 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$, inferior ao encontrado na literatura, que está em torno de 50 mg L^{-1} . As concentrações de Mg foram maiores nas amostras de vinho tinto do que em vinho branco. O elemento mais abundante nos vinhos foi K, uma vez que grande parte da liberação desse mineral é pela parte sólida da uva (semente e película).

Catarino *et al.* (2006), estudaram os elementos contaminantes de mostos e vinhos portugueses de diversas variedades e vinhedos, usando o tratamento da amostra em ultrassom focalizado de alta intensidade (HIFU - High Intensity Focused Ultrasound) em conjunto com a técnica ICP-MS. Foi aplicado ultrassom por 60 s a 10% de amplitude (5-6 watts apresentadas na extremidade da sonda de 3 mm) em 0,5 mL de amostra com 50 μL HNO_3 (70% v/v) e 100 μL H_2O_2 (30% v/v). Em seguida, as amostras foram centrifugadas durante 5 min a 10000 rpm e o sobrenadante foi utilizado para as medições. A concentração dos elementos Al, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Cd, In, Ba, Tl e U foram menores nos vinhos do que no mosto, sendo que a maior parte destas reduções pode provavelmente ser explicada por precipitação dos elementos durante o processo de vinificação. As médias de recuperação foram de $98 \pm 5\%$ ($n = 22$) para mostos brancos e $100 \pm 6\%$ ($n = 21$) para o mosto vermelho. O processo de vinificação pode ser um fator que influencia a concentração dos elementos no vinho, pois as amostras de vinho branco e vermelho apresentaram comportamento diferentes para Li, Fe, Zn, Sr, Cs, Pb e Bi.

Catarino *et al.* (2009) otimizaram um método de análise para a determinação de cobalto, em mostos e vinhos, por GF AAS. A preparação das amostras de vinho consistiu apenas na diluição em água ultrapura (1:2), para que o risco de contaminação fosse reduzido. Para a amostra de mosto, foi necessária a decomposição com HNO_3 (5% v v⁻¹) a 95 °C, para eliminar previamente a matéria orgânica, susceptível de causar interferências na determinação analítica. Para a determinação por GF AAS utilizaram 20 μL de amostra (mosto e vinho) com 5 μL de modificador de matriz [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$]. Nas condições otimizadas, o limite de detecção obtido foi de $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e a taxa de recuperação entre 87 e 98%. Este método apresentou características favoráveis, tais como, limite de detecção baixo, precisão e exatidão suficiente para determinações de rotina em relação os métodos observados na literatura.

Vystavna *et al.* (2014) determinaram Cu, Pb, Ni, Cr e Zn em suco de uva e vinho, Muscat brancas e Chardonnay, da região vitícola da Ucrânia por ICP OES. A amostra de suco de uva (25 mL) foi digerida através da adição de 5 mL de HNO₃ (1:1) e 1 mL de H₂O₂, e após digeridas foram diluídas para 25 mL. As amostras de vinho foram analisadas sem pré tratamento e decomposição. Foram observados maiores teores de Cu e Zn em suco de uva Muscat branca em comparação com Chardonnay. Estas diferenças podem estar relacionadas à variação de compostos orgânicos (etanol, metanol, açúcar, ácidos orgânicos) em suco de diferentes cultivares. Os níveis de concentração de Cr e Pb foram iguais para as duas cultivares. Os teores de Zn e Cu foram maiores no vinho do que no suco. Os dados obtidos para as amostras coletadas na área de estudo não ultrapassaram os limites internacionais estabelecidos.

Yami *et al.* (2016) analisaram níveis de Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb e Cd em diferentes frutas (banana, uva, goiaba, tangerina e laranja) e solos de terras agrícolas e águas de irrigação para avaliar o impacto nutricional a saúde. As frutas foram liofilizadas e cerca de 0,25 g de amostra foram digeridas com 4 mL de HNO₃ e 4 mL HClO₄ concentrados. As amostras de solo foram secas e cerca de 0,500 g foram digeridas com 12 mL de água régia HCl + HNO₃ (3:1) em banho de água durante 3 h. Posteriormente foram diluídas com 20 mL de ácido nítrico 2% (v v⁻¹), foram filtradas e o volume completado com água deionizada para 100 mL. Os elementos foram determinados por FAAS e a porcentagem de recuperações ficou dentro do intervalo aceitável (100 ± 10) para todos os elementos. Os teores de metais na uva foram 13,7 (Na), 1780 (K), 250 (Ca), 60 (Mg), 3,8 (Fe), 2,6 (Cu), 2,2 (Zn) e 3,4 (Mn) µg g⁻¹. Os resultados obtidos são comparáveis com o valor da literatura e o teor de Cu na uva foi mais elevado em comparação com outras frutas. A presença de Cd em algumas frutas indica a transferência pelo solo, que apresentou concentrações maiores que o limite máximo permitido. A água de irrigação e fertilizantes fosfatados geralmente contribui também como fontes de Cd no solo e frutas.

Sun *et al.* (2018) analisaram Cu em amostra de mosto de uva vermelhas e brancas de diferentes variedades, vinho e solo do cultivo de videiras da região da bacia de Huaizhuo, China. Para decomposição das amostras de solo em placa de aquecimento a 80° C, pesaram aproximadamente 0,5 g de solo em cadinho de 50 mL e adicionaram 0,5 mL de água ultrapura com 10 mL de HCl. Evaporaram a

mistura até aproximadamente 3 mL e adicionaram 5 mL de HNO₃, 3 mL de HF, 5 mL de HClO₄ e a mistura foi aquecida novamente a 80 ° C durante 1 h. Para decomposição do mosto de uva, 3 mL foram colocados em frasco e aquecido em um forno livre de poeira a 105° C, em seguida, 5 mL HNO₃ 65% - HClO₄ 70% (4:1) foram adicionados e aquecidos em uma placa elétrica a 80° C por 2 h, 120° C por 2 h, e depois 190° C. As amostras de vinho foram diluídas 10 vezes utilizando 5% de HNO₃. No vinho, a concentração de Cu variou entre 0,52 a 663 µg L⁻¹, o que representa aproximadamente 1% do nível encontrado nas uvas e um décimo de milésimo encontrado nos solos. Os resultados mostraram que apenas 4 amostras de solo superficiais apresentaram teores de Cu maiores que o limite máximo de 140 mg kg⁻¹ permitido pela Comunidade Européia.

Stanimirović *et al.* (2018) determinaram 27 elementos em amostras de solo da videira e clones da variedade Cabernet Franc (N° 02, 010 e 012) de uva e vinho por ICP OES. As amostras de solo foram secas ao ar, peneiradas e moída a pó fino para decomposição de 1 g em HNO₃, H₂O₂ e HCl conforme o procedimento EPA 3050B. As amostras de uvas foram decompostas usando o seguinte procedimento: cerca de 2 g de uva foram misturadas com 10 mL de HNO₃ e 3 mL de H₂O₂ e submetidas ao programa de aquecimento em forno de micro-ondas. As amostras de vinho foram diluídas (1: 5) com água ultrapura contendo 1% de HNO₃ (v v⁻¹). O elemento mais abundante em todas as amostras de uva foi K (1499,90 - 2362,90 mg kg⁻¹), seguido por Ca (151,16 - 288,56 mg kg⁻¹) e Mg (60,72 - 99,37 mg kg⁻¹). A uva Cabernet Franc do clone N° 010 destacou-se por maior teor de Na (5,14 mg kg⁻¹), Mg (99,37 mg kg⁻¹) e Ca (288,56 mg kg⁻¹), em comparação com outras amostras. Os clones de uva foram diferenciados entre si de acordo com o teor de 10 elementos (Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Sr) na análise de componentes principais. Na análise hierárquica de agrupamentos de amostras de uva e vinho foi observada similaridade dos clones n° 010 e 012. Por fim, os fatores de bioacumulação (C_{uva}/C_{solo}) de Mg, Na e Sr foram determinados como específicos para cada clone.

Vários pesquisadores em diferentes partes do mundo têm aplicado diversas técnicas para determinação de elementos em uva, vinho, suco de uva, mosto de uva e outros derivados. Na Tabela 1 estão ilustrados os procedimentos descritos na literatura, relacionando as técnicas empregadas, o tipo de amostra e as condições de trabalho.

Tabela 1 – Trabalhos realizados empregando diferentes procedimentos para preparo de amostras visando determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em uva e derivados.

Matriz	Analito	Técnica	Características principais	Ref.
Mosto	K, Ca, Fe, Cu, Mn, Mg, Zn, Na	FAAS e GF AAS	20 mL de mosto foram digeridas com 20 mL de H ₂ O ₂ e 0,8 mL de HNO ₃ em balão na manta de aquecimento por 60 min.	GONÇALVES, 2005
Vinho e Uva	Fe, Ca, K, Na e Mg	FAAS e GF AAS	Determinação direta das amostras com diluições quando necessário.	SILVEIRA, 2007
Uva	Cu	GF AAS	Decomposição de 1 g de uva seca com 5 mL de HNO ₃ e 2 mL de HClO ₄ em bloco digestor a 250 °C por 20-60 min.	GARCÍA-ESPARZA <i>et al.</i> , 2006
Suco de Uva	Ca, P, Na, K, Mg, Zn, Fe, Mn e Cu	ICP OES	Decomposição em micro-ondas de 5 mL da amostra com 5 mL de HNO ₃ concentrado. E decomposição de 5 mL da amostra com 5 mL de HCl concentrado a frio e com agitação.	MORGANO <i>et al.</i> , 1999
Mosto	Mg, Ba, Ce, Cu, Cd, Rh e Pb	ICP-MS	Foi aplicado ultrassom por 60s a 10% de amplitude em 0,5 mL de amostra com 50 µl HNO ₃ 70% (v v ⁻¹) + 100 µL H ₂ O ₂ 30% (v v ⁻¹).	CATARINO <i>et al.</i> , 2006
Suco de uva e Vinho	Cu, Pb, Ni, Cr e Zn	ICP OES	25 mL de amostra foi digerida com 5 mL de HNO ₃ (1:1) e 1 mL de H ₂ O ₂ .	VYSTAVNA <i>et al.</i> , 2014
Vinho	Mn	MP-AES e ICP OES	Decomposição em placa de aquecimento a 80° C de 25 mL de amostra + 15 mL de H ₂ O ₂ + 1 mL de HNO ₃ 70% (v v ⁻¹) até redução do volume para 5 mL.	JUNG <i>et al.</i> , 2019
Uva	Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb e Cd	FAAS	0,25g de amostra foram digeridas com 4 mL de HNO ₃ e 4 mL HClO ₄ concentrados.	YAMI <i>et al.</i> , 2016
Mosto e Vinho	Ca	FT-NIR	Após incineração a 500 °C em mufla de 20 mL das amostras, adicionou 6 mL de HCl 0,5M para aquecimento em bloco digestor a 140 ° C.	VESTIA <i>et al.</i> , 2019

Tabela 1 – Trabalhos realizados empregando diferentes procedimentos para preparo de amostras visando determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em uva e derivados (Continuação).

Matriz	Analito	Técnica	Características principais	Ref.
Vinho	K, Na, Ca, Zn, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Cr, Al, Pb, Cd, Hg, Se, Co e Sn	ICP-MS e FAAS	Decomposição de 5 mL amostra em forno de micro-ondas com 3 mL de HNO ₃ 65% e 1,5 mL de H ₂ O ₂ 30%.	MIRABAL-GALLARDO <i>et al.</i> , 2018
Uva	Cd e Pb	FAAS	0,5 - 0,9 g de amostra seca foram digeridas com 8 mL de HNO ₃ 65% e 10 mL de H ₂ O ₂ 25% a 150 ° C em Digesdhal.	MATEI <i>et al.</i> , 2015
Conhaque de uva	Cd, Pb, Cr e Ni, Cu, Fe, Mn e Zn	GF AAS	Determinação direta e feita diluição quando necessário.	IVANOVA-PETROPULOS <i>et al.</i> , 2017

Observa-se que as condições experimentais de decomposição assistida por micro-ondas em uva e mosto, tais como as quantidades, combinações dos reagentes ou programa (temperatura, tempo e potência) sobre o processo de otimização e validação são descritos de forma variada e/ou sucintana literatura (CABRERA-VIQUE *et al.*, 2000; MORGANO, 1999; GROMBONI *et al.*, 2010; KRISTL *et al.*, 2002; CHOPIN *et al.*, 2008; SARDINHA *et al.*, 2014).

Por exemplo, as seguintes condições foram aplicadas por Chopin *et al.* (2008): 0,25 g de uvas submetidas a 10 ml de HNO₃ um processo de decomposição em forno de micro-ondas com programa de decomposição em duas etapas a 200 °C e 1000 W por 25 min. Para o mesmo fim, Gromboni *et al.* (2010) realizou decomposição em forno de micro-ondas de 0,5 mL de suco de uva com 2 mL de HNO₃ (7 mol L⁻¹) e 1 mL de H₂O₂ (30%). O programa de decomposição consistia de seis etapas de 34 min, com variação de potência 291 a 872 W, sem informação de temperatura utilizada.

5.2. ESTUDO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLO

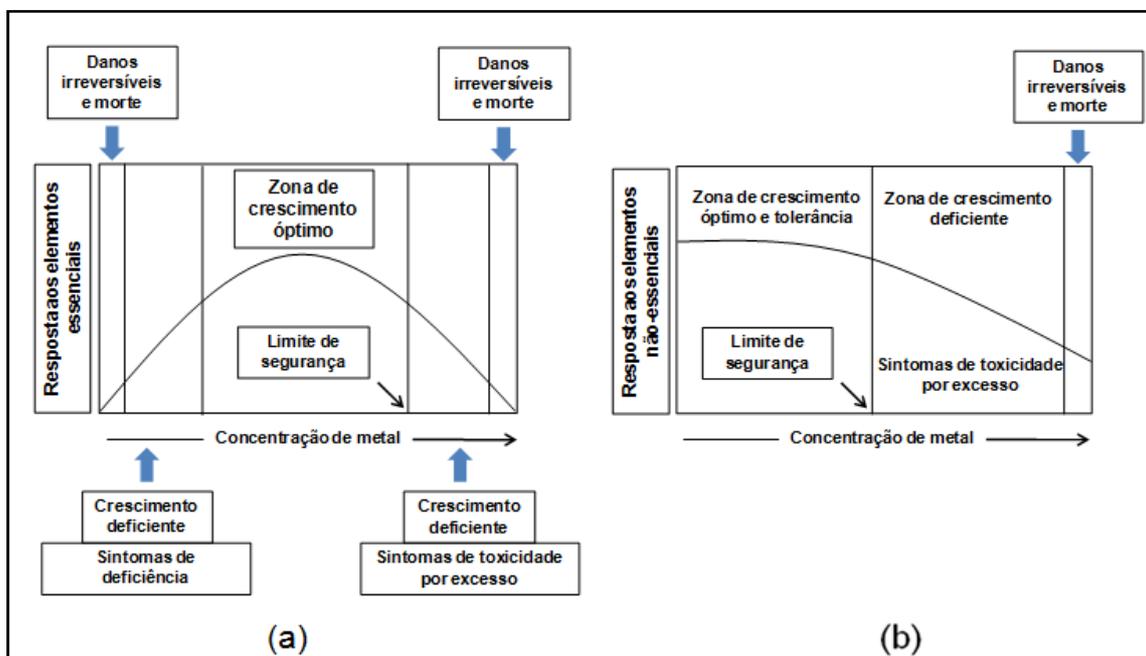
O solo da região do Vale do Submédio do São Francisco pertence a distintas classes, tais como, Neossolos Quartzarênicos, Neossolos Litólicos, Neossolos Regolíticos, Vertissolos Plintossolos, Argissolos, Cambissolos, Luvisolos, Planossolos, e Latossolos. Esta região está inserida na Depressão Sertaneja, onde é caracterizada pelo clima semiárido, rochas cristalinas, solos rasos e pedregosos, com alta fertilidade natural, elevado teor de sais e pH alcalino, exigindo, portanto, nenhuma ou pouca correção da sua acidez (SANTOS, 2013).

O solo tem grande relevância na prática da viticultura, uma vez que, fornece nutrientes e minerais para videira. As videiras possuem necessidades nutritivas baixas, necessitam principalmente de K, N e P e em quantidade moderadas de Mg, Fe, Zn, Cu e Mn (AFONSO, 2009). Deste modo, a qualidade da uva também é dependente da composição física (textura, cor, porosidade, permeabilidade, estrutura), química (poder de absorção, pH, composição) e biológica do solo das vinhas (BORGE, 2013). Assim, caso a capacidade de retenção dos elementos

ultrapasse, as variações nas condições ambientais podem remobilizá-los e o solo torna-se uma importante fonte de contaminação.

As curvas de dose/resposta para os elementos essenciais para as plantas e não essenciais estão mostradas na Figura 7, respectivamente. O excesso ou falta de elementos essenciais podem provocar crescimento deficiente nas plantas. E para os elementos não essenciais a deficiência ocorre após a fase de tolerância e toxicidade (MARTINS E MOURATO, 2008).

Figura 7 – Curva dose/resposta para um elemento essencial (a) e para um elemento não essencial (b) para as plantas.



Fonte: adaptado de MARTINS E MOURATO, 2008.

A atividade antrópica é um dos fatores que contribui para a presença de elementos essenciais e potencialmente tóxicos no solo. As técnicas agrícolas e de produção industrial, o uso de fertilizantes e de defensivos agrícolas, dejetos de esgoto de origem industrial e residual, entre outros, contribuem para o impacto ambiental (SANTOS, 2013).

Desta forma, a obtenção de métodos analíticos que possibilitem a determinação de diversas espécies químicas no solo de videiras é de grande relevância, visto que os efeitos da alta concentração de elementos biodisponíveis refletem na agricultura, na qualidade das uvas, na manutenção dos processos

microbiológicos, na qualidade do vinho e na transferência de elementos em níveis tóxicos para os seres vivos.

A escolha do procedimento para a decomposição de amostras de solo depende de vários fatores, tais como, os reagentes utilizados, já que a presença de silicatos na composição do solo pode dificultá-la. Segundo Krug e Rocha (2016) para garantir a total decomposição desse tipo de amostra, é necessário utilizar ácido fluorídrico (HF). Porém, o HF pode promover queimaduras gravíssimas em caso de acidentes e requer recipientes que não sejam de vidro, o que exige um cuidado na sua manipulação, tornando o procedimento de decomposição altamente inseguro.

O ácido perclórico (HClO_4) é outra opção para ser utilizada na decomposição de solo, pois possui alto poder oxidante, no entanto, o seu uso traz grande perigo de explosão, quando utilizado sob aquecimento e em concentrações acima de 72% (BARBOSA, 2017). Isto pode ser minimizado com a utilização de misturas de ácidos, como por exemplo, a mistura HNO_3 e ácido HClO_4 , onde o HNO_3 modera o poder oxidante do HClO_4 reduzindo o perigo de explosão (KRUG; ROCHA, 2016).

Os procedimentos de lixiviação/extração que utilizam HNO_3 e HCl , ou mistura destes ácidos, é uma alternativa. Já que existem as etapas de dissolução quando se usa os ácidos HF e/ou HClO_4 . No procedimento que utilizam HNO_3 e HCl os elementos são extraídos sem a necessidade de decomposição total da amostra (BARBOSA, 2017).

Oliveira (2013) avaliou a influência de diferentes estratégias de irrigação nos teores de metais no solo das videiras do Campo Experimental de Bebedouro, pertencente a Embrapa Semiárido. Os solos foram coletados em profundidades de 0-10, 10-20, 20-40, 40-60 e 60-80 cm. As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malhas de 2,0 mm. Para determinação dos elementos (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Cd e Pb) foi realizada extração com Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1}) na relação 1:5 (solo:solução), e posteriormente a determinação no espectrofotômetro de absorção atômica (EAA). Os teores de metais no solo apresentaram um padrão estocástico em relação às diversas estratégias de irrigação. A elevação do teor de argila com o aumento da profundidade do solo favoreceu maiores teores de Cu no tratamento IP (irrigação plena). O menor teor de Mn encontrado foi na camada de 0-10 cm com tratamento IDC (irrigação com déficit controlado). O solo analisado apresentou valores de pH acima da faixa ideal, mostrando a influência deste fator na baixa disponibilidade de Zn no solo. A maior

quantidade de Cr foi encontrada nas camadas superficiais do solo de 20-40 cm, com tratamento IDC (irrigação com déficit controlado). O teor de Cd foi maior no tratamento IP (irrigação plena) em relação ao tratamento ID (irrigação com déficit) apenas na camada de 20-40 cm do solo. Não foi observada diferença significativa nos teores de Ni nas amostras de solo coletadas em profundidades distintas.

Silva (2013) determinou metais (Cd, Cu, Fe, Mg, Ca, Na, Pb, Cr, K, Zn) em solos agrícolas de seis propriedades rurais, localizadas em Itiruçu, Lagedo do Tabocal e Jaguaquara, municípios situados no Sudoeste da Bahia. As amostras de solo superficial foram coletadas dividindo a área em zig zag com base no procedimento de coletas da Embrapa. Posteriormente foram secos em estufa a temperatura de 60 °C, por 48 horas, e tamisados em peneiras de 63 µm, de acordo com o método USEPA 3051a da Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América. Este método consiste na decomposição por micro-ondas de 0,5 g da amostra com 10 mL de HNO₃ concentrado. O programa de decomposição do forno de micro-ondas utilizado foi: 1 minuto a 100 W; 1 minuto a 200 W; 1 minuto a 300 W; 1 minuto a 400 W; 6 minutos a 500 W e 30 minutos de ventilação constante. A determinação dos metais foi realizada em seguida empregando GF AAS. O Cu apresentou níveis elevados na região de Jaguaquara em comparação à resolução N° 420/ 2009 CONAMA. O teor de Fe foi menor no ponto da região de Itiruçu. Os elementos tóxicos Cd e Pb apresentaram em todos os solos valores de concentrações abaixo do valor de referência de qualidade estabelecido pela resolução N° 420/ 2009 CONAMA.

Quiroz *et al.* (2016) utilizaram um procedimento de decomposição assistida por radiação micro-ondas para amostras de solo, cinzas e sedimento para determinar Sb total por ICP-MS. Para decomposição pesaram 0,50 g das amostras e adicionaram 6,0 mL de HNO₃ e 0,5 mL de HBF₄. E para separação cromatográfica das espécies de Sb foi realizada usando cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e determinação de Sb (V) e Sb (III) por espectrometria de fluorescência atômica por geração de hidreto (HG-AFS). A concentração média de Sb (III) encontrada na amostra de solo foi $0,14 \pm 0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ e de Sb total igual a $0,40 \pm 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$. Para os solos e sedimentos, os níveis de Sb não apresentaram concentrações altas em comparação com outros estudos relatados pelos mesmos autores, onde os níveis de Sb encontrados nos solos variaram de 1,5 a $6,4 \mu\text{g g}^{-1}$.

Vázquez *et al.* (2016) avaliaram a biodisponibilidade Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn e Pb em folhas, uvas e solo do cultivo de videiras da região do Ribeiro (província Ourense), no noroeste da Espanha, com decomposição em forno de micro-ondas e determinação dos elementos por ICP-MS. Realizaram decomposição de 0,12 g de amostras de uva e folha com 5 mL de ácido nítrico a 70% e 1 mL de ácido clorídrico a 37%. Nas amostras de solo foram aplicados o método de extração sequencial BCR modificado, dois métodos de extração de etapa única baseados no uso de EDTA e ácido acético e decomposição total por forno de micro-ondas. No primeiro método 2,5 g de solo foram tratadas com 25 mL de 0,05 mol L⁻¹ de EDTA durante 1 h temperatura ambiente com agitação contínua e no segundo método 1 g de solo e 40 mL de ácido acético 0,43 mol L⁻¹ foram agitados durante 16 h à temperatura ambiente. Para decomposição total pesaram 0,1 g de solo e adicionaram 4 mL de HNO₃ a 70% m m⁻¹, 1 mL de HCl 37% m m⁻¹ e 2 mL de HF a 48% m m⁻¹. Nas amostras de bagas de uva, K foi o elemento mais abundante, com teores variando de 34.959 a 46.306 mg kg⁻¹, seguidos de Ca (3655 a 5244 mg kg⁻¹) e Mg (2077 a 2458 mg kg⁻¹). Os valores das concentrações nas folhas também seguiram essa ordem K>Ca>Mg. No solo Ca, K e Fe foram os elementos mais abundantes. A maioria dos elementos estudados (Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn e Pb) foi fracamente mobilizado nos solos de vinhedos estudado, com exceção de Cu e Mn. Diversos padrões de acúmulo de elementos nas folhas e uvas foram observados, com o Mn mais intensamente acumulado nas folhas e Fe nas uvas.

Na Tabela 2 estão apresentados trabalhos realizados visando determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras solo.

Tabela 2 – Trabalhos realizados empregando diferentes procedimentos para preparo de amostras de solo visando determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de solo.

Matriz	Analito	Técnica	Características principais	Ref.
Solo	Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb e Cd	FAAS	Extração de 1 g de solo com 5 mL de HNO ₃ concentrado, 5 mL de HClO ₄ 70% e 10 mL de HF concentrado. Com 30 minutos depois, 10 mL de HCl foi adicionado.	COSTA, 2009
Solo	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	FAAS e GF AAS	Método US-EPA 3051a: Decomposição parcial de 0,5 g da amostra com 10 mL de HNO ₃ concentrado. E outra com 9,0 mL de HCl e 3,0 mL de HNO ₃ em 0,5 g de amostra.	SANTOS, 2011
Solo	Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Cd e Pb	FAAS	Extração com Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 0,0125 mol L ⁻¹) na relação 1:5 (solo:solução).	OLIVEIRA, 2013
Solo	Cd, Cu, Fe, Pb, Cr, Zn	GF AAS	Método US-EPA 3051a: Digestão de 0,5 g da amostra com 10 mL de HNO ₃ concentrado	SILVA, 2013
Solo	Cd, de Cr e Pb	ICP OES	Decomposição de 1 g de solo com 10 mL de HCl por 15min a 95 °C (USEPA 3050B)	LIMA e MEURER, 2013
Solo	As	GF AAS	Decomposição em forno de micro-ondas de 0,25 g de amostra de solo com 6 mL de solução de HNO ₃ 14,5 mol L ⁻¹ .	SOUZA, 2016
Solo	Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb e Cd	FAAS	0,5 g foi digerida com 12 mL de água régia por 3 h. Posteriormente diluídas com 20 mL de HNO ₃ 2% (v/v) e filtrada.	YAMI <i>et al.</i> , 2016
Solo e sedimento	Sb	ICP-MS	Forno de micro-ondas: 6 mL HNO ₃ e 0,5 mL HBF ₄	QUIROZ <i>et al.</i> , 2016

6. TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS

A determinação e quantificação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em alimentos por técnicas espectroanalíticas são largamente utilizadas na literatura. O mosto da uva possui alto teor de matéria orgânica e para introdução deste tipo de amostra é geralmente requerido à aplicação de um procedimento de preparo de amostra, já que a composição da matriz pode ocasionar interferências espectrais e não espectrais. Além disso, a concentração de analitos no mosto de

uva, em muitos casos, é extremamente baixa, necessitando de equipamentos muito sensíveis ou procedimentos de pré-concentração.

Alguns métodos clássicos, tais como a gravimetria e volumetria, são ainda utilizados, porém estão sendo substituídos por métodos instrumentais como: FAAS, GF AAS e com geração de hidretos (HG AAS), a fluorescência de raios-x (XRF), ICP OES, geração de vapor químico (CVG) acoplado com AAS ou AFS, ICP-MS, entre outros (BRITO, 2013).

Muitos trabalhos utilizam a técnica GF AAS, que apresenta uma boa alternativa para determinação de elementos traço e ultra-traço pela sua alta sensibilidade, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (BRITO, 2013). A energia para atomização é fornecida por uma alta corrente elétrica através de um tubo de grafite, podendo ser de aquecimento longitudinal, com gradiente de temperatura mais acentuado e menor repetibilidade; ou transversal, que proporciona ambiente mais isotérmico e de maior repetibilidade. Os atomizadores de tubo de grafite fornecem um aumento na sensibilidade, porque toda a amostra é atomizada em um pequeno intervalo de tempo (SANTOS, 2013).

A técnica ICP OES é uma técnica moderna que vem sendo bastante utilizada nas análises de amostras de alimentos e solo para determinação de diversos elementos. Esta técnica apresenta diversas vantagens como ser multielementar, possuir baixos limites de detecção para maioria dos elementos, diversas linhas de emissão disponíveis, determinação de elementos refratários, rapidez, elevada precisão, alta sensibilidade, bem como ampla faixa dinâmica linear (BORGES, 2013; SANTOS, 2012).

A técnica ICP-MS tem se destacado nos últimos anos, devido à sensibilidade similar ao GF AAS. É uma técnica multielementar e rápida, pois pode ser utilizada para determinar dezenas de elementos em níveis traço e ultra-traço numa mesma análise, com alta precisão e baixos limites de detecção (BRITO, 2013).

7. BASE GEOQUÍMICA REGIONAL, NORMALIZAÇÃO GEOQUÍMICA, FATOR DE ENRIQUECIMENTO E ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO

Os novos desafios para conservação e proteção ambiental surgem com as mudanças globais, trazendo a necessidade de obtenção de dados de base geoquímica para avaliar o risco potencial dos poluentes liberados no ecossistema. As concentrações de elementos no solo dependem de vários fatores tais como, característica da rocha de formação, pH, teor de matéria orgânica, tipo de vegetação, geologia, clima, expansão agrícola desenfreada, outras ações antrópicas, processos fisiológicos de microorganismos, vegetação, processos hidrológicos, entre outros (BARBOSA, 2017; KHUDHUR, 2018). Por esse motivo, diversos trabalhos vêm buscando estabelecer valores de base geoquímica regional através dos valores de níveis basais (*background*) estabelecidos para área estudada (BARBOSA, 2010; SILVA, 2012).

A base geoquímica regional (BGR) pode ser estimada através da obtenção de valores basais do solo da área em estudo, ou através técnica de normalização geoquímica para calcular os valores basais (BARBOSA, 2017). A determinação dos valores de BGR é importante para subsidiar o monitoramento de possíveis contaminantes no ambiente, conseqüentemente, possibilita promover medidas de gestão para reduzir possíveis danos ao meio ambiente e a saúde humana (SANTOS, 2017).

Das várias técnicas utilizadas para determinar a normalização geoquímica, tem-se a exploração da curva de regressão linear que utiliza as correlações matemáticas entre a concentração dos elementos e a concentração de um elemento normalizador ou de referência que geralmente tem origem litogênica no solo, tais como Fe, Al, Mn ou Li. O elemento normalizador sofre mínimas variações ou está em elevadas concentrações no solo. Ele geralmente tem uma relação linear com os demais elementos, ou seja, a concentração dos elementos no solo irá mudar proporcionalmente à concentração do elemento normalizador (SALEEM; IQBAL; SHAH, 2013; BARBOSA, 2010).

Assim, entre as diversas formas de investigar os possíveis níveis de contaminação no solo de cultivo de videiras e relacionar os valores de *background* com a concentração do elemento na amostra, têm-se os cálculos de fatores de

enriquecimento (FE) e índices de geoacumulação (I_{geo}) (BARBOSA, 2010, KHUDHUR, 2018; MALVANDI, 2017).

O FE está sendo amplamente utilizado para avaliar os efeitos dos processos pedogenéticos e outros fatores não litogênicos, como por exemplo, influência antrópica, na abundância de elementos no solo (NAEL *et al.*, 2009). Para calcular o FE pode-se ser usada a equação 1:

$$FE = \frac{\left(\frac{C_M}{C_{Fe}}\right)_{Amostra}}{\left(\frac{C_M}{C_{Fe}}\right)_{Background}} \text{ (Equação 1)}$$

em que, FE é o fator de enriquecimento; $\left(\frac{C_M}{C_{Fe}}\right)_{Amostra}$ é a razão entre as concentrações do elemento e de Fe na amostra e $\left(\frac{C_M}{C_{Fe}}\right)_{Background}$ é a razão entre as concentrações do elemento e de Fe background.

A Tabela 3 mostra os níveis de intensidade de contaminação proposta Hakanson, 1980.

Tabela 3 – Classificação do nível de contaminação em relação ao valor de FE proposta por Hakanson, 1980.

Valor de FE	Nível de Contaminação
FE < 2	Enriquecimento mínimo
FE = 2-5	Enriquecimento moderado
FE = 5-20	Enriquecimento significativo
FE = 20-40	Enriquecimento muito alto
FE > 40	Enriquecimento extremamente alto

Outra forma de classificar o grau de contaminação pode ser feita através do índice de geoacumulação (I_{geo}), que se baseia em uma escala quantitativa de intensidade de poluição. Este índice é expresso pela equação 2 e foi descrito por Müller (1969).

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1,5C_{Bn}} \right] \text{ (Equação 2)}$$

em que, I_{geo} é o índice de geoacumulação; C_n é a concentração do elemento químico medido; C_{Bn} é a concentração do *background* geoquímico, sendo considerado a

concentração do elemento químico na linha de regressão linear e o fator 1,5 correspondente a constante de variabilidade litogênica. A Tabela 4 mostra os níveis de intensidade de contaminação proposta por Muller (1969).

Tabela 4 – Classe de intensidade de contaminação em relação ao I_{geo} proposta por Müller (1969).

Classe	Valor de CF	Nível de Contaminação
0	$I_{geo} < 0$	Praticamente não poluído
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	Pouco a moderadamente
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	Moderadamente
3	$2 < I_{geo} \leq 3$	Moderado a fortemente
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	Fortemente poluído
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	Forte a muito fortemente poluído
6	$I_{geo} > 5$	Muito fortemente poluído

Vários trabalhos reportados na literatura empregam diversos critérios para avaliação ambiental da área em estudo. Como por exemplo, Khudhur *et al.* (2018), que investigaram a contaminação do solo causada por uma usina siderúrgica nas áreas da Cidade de Erbil no Iraque. Nove locais foram selecionados com base na distância da fábrica. Os locais estudados são: Erbil Steel Company, Khazna, Tarjan, Binberz, Nogharan, Sahdawa, Qaryatagh, Shamamal, Sardasht e uma amostra coletada no solo do jardim na Faculdade de Ciências utilizada como controle. A análise foi feita utilizando diferentes métodos de índice de contaminação: I_{geo} , FE, fator de contaminação (CF), grau de contaminação (C_{deg}), índice de carga de poluição (PLI), índice de contaminação de elementos (ECI) e o índice geral de contaminação por metais (MCI), usando Al como elemento normalizador. Os autores observaram moderada contaminação nas áreas de Sahdawa, Shamamal e Sardasht por As, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn. No entanto, Sahdawa foi encontrado consideravelmente contaminado por Pb (CF = 4,79). O PLI em todos os locais estudados (exceto Sardasht) indicou uma deterioração na qualidade do local (PLI > 1). A maioria dos locais estudados possui enriquecimento mínimo, com exceção da Erbil Steel Company, que mostrou enriquecimento moderado a alto e pode ser considerada como a principal fonte de metais nos solos das áreas circundantes.

Ivanic *et al.* (2019), desenvolveram um trabalho para determinação de 27 elementos em amostras de solo, cogumelos e musgos de uma floresta tropical da Eslavônia na Croácia. As amostras de solo superficial (S1-S10) e de musgo e

cogumelo (M1-M10) foram coletadas em dez locais dentro de 1.500 m² da floresta. A análise dos resultados foi feita utilizando fatores de bioacumulação e de enriquecimento, usando Al como elemento normalizador. Foi encontrado enriquecimento moderado, valores entre 3 e 10, para Bi e Cs (em M2, M3, M7, e M8) e para Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Tl (em M1, M2, M5, M6). Enriquecimento significativo, valores >10, para Ba (em M1, M5, M7, M10), Bi (M7, M9) e Cd, Cu (exceto M6). Os resultados sugerem deposição atmosférica de Bi, Cd e Pb nas amostras de musgo e cogumelo, e a correlação dos elementos em musgos, cogumelos e solo revelaram a influência predominante da geoquímica do substrato local. Os fatores de acumulação calculados foram menores que 1, com exceção para Mn (1,08) e Cd (1,05) na amostra M3, e para Bi nas amostras M7(1,29) e M9(1,53).

8. ANÁLISE MULTIVARIADA - COMPONENTE PRINCIPAL E AGRUPAMENTO HIERÁRQUICO

Dentre as técnicas quimiométricas, a análise multivariada é uma ferramenta importante para ajudar a avaliar, interpretar, organizar, e analisar um grande número de dados, como informações sobre as principais tendências da variabilidade das observações, com a finalidade de verificar a existência de similaridades entre as amostras que, por sua vez, correspondem às semelhanças na composição química. (BORGES, 2013). Esse método estatístico reduz a complexidade do problema ao mesmo tempo em que evidencia as relações entre as variáveis constituintes da base de dados, sem ocasionar uma perda relevante de informação.

Geralmente em uma análise o número de parâmetros (variáveis) em estudos é elevado, e a representação gráfica de todo o conjunto de dados facilita e auxilia a interpretação dos resultados. Portanto, alguns algoritmos foram gerados para elaborar gráficos que representem a maior quantidade possível das informações contidas em um conjunto de dados analíticos. Entre eles, destacam-se duas técnicas consideradas complementares de análise multivariada, a análise de componentes principais (PCA) e a análise por agrupamento hierárquico (HCA) (NETO; MOITA, 1998).

O princípio fundamental da análise de componentes principais (PCA) está baseado na redução da dimensionalidade do conjunto de dados originais,

preservando a maior quantidade de informação (variância) possível, além disso, determina as variáveis de maior influência na formação de cada componente. A redução do número de variáveis não é feita por uma seleção de algumas variáveis, mas pelo estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PCs), obtidas pela combinação linear das variáveis iniciais, por meio dos fatores (SANTOS, 2013).

O objetivo da análise hierárquica é propor uma estrutura classificatória, ou de reconhecimento da existência de grupos, baseando-se na similaridade dos participantes de uma mesma classe e nas diferenças entre os membros de classes diferentes (REGAZZI, 2001). O dendrograma é um gráfico bidimensional independente do número de variáveis do conjunto de dado, que sintetiza a informação e mede a similaridade entre as amostras pela distância entre elas.

Em vista disso, as técnicas PCA e HCA são usadas com sucesso na análise e caracterização dos resultados analíticos de amostra oriundo da viticultura (SANTOS, 2013). A diversidade de variedades de uvas resulta em frutos com diferentes características, tanto de coloração quanto de sabor, o que certamente está associado à concentração de elementos na uva. Souza (2018) utilizou a análise de componente principal para caracterizar atividade antioxidante, atividade enzimática da peroxidase e da polifenoloxidase e teores de compostos fenólicos e de ácido ascórbico em polpa e casca de uva das variedades "Itália", "Brasil", "Rubí", "Thompson Seedless" e "Niágara Rosada" da região de Campinas, São Paulo. Com a análise verificou que existe uma estreita aproximação em relação aos compostos fenólicos, a atividade da enzima polifenoloxidase, ao teor de ácido ascórbico e a casca da maioria das variedades. E que a polpas de uva apresentaram valores mais pobres nas quantidades destes compostos e atividades.

Feliciano *et al.* (2009) utilizou a análise de componente principal para caracterizar a atividade antioxidante e o teor de fenólicos em vinhos de mesa moscatel proveniente de Portugal. Esta análise possibilitou agrupar as amostras em termos de período de colheita das uvas e tipo de produtor. Oliveira (2013) utilizou análise de componentes principal para avaliar a influência de diferentes estratégias de irrigação nos teores metais do solo, na videira, nas uvas e na qualidade dos vinhos da cultivar Syrah da região do Vale do Submédio São Francisco. Esta técnica quimiométrica segmentou os tratamentos obtidos de uvas submetidas a diferentes estratégias de irrigação e diferenciou os perfis físico-químicos e minerais dos vinhos.

9. OBJETIVOS

9.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a distribuição de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de mosto de uva e em solo de cultivo de videira empregando ICP OES, de forma a estabelecer um perfil dos diferentes tipos de uvas produzidas em Petrolina/PE no Submédio São Francisco.

9.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar os procedimentos analíticos propostos através dos parâmetros de desempenho: faixa linear de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão;
- Determinar a concentração de Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn em amostras de mosto de uva empregando o procedimento de decomposição com ácido diluído em forno de micro-ondas com cavidade e análise por ICP OES;
- Determinar a concentração de Pb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn em amostras de solo utilizando o procedimento de decomposição parcial, 3051a da USEPA em forno de micro-ondas com cavidade e análise por ICP OES;
- Avaliar o limite máximo de tolerância de contaminantes inorgânicos em mosto de uva, utilizando a resolução RDC nº42/2013 MERCOSUL, o decreto nº 55.871/1965 ANVISA e a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos.
- Avaliar a distribuição da concentração e possível toxicidade dos elementos em solo superficial, utilizando os valores orientadores de qualidade dos solos pela resolução nº 420/2009 CONAMA e Instrução Normativa CPRH Nº 7 DE 07/07/2014 de Pernambuco;
- Estimar valores de background através da análise de regressão linear e normalização geoquímica, e analisar os níveis de contaminação no solo da área de cultivo de uva através das classificações estabelecidas com o fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (I_{geo});
- Utilizar as ferramentas estatísticas HCA e PCA para análises de dados obtidos para mosto de uva e solo.

10. PARTE EXPERIMENTAL

10.1. AMOSTRAGEM

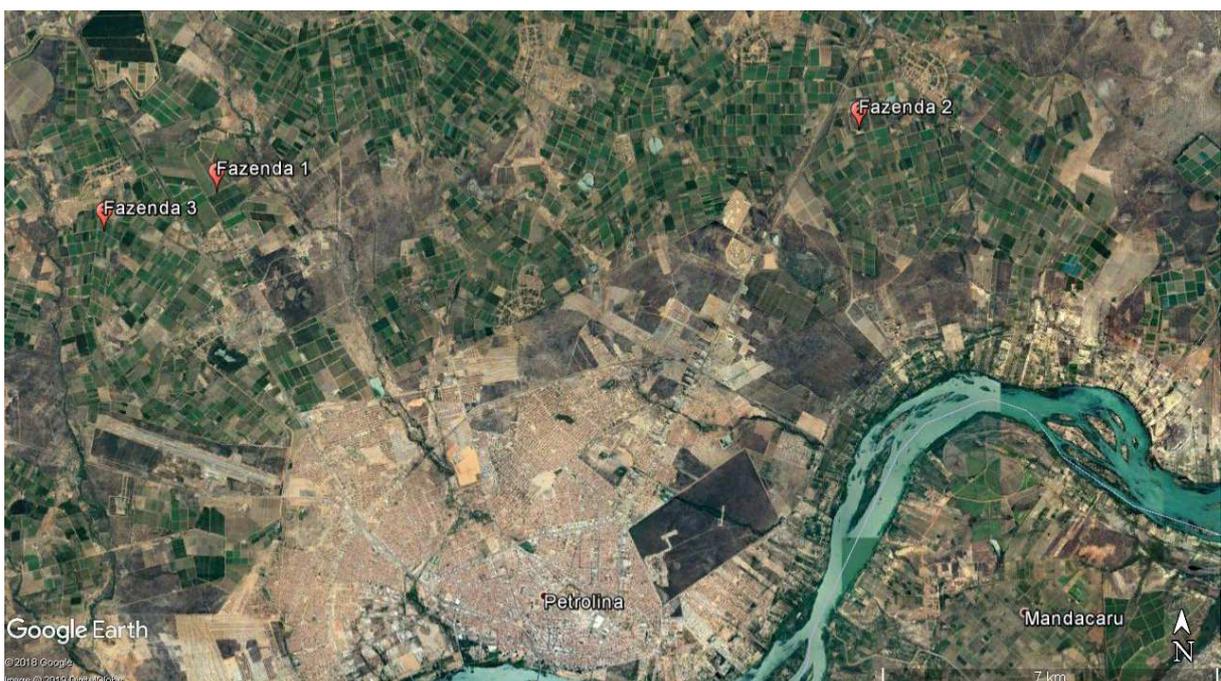
10.1.1. ÁREA DE ESTUDO: SUBMÉDIO SÃO FRANCISCO – PETROLINA/PE

As amostras de uva e solo foram coletadas em três fazendas localizadas no Submédio São Francisco na cidade de Petrolina (PE). As respectivas coordenadas geográficas das fazendas estão apresentadas na Tabela 5 e a localização no mapa na Figura 8.

Tabela 5 – Coordenadas Geográficas das áreas de cultivos das variedades de uvas de três fazendas na cidade de Petrolina/PE.

Local de Coleta	Variedade de Uva	Coordenadas Geográficas
Fazenda 01	Uva Itália Melhorada	9° 18'47.2" S
	Uva Itália Moscato	40° 33'54.3"W
Fazenda 02	Uva Arra-15	9°18'05.5"S
	Uva Scarlota	40°26'36.5"W
Fazenda 03	Uva Crimson	9°19'13.9"S
	Uva Benitaka	40°35'11.3"W
	Uva BRS Isis	

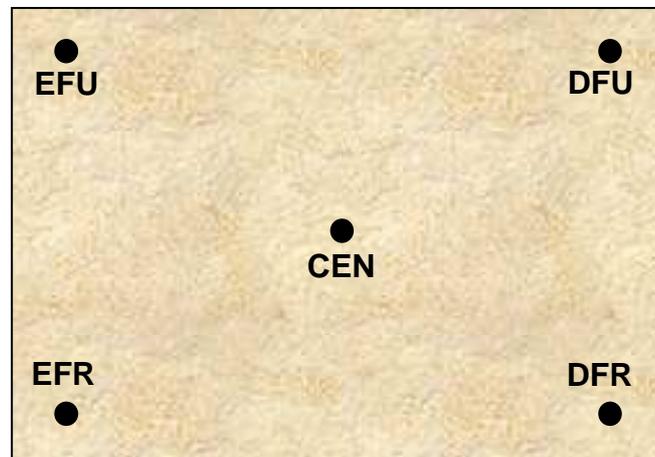
Figura 8 – Mapa com a localização das fazendas de cultivo de uva na cidade de Petrolina/PE.



Fonte: Google Earth (2018).

O modelo de amostragem foi proposto neste trabalho, em cada área de cultivo foram selecionados cinco pontos de amostragem visando uma melhor estratégia para o estudo da dinâmica do processo de retenção e mobilização dos elementos no solo e na uva conforme a Figura 9. Os pontos foram distribuídos da seguinte forma: dois pontos situados nos extremos e frente da área, dois pontos nos extremos ao fundo e um ponto central. Cada área de cultivo para cada variedade de uva possuía tamanhos distintos de hectares. Assim, a distância entre os pontos de amostragem variaram em relação ao tamanho de cada área de cultivo.

Figura 9 – Esquema dos pontos de amostragem na área de cultivo de uva.



Onde: DFR - Ponto situado no lado direito e na frente da área.

DFU - Ponto situado no lado direito e no fundo da área.

CEN - Ponto situado no centro da área.

EFR - Ponto situado no lado esquerdo e na frente da área.

EFU - Ponto situado no lado esquerdo e no fundo da área

Na primeira fazenda foram coletadas em agosto de 2014 duas variedades de uvas, uma Itália Moscato (Figura 10) com semente e outra Itália Melhorada sem semente em duas áreas de cultivo distintas.

Figura 10 – Imagens da área de cultivo de uva Itália Moscato na fazenda 1, Petrolina/PE.



Fonte: Autora

Na segunda fazenda foram coletadas, em junho de 2017, duas variedades de uva e seus respectivos solos de cultivo: Uva Arra-15 e Uva Scarlotta. Na terceira fazenda foram coletadas, em dezembro de 2017, três variedades também com seu solo de cultivo: Uva Crimson (Figura 11), Uva Benitaka e Uva BRS Isis. Com o total de sete variedades de uvas coletadas em cinco pontos na área de cultivo cada (35 amostras). Todas as uvas foram coletadas no período de colheita da fruta. Os mesmos pontos foram atribuídos para as amostra de solo na área de cultivo.

Figura 11 – Imagem da área de cultivo de uva Crimson na fazenda 3, Petrolina/PE.



Fonte: Autora

10.2. MOSTO DE UVA

Em cada ponto três cachos das amostras de uvas foram coletados aleatoriamente no centro da planta e parte externa no período de colheita. Em seguida em cada cacho foi retirada cerca de quinze bagas do topo do cacho, parte média e inferior. Posteriormente os mostos de uvas foram preparados por esmagamento manual das bagas em sacos plásticos descontaminados, as sementes e cascas separadas, o mosto transferido para vasos de polietileno e em seguida congelado. Seguidamente, as amostras de mosto de uva foram descongeladas e designadas para os procedimentos analíticos.

10.3. SOLO

As amostras de solo foram coletadas na área de cultivo das uvas com base no procedimento de coletas da Embrapa (1997). A área foi dividida em cinco pontos e em cada ponto três subamostras foram retiradas em zig zag com uma profundidade de aproximadamente 23 cm (Figura 9). Em seguida, as amostras foram conduzidas até o laboratório em caixas térmicas contendo gelo.

No laboratório as amostras de solo foram secas em estufa a 60° C por 24 h. Antes da moagem houve um processo de catação para retirada de folhas, raízes e resíduos de rocha. A moagem das amostras foi realizada em moinho de bolas de carbeto de tungstênio (modelo Spex-Sampleprep, 8000M, Mixer/Mill) por cerca de 2 minutos. Uma vez moídas, as frações de solo a 63 µm foram estocadas em recipientes plásticos previamente descontaminados e designadas para os diferentes procedimentos analíticos, tais como, determinação de pH e decomposição parcial ácida em micro-ondas com cavidade Milestone, Start D (Bergamo, Itália), em frascos de PFA.

10.4. MATERIAIS E MÉTODOS

10.4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os seguintes reagentes foram utilizados nos procedimentos experimentais: HNO₃ 65% m m⁻¹ (Merck, Alemanha), HCl 37% m m⁻¹ (Merck, Alemanha), H₂O₂ 30%

v v⁻¹ (Merck, Alemanha), KCl (Merck, Alemanha) e ácido cítrico (Merck, Alemanha). As soluções multielementares utilizadas foram preparadas a partir de uma solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ (Specsol) dos elementos Al, As, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, V e Zn e e 4000 mg L⁻¹ de Ca, K e Mg (Specsol). Para a determinação de carbono orgânico dissolvido, foi preparada uma solução de referência de 5000 mg L⁻¹ em carbono a partir de ácido cítrico.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, com resistividade específica de 18,2 MΩ cm, obtida por um sistema de purificação Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, USA), e reagentes de grau analítico.

Para validação do método proposto para solo foi utilizado material de referência certificado CRM 2709a (San Joaquin Soil) preparado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

A limpeza e descontaminação de vidrarias, frascos plásticos e materiais em geral, foi realizada da seguinte maneira: lavados com água e detergente, em seguida lavados com água deionizada e colocados em banho de HNO₃ 10% v v⁻¹, por um período mínimo de 24 h. Por último os materiais foram lavados com água deionizada e secos em temperatura ambiente.

10.5. DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE MOSTO DE UVA

O procedimento de decomposição das amostras de mosto de uva seguiu o método proposto por Catarino *et al.* (2010) sem modificações. Foram adicionadas no frasco de teflon 2,0 mL da amostra, 1,0 mL de HNO₃, 4,0 mL de H₂O e 1,0 mL de H₂O₂ (30% v/v). Posteriormente a mistura foi submetida à decomposição em forno de micro-ondas com cavidade Milestone, Start D (Bergamo, Itália), tubo de decomposição ácida, fechada e adequada para aquecimento em alta pressão, em triplicata. O equipamento possui sensor de temperatura e pressão, que possibilita uma maior segurança no processo. A programação de aquecimento para a decomposição das amostras foi dividida em quatro etapas mais o tempo de 15 minutos de ventilação e está apresentada na Tabela 6. A ventilação é essencial para resfriamento e diminuição da pressão, possibilitando coletar o material sem haver perdas significativas de analito.

Tabela 6 – Programa de aquecimento para decomposição das amostras de mosto de uva em forno de micro-ondas com cavidade.

Etapa	Tempo	Temperatura	Potência
1	8,5	100	800
2	5	100	800
3	8,5	180	800
4	10	180	1000

Ventilação de 15 min.

Amostras em branco foram produzidas usando todos os reagentes menos a amostra. Depois da decomposição, os digeridos foram transferidos para tubos volumétricos de plástico polipropileno e completou-se o volume para 15 mL com água ultrapura obtida pelo sistema Milli-Q. Logo após foram realizadas as determinações dos elementos no ICP OES.

10.6. DECOMPOSIÇÃO PSEUDO - TOTAL DAS AMOSTRAS DE SOLO

O procedimento de decomposição das amostras de solo seguiu o método padrão da agência de proteção ambiental, o EPA 3051a, recomendado pela resolução 420/2009 do CONAMA. Este método é considerado como padrão na obtenção das concentrações de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em solos do Brasil.

Inicialmente pesou-se cerca de 0,25 g de solo seco em um frasco de teflon. Em seguida, adicionou-se 12 mL de água régia (9 mL HNO₃ 65% m m⁻¹ + 3 mL HCl 37% m m⁻¹). As amostras passaram por uma pré-decomposição de 10 a 20 minutos. Seguidamente a mistura foi submetida à decomposição em forno de micro-ondas com cavidade, em triplicata. Na Tabela 7 pode-se visualizar a programação de aquecimento para a decomposição das amostras, dividida em quatro etapas mais o tempo de 20 minutos de ventilação.

Tabela 7 – Programa de aquecimento para decomposição das amostras de solo em forno de micro-ondas com cavidade.

Etapa	Tempo	Temperatura	Potência
1	3	100	750
2	2	100	750
3	5	180	1000
4	10	180	1000

Ventilação de 20 min.

Similar ao procedimento para preparo das amostras de mosto de uva, amostras em branco foram produzidas usando todos os reagentes para decomposição de solo menos a amostra. Após a decomposição os digeridos foram transferidos para tubos volumétricos de plástico polipropileno e o volume completado para 40 mL com água ultrapura. Seguidamente, os tubos contendo as amostras foram centrifugados a 2500 rpm por 10 minutos, o sobrenadante foi retirado e, logo após foram realizadas as determinações dos elementos no espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

10.7. DETERMINAÇÃO DO pH EM CLORETO DE POTÁSSIO DAS AMOSTRAS DE SOLO

As determinações do pH em cloreto de potássio foram baseadas no manual de métodos de análise do solo (EMBRAPA, 1997). Transferiu-se 10 g do solo, em triplicata, fração de terra fina seca, para um erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹. Deixou-se em repouso por 15 minutos. Posteriormente a mistura foi submetida à agitação no banho ultrassônico (modelo E15H, Elmasonic, marca Elma) por 30 minutos e procedeu-se a determinação do pH do sobrenadante no pHmetro (Modelo Starter 3100, marca Ohaus).

10.8. DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS POR ICP OES

Para a determinação de Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn em amostras de mosto de uva e Pb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn em solo, empregou-se o espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado simultâneo com arranjo axial (Vista Pro Varian, Melbourne, Austrália), com câmara de nebulização do tipo ciclônica e um nebulizador concêntrico Seaspray, equipado com detector de estado sólido com arranjo de dispositivo de carga acoplada (CCD - Charge Coupled Device) e que opera em comprimentos de onda na faixa de 167 a 785 nm.

Antes da análise das soluções digeridas resultantes da extração ácida assistida por radiação micro-ondas com cavidade, alguns ajustes foram realizados

no equipamento para obter um bom desempenho. Assim, um alinhamento da tocha foi executado com uma solução de Mn 5,0 mg L⁻¹ e sistema óptico do espectrômetro foi calibrado com solução de referência multielementar.

As linhas de emissão foram selecionadas considerando-se as intensidades dos sinais de emissão dos analitos, a sensibilidade adequada para a determinação de elementos em baixas e altas concentrações, através do coeficiente angular da curva de calibração, bem como o perfil dos espectros e verificação de possíveis interferências espectrais. Na Tabela 8 apresenta as condições operacionais do equipamento e as linhas de emissão selecionadas para cada elemento.

Para a análise das soluções digeridas as curvas de calibração foram preparadas a partir de solução multielementar, as curvas foram preparadas em meio de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ para mosto de uva e em água régia 4,0 mol L⁻¹ para solo, na mesma concentração dos digeridos.

Tabela 8 – Parâmetros instrumentais para as determinações por ICP OES.

Características e parâmetros	Especificações
Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40
Detector	CCD
Diâmetro interno do tubo central da tocha (mm)	2,3
Sistema óptico – Policromador	Grade de difração <i>Echellee</i> prisma de dispersão de CaF ₂
Faixa de comprimento de onda (nm)	167 – 785
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Seaspray
Potência de radiofrequência (W)	1200
Tempo de integração do sinal (s)	2,0
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,80
Vazão de bombeamento da amostra (mL min ⁻¹)	0,70
Elementos e linhas de emissão (nm)	Al 396,152; As 188,980; Ca 317,933; Cu 324,754; Fe 234,350; K 766,491; Mg 279,553; Mn 257,610; Se 196,026; Pb 220,353; Co 228,615; Ni 216,555; V 311,837 e Zn 213,857.

10.9. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ E CARBONO RESIDUAL DOS DIGERIDOS

Um dos parâmetros usados para investigar a eficiência de procedimento de decomposição de matéria orgânica com ácidos minerais inorgânicos é o teor de

carbono orgânico dissolvido (DOC, do inglês dissolved organic carbon). Os resultados do DOC após decomposição das amostras de mosto de uva Crimson, Benitaka e BRS Isis em forno de micro-ondas com cavidade foram determinados por ICP OES, utilizando soluções de ácido cítrico para a curva de calibração.

A acidez residual foi determinada através da titulação ácido-base dos digeridos para o procedimento proposto após diluição para 15,0 mL com água ultrapura. Os padrões da curva analítica de calibração foram preparados com a mesma concentração ácida para o procedimento de decomposição.

10.10. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

A interpretação dos resultados experimentais gerados a partir das diferentes análises nas amostras de mosto de uva e solo foi realizada através de tabulações (tabelas e gráficos) e também com auxílio de um método estatístico de análise multivariada, a análise de agrupamento hierárquico (HCA) e análise de componentes principais (PCA) utilizando o programa SPSS (Statistical Package for social Sciences) e Excel 2007.

Na interpretação dos dados, utilizando PCA e HCA, foram geradas matrizes de dados com linhas e colunas de tamanhos variados pelo método de rotação varimax com normalização Kaiser conforme o estudo estatístico. As linhas correspondem aos pontos de amostras de mosto de uva ou solo (casos) e as colunas correspondem às variáveis estudadas para cada caso. Todos os dados foram previamente auto-escalonados, uma vez que existe uma diferença em ordem de grandeza nas variáveis, o que levaria uma ponderação maior nas que possuísem altos valores numéricos.

A PCA foi realizada sobre a matriz de dados composta por 10 variáveis (Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn) e 35 amostras para mosto de uva. E a matriz de dados para aplicação da PCA foi construída usando 9 variáveis (Cu, Co, Pb, Zn, V, Fe, Mn, Ni e pH) e 35 amostras para as amostras de solo, levando em consideração os cinco pontos de coleta para cada área de cultivo em ambas as amostras.

Para a construção dos dendrogramas na HCA para a medida de similaridade das amostras, foi utilizado o quadrado da distância euclidiana quadrática e o método hierárquico empregado foi o método de ligação de Ward.

11. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

11.1. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE MOSTO DE UVA

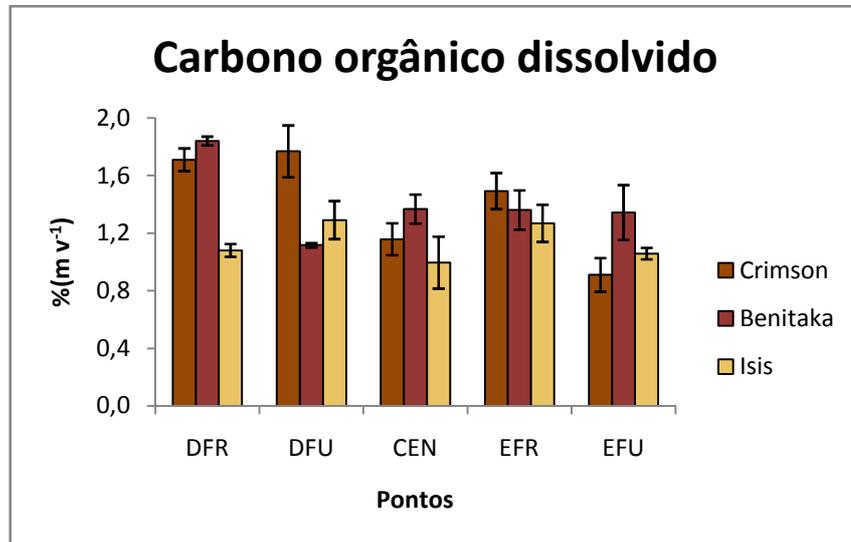
A tendência da química analítica moderna é propor procedimentos para uma decomposição ideal e completa do material orgânico que utilize quantidades mínimas de ácido para obter uma menor acidez residual. E, conseqüentemente, estar de acordo com as tendências da química verde, sustentabilidade e proteger certas partes do instrumento utilizado, tais como tubos, conexões, nebulizadores e câmaras de nebulização.

É importante que seja satisfatória a oxidação da matéria orgânica, uma vez que, existe possibilidade de causar instabilidade no plasma, ocorrer entupimento gradativo da tocha conseqüente do depósito de material carbonáceo e interferências na determinação dos analitos (SANTOS, 2017).

O DOC é a concentração de carbono presente no digerido, em mg L^{-1} , e indica a quantidade de carbono que será introduzida no equipamento (KRUG; ROCHA, 2016). Na Figura 12 estão demonstrados os valores de DOC obtidos após decomposição das amostras de mosto de uva e variaram entre $0,9 \pm 0,01$ a $1,8 \pm 0,2$ $\% \text{ m v}^{-1}$, sendo que estes teores podem ser considerados baixos e sugerem boa eficiência no processo de decomposição das amostras (GOUVEIA *et al.*, 2001).

A acidez residual foi determinada e o resultado obtido foi cerca de $6,0 \% \text{ v v}^{-1}$. Para a técnica ICP OES, é aconselhável a introdução de soluções com acidez menor que $10\% \text{ v v}^{-1}$ (SOUZA, 2015). Assim, o procedimento proposto para decomposição das amostras de mosto de uvas em forno de micro-ondas com cavidade, utilizando a mistura de 1,0 mL de ácido nítrico, 4,0 mL de água e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio ($30\% \text{ v v}^{-1}$), foi considerado adequado, resultando em soluções com baixos valores de DOC e acidez residual.

Figura 12 – Valores médios de DOC obtidos nas soluções resultantes do procedimento de decomposição de três tipos de amostras de mosto de uvas, empregando radiação micro-ondas com cavidade.



11.2. VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA MOSTO DE UVA

A validação de método analítico envolve o estudo de uma série de parâmetros para assegurar a confiabilidade dos resultados e confirmar que o método utilizado é apropriado para o uso pretendido. Desta forma, para a validação do método proposto os seguintes parâmetros de desempenho foram determinados: limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), faixa de trabalho, exatidão e precisão (INMETRO, 2018; PINELLI, 2012).

11.2.1. LIMITE DE DETECÇÃO (LOD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ)

A menor concentração do analito detectada diferente de um branco é o limite de detecção (LOD). Entretanto o sinal proveniente da amostra ocasiona ruídos que não torna possível determinar com exatidão se o resultado é devido ao sinal analítico ou se há interferência correspondente a sinal de baixa intensidade (AMORIM, 2012). Em vista disso, o limite de quantificação (LOQ) é considerado a menor concentração de analito que pode ser medida com um nível de incerteza aceitável sob determinadas condições experimentais (RIBANI *et al.*, 2004;

INMETRO, 2018). Os valores LOD e LOQ foram calculados a partir do desvio padrão das intensidades de dez ensaios de branco analítico (Equação 3 e 4).

$$LOD = \frac{3s}{a} \quad \text{Equação (3)}$$

$$LOQ = \frac{10s}{a} \quad \text{Equação (4)}$$

Em que, s é o desvio padrão da medida de dez soluções de branco e a é o coeficiente angular da curva de calibração.

Os resultados de LOD e LOQ, expressos em mg L^{-1} , referentes ao procedimento de decomposição empregando forno de micro-ondas com cavidade, estão exibidos na Tabela 9. Os valores de LOQ encontrados permitiram a quantificação em baixas concentrações na maioria das amostras e elementos, e variaram de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ para Mn a $2,7 \text{ mg L}^{-1}$ para Ca.

Tabela 9 – Valores de LOD e LOQ estimados para o procedimento de extração assistida por micro-ondas com cavidade para determinação multielementar em amostras de mosto de uva por ICP OES.

Elemento	LOD (mg L^{-1})	LOQ (mg L^{-1})
Al	0,2	0,6
As	0,1	0,2
Ca	0,9	2,7
Cu	0,02	0,05
Fe	0,1	0,3
K	0,1	0,4
Mg	0,2	0,6
Mn	0,01	0,03
Se	0,1	0,4
Zn	0,03	0,08

11.2.2 DADOS DAS CURVAS ANALÍTICAS

A linearidade dos métodos espectrométricos quantitativos é a capacidade dos resultados obtidos serem diretamente proporcionais à concentração do analito, dentro de uma determinada faixa de concentração (INMETRO, 2018). Ela é obtida pelo método matemático de regressão linear que estima os coeficientes da curva a partir de um conjunto de medições experimentais.

A equação da reta chamada de curva analítica é: $y = ax+b$, determinada pelo método dos mínimos quadrados. Onde, **a** é o coeficiente angular da reta e **b** é o coeficiente linear, **x** é a concentração do analito e **y** é a resposta instrumental. Devido a prováveis erros, geralmente a reta da equação é definida por pelo menos cinco pontos mais o branco (RIBANI *et al.*, 2004).

O limite inferior da faixa de trabalho é geralmente considerado o limite de quantificação e o limite superior é normalmente a concentração onde o sinal analítico desvia da linearidade (SKOOG *et al.*, 2015).

Na Tabela 10 estão representados os coeficientes de regressão **a** e **b** das equações das retas e coeficientes de correlação (**r**) para os elementos estudados. Segundo a ANVISA (2003), a reta é freqüentemente considerada adequada pelo valor de **r**, que deve ser maior que 0,99. Observa-se que os coeficientes de correlação encontrados variaram entre 0,9900 a 0,9999, estes valores indicam uma estimativa de qualidade, pois a dispersão do conjunto de pontos e a incerteza dos coeficientes de regressão são pequenas. Nota-se também na Tabela 10 que os valores de coeficiente angulares são alto o que possibilita uma diferenciação entre duas concentrações muito próximas.

Tabela 10 – Valor do coeficiente de correlação e equações da reta para cada elemento determinado por ICP OES.

Elemento	Equação da reta	Coeficiente de correlação	Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)
Al	$y = 17762x + 3633$	0,9991	0,6 a 5
As	$y = 336x + 5,3$	0,9998	0,2 a 5
Ca	$y = 6636x + 8740$	0,9991	2,7 a 80
Cu	$y = 81531x + 1050$	0,9999	0,05 a 5
Fe	$y = 7834x + 430$	0,9995	0,3 a 5
K	$y = 6318x + 3300$	0,9991	0,4 a 200
Mg	$y = 17940x + 17483$	0,9900	0,6 a 80
Mn	$y = 187432x + 10628$	0,9992	0,03 a 5
Se	$y = 500x + 4$	0,9999	0,4 a 5
Zn	$y = 18041x + 459$	0,9995	0,08 a 5

11.2.3. AVALIAÇÃO DA PRECISÃO

Para avaliar a concordância entre várias medidas sucessivas da mesma amostra, foi avaliada a precisão em termos de repetibilidade. A precisão pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD). Para 10 ensaios do procedimento proposto de decomposição de uma amostra de mosto de uva, obteve-se RSD% menores que 7% (Tabela 11), que indica uma boa homogeneidade da mesma (BARBOSA, 2017). Segundo Ribani *et al.* (2004), para métodos de análise de traço são admitidos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra.

Tabela 11 – Desvio padrão relativo (RSD) dos resultados obtidos dos elementos determinados por ICP OES, para 10 replicatas de uma amostra de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE.

Elemento	RSD (%)
Al	5,5
As	7,0
Ca	3,6
Cu	6,1
Fe	4,0
K	3,9
Mg	2,7
Mn	4,0
Se	4,6
Zn	3,8

11.2.4. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO

A exatidão de um método analítico representa o grau de concordância entre o valor obtido em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Este parâmetro é sempre considerado em um dado nível de confiança. Os processos utilizados para avaliar a exatidão de um método são, entre outros: a análise de materiais de referência certificados (CRM) e a adição padrão (MARTINS, 2016; RIBANI *et al.*, 2004).

Um CRM acompanha um certificado que dispõe de um valor de concentração, ou outra grandeza para cada parâmetro e uma incerteza associada. São fornecidos por organismos confiáveis e reconhecidos, como NIST, LGC, FAPAS, INMETRO, entre outros. Para avaliar a exatidão do método, os resultados obtidos pelo laboratório usando o CRM, com média e o desvio padrão de uma série de ensaios

em replicata, devem ser comparados como os valores certificados (INMETRO, 2018).

Quando não é possível obter um CRM ou quando é difícil preparar um branco da matriz sem a substância de interesse, o processo de adição de analito pode ser utilizado. Ele consiste na adição de quantidades conhecidas de analitos numa matriz da amostra, antes do procedimento de preparo de amostra (RIBANI *et al.*, 2004). Geralmente para uma boa abordagem adiciona-se pelo menos três diferentes concentrações: baixa, média e alta, da quantidade esperada da substância na matriz (SNYDER; KIRKLAND; GLAJCH, 1997). Entretanto, devido ao analito adicionado não estar necessariamente na mesma forma que o presente na amostra, pode ocasionar resultados de recuperações otimistas (INMETRO, 2018).

Desta forma, para avaliar a exatidão foram realizados testes de adição e recuperação, para três níveis de concentração de adição dos analitos (0,5; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹), em triplicata. As recuperações obtidas para os elementos nas amostras de mosto de uva foram consideradas dentro da faixa recomendada e variaram entre 81 ± 0,1 e 119 ± 0,8%, com exceção do Mg (mosto das uvas Arra-15 e Scarlotta para os níveis 0,50; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹) e Se (para mosto das uvas Scarlotta 0,50 mg L⁻¹) (Tabela 12).

Devido a indisponibilidade de quantidades de amostras de uvas Itália Moscato e Itália Melhorada coletadas em agosto de 2014, não foi praticável realizar adição padrão dos elementos As, Ca, Mg e Se nas mesmas. O potássio é o principal constituinte metálico das uvas, presente em altas concentrações, desta maneira, não foi pertinente aplicar o ensaio de recuperação para baixas concentrações.

Tabela 12 – Estudo de adição e recuperação nas amostras de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE.

Mosto de Uva	Elemento	Recuperação (%)		
		0,5 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	2,0 mg L ⁻¹
Moscato	Al	116 ± 2	112 ± 3	113 ± 4
	Cu	86 ± 3	119 ± 1	117 ± 1
	Fe	97 ± 2	100 ± 2	102 ± 3
	Mn	110 ± 2	102 ± 3	103 ± 3
	Zn	97 ± 2	96 ± 2	99 ± 2

Tabela 12 – Estudo de adição e recuperação nas amostras de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE (Continuação).

Mosto de Uva	Elemento	Recuperação (%)		
		0,5 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	2,0 mg L ⁻¹
Melhorada	Al	102 ± 1	100 ± 1	100 ± 1
	Cu	118 ± 1	111 ± 1	109 ± 1
	Fe	111 ± 1	103 ± 1	101 ± 2
	Mn	110 ± 1	102 ± 2	100 ± 1
	Zn	110 ± 1	102 ± 2	101 ± 1
Crimson	Al	89 ± 3	97 ± 2	87 ± 1
	As	94 ± 1	94 ± 3	96 ± 6
	Ca	85 ± 7	107 ± 3	104 ± 8
	Cu	90 ± 1	91 ± 2	89 ± 5
	Fe	97 ± 3	100 ± 3	94 ± 1
	Mg	113 ± 7	103 ± 7	81 ± 5
	Mn	94 ± 2	94 ± 3	91 ± 5
	Se	102 ± 4	98 ± 4	96 ± 2
Benitaka	Al	103 ± 3	87 ± 4	92 ± 10
	As	97 ± 3	94 ± 2	95 ± 2
	Ca	88 ± 1	101 ± 1	85 ± 2
	Cu	92 ± 2	86 ± 3	89 ± 5
	Fe	116 ± 1	97 ± 3	94 ± 6
	Mg	110 ± 3	85 ± 3	83 ± 5
	Mn	95 ± 3	88 ± 2	90 ± 8
	Se	102 ± 2	92 ± 2	96 ± 10
BRS Isis	Al	85 ± 2	85 ± 1	86 ± 4
	As	98 ± 1	94 ± 4	97 ± 4
	Ca	101 ± 8	99 ± 9	103 ± 3
	Cu	90 ± 2	86 ± 2	91 ± 4
	Fe	94 ± 1	89 ± 2	93 ± 1
	Mg	100 ± 3	92 ± 8	83 ± 7
	Mn	94 ± 2	87 ± 2	90 ± 4
	Se	101 ± 2	93 ± 3	99 ± 1
	Zn	96 ± 1	91 ± 2	95 ± 4

Tabela 12 – Estudo de adição e recuperação nas amostras de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE (Continuação).

Mosto de Uva	Elemento	Recuperação (%)		
		0,5 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	2,0 mg L ⁻¹
Arra-15	Al	108 ± 3	99 ± 3	96 ± 1
	As	90 ± 3	93 ± 4	102 ± 2
	Ca	111 ± 1	97 ± 7	102 ± 3
	Cu	86 ± 2	89 ± 1	112 ± 7
	Fe	95 ± 2	88 ± 2	97 ± 7
	Mg	-	22 ± 5	45 ± 10
	Mn	102 ± 1	97 ± 1	99 ± 2
	Se	100 ± 3	107 ± 1	100 ± 4
	Zn	107 ± 1	101 ± 1	100 ± 1
Scarlotta	Al	119 ± 1	94 ± 1	96 ± 1
	As	90 ± 4	89 ± 1	96 ± 3
	Ca	96 ± 10	99 ± 2	98 ± 1
	Cu	104 ± 2	105 ± 1	104 ± 1
	Fe	100 ± 3	98 ± 6	98 ± 6
	Mg	81 ± 7	81 ± 8	70 ± 2
	Mn	99 ± 3	97 ± 2	96 ± 3
	Se	70 ± 2	81 ± 1	87 ± 7
	Zn	100 ± 3	99 ± 6	100 ± 1

11.3. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS NAS AMOSTRAS DE MOSTO DE UVA

Para avaliar a dinâmica do processo de disponibilidade de elementos essenciais e potencialmente tóxicos nas uvas cultivadas na cidade de Petrolina/PE aplicou-se o método proposto validado, empregando decomposição em forno de micro-ondas com cavidade e determinação por ICP OES. Foram determinados os elementos As, Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn em 7 variedades de amostras de mosto de uva (Itália Moscato, Itália Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis). Os resultados dos teores totais e a estimativa dos intervalos de confiança referentes a determinações dos elementos encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Concentração de Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn em mg L⁻¹ nas amostras de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE.

Variedade de Mosto de Uva	Pontos	Al (mg L ⁻¹)	As (mg L ⁻¹)	Ca (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	K (mg L ⁻¹)	Mg (mg L ⁻¹)	Mn (mg L ⁻¹)	Se (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)
Itália Moscato	DFR	2,5 ± 0,5	<LOQ	81,2 ± 0,1	0,85 ± 0,03	1,5 ± 0,1	1013 ± 8	57,5 ± 0,8	0,100 ± 0,002	<LOQ	0,30 ± 0,03
	DFU	3,7 ± 0,2	<LOQ	109,9 ± 1,5	0,36 ± 0,02	1,2 ± 0,2	1471 ± 13	63,5 ± 0,6	0,28 ± 0,01	<LOQ	0,30 ± 0,02
	CEN	1,9 ± 0,1	<LOQ	50,9 ± 1,7	2,14 ± 0,03	1,4 ± 0,1	1211 ± 24	45,0 ± 1,6	0,180 ± 0,001	<LOQ	0,40 ± 0,05
	EFR	2,3 ± 0,2	<LOQ	66,8 ± 1,0	3,03 ± 0,05	1,8 ± 0,1	1078 ± 19	67,5 ± 2,0	0,22 ± 0,04	<LOQ	0,40 ± 0,01
	EFU	2,3 ± 0,3	<LOQ	53,9 ± 7,7	2,63 ± 0,4	1,6 ± 0,3	1010 ± 128	35,5 ± 7,8	0,19 ± 0,04	<LOQ	0,40 ± 0,05
Itália Melhorada	DFR	0,8 ± 0,2	<LOQ	54,0 ± 0,5	0,56 ± 0,02	1,14 ± 0,1	1640 ± 8	53,8 ± 0,8	<LOQ	<LOQ	0,10 ± 0,01
	DFU	<LOQ	<LOQ	85,5 ± 1,7	0,28 ± 0,002	0,95 ± 0,03	1451 ± 0,7	61,4 ± 1,8	0,22 ± 0,02	<LOQ	0,200 ± 0,008
	CEN	0,9 ± 0,1	<LOQ	46,4 ± 0,2	0,20 ± 0,02	1,03 ± 0,1	1608 ± 15	57,4 ± 1,7	0,15 ± 0,01	<LOQ	<LOQ
	EFR	0,9 ± 0,1	<LOQ	75,2 ± 1,3	0,07 ± 0,02	1,18 ± 0,2	1482 ± 39	56,6 ± 1,4	0,06 ± 0,01	<LOQ	<LOQ
	EFU	1,6 ± 0,1	<LOQ	80,6 ± 1,0	0,06 ± 0,01	0,88 ± 0,1	1556 ± 0,8	66,0 ± 0,4	0,32 ± 0,01	<LOQ	0,10 ± 0,01
Arra-15	DFR	<LOQ	0,51 ± 0,08	81,3 ± 0,2	0,18 ± 0,02	1,2 ± 0,1	1210 ± 9	122,4 ± 0,8	<LOQ	0,64 ± 0,07	0,10 ± 0,01
	DFU	<LOQ	0,300 ± 0,001	68,7 ± 0,4	0,16 ± 0,01	2,1 ± 0,04	1106 ± 3	115,8 ± 0,3	<LOQ	0,99 ± 0,05	<LOQ
	CEN	<LOQ	<LOQ	63,3 ± 0,5	0,28 ± 0,02	0,8 ± 0,1	1136 ± 9	111,8 ± 0,6	<LOQ	0,82 ± 0,05	0,30 ± 0,02
	EFR	<LOQ	0,30 ± 0,03	59,9 ± 0,03	0,13 ± 0,01	0,8 ± 0,1	1095 ± 9	104,2 ± 1,7	<LOQ	0,60 ± 0,11	<LOQ
	EFU	<LOQ	<LOQ	70,7 ± 0,5	0,17 ± 0,01	1,5 ± 0,1	1006 ± 3	115,9 ± 0,8	<LOQ	0,97 ± 0,21	<LOQ
Scarlotta	DFR	<LOQ	0,48 ± 0,03	107,9 ± 3,0	0,43 ± 0,03	1,1 ± 0,1	1091 ± 27	90,9 ± 1,4	0,15 ± 0,05	0,72 ± 0,01	0,10 ± 0,01
	DFU	<LOQ	0,30 ± 0,08	93,3 ± 1,3	0,35 ± 0,01	0,50 ± 0,04	1007 ± 4	85,2 ± 0,4	<LOQ	1,02 ± 0,28	<LOQ
	CEN	<LOQ	0,30 ± 0,05	89,8 ± 2,3	0,46 ± 0,02	0,7 ± 0,1	1117 ± 14	92,9 ± 0,2	0,13 ± 0,04	0,88 ± 0,07	0,20 ± 0,03
	EFR	<LOQ	<LOQ	90,3 ± 2,4	0,38 ± 0,01	0,8 ± 0,1	958 ± 13	82,7 ± 0,2	0,33 ± 0,04	0,79 ± 0,08	<LOQ
	EFU	<LOQ	0,48 ± 0,04	115,6 ± 3,3	0,28 ± 0,02	0,6 ± 0,1	1023 ± 15	96,6 ± 0,05	0,12 ± 0,02	0,93 ± 0,09	0,20 ± 0,03

Tabela 13 – Concentração de Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn em mg L⁻¹ nas amostras de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE (Continuação).

Variedade de Mosto de Uva	Pontos	Al (mg L ⁻¹)	As (mg L ⁻¹)	Ca (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	K (mg L ⁻¹)	Mg (mg L ⁻¹)	Mn (mg L ⁻¹)	Se (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)
Crimson	DFR	8,0 ± 0,7	<LOQ	92,1 ± 1,9	0,10 ± 0,02	4,1 ± 0,4	794 ± 56	61,8 ± 1,6	<LOQ	<LOQ	0,70 ± 0,01
	DFU	6,1 ± 0,7	<LOQ	99,5 ± 0,5	0,20 ± 0,01	4,7 ± 0,4	1078 ± 58	67,2 ± 0,6	<LOQ	<LOQ	0,7 ± 0,1
	CEN	5,0 ± 0,5	<LOQ	82,0 ± 1,8	0,20 ± 0,02	5,0 ± 0,3	1070 ± 122	59,1 ± 1,5	<LOQ	<LOQ	0,90 ± 0,02
	EFR	7,3 ± 0,8	<LOQ	45,9 ± 0,7	<LOQ	4,9 ± 0,4	1005 ± 104	56,7 ± 0,6	<LOQ	<LOQ	0,40 ± 0,01
	EFU	7,4 ± 0,5	<LOQ	84,6 ± 1,5	0,20 ± 0,02	4,8 ± 0,1	827 ± 3	56,5 ± 1,0	<LOQ	<LOQ	0,9 ± 0,1
Benitaka	DFR	6,6 ± 0,5	<LOQ	70,6 ± 0,6	<LOQ	4,1 ± 0,2	1385 ± 33	50,5 ± 2,0	<LOQ	<LOQ	0,20 ± 0,03
	DFU	5,1 ± 0,5	<LOQ	86,6 ± 0,3	0,07 ± 0,01	4,0 ± 0,1	1380 ± 27	52,5 ± 0,3	<LOQ	<LOQ	0,8 ± 0,1
	CEN	1,4 ± 0,4	<LOQ	93,1 ± 1,4	<LOQ	1,0 ± 0,2	1146 ± 34	49,4 ± 0,9	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	EFR	8,3 ± 0,2	<LOQ	63,8 ± 0,9	0,06 ± 0,01	6,1 ± 0,1	1833 ± 4	52,9 ± 1,0	<LOQ	<LOQ	0,8 ± 0,1
	EFU	8,4 ± 0,6	<LOQ	51,6 ± 0,7	0,10 ± 0,01	5,2 ± 0,5	1392 ± 33	48,0 ± 1,1	<LOQ	<LOQ	0,5 ± 0,1
BRS Isis	DFR	5,8 ± 0,5	<LOQ	115,5 ± 4,7	<LOQ	4,4 ± 0,2	1105 ± 60	50,1 ± 1,3	<LOQ	<LOQ	0,50 ± 0,01
	DFU	3,3 ± 0,5	<LOQ	73,1 ± 1,0	<LOQ	3,7 ± 0,4	1059 ± 56	51,6 ± 0,6	<LOQ	<LOQ	0,100 ± 0,005
	CEN	2,5 ± 0,4	<LOQ	73,0 ± 0,05	<LOQ	3,3 ± 0,4	1055 ± 34	48,6 ± 0,1	<LOQ	<LOQ	0,40 ± 0,03
	EFR	4,6 ± 0,2	<LOQ	109,8 ± 1,2	<LOQ	3,9 ± 0,3	1045 ± 61	54,9 ± 1,2	<LOQ	<LOQ	0,10 ± 0,04
	EFU	4,0 ± 0,6	<LOQ	85,8 ± 1,6	<LOQ	3,6 ± 0,3	718 ± 48	50,9 ± 0,6	<LOQ	<LOQ	0,30 ± 0,09
Faixa		0,8 - 8,4	0,30 - 0,51	45,9 - 115,6	0,06 - 3,03	0,5 - 6,1	718 - 1833	35,5 - 122,4	0,06 - 0,33	0,6 - 1,02	0,1 - 0,9
TACO (mg L⁻¹)		-	-	74,0	1,2	1,06	1712	52,8	1,4	-	Tr

Resultados expressos como média ± intervalo de confiança para nível de 95%

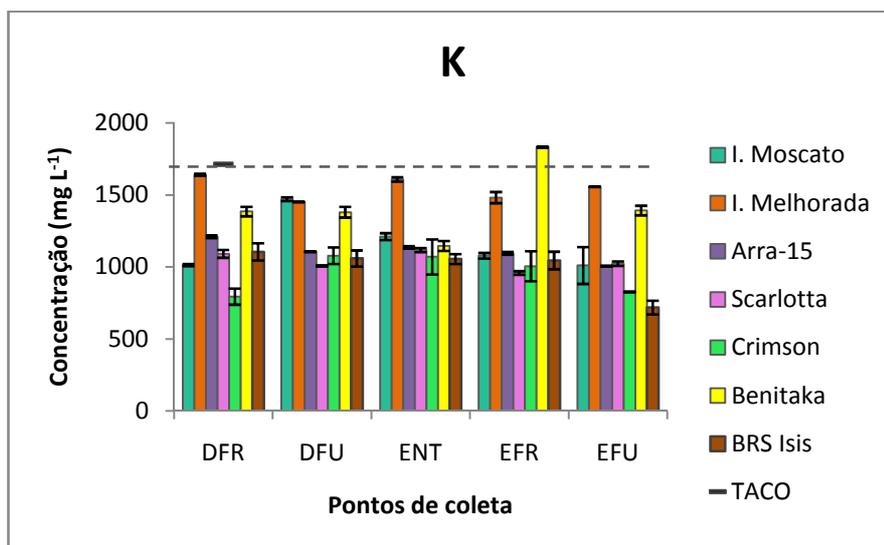
<LOQ = menor que o limite de quantificação

Tr = Traço

Para Al nas amostras de mosto de uva Arra e Scarlotta, para As e Se nas maiorias das amostras e para Mn nas amostras Crimson, Benitaka e BRS Isis, as concentrações em alguns pontos de coleta apresentaram valores abaixo do LOQ sendo necessário um método ainda mais sensível e/ou uma nova estratégia de preparo de amostras para quantificação destes elementos (Tabela 9 e 13).

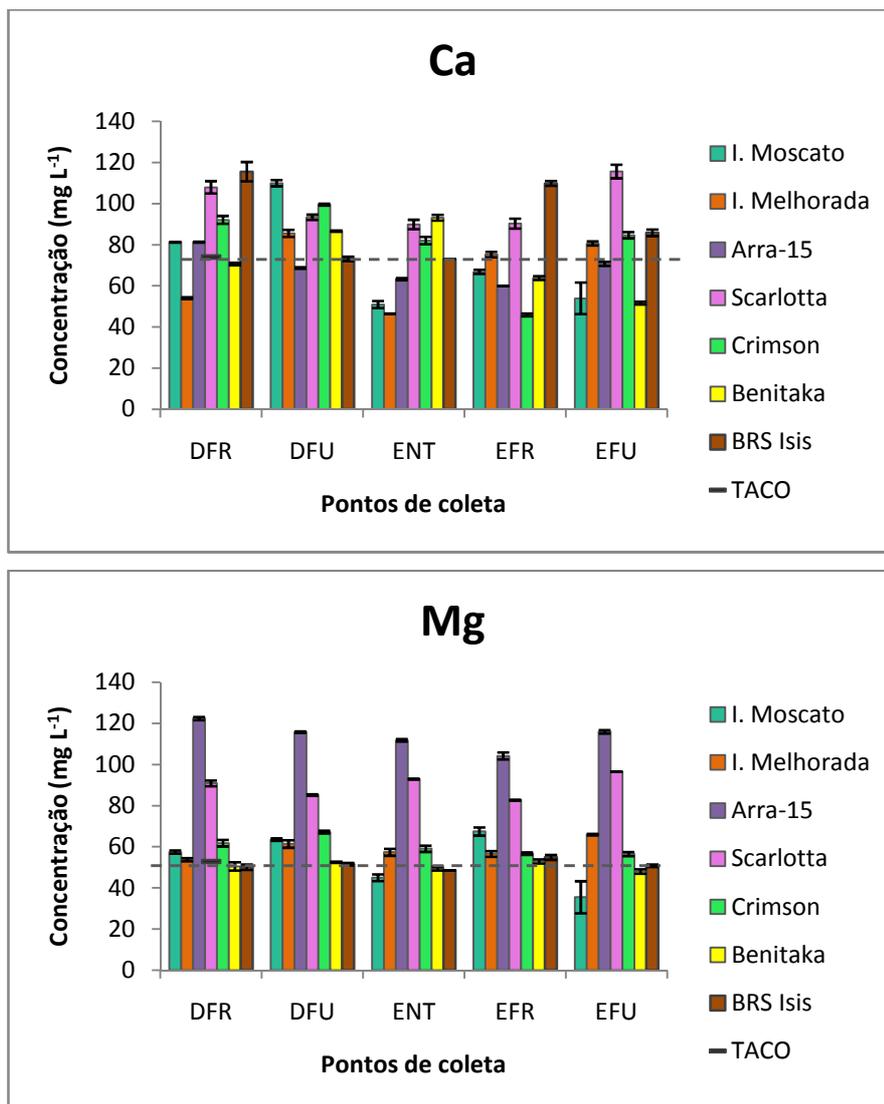
De modo geral, o elemento predominante em todas as amostras de mosto de uva foi K, que variou de 718 a 1833 mg L⁻¹, seguido de Ca e Mg. As variedades de mosto de uva Itália Melhorada e Benitaka foram às amostras que apresentaram maiores concentração de K (Figura 13).

Figura 13 – Concentrações de K em mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



As concentrações de Ca encontradas foram entre 45,9 e 115,6 mg L⁻¹, sendo que a amostra de mosto de uva Arra-15 apresentou o menor valor de concentração deste elemento. Essa mesma amostra apresentou maiores teores de Mg, quando comparada com as concentrações das outras variedades conforme a Figura 14. Os níveis de Mg em todas as amostras de mosto variaram entre 35,5 - 122,4 mg L⁻¹.

Figura 14 – Concentrações de Ca e Mg em mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



A quantidade de K na uva influencia na maturação do fruto, pois a sua carência interfere na síntese protéica, que provoca um aumento na quantidade de aminoácidos livres e conseqüentemente retarda o amadurecimento (MPELASOKA *et al.*, 2003). Além disso, alguns autores têm sugerido que em regiões quentes ocorre o aumento na quantidade K nas uvas (COMBE, 1987). Com o Ca é diferente, a sua concentração diminui com o amadurecimento a uva. Assim, os valores encontrados K, Ca e Mg nas amostras podem estar relacionados com o fato da coleta ter sido realizada no período de colheita da uva.

Fagundes, *et al.* (2017) avaliaram os teores de minerais presentes na variedade de uva '*Cabernet Sauvignon*', cultivada em toda a região Sul do Brasil, e a existência de um gradiente nutricional ao longo do cacho tanto na casca quanto na polpa das bagas. As concentrações de K, Ca e Mg, em mg Kg⁻¹, na amostra de polpa das bagas de um cacho inteiro foram 2201, 141 e 126, respectivamente.

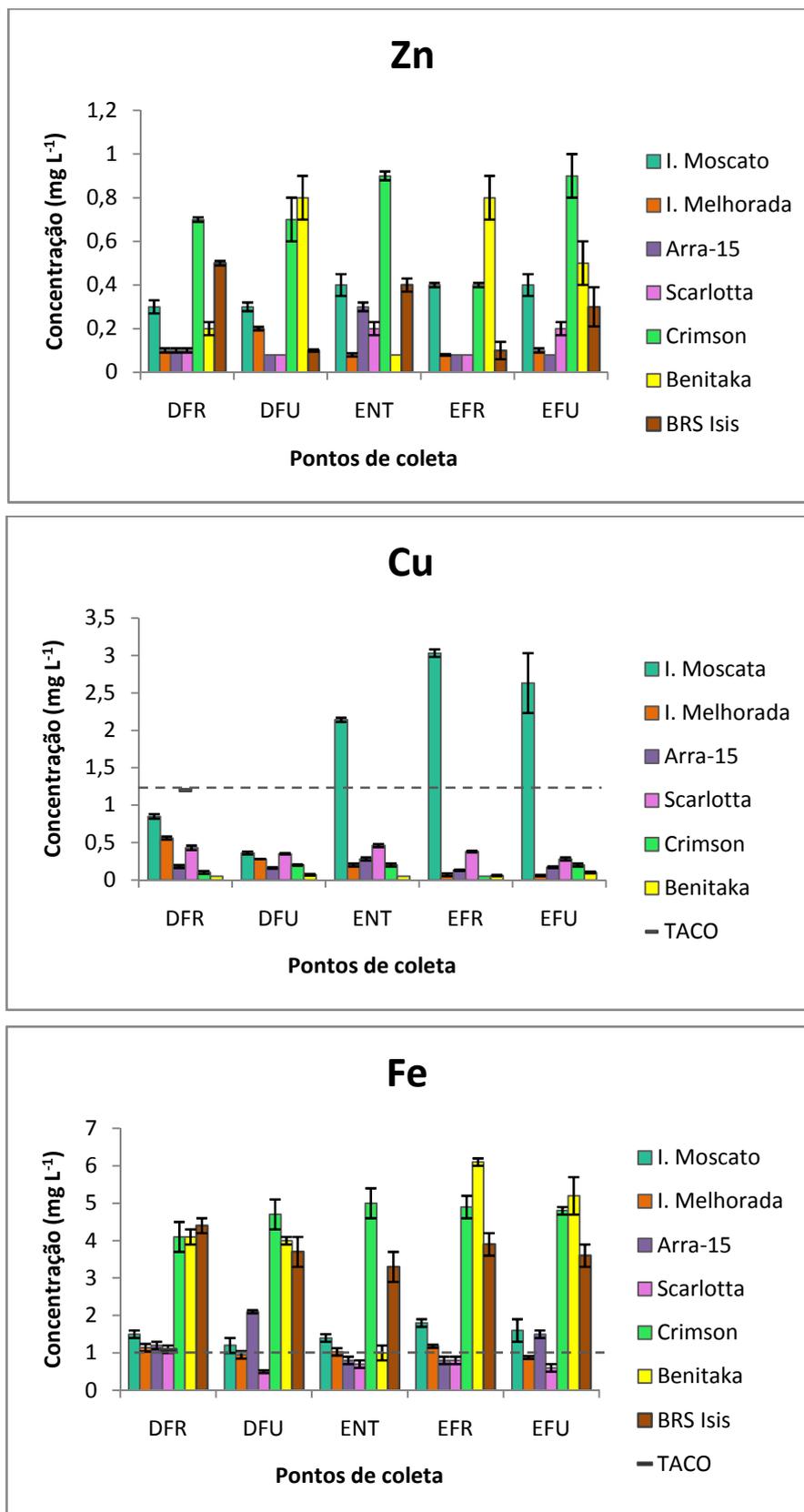
Garcia (1987) determinou nitrogênio total e constituintes inorgânicos em mosto e vinho e encontrou concentração de Mg em mosto que variaram entre 67 a 76 mg L⁻¹, para Ca entre 310 a 500 mg L⁻¹ e K 825 mg L⁻¹ na primeira tomada e 1350 mg L⁻¹ no período próximo a colheita.

Os resultados das concentrações de K, Ca e Mg obtidas para as amostras de mostos do presente estudo foram menores que os valores encontrados destes elementos no estudo de Fagundes *et al.* (2017). E em comparação ao estudo de Garcia (1987) os valores obtidos foram menores para Ca e semelhante para K e Mg. Segundo a Portaria nº 55, de 27 de julho de 2004, a densidade recomendada para suco integral de uva é cerca de 1,057g cm⁻³, assim ajustes foram feitos a fim de comparar os resultados dos trabalhos encontrados na literatura com o trabalho proposto, em mg L⁻¹.

Para os elementos Zn, Fe e Cu foram encontradas concentrações que variaram entre 0,06 - 3,03; 0,5 - 6,1 e 0,1 - 0,9 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela13). As amostras de mosto dos cultivares Crimson, Benitaka e BRS Isis que foram coletadas na mesma fazenda, apresentaram valores maiores de Fe e Zn em comparação às outras variedades. O Mn inibe competitivamente a absorção de Fe pela videira, isto pode justificar as maiores concentrações de Fe nestas amostras, já que, as mesmas apresentaram menores concentrações de Mn. Para Cu as maiores concentrações foram encontradas nos mostos de uva Itália Moscato que variaram entre 0,4 - 3,0 mg L⁻¹ (Figura 15).

Os teores de Fe determinados nas amostras analisadas neste trabalho estão acima dos valores encontrados na literatura para polpa de uva, que se situa em torno de 0,6 mg L⁻¹ (SILVEIRA, 2007). As concentrações de Zn foram semelhantes às das uvas do sul da Ucrânia, já os valores de Cu foram superiores (teor médio de Zn 0,37 mg L⁻¹ e Cu é de 0,05 mg L⁻¹) (YAMI *et al.*, 2016).

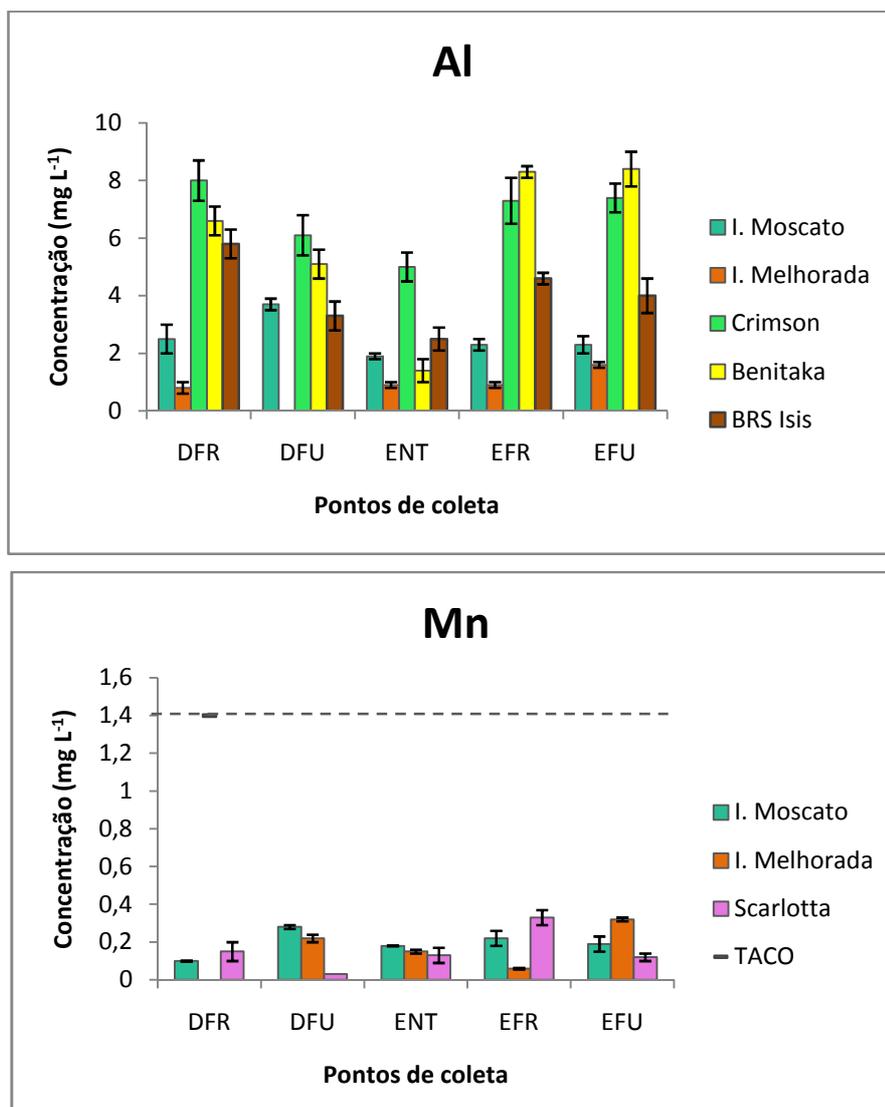
Figura 15 – Concentrações de Zn, Cu e Fe em mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



Conforme a Figura 16 apenas as variedades Itália Moscato, Itália Melhorada, Crimson, Benitaka e BRS Isis apresentaram concentrações de Al superiores ao limite de quantificação do método ($0,6 \text{ mg L}^{-1}$). Catarino *et al.* (2010) determinaram Al, Co, Cu, Cd e Pb em amostras de mosto e de vinho por GF AAS e encontraram o teor médio de Al equivalente a $2,4 \text{ mg L}^{-1}$, inferior ao valor médio de $4,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Al do trabalho proposto.

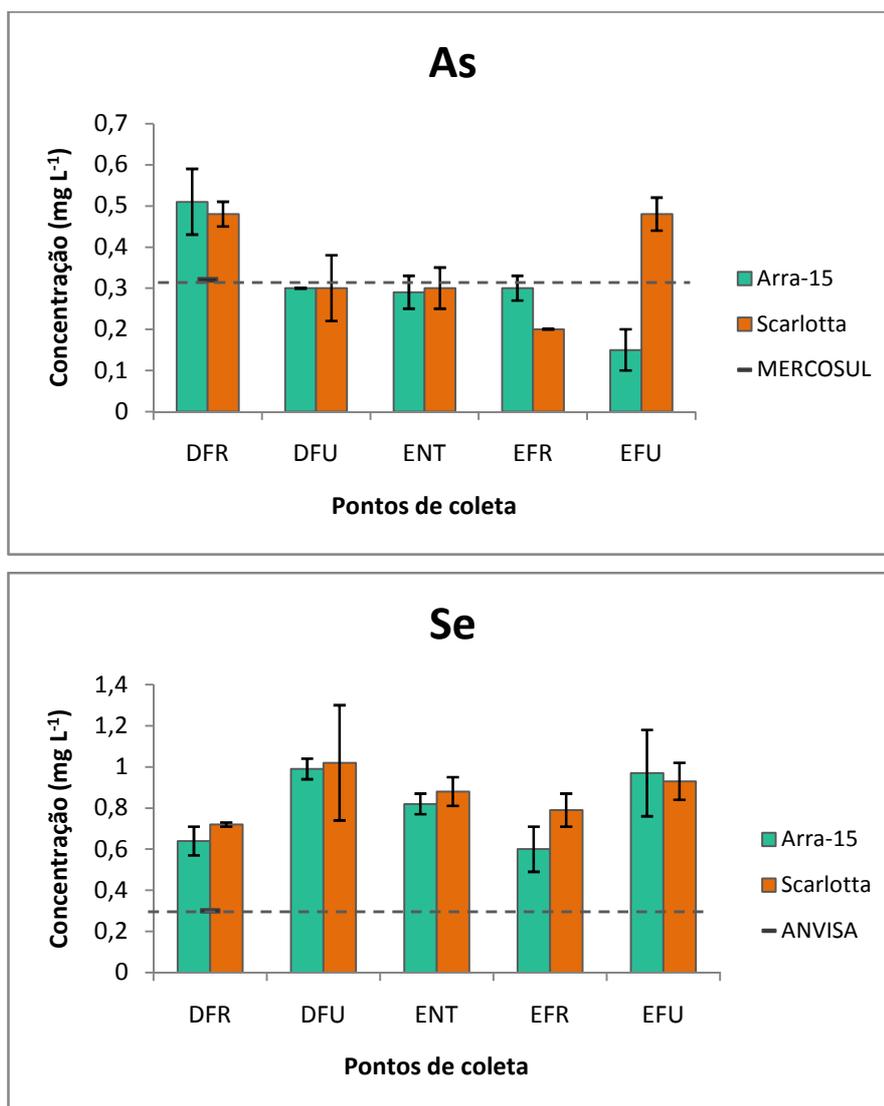
A concentração de Mn variou de $0,06 - 0,33 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 16), semelhante a valores encontrados na literatura para mosto de uva Isabel (MIELE, 1987). As amostras Arra-15, Crimson, Benitaka e BRS Isis apresentaram concentrações abaixo do LOQ do método ($0,03 \text{ mg L}^{-1}$).

Figura 16 – Concentrações de Al e Mn em mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



Em relação aos elementos As e Se, apenas amostras de mosto das variedades de uva Arra-15 e Scarlotta apresentaram concentrações maiores que o LOQ do método proposto. O valor médio de As foi 0,19 mg L⁻¹ e de Se 0,47 mg L⁻¹. Os pontos amostrais localizados no fundo e centro da área de cultivo apresentaram maiores concentrações de Se, tanto nas amostras de uva Arra-15 como Scarlotta (Figura 17).

Figura 17 – Concentrações de As e Se em mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



O grau de diferença na concentração de alguns elementos em estudo e dos encontrados na literatura é em função das variedades da uva, o tipo de cultivo, condições climáticas, tipo de solo, uso de diferentes tipos de adubo e

fungicidas, proximidade de videiras de indústrias e rodovias, entre outros (SILVEIRA, 2007). As amostras de mosto de uva Itália Moscato e Itália Melhorada foram as que mostraram maiores resultados de concentrações de Cu e K, isto pode estar relacionado ao tipo de solo da área de cultivo próximo a uma rodovia e/ou uso de fungicidas à base de Cu em longo prazo e/ou acima das doses permitidas.

De acordo com a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO), a composição química da parte comestível de uva Itália por 100 gramas é de 7 mg para Ca; 0,11 mg para Cu; 0,1 mg para Fe; 162 mg para K; 5 mg para Mg; 0,13 mg para Mn e traços para Zn. Não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias das concentrações dos elementos obtidas neste trabalho e os valores apresentados na TACO, aplicando-se teste t, ao nível de confiança de 95%. Para os elementos Al, As e Se não foram encontradas informações dos teores na TACO.

Segundo o regulamento técnico MERCOSUL, resolução RDC nº42 de 29 de agosto de 2013, o limite máximo para As em frutas frescas de bagos e pequenas é de $0,30 \text{ mg Kg}^{-1}$. Assim, comparando-se as faixas de concentração de As nas amostras de mosto de uva Arra-15 e Scarlotta, nota-se que dois pontos da variedade Scarlotta (DFR e EFU) e um ponto da amostra do cultivar Arra-15 (DFR) apresentaram valores superiores ao limite máximo permitido.

A ANVISA (1965) também determina limite máximo de tolerância (LMT) de contaminantes inorgânicos em alimentos (Tabela 14). Pode-se constatar que os teores encontrados neste trabalho para a maioria dos elementos estão abaixo do limite máximo tolerado. No entanto, os valores encontrados para Se estão acima do LMT em todas as amostras de mosto Arra-15 e Scarlotta, de acordo com as normas da ANVISA.

Tabela 14 – Limite Máximo de Tolerância LMT de contaminantes inorgânicos em alimentos de acordo com as normas da ANVISA.

Elemento	Limite Máximo de Tolerância LMT (mg L^{-1})
Cu	30,0
Se	0,3
Zn	25,0

A quantidade de Se presente em alimentos está relacionada com a quantidade deste elemento no solo onde foi cultivado o alimento. (ELLWANGER, 2015). O Se é um agente antioxidante capaz de inibir ou atrasar o estresse oxidativo nas células e, conseqüentemente, é benéfico no combate de doenças, tais como: doenças cardíacas, câncer, artrite, enfisema, entre outras (NEVES *et al.*, 2014; ELLWANGER, 2015). Já a intoxicação por Se pode provocar náusea, perda de cabelo, falha respiratória e problemas neurológicos (VIARO, 2001).

Segundo a IOM (2000), a dose diária recomendada de Se para um adulto é de 55 µg e o limite de ingestão máximo tolerável é 400 µg. Mas em certas situações patológicas a quantidade de Se necessária pode ser maior que as recomendadas, por exemplo, no tratamento de queimadura grave a dose de até 400 µg de Se/dia são adequadas (SHERKIN, 2009).

A mobilidade e diferentes níveis de toxicidade do As estão associados com as mudanças do estado de oxidação, pois o arsênio inorgânico consumido em períodos prolongados pode provocar riscos à saúde e as espécies orgânicas como arsenocolina ((CH₃)₃AsCH₂CH₂COOH⁺) e arsenobetaina ((CH₃)₃AsCH₂COOH⁺) são consideradas atóxicas (ASIS, 2008). Portanto, é importante maiores investigações de As e Se, como especiação e realização de um estudo complementar com avaliação da bioacessibilidade nas amostras de mosto de uva Arra-15 e Scarlotta.

11.4. ESTUDO ESTATÍSTICO PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE MOSTO DE UVA

Para estabelecer um perfil dos diferentes tipos de uvas produzidas na região do Submédio do São Francisco foi aplicado tratamento estatístico de análises de componentes principais (PCA) e análises por agrupamento hierárquico (HCA). A técnica da análise multivariada foi utilizada para investigar o grande número de dados obtidos e possibilitar caracterizar as semelhanças e as diferenças entre as amostras coletadas.

11.4.1. ANÁLISE DE COMPONENTE PRINCIPAL

A PCA foi realizada sobre a matriz de dados composta por 10 variáveis (Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn) e 35 amostras, levando em consideração os cinco pontos de coleta de cada variedade de uva. Os dados gerados pelas três primeiras componentes sintetizaram uma variância acumulada em torno de 72% dos casos, explicando o conjunto de dados originais, sendo que o primeiro autovalor representa 39,5% da variância total, o segundo 20,4% e o terceiro 12,1%. Na Tabela 15 estão apresentados os valores de pesos para as três componentes principais, o acúmulo de variância e a variância total para análise dos dados.

Tabela 15 – Pesos das variáveis nas componentes principais para as amostras de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE.

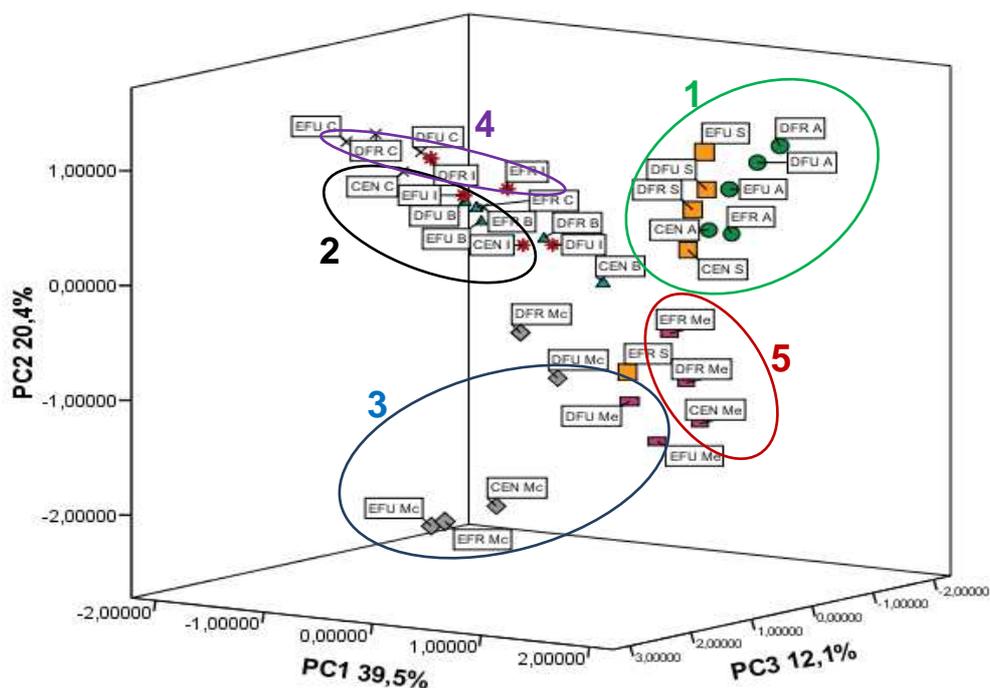
Variáveis	PC1	PC2	PC3
Al	-0,894	0,289	0,054
Fe	-0,874	0,388	-0,013
Se	0,787	0,389	0,019
Mg	0,783	0,411	-0,092
Zn	-0,761	0,224	0,293
As	0,654	0,404	0,051
Mn	0,313	-0,672	0,330
Cu	0,064	-0,636	0,565
K	-0,097	-0,452	-0,707
Ca	0,177	0,465	0,421
Variância Acumulada (%)	39,5	20,4	12,1
Variância Total (%)	39,5	59,9	72,0

A distribuição das amostras de mosto de uva apresentada na Figura 18 mostra o gráfico de *scores* da análise de fatores. Percebe-se que as variações dos elementos nas amostras influenciaram na separação de cinco grupos ao longo das três componentes principais, o primeiro grupo formado por todas as amostras de mosto de uva Arra-15 e Scarlotta que pertencem à mesma fazenda de cultivo, o segundo grupo formado pela maioria das amostras Crimson, Benitaka e uma amostra BRS Isis, o terceiro grupo é formado por amostra de mosto de uva Itália Moscato, o quarto grupo por três amostras BRS

Isis e uma Crimson e, por último, o quinto grupo formado por quase todas as amostras de mosto de uva Itália Melhorada.

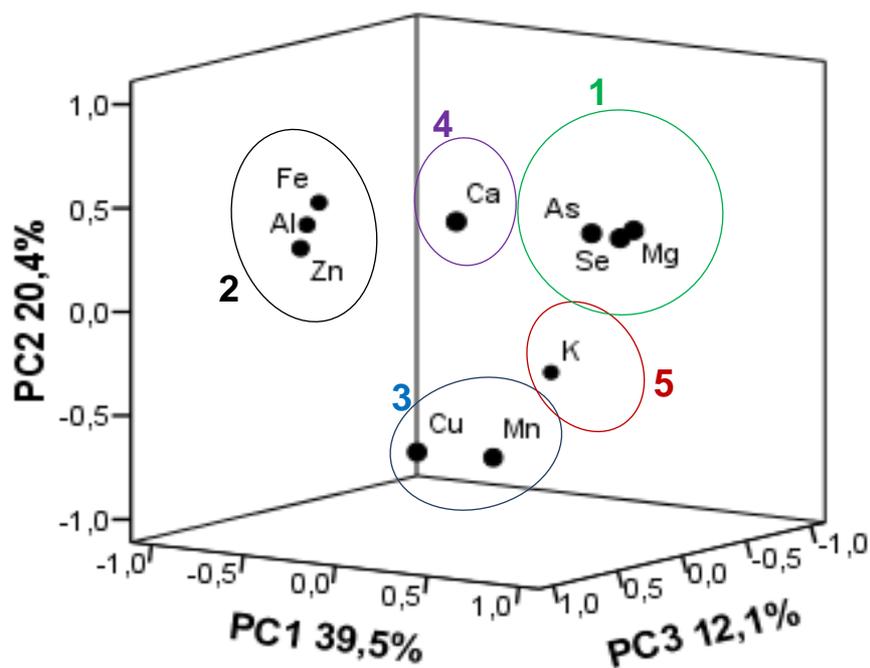
A caracterização das tendências das variáveis foi avaliada pelo gráfico de *loadings* mostrado na Figura 19. Observa-se que os maiores pesos positivos na primeira componente são as variáveis Se, As e Mg, que influenciam as amostras do grupo 1 e o maior peso negativo é observado nas variáveis Al, Fe e Zn, governado pelas amostras do segundo grupo. Pode-se notar, ao longo do eixo PC2 (valores negativos), que as variáveis que mais contribuem no terceiro grupo, são Cu e Mn. Já Ca influencia no agrupamento da maioria das amostras BRS Isis e uma Crimson, que apresentam valores positivos na PC2. O quinto grupo é influenciado por valores negativos no eixo PC3 pelo K.

Figura 18 – Gráfico de Scores das amostras de mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



Legenda: Uva Itália Moscato (◆), Uva Itália Melhorada (■), Uva Arra-15 (●) e Uva Scarlotta (■), Uva Crimson (x), Uva Benitaka (▲) e Uva BRS Isis (★).

Figura 19 – Comportamento das variáveis em relação às três componentes principais.



A Tabela 16 apresenta as correlações entre as dez variáveis consideradas nesse estudo. Essa informação demonstra que as correlações mais altas ocorrem entre as variáveis Fe-Al ($r=0,927$), Zn-Al ($r=0,755$), Zn-Fe ($r=0,744$), Mg-As ($r=0,639$), Mg-Se ($r=0,844$) e Se-As ($r=0,561$), o que pode indicar uma grande interligação do alumínio com o ferro e zinco; e do ferro com o zinco nos mostos de uva em estudo. Os elementos Zn e Fe estão presentes naturalmente em pequenas quantidades nas uvas. Além disso, o Mg também tem uma grande interação com As e Se, e o Se com As nas amostras. Observaram-se também correlação relativamente importante entre os pares Mg-Al ($r=-0,542$), Se-Al ($r=-0,552$) e Fe-Mn ($r=-0,504$), sendo que essa correlação negativa indica diminuição da disponibilidade do elemento com aumento do outro elemento, por exemplo, o Mn inibe a absorção de Fe pela videira.

Segundo Silva (2011) e Lemiska (2013) o excesso de Al em solo ácido resulta no baixo desenvolvimento do sistema radicular das plantas e conseqüentemente menor exploração de volume de solo, o que reduz na absorção de nutrientes, tais como Mg e Ca. Assim, o pH levemente alcalino no solo (Figura 26) inibe a solubilização do alumínio trocável (concentração de Al abaixo do LOQ) e contribuiu para maiores concentrações de Mg nas amostras

de mosto de uva Arra- 15 e Scarlotta. Estas amostras também foram as únicas que apresentaram valores de concentração de Se maiores que o LOQ (0,4 mg L⁻¹), o que concorda com a correlação negativa do Mg e Se com Al.

Tabela 16 – Matriz de correlação entre as variáveis (Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn) das amostra de mosto de uva coletadas em Petrolina/PE.

	Al	As	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Se	Zn
Al	1									
As	-0,404	1,000								
Ca	-0,011	0,318	1,000							
Cu	-0,195	-0,079	-0,289	1,000						
Fe	0,927	-0,371	-0,045	-0,257	1,000					
K	-0,024	-0,125	-0,292	-0,111	-0,063	1,000				
Mg	-0,542	0,639	0,127	-0,173	-0,478	-0,181	1,000			
Mn	-0,361	-0,026	0,093	0,433	-0,504	0,189	-0,035	1,000		
Se	-0,552	0,561	0,178	-0,105	-0,493	-0,266	0,844	-0,012	1,000	
Zn	0,755	-0,320	0,017	0,047	0,744	-0,091	-0,399	-0,246	-0,421	1,000

11.4.2. ANÁLISE DE AGRUPAMENTO HIERÁRQUICO

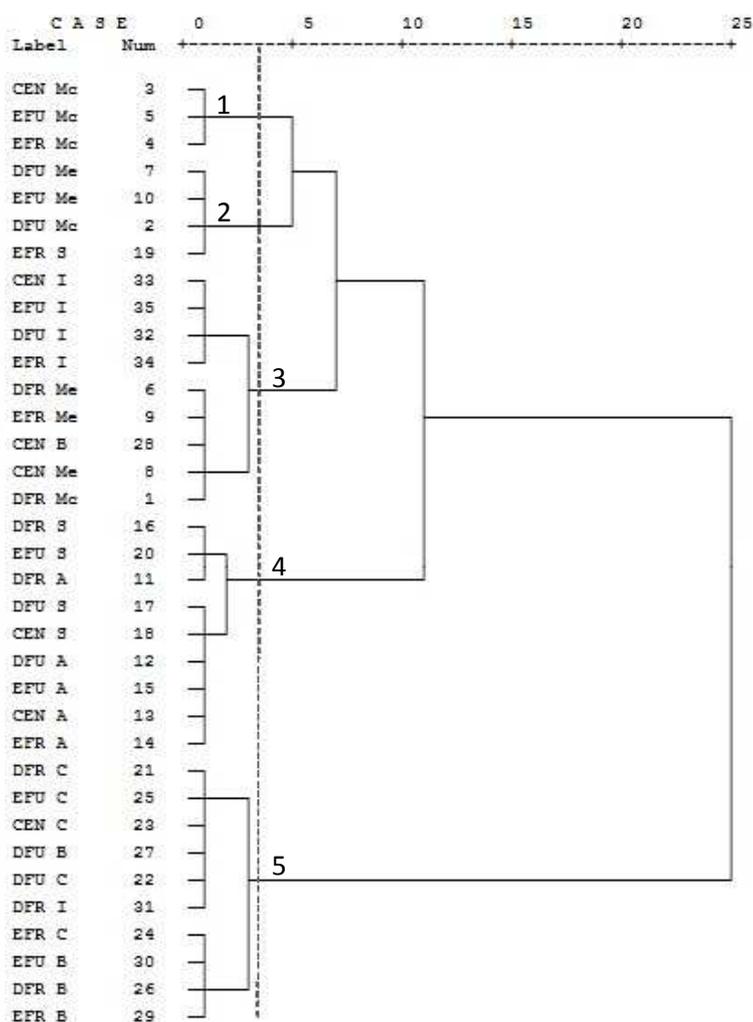
A análise de agrupamento hierárquico foi aplicada e confirmou com as informações obtidas na PCA. Na Figura 20 mostra o dendrograma formado pelas amostras de mosto de uva. Para sua construção o quadrado da distância euclidiana foi utilizado como medida de similaridade das amostras. Pode-se observar a formação de 5 grupos. O grupo 1 é formado pela maioria por amostra de mosto de uva Itália Moscato, localizadas no lado esquerdo e centro da área de cultivo, que apresentam maiores concentração de Cu e Mn. O grupo 2 é formado por mosto de uva Itália Melhorada, uma Scarlotta e outra Itália Moscato. Neste grupo as amostras apresentaram similaridade por possuírem concentrações maiores para K.

O terceiro grupo é composto por todas as amostras BRS Isis e algumas de Itália Melhorada. O 4º grupo difere dos demais devido a detecção de As e Se nas amostras de mosto Arra-15 e Scarlotta e o alto teor de Mg. Por fim, as concentrações de Fe, Al e Zn influenciam a similaridade do quinto grupo

formado pela maioria das amostras de mosto Benitaka e Crimson que pertencem à mesma fazenda.

Os resultados alcançados com a HCA completam aqueles obtidos na PCA, fornecendo uma separação entre os perfis das variedades de mosto de uvas, com algumas dispersões. Entretanto, a análise de componente principal permitiu uma melhor interpretação e distinção dos grupos em relação à variedade de mosto.

Figura 20 – Dendrograma das classes formadas pelas proximidades das semelhanças entre os grupos - Mosto de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



11.5. VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO

11.5.1. LIMITE DE DETECÇÃO (LOD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ)

Os valores de LOD e LOQ para o procedimento de pseudo-decomposição assistida por micro-ondas com cavidade para determinação multielementar por ICP OES em amostras de solo estão exibidos na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores de LOD e LOQ estimados para o procedimento de pseudo-decomposição assistida por micro-ondas com cavidade em amostras de solo por ICP OES.

Elemento	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Co	0,2	0,6
Cu	0,5	1,6
Mn	0,1	0,4
Ni	0,3	0,8
V	0,2	0,7
Pb	1,0	2,9
Zn	0,8	2,4
Fe	1,3	3,8

Os valores de LOQ variaram de $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para Mn a $3,8 \mu\text{g g}^{-1}$ para Fe no método analítico utilizado. No trabalho desenvolvido por Consonni (2015) na etapa de validação do método analítico USEPA 3051a e análise por ICP OES, foram calculados os valores de LOQ em mg Kg^{-1} para 11 elementos em amostra de solo. Em comparação aos valores de LOQ obtidos neste trabalho para Ni e Fe, os valores de LOQ obtidos por Consonni foram maiores, $1,3$ e $8,9 \text{ mg Kg}^{-1}$ respectivamente. Já para Co, Cu e Mn foram semelhantes, com valores de $0,3$, $0,9$ e $0,1$, nesta ordem. E V e Zn os valores de LOQ foram menores.

Amorin (2012) realizou determinações em 21 elementos de amostras de sedimentos com a utilização do método USEPA 3051a e análise por ICP OES. Os valores de LOQ calculados para Co, Mn, Ni, V, Pb, e Zn foram iguais a $1 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo que Cu apresentou LOQ de $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e Fe $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$. Em vista disso e em comparação aos valores de LOQ obtidos neste trabalho para Co, Mn, Ni e V, verifica-se que os LOQ são menores que $1 \mu\text{g g}^{-1}$, e menores que $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$ para o Fe. Já para Cu, Pb e Zn os valores de LOQ foram maiores. Deste modo, os limites de quantificação foram considerados satisfatórios para análises de amostras ambientais por ICP OES, uma vez que não existe diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores obtidos e os valores de trabalhos realizados anteriormente, quando aplicado o teste t ao nível de confiança de 95%.

11.5.2. DADOS DAS CURVAS ANALÍTICAS

Na Tabela 18 estão representados os coeficientes de regressão **a** e **b** das equações da reta e coeficiente de correlação para cada elemento. Observa-se que os valores encontrados para coeficiente de correlação (*r*) variaram entre 0,9991 a 0,9999, bastante próximos de 1,0.

Os coeficientes angulares das retas apresentaram valores altos que garantem a diferenciação entre duas concentrações muito próximas, já que baixas variações na concentração obtêm-se grandes variações nos sinais medidos (BRITO *et al.*, 2003).

Tabela 18 – Valor do coeficiente de correlação e equações da reta para cada elemento determinado por ICP OES.

Elemento	Equação da reta	Coeficiente de correlação	Faixa de trabalho
Co	$y = 10352x + 415$	0,9997	0,6 - 5
Cu	$y = 16291x + 48$	0,9994	1,6 - 5
Mn	$y = 141242,6x + 8826$	0,9993	0,4 - 5
Ni	$y = 18135x + 275$	0,9999	0,8 - 5
V	$y = 15582x + 95$	0,9995	0,7 - 5
Pb	$y = 1122x + 9$	0,9993	2,9 - 5
Zn	$y = 15367x + 1113$	0,9991	2,4 - 5
Fe	$y = 5461x + 410$	0,9994	3,8 - 100

11.5.3. AVALIAÇÃO DA PRECISÃO PARA AS AMOSTRAS DE SOLO

Para a análise de 10 replicatas de uma amostra de solo, que é considerada uma amostra complexa, devido as suas diversas fontes de formação, obteve-se valores de RSD% menores que 9%, conforme os valores na Tabela 19. Isto indica uma boa homogeneidade da mesma (RIBANI *et al.*, 2004).

Tabela 19 – Desvio padrão relativo (RSD) de 10 replicatas de uma amostra de solo coletadas em Petrolina/PE para cada elemento determinado por ICP OES.

Elemento	RSD (%)
Co	4,6
Cu	5,0
Mn	5,5
Ni	5,8
V	6,2
Pb	7,8
Zn	3,7
Fe	8,6

11.5.4. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO PARA AS AMOSTRAS DE SOLO

A exatidão do método proposto foi avaliada através da análise de material de referência certificado (CRM) e pela técnica de adição de analito. Os valores obtidos com o uso do CRM do solo San Joaquin (NIST 2709a), média e intervalo de confiança de ensaios em triplicata, foram comparados aos valores certificados através da aplicação do teste t pareado, ao nível de confiança de 95%. O teste estatístico mostrou que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias dos elementos.

Na Tabela 20 pode-se observar os percentuais de recuperação obtidos, que variaram entre 82 ± 1 e $112 \pm 2\%$, com exceção de V. Estes valores são considerados satisfatórios e estão de acordo a Associação Oficial de Químicos Agrícolas (Do inglês: Association of Official Agricultural Chemists) (AOAC,

2018). Também foi avaliado o desvio padrão relativo (RSD%) das amostras de CRM em triplicatas e apresentaram percentuais menores que 10%.

O preparo de amostra que utiliza água régia é conhecido como decomposição parcial ou pseudo-digestão, já que, não é possível extrair completamente os elementos associados à fração silicato presente no solo (SACRAMENTO, 2010). Isto pode justificar os percentuais baixos de concordância para as concentrações de V (79 – 86%). No entanto, para este trabalho de estudo ambiental os valores são aceitáveis, já que pretende-se investigar as concentrações dos elementos que provavelmente estejam disponíveis para biota. (SILVA, 2012).

Tabela 20 – Resultados obtidos pela análise do CRM NIST 2709a usando o método analítico proposto USEPA 3051a e determinação por ICP OES.

Elemento	Valor determinado (mg Kg ⁻¹)	Valor certificado (mg Kg ⁻¹)	Recuperação (%)	RSD% (n=3)
Co	12,7 ± 0,6	12,8 ± 0,2	100 ± 6	4,1
Cu	34,2 ± 0,09	33,9 ± 0,5	101 ± 1	0,2
Mn	468,1 ± 12,2	529 ± 18	89 ± 1	2,6
Ni	80,0 ± 0,2	85 ± 2	94 ± 2	0,2
V	86,6 ± 0,7	110 ± 11	79 ± 7	0,7
Pb	20,9 ± 2,3	17,3 ± 0,1	112 ± 2	9,7
Zn	95,4 ± 0,7	103 ± 4	93 ± 7	0,6
Fe	27313 ± 491	33000 ± 700	82 ± 1	1,6

Resultados expressos como média ± intervalo de confiança para nível de 95%

No processo de adição padrão foi estudada a quantificação de analitos de interesse em três níveis de concentração (0,5; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹) em triplicata. As recuperações obtidas para os solos de cultivos distintos de uva variaram entre 80 ± 0,5 e 119 ± 1,3%, consideradas dentro da faixa recomendada (Tabela 21), exceto para Mn que apresentou recuperações baixas nos solos de cultivo de uva Itália Moscato para todos os níveis e no solo de cultivo de uva Itália Melhorada para o nível de 1,0 mg L⁻¹. Para Fe, que está presente nas amostras em altas concentrações, não foi pertinente aplicar o teste de adição e recuperação para as concentrações de 0,5 a 2,0 mg L⁻¹, usadas no estudo.

Tabela 21 – Estudo de adição e recuperação para as amostras de solos de cultivo de videira coletadas em Petrolina/PE.

Solo	Elemento	Recuperação (%)		
		0,5 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	2,0 mg L ⁻¹
Moscato	Cu	84 ± 3	95 ± 2	101 ± 3
	Mn	48 ± 11	75 ± 1	74 ± 2
	Pb	92 ± 3	100 ± 2	109 ± 1
	Zn	91 ± 4	105 ± 4	109 ± 2
	Co	86 ± 1	92 ± 3	91 ± 3
	Ni	93 ± 1	94 ± 2	99 ± 1
	V	74 ± 1	85 ± 2	91 ± 2
Melhorada	Cu	91 ± 2	96 ± 1	102 ± 4
	Mn	80 ± 2	74 ± 4	80 ± 1
	Pb	93 ± 1	103 ± 3	109 ± 2
	Zn	97 ± 2	105 ± 4	112 ± 6
	Co	88 ± 1	93 ± 1	88 ± 2
	Ni	97 ± 2	95 ± 2	99 ± 2
	V	86 ± 2	85 ± 1	90 ± 2
Arra-15	Cu	102 ± 2	99 ± 3	100 ± 4
	Mn	87 ± 5	85 ± 4	88 ± 2
	Pb	113 ± 1	112 ± 2	114 ± 2
	Zn	119 ± 1	109 ± 4	113 ± 4
	Co	92 ± 1	94 ± 1	90 ± 3
	Ni	106 ± 2	98 ± 2	99 ± 2
	V	96 ± 1	93 ± 2	92 ± 2
Scarlotta	Cu	105 ± 2	103 ± 4	107 ± 3
	Mn	88 ± 1	92 ± 7	84 ± 6
	Pb	112 ± 1	115 ± 2	113 ± 1
	Zn	119 ± 1	112 ± 1	114 ± 3
	Co	93 ± 1	94 ± 1	90 ± 1
	Ni	107 ± 2	101 ± 4	102 ± 2
	V	97 ± 1	93 ± 4	94 ± 3
Crimson	Cu	95 ± 3	94 ± 7	87 ± 6
	Mn	85 ± 2	86 ± 5	80 ± 1
	Pb	96 ± 2	92 ± 5	83 ± 2
	Zn	92 ± 1	94 ± 1	88 ± 3
	Co	94 ± 3	92 ± 6	87 ± 4
	Ni	94 ± 2	94 ± 5	85 ± 5
	V	91 ± 3	90 ± 6	81 ± 1

Tabela 21 – Estudo de adição e recuperação para as amostras de solos de cultivo de videira coletadas em Petrolina/PE (Continuação).

Solo	Elemento	Recuperação (%)		
		0,5 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	2,0 mg L ⁻¹
Benitaka	Cu	91 ± 3	86 ± 1	88 ± 3
	Mn	85 ± 1	81 ± 1	84 ± 4
	Pb	89 ± 4	84 ± 2	87 ± 1
	Zn	86 ± 1	86 ± 1	89 ± 2
	Co	90 ± 3	85 ± 1	87 ± 2
	Ni	89 ± 3	83 ± 1	85 ± 3
	V	86 ± 3	80 ± 1	81 ± 1
BRS Isis	Cu	93 ± 3	85 ± 1	87 ± 4
	Mn	93 ± 5	86 ± 6	87 ± 7
	Pb	95 ± 1	85 ± 1	88 ± 5
	Zn	98 ± 3	86 ± 1	87 ± 3
	Co	94 ± 2	87 ± 1	87 ± 3
	Ni	94 ± 1	84 ± 1	83 ± 3
	V	93 ± 2	88 ± 8	82 ± 2

11.6. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS PARA AMOSTRAS DE SOLOS

Os resultados obtidos das concentrações médias e a estimativa dos intervalos de confiança referentes a determinações dos elementos Cu, Mn, Pb, Zn, Co, Ni, V e Fe em amostras de solos encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22 – Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Pb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn nas amostras de solo de cultivo de uvas Itália Moscato, Itália Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em Petrolina/PE.

Solo	Pontos	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe (%)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Moscato	DFR	15,3 ± 0,4	9,7 ± 0,7	53,5 ± 2,1	0,696 ± 0,001	199,0 ± 12,5	19,1 ± 3,8	30,6 ± 0,3	134,7 ± 7,6
	DFU	14,8 ± 0,8	10,9 ± 0,5	59,8 ± 5,6	1,09 ± 0,06	230,0 ± 16,5	37,1 ± 2,6	34,7 ± 0,5	126,1 ± 12,6
	CEN	15,6 ± 1,2	10,0 ± 0,1	63,7 ± 1,9	0,83 ± 0,03	231,0 ± 7,5	21,0 ± 1,4	29,3 ± 0,7	131,4 ± 6,3
	EFR	14,1 ± 0,9	10,8 ± 0,5	63,7 ± 3,8	1,05 ± 0,03	293 ± 23	24,3 ± 0,7	31,7 ± 1,6	154,3 ± 4,8
	EFU	20,7 ± 2,7	30,1 ± 4,9	69,4 ± 0,9	1,81 ± 0,09	650 ± 90	56,7 ± 1,5	25,5 ± 4,5	114,7 ± 6,6
Melhorada	DFR	15,2 ± 1,1	11,2 ± 0,7	38,5 ± 1,5	0,84 ± 0,05	130,0 ± 2,1	17,7 ± 1,4	32,1 ± 0,7	82,3 ± 1,7
	DFU	16,3 ± 1,1	10,4 ± 0,9	39,0 ± 0,7	0,70 ± 0,02	125,0 ± 2,6	16,6 ± 0,04	28,3 ± 0,6	72,8 ± 1,8
	CEN	17,3 ± 1,3	11,0 ± 0,3	48,7 ± 0,9	1,13 ± 0,04	166 ± 13	21,2 ± 0,5	36,9 ± 1,5	102 ± 2,3
	EFR	<LOQ	<LOQ	24,5 ± 0,5	1,29 ± 0,04	151,0 ± 8,4	10,3 ± 1,1	31,6 ± 4,6	68,5 ± 3,4
	EFU	<LOQ	<LOQ	26,0 ± 1,2	0,82 ± 0,02	162,0 ± 7,8	8,8 ± 1,5	18,8 ± 2,7	71,5 ± 2,3
Arra-15	DFR	<LOQ	<LOQ	10,0 ± 1,5	0,28 ± 0,03	101,2 ± 9,4	15,4 ± 2,7	6,8 ± 0,1	26,3 ± 4,1
	DFU	<LOQ	<LOQ	16,9 ± 1,3	0,51 ± 0,02	156,9 ± 8,3	31,9 ± 2,5	7,7 ± 0,8	40,2 ± 1,9
	CEN	<LOQ	<LOQ	22,4 ± 2,5	0,32 ± 0,01	136,5 ± 7,0	25,2 ± 1,8	6,1 ± 0,4	47,7 ± 3,3
	EFR	<LOQ	<LOQ	20,9 ± 0,7	0,37 ± 0,03	183,0 ± 0,05	25,8 ± 1,2	8,0 ± 1,2	48,5 ± 1,2
	EFU	<LOQ	<LOQ	9,1 ± 0,5	0,47 ± 0,1	74,7 ± 5,6	28,1 ± 1,4	6,4 ± 0,6	20,7 ± 4,2
Scarlotta	DFR	<LOQ	<LOQ	10,1 ± 1,4	0,90 ± 0,02	335,4 ± 6,3	7,8 ± 0,9	16,3 ± 0,8	62,6 ± 2,3
	DFU	<LOQ	<LOQ	19,6 ± 2,6	0,55 ± 0,04	117,5 ± 13,2	65,3 ± 3,9	12,2 ± 1,5	14,5 ± 2,5
	CEN	<LOQ	<LOQ	3,4 ± 0,8	0,71 ± 0,02	129,3 ± 4,4	12,5 ± 1,0	13,1 ± 0,2	19,5 ± 2,4
	EFR	<LOQ	<LOQ	2,2 ± 0,6	0,60 ± 0,03	173,8 ± 7,8	3,3 ± 0,5	10,8 ± 0,7	22,9 ± 3,4
	EFU	<LOQ	<LOQ	13,0 ± 0,4	0,72 ± 0,01	203,9 ± 12,7	32,1 ± 1,1	14,2 ± 0,6	40,5 ± 3,8

Tabela 22 – Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Pb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn nas amostras de solo de cultivo de uvas Itália Moscato, Itália Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em Petrolina/PE (Continuação).

Solo	Pontos	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe (%)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Crimson	DFR	4,3 ± 0,3	2,1 ± 0,1	11,5 ± 1,0	0,51 ± 0,04	90,7 ± 5,1	5,1 ± 0,1	12,9 ± 1,4	34,6 ± 0,3
	DFU	3,2 ± 0,1	1,7 ± 0,2	10,2 ± 0,6	0,56 ± 0,04	79,6 ± 3,3	5,4 ± 0,6	13,0 ± 0,7	31,8 ± 2,3
	CEN	5,3 ± 1,0	1,6 ± 0,2	10,9 ± 0,6	0,51 ± 0,02	79,7 ± 4,2	4,2 ± 0,4	11,3 ± 0,2	29,4 ± 1,0
	EFR	3,8 ± 0,9	1,5 ± 0,1	12,0 ± 0,4	0,501 ± 0,005	92,7 ± 2,3	4,3 ± 0,04	12,0 ± 0,3	33,4 ± 1,4
	EFU	3,2 ± 0,2	1,1 ± 0,3	7,8 ± 0,6	0,45 ± 0,02	69,8 ± 2,8	3,8 ± 0,1	11,8 ± 0,8	24,6 ± 0,1
Benitaka	DFR	3,3 ± 0,7	1,4 ± 0,2	11,8 ± 0,4	0,45 ± 0,02	54,3 ± 3,4	3,5 ± 1,2	11,2 ± 0,1	20,3 ± 1,3
	DFU	7,3 ± 1,1	3,0 ± 0,3	20,3 ± 0,6	0,89 ± 0,04	129,5 ± 3,0	8,5 ± 0,5	17,8 ± 0,1	45,9 ± 0,3
	CEN	3,9 ± 0,9	0,9 ± 0,2	10,6 ± 0,9	0,440 ± 0,003	50,8 ± 6,3	2,7 ± 0,5	11,9 ± 0,4	36,0 ± 3,3
	EFR	3,2 ± 0,3	1,5 ± 0,3	11,7 ± 0,5	0,56 ± 0,03	64,0 ± 2,8	3,9 ± 0,2	12,3 ± 0,6	23,1 ± 0,8
	EFU	5,4 ± 0,6	2,6 ± 0,2	13,3 ± 1,3	0,812 ± 0,002	81,5 ± 7,3	6,2 ± 0,2	16,5 ± 0,5	29,4 ± 2,2
BRS Isis	DFR	<LOQ	1,1 ± 0,3	10,8 ± 0,3	0,45 ± 0,02	83,4 ± 1,4	4,4 ± 0,1	11,3 ± 0,2	25,4 ± 1,1
	DFU	4,5 ± 0,4	1,7 ± 0,1	9,7 ± 0,7	0,65 ± 0,04	61,1 ± 6,5	5,3 ± 0,3	13,9 ± 1,2	24,6 ± 2,2
	CEN	4,4 ± 0,3	1,5 ± 0,2	8,6 ± 0,6	0,61 ± 0,04	72,1 ± 3,2	5,2 ± 0,4	14,3 ± 1,2	21,1 ± 1,3
	EFR	4,6 ± 0,2	1,6 ± 0,1	11,3 ± 0,3	0,62 ± 0,02	77,7 ± 1,7	5,4 ± 0,2	14,6 ± 0,5	27,4 ± 1,1
	EFU	3,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	8,7 ± 0,7	0,67 ± 0,02	65,3 ± 4,1	6,2 ± 0,3	14,9 ± 0,4	23,9 ± 2,0
Faixa ($\mu\text{g g}^{-1}$)		3,2 - 20,7	0,9 - 30,1	2,2 - 69,4	0,28 - 1,81	50,8 - 650	2,7 - 65,3	6,4 - 36,9	14,5 - 154,3
CONAMA (VRQs)		13,0	4,0	5,0	-	-	9,0	24,0	35,0

Resultados expressos como média ± intervalo de confiança para nível de 95%

<LOQ = menor que o limite de quantificação

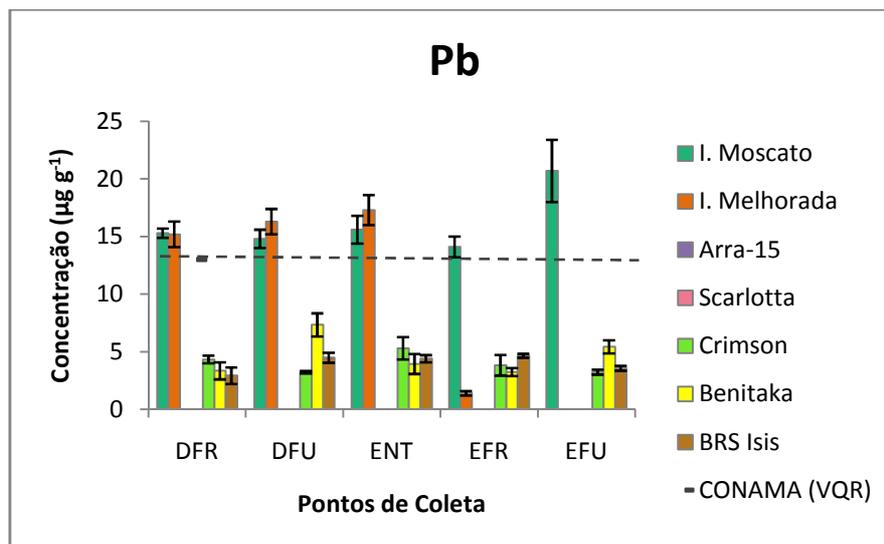
O conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da resolução nº 420/2009 propõe valores orientadores de qualidade de solo quanto à presença de elementos essenciais e potencialmente tóxicos. Os valores orientados na Tabela 23 são estabelecidos em Valores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI). Sendo os VRQs estabelecidos a partir de interpretação estatística dos resultados analíticos obtidos em amostras coletadas nos principais tipos de solo do estado e define qualidade natural do solo; o VP é a concentração limite de uma determinada substância no solo e o VI é a concentração com riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana (CONAMA, 2009). Os VRQs do estado de Pernambuco são estabelecidos pela Instrução Normativa CPRH Nº 7 de 07/07/2014.

Tabela 23 – Valores orientadores para solo pela resolução CONAMA 420/2009 e Instrução Normativa CPRH Nº 7 de 07/07/2014.

Substâncias	Solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
	VRQs	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola APMax	Residual	Industrial
Pb	13	72	180	300	900
Co	4	25	35	65	90
Cu	5	60	200	400	600
Fe	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-
Ni	9	30	70	100	130
V	24	-	-	-	1000
Zn	35	300	450	1000	2000

Assim, caso as concentrações dos metais presentes no solo sejam iguais ou inferiores aos VRQs, o mesmo não é considerado como contaminado. Com base nisto, e nos valores das Tabelas 22 e 23, observa-se que todas as amostras de solo possuíram valores menores que $72 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb, ou seja, abaixo do limite definido de prevenção. As concentrações de Pb variaram de $3,2$ a $20,7 \mu\text{g g}^{-1}$ e somente os solos de cultivo Moscato e três amostras de cultivo Melhorada apresentaram valores maiores que o VRQ para este elemento conforme a Figura 21.

Figura 21 – Concentrações de Pb em solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



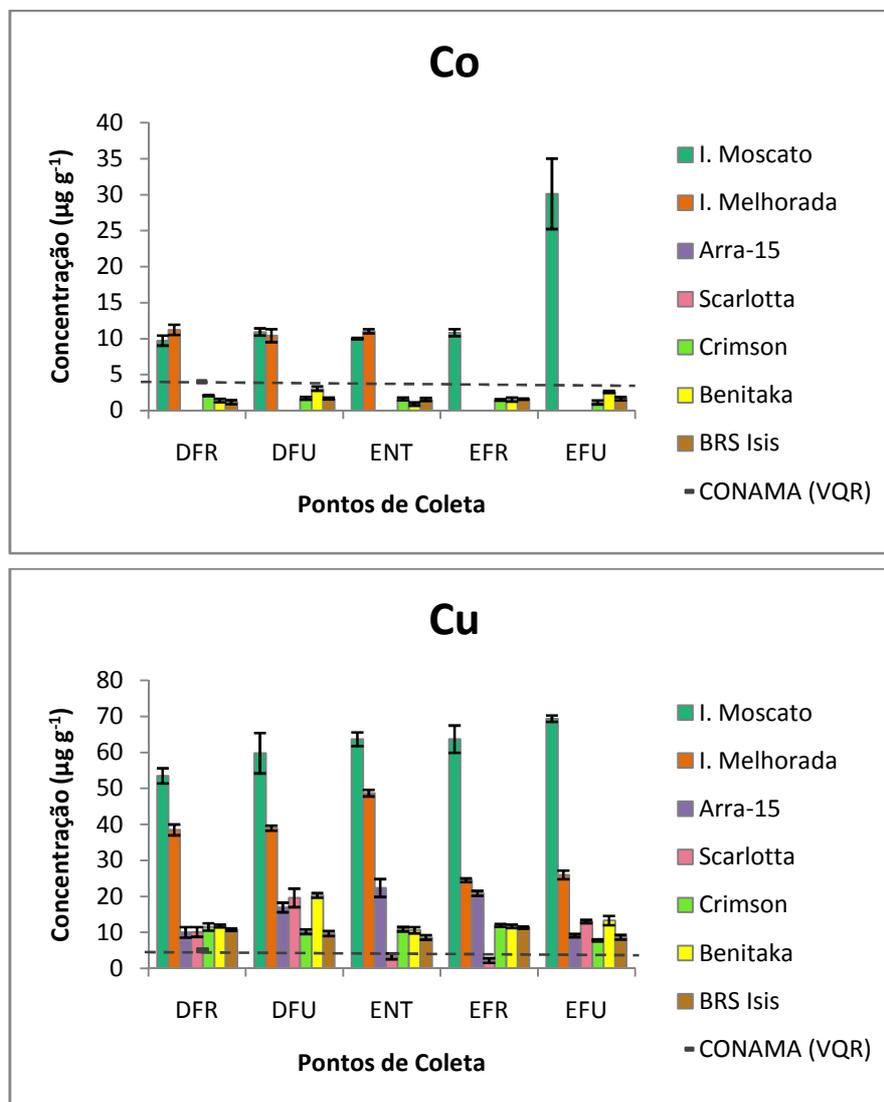
A mobilidade do Pb no solo para o fruto (uva) é muito lenta em condições naturais, porque acima de pH 5,4 (Figura 26), os carbonatos de chumbo ($PbCO_3$ e $Pb_2(OH)_2CO_3$) são formados e retidos no solo (ATSDR, 2007). Isso explica as concentrações encontradas nas amostras de solo enquanto que nas amostras de mosto de uva os valores de concentração para Pb estavam abaixo do LOQ para todas as amostras (Tabela 9).

A Figura 22 mostra as concentrações de Co e Cu em solo de videiras. As amostras de cultivo de solo Moscato e Melhorada apresentaram valores de Co com concentrações maiores que o VRQ estabelecido nos solos pernambucenses, que variaram de 0,9 a 30,1 $\mu g g^{-1}$. Além disso, o ponto EFU das amostras Moscato apresentou valor superior à concentração limite permitida de Co no solo.

As concentrações de Cu nos solos variaram entre 2,2 a 69,4 $\mu g g^{-1}$. Apenas duas amostras (CEN e EFR) de cultivo de uva Scarlotta tiveram valores menores que o VRQ para Cu, as demais amostras possuíam concentrações maiores que VRQ e menores que VP. Somente três amostras de solo do centro e lado esquerdo da área de cultivo Moscato (CEN, EFR e EFU) foram superiores a concentração limite de prevenção para Cu. As concentrações mais altas nos solos estudados podem estar associadas a tratamentos cúpricos utilizados para proteger videiras contra doenças fúngicas

se aplicados em doses acima das recomendadas, como discutido anteriormente.

Figura 22 – Concentrações de Co e Cu em solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.

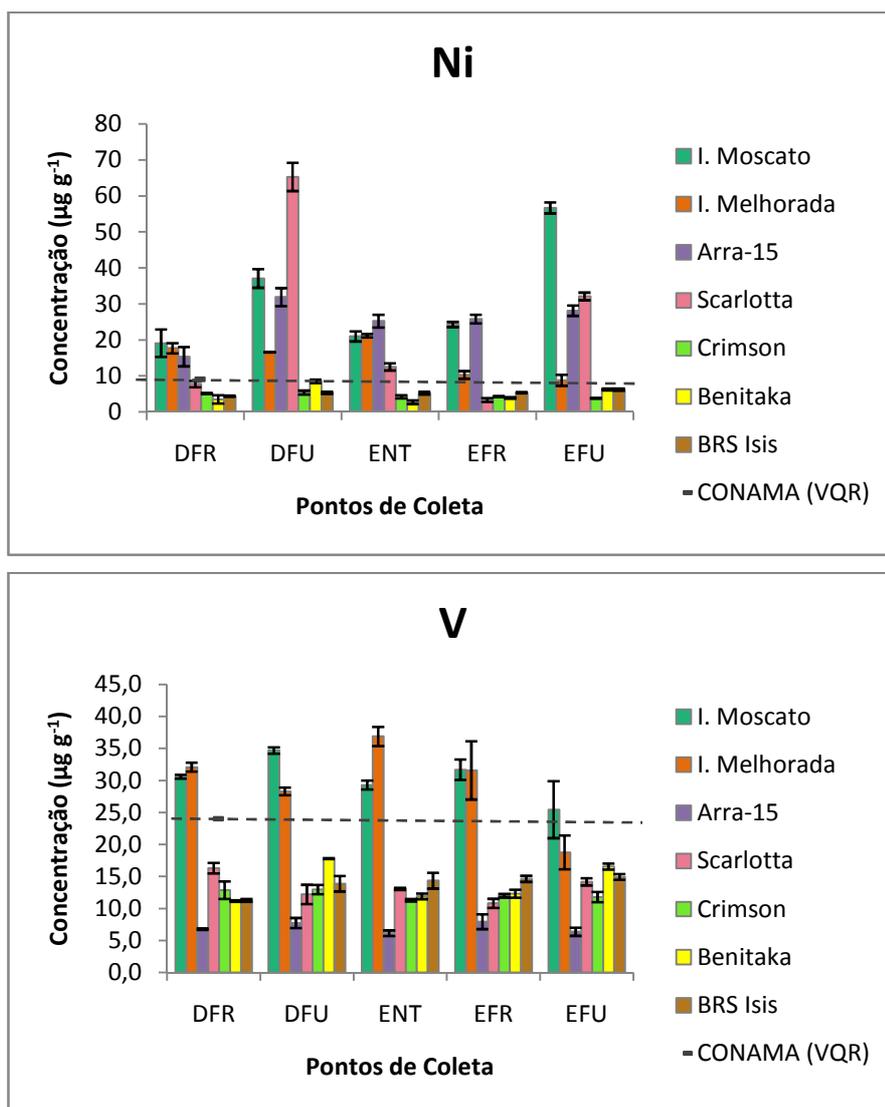


As amostras de cultivo de uva Crimson, Benitaka, BRS Isis, dois pontos localizados na frente da área de estudo do cultivo de uva Scarlotta e mais um ponto do cultivo de Itália Melhorada (EFU) apresentaram concentrações de Ni inferiores ao VRQ de Pernambuco. Com variação de 2,7 a 65,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Ni, os solos coletados no fundo das áreas de duas amostras Moscato (DFU e EFU), uma Arra-15 (DFU) e duas Scarlotta (DFU e EFU) tiveram resultados que ultrapassaram o valor permitido, mas ainda menores que os valores de

intervenção (Figura 23). A maioria das amostras que apresentaram concentrações maiores que VP possuíam pH maior que 6,7 (Figura 26), nesse valor o níquel pode existir predominantemente na forma insolúvel, como hidróxido de níquel, isto porque a solubilidade do Ni é limitada pela presença de hidróxidos, fosfatos e carbonatos, ou seja, sua disponibilidade é inversamente relacionada ao pH do meio (SANTOS, 2013).

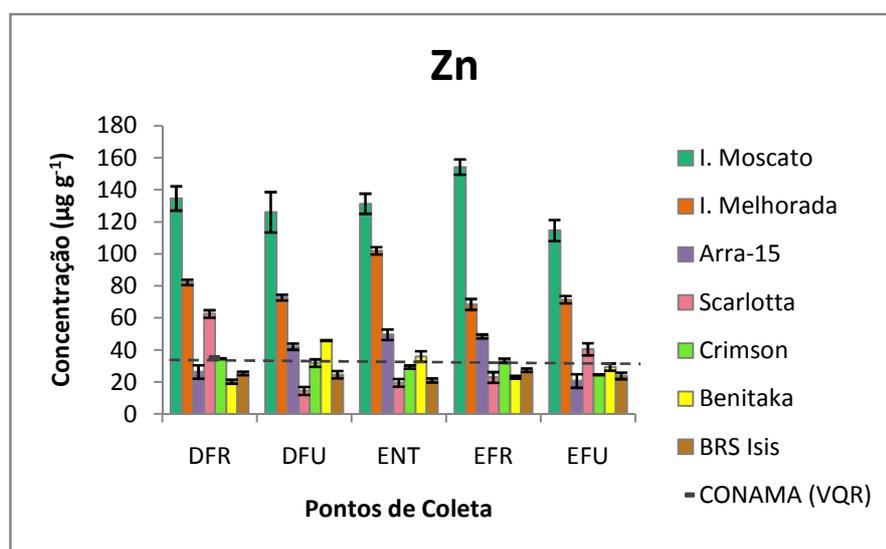
Os resultados de V tiveram uma variação de 6,4 a 36,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ com valores menores do que o VRQ para a maioria das amostras estudadas. Somente os solos de cultivo Itália Moscato e um solo de cultivo Itália Melhorada possuíam concentrações maiores que os VRQ (Figura 23).

Figura 23 – Concentrações de Ni e V em solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



Todas as amostras de solo apresentaram resultados inferiores ao limite permitido de prevenção para Zn, com variação de 14,5 a 154,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 24). Além disso, todas as amostras de Crimson, Benitaka, BRS Isis, mais dois pontos de amostra Arra-15 (DFR E EFU) e três pontos de amostra Scarlotta (DFU, CEN E EFR) tiveram concentração abaixo do VRQ para este elemento. O processo de retenção de Zn no sistema radicular das videiras está envolvido no mecanismo de adsorção e precipitação (KUU; BAKER, 1980).

Figura 24 – Concentrações de Zn em solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



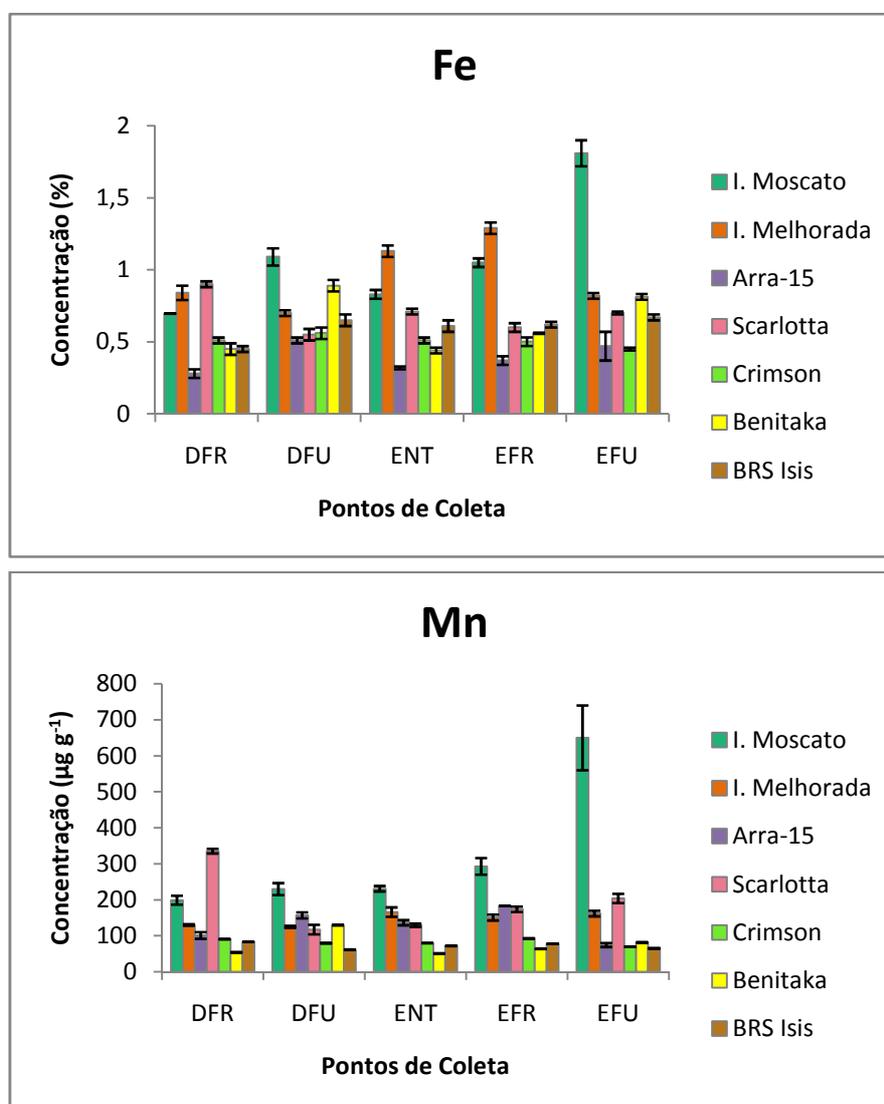
Na resolução 420/2009 do CONAMA e na Normativa CPRH Nº 7 de 07/07/2014 não são estipulados valores definidos de VRQ, VP e VI para os elementos Mn e Fe, uma vez que estes são geralmente encontrados em altas concentrações no solo.

Deste modo, de acordo com as Figuras 21, 22, 23, 24, 25 e a Tabela 22 é possível visualizar que as amostras de solo de cultivo de uva Itália Moscato e Melhorada foram as que apresentaram maiores resultados de concentrações para a maioria dos elementos estudados, sendo que nenhuma amostra ultrapassou o valor estipulado para uma intervenção em solos agrícolas com base na resolução 420/2009 do CONAMA.

Segundo esta resolução as amostras de solo Itália Melhorada, Crimson, Benitaka e BRS Isis apresentam concentrações de pelo menos um elemento maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP, sendo consideradas de classe 2.

Solos de classe 2 necessitam de uma avaliação de órgão ambiental para verificar possibilidade da substância ser de fonte natural ou antrópica. As amostras de solo Itália Moscato apresentam concentrações de Co, Cu e Ni, e amostras de solo Arra-15 e Scarlotta apresentam concentrações de Ni maiores que o VP e menores ou igual ao VI, sendo classificadas como classe 3. Solo de classe 3 necessita de avaliação da ocorrência natural da substância, identificação e controle das fontes de contaminação, além disso, monitoramento da qualidade do solo.

Figura 25 – Concentrações de Fe e Mn em solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.

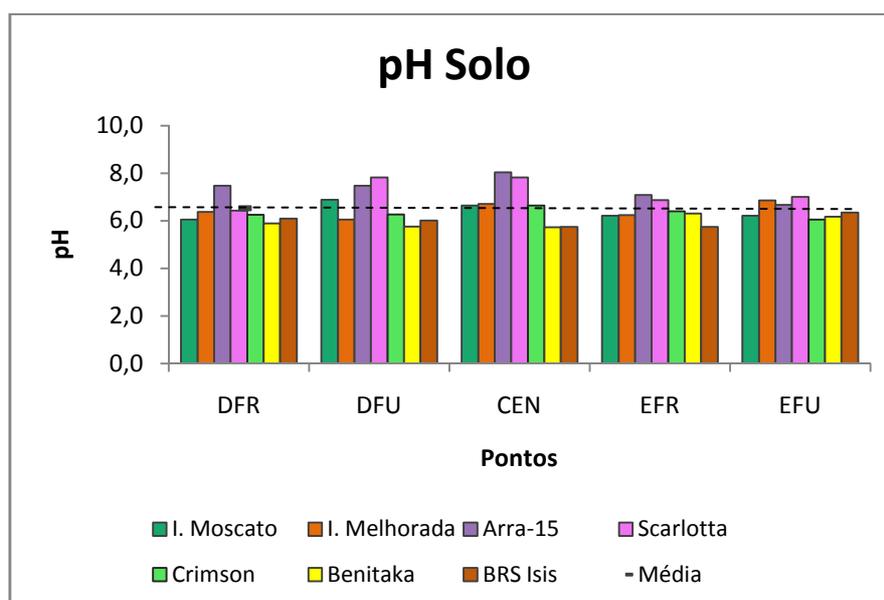


Sabe-se que, valores altos de pH no solo interferem no potencial de toxicidade, pois possibilitam a precipitação dos elementos nas formas insolúveis, como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos. A densidade de sítios de adsorção no solo para os cátions diminui com valores baixos de pH, o que aumenta a disponibilidade da maioria dos elementos (SANTOS, 2013).

A planta (videira) pode funcionar tanto como importante barreira na transferência de elementos contaminados do solo para uva, quanto pode funcionar como mecanismo de transferência. Para alguns elementos, tais como Zn, Cu, Ni, Mn e B, a planta não consegue estabelecer barreira de proteção em relação a sua entrada na cadeia alimentar (NACHTIGALL, 2008).

Considerando que alterações no pH tem influência na disponibilidade dos elementos para videira/uva, os valores de pH foram medidos para todos os solos de cultivo de uva em estudo e estão apresentados na Figura 26. As médias dos valores de pH variaram entre moderadamente ácido (6,0 em solos de cultivo de uvas Benitaka e BRS Isis) a neutro (7,4 em solo de cultivo de uva Arra-15). No solo de uva Scarlotta houve maior variação ao longo da área de cultivo, com o solo tendendo a moderadamente básico (6,4 a 7,8). A disponibilidade dos elementos no solo é relativamente baixa em valores de pH ao redor de 6,5 a 7 (KABATA-PENDIAS E PENDIAS, 2010).

Figura 26 – pH dos solos de cultivo de uvas I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletadas em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



11.7. RAZÃO DE ACUMULAÇÃO MÉDIA DE ELEMENTOS NA UVA

Os elementos essenciais como Cu, Fe, Mn e Zn podem estar associados a vários componentes do solo, tais como, matéria orgânica, argila, óxidos, silicatos e carbonatos, que influenciam na capacidade do solo em reter ou mobilizar estes elementos (CHOPIN *et al.*, 2008).

Assim, a razão de acumulação (AR) (VYSTAVNA *et al.*, 2014) foi utilizada para analisar a habilidade da videira em transportar os elementos do solo para uva. Além disso, pode fornecer dados para comparação de razões de acumulação entre diferentes variedades de uvas e tipos solos. A AR é determinada pela razão da concentração de Cu, Fe, Mn e Zn em parte da uva em relação ao nível de concentração pseudo-total no solo superficial ($AR = C_{\text{mosto de uva}}/C_{\text{solo}}$). As taxas de acumulação estão apresentadas na Tabela 24 para todas as variedades de uva e respectivos solos.

Tabela 24 – Razão de acumulo dos valores médios das concentrações das amostras de mosto de uva e solo coletadas em Petrolina/PE.

Variedade de Uva	Cu	Fe	Mn	Zn
Itália Moscato	0,03	0,0001	0,001	0,003
Itália Melhorada	0,01	0,0001	0,001	0,002
Arra- 15	0,01	0,0003	n.d.	0,005
Scarlotta	0,04	0,0001	0,001	0,005
Crimson	0,02	0,0009	n.d.	0,02
Benitaka	0,01	0,0006	n.d.	0,02
BRS Isis	n.d.	0,0006	n.d.	0,01

n.d. = não determinado

VYSTAVNA *et al.* (2017) encontraram razão de acumulação maiores em uvas Chardonnay e solos do sudeste do Criméia na Ucrânia, a ordem decrescente foi de Zn (0,61) > Cu (0,29) > Pb (0,03). Entretanto, mostraram que Cu é mais prontamente acumulado que Zn e outros elementos, similar a ordem das razões de acumulação média decrescente que foi encontrada (Cu>Zn≥Mn≥Fe) para a maioria das variedades de uva e solo do trabalho proposto.

Somente as amostras de uva Benitaka apresentaram valores de AR para Zn maior que para Cu, e Fe nas amostras de uva Arra-15, Crimson, Benitaka e

BRS Isis que apresentaram AR maiores que Mn. Isto pode ser explicado pela: estratégia específica de absorção/evasão das videiras visando à satisfação da nutrição, prevenção a toxicidade, diferença do coeficiente de partição (razão carga iônica/raio iônico) dos elementos que induz na diferença na mobilidade e retenção, diferença do tipo de solo e variedade de uva, entre outros (CHOPIN *et al.*, 2008).

11.8. BASE GEOQUÍMICA REGIONAL, FATOR DE ENRIQUECIMENTO E ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO

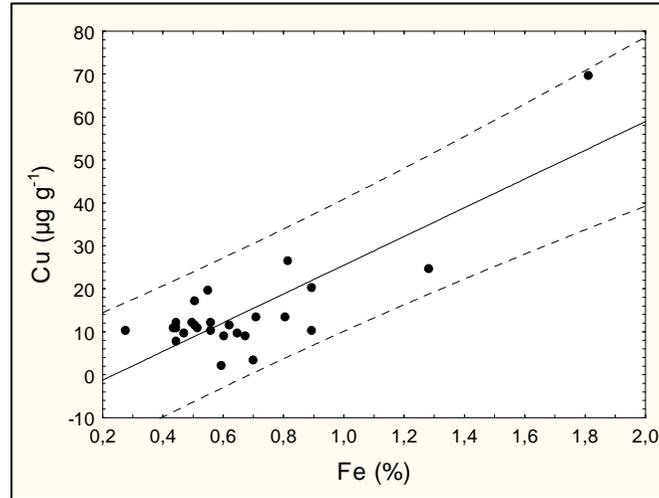
Os valores limites estabelecidos pelos guias de qualidade de solo contribuem para orientar a análise da área de estudo. No entanto, outros critérios precisam ser associados, uma vez que, as variações da concentração de elementos no solo dependem de vários fatores, como discutido anteriormente. Em vista disso, os solos da área de estudo podem possuir níveis de *background* superiores aos valores dos guias de qualidade (BARBOSA, 2017).

Assim, devido à ausência de informações dos níveis de *background* da área de cultivo de videiras em estudo, foram calculados valores teóricos de *background* para os elementos Cu, Co, Mn, Zn, Ni, Pb e V determinados nos solos superficiais, através dos gráficos para análise de regressão linear com intervalo de confiança de 95%, com intuito de construir uma base geoquímica regional (BGR) específica para a área. A estimativa destes valores é de grande importância na avaliação de possíveis riscos de contaminação e poluição da área, uma vez que, os valores de *background* indicam a concentração natural desses elementos, e podem contribuir na investigação que relaciona as possíveis contaminações devido às atividades antrópicas.

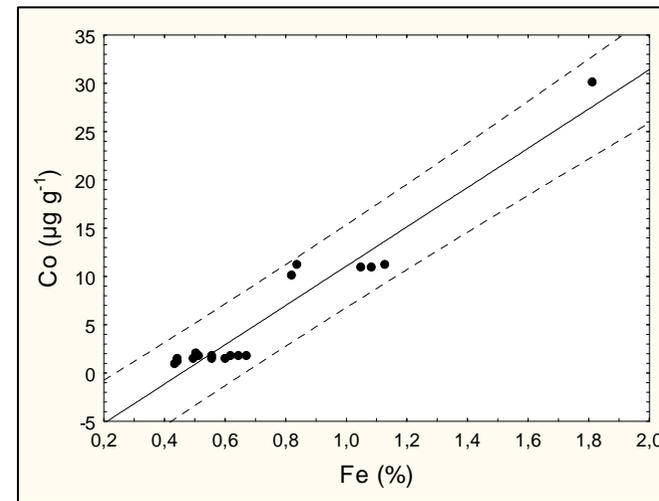
Foram selecionados os resultados obtidos para aproximadamente 21 amostras de solo (3 pontos por área) para construção dos gráficos de cada elemento em função do elemento normalizador selecionado. As Figuras 27 e 28 mostram os gráficos de regressão linear, construídos com base na normalização geoquímica. A linha reta representa a regressão linear e as linhas tracejadas representam o intervalo de 95% de confiança.

Figura 27 – Gráficos de análise de regressão linear entre as concentrações de Cu:Fe, Co:Fe, Mn:Fe e Zn:Fe determinados nas amostras de solos de cultivo de videira. A linha reta representa a regressão linear e as linhas tracejadas representam o intervalo de 95% de confiança.

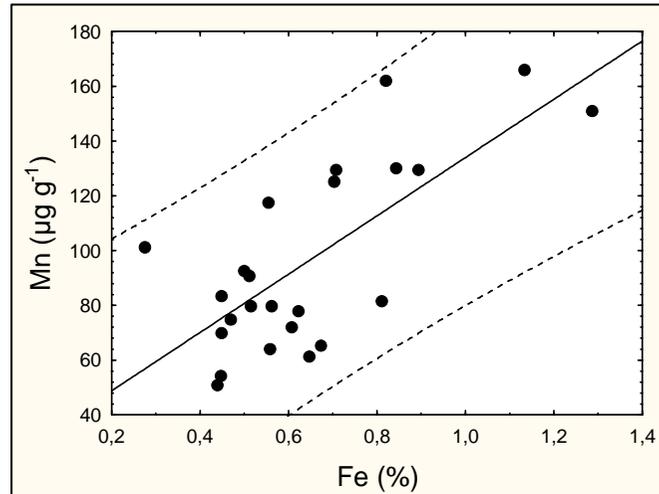
$$[\text{Cu}] = -7,95 + 33[\text{Fe}]; r = 0,8270; R^2 = 0,6840; p = 0,00000$$



$$[\text{Co}] = -9,29 + 20,3 [\text{Fe}]; r = 0,9656; R^2 = 0,9325; p = 0,0000$$



$$[\text{Mn}] = 27,5 + 106,5 [\text{Fe}]; r = 0,7177; R^2 = 0,5151; p = 0,00008$$



$$[\text{Zn}] = -5,8 + 61,0[\text{Fe}]; r = 0,9094; R^2 = 0,8270; p = 0,00000$$

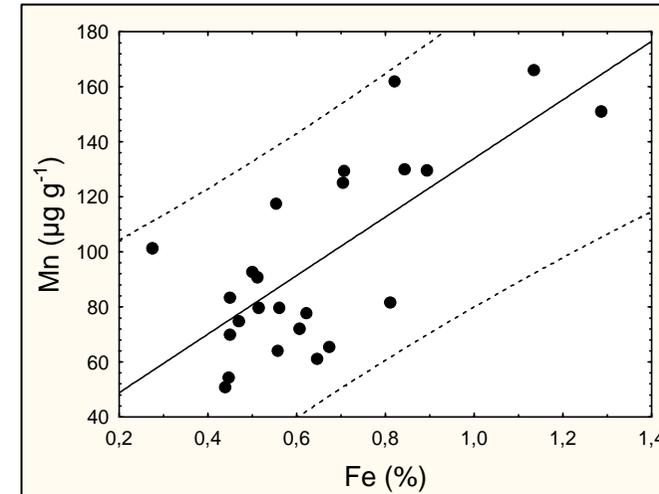
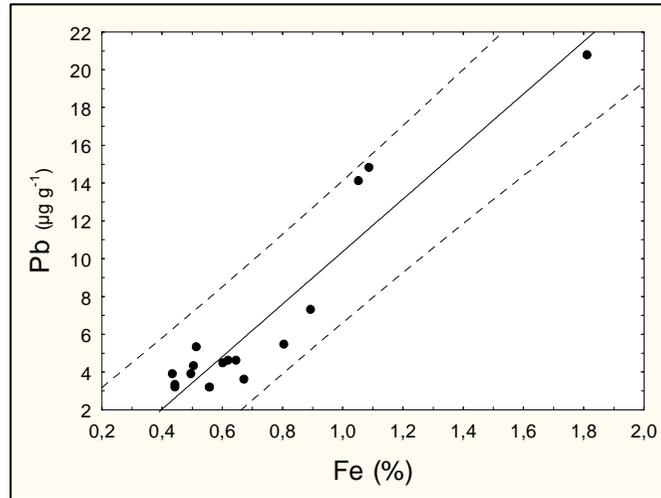
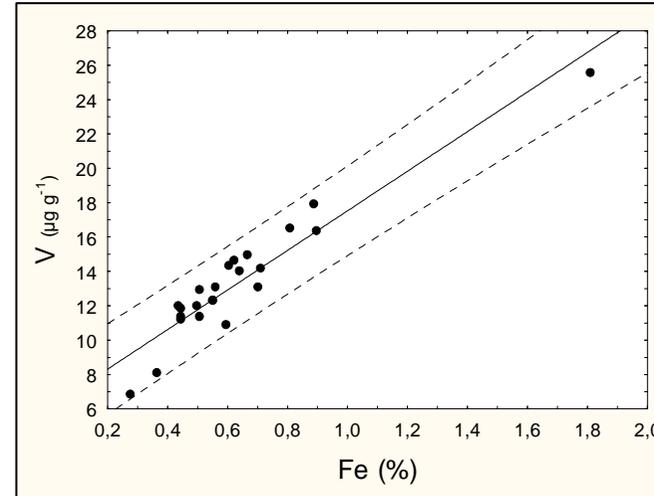


Figura 28 – Gráficos de análise de regressão linear entre as concentrações de Pb:Fe, V:Fe e Ni:Fe determinados nas amostras de solos de cultivo de videira. A linha reta representa a regressão linear e as linhas tracejadas representam o intervalo de 95% de confiança.

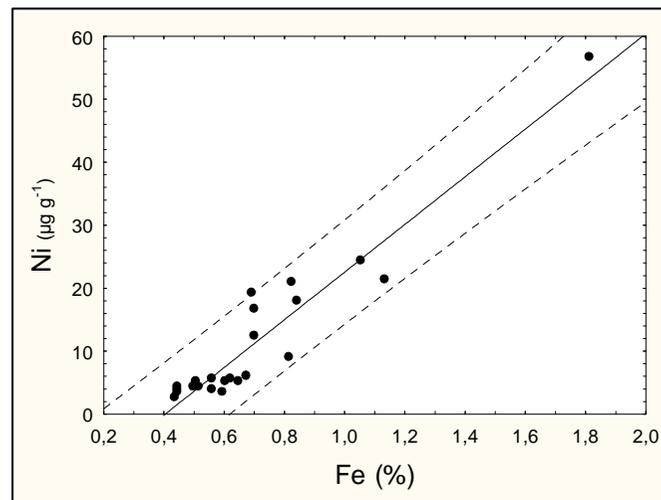
$$[\text{Pb}] = -3,5 + 13,9[\text{Fe}]; r = 0,9473; R^2 = 0,8974; p = 0,00000$$



$$[\text{V}] = 6,0 + 11,5[\text{Fe}]; r = 0,9476; R^2 = 0,8980; p = 0,00000$$



$$[\text{Ni}] = -15,3 + 37,8[\text{Fe}]; r = 0,9513; R^2 = 0,9050; p = 0,00000$$



Neste trabalho, Fe foi escolhido como elemento de normalização porque é o segundo metal mais abundante na Terra e está presente em compostos muito insolúveis (oxididróxidos) em ambientes aeróbicos (HOWARD, 1999; KHUDHUR, 2018). A análise de Pearson na Tabela 25, valores com nível de confiança de 95% (nível de significância de $p = 0,05$), foram encontradas correlações significativas ($>0,50$) entre o Fe e os elementos, o que pode indicar uma grande interligação entre si.

As correlações positivas entre Fe e os demais elementos em estudo podem indicar que mudança na concentração do elemento normalizador (Fe) irá mudar proporcionalmente à concentração dos elementos (Cu, Co, Mn, Zn, Pb e V). O Ni foi a única variável que possuiu correlação positiva e significativa com pH, como abordado e justificado anteriormente.

Tabela 25 – Matriz de correlação entre as variáveis (Cu, Co, Mn, Zn, Ni, Pb, V, Fe e pH) das amostra de solo de cultivo de videira coletadas em Petrolina/PE.

	Cu	Co	Mn	Zn	Ni	Pb	V	Fe	pH
Cu	1,000								
Co	0,848	1,000							
Mn	0,669	0,769	1,000						
Zn	0,950	0,733	0,648	1,000					
Ni	0,529	0,490	0,577	0,365	1,000				
Pb	0,902	0,912	0,577	0,830	0,386	1,000			
V	0,820	0,675	0,424	0,843	0,209	0,816	1,000		
Fe	0,678	0,760	0,759	0,650	0,373	0,643	0,748	1,000	
pH	-0,047	-0,185	0,081	-0,086	0,511	-0,198	-0,259	-0,200	1,000

Nível de confiança de 95%

A escolha do normalizador geoquímico adequado para área em estudo, foi realizada considerando os coeficientes de correlação (r) obtidos através dos gráficos de regressão linear. As equações, os valores de coeficientes de correlação (r) e de determinação (R^2) estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Equações de regressão linear, coeficientes de correlação (r) e de determinação (R^2) das curvas de regressão linear das concentrações dos elementos em função da concentração de Fe nas amostras de solos de cultivo de videira em Petrolina/PE. (Nível de significância, $p < 0,05$).

Equações	r	R^2
$[Cu]_{Fe} = -7,9509 + 33[Fe]$	0,827	0,684
$[Co]_{Fe} = -9,2896 + 20,3529[Fe]$	0,966	0,933
$[Mn]_{Fe} = 27,4868 + 106,4904[Fe]$	0,718	0,515
$[Zn]_{Fe} = -5,7592 + 61,0279[Fe]$	0,909	0,827
$[Ni]_{Fe} = -15,3014 + 37,8544[Fe]$	0,951	0,905
$[Pb]_{Fe} = -3,5289 + 13,904[Fe]$	0,947	0,897
$[V]_{Fe} = 6,006 + 11,5212[Fe]$	0,948	0,898

Observa-se que foram obtidos coeficiente de correlação (r) na faixa de 0,718 a 0,966, que indica uma correlação forte. Quanto maior o valor de coeficiente de correlação, melhor a habilidade do elemento de referência (normalizador geoquímico) para explicar variações naturais nas concentrações dos elementos (BARBOSA, 2017).

O FE tem sido utilizado principalmente para estimar os efeitos das atividades antrópicas na contaminação do solo. Na Tabela 27 estão os valores de FE calculados para os elementos em cada ponto de coleta das áreas de cultivo de videiras em estudo. De acordo com a classificação proposta por Hakanson, 1980 (Tabela 3), a maioria das amostras de solo foram classificadas com níveis de enriquecimento mínimo em relação à concentração de Cu, Co, Mn, Zn, Ni, Pb e V, uma vez que, apresentaram $FE < 2$. Estes resultados mostram que, nestas amostras os elementos mencionados acima podem ser considerados provenientes de processos naturais.

Para Cu, uma amostra de solo Melhorada (DFU), uma amostra de solo Arra-15 (DFU) e uma amostra de solo Scarlotta (DFU) apresentaram valores de FE classificados com nível de enriquecimento moderado. Os valores de FE para Cu, Mn, Zn e Pb na maioria dos pontos de coleta das amostras de cultivo de solo Moscato foram entre 2 e 5, ou seja, também apresentam nível de enriquecimento moderado. E a maioria das amostras de solo Arra-15 e Scarlotta apresentaram enriquecimento moderado para Mn. Os valores de FE encontrados na maioria das amostras de solo Benitaka e uma amostra de solo BRS Isis (DFR) indicaram enriquecimento moderado para Ni. Por fim, apenas

uma amostra de solo Moscato DRF teve enriquecimento moderado para os valores encontrado para V. Estes resultados mostram que as concentrações destes elementos foram decorrentes de atividades antropogênicas.

As amostras de solo Arra-15 denominadas DFR, CEN e EFR, apresentaram valores de FE entre 5 e 20, assim foram classificadas em relação à concentração de Cu e Zn com enriquecimento significativo. Uma amostra também do solo Arra-15 (EFR) apresentou nível de enriquecimento significativo igual a 5,6 em relação à concentração de Mn. Para os teores de Ni encontrados, duas amostras de solo Arra-15 (DFU e EFU) e uma amostra Scarlotta (DFU) apresentaram valores de FE iguais a 10,7; 12,5 e 12,8, respectivamente, sendo classificadas também com enriquecimento significativo. Nenhuma amostra obteve níveis de enriquecimento muito alto e com valores de FE superiores a 20.

De forma semelhante, a partir da equação 2 e com os valores de *background* estimados foram calculados os índices de geoacumulação (I_{geo}) para cada ponto de coleta dos solos (Tabela 28). O I_{geo} é utilizado para estudar o grau de contaminação. De acordo com a classificação proposta por Müller (1979) (Tabela 4), valores de $I_{geo} < 0$ indicam áreas praticamente não poluídas, sendo assim, analisando os resultados, a maioria das amostras das áreas estudadas são consideradas como praticamente não poluídas. Com exceção, para duas amostras do solo Itália Moscato (DFR e CEN) e uma amostra de solo Arra-15 (EFR) que são consideradas de classe 2, ou seja, nível de contaminação moderado, pois obtiveram I_{geo} com valores que variaram entre 1,14 a 1,71, para Cu. As amostras DFR de solo Itália Moscato e CEN de solo Arra-15 também pertencem a classe 2 em relação a concentração de Zn, com valor de I_{geo} iguais a 1,29 e 1,19, respectivamente.

Cinco amostras apresentaram nível de contaminação moderada à forte de acordo com a classificação de Müller. Duas amostras de solo pertencem a pontos situados no fundo da área de cultivo Arra-15 (DFU e EFU) e uma amostra de solo Scarlotta (DFU) em relação à concentração de Ni (2,4; 2,9 e 2,9, respectivamente). As outras duas amostras que foram classificadas como classe 3, como valores de I_{geo} iguais a 2,5 são de solo de cultivo Arra-15 (DFR e CEN) para Cu.

Tabela 27 – Valores de fator de enriquecimento (FE) calculado para cada ponto de coleta das amostras de solo de cultivo de videira em Petrolina/PE.

Pontos	Cu	Co	Mn	Zn	Ni	Pb	V
DFR Mc	4,1	2,3	2,2	4,2	2,0	2,8	2,5
DFU Mc	1,7	0,7	1,3	1,6	1,1	1,0	1,5
CEN Mc	3,5	1,4	2,1	3,1	1,4	2,1	2,0
EFR Mc	2,3	0,8	2,0	2,5	0,9	1,2	1,7
EFU Mc	1,3	1,1	2,9	1,1	1,1	0,9	0,9
DFR Me	1,5	1,1	0,8	1,4	0,8	1,4	1,6
DFU Me	2,3	1,9	1,1	1,8	1,3	2,3	1,8
CEN Me	1,1	0,5	0,7	1,0	0,5	0,9	1,2
EFR Me	0,4	n.d.	0,5	0,5	0,2	n.d.	0,8
EFU Me	1,2	n.d.	1,2	1,4	0,5	n.d.	1,1
DFR A	18,4	n.d.	3,7	5,0	-6,6	n.d.	1,6
DFU A	2,6	n.d.	2,6	2,2	10,7	n.d.	0,9
CEN A	16,7	n.d.	4,5	6,9	-16,7	n.d.	1,3
EFR A	10,1	n.d.	5,6	5,9	-40,7	n.d.	1,6
EFU A	1,3	n.d.	1,1	1,0	12,5	n.d.	0,6
DFR S	0,6	n.d.	3,3	1,6	0,5	n.d.	1,2
DFU S	2,1	n.d.	1,5	0,6	12,8	n.d.	1,1
CEN S	0,2	n.d.	1,1	0,5	1,0	n.d.	0,8
EFR S	0,2	n.d.	2,4	0,9	0,6	n.d.	1,0
EFU S	0,9	n.d.	2,2	1,2	3,1	n.d.	1,1
DFR C	1,4	2,0	1,2	1,5	1,4	1,3	1,2
DFU C	0,9	0,7	0,9	1,1	0,9	0,7	1,0
CEN C	1,3	1,4	1,0	1,2	1,0	1,5	1,0
EFR C	1,6	1,8	1,3	1,5	1,3	1,2	1,1
EFU C	1,3	-9,4	1,1	1,3	2,5	1,3	1,2
DFR B	1,8	-8,5	0,8	1,0	2,2	1,3	1,1
DFU B	0,7	0,2	0,8	0,7	0,3	0,6	0,8
CEN B	1,7	-2,8	0,7	1,8	2,1	1,6	1,1
EFR B	1,0	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,9
EFU B	0,5	0,2	0,5	0,4	0,3	0,5	0,7
DFR I	1,9	-10,0	1,3	1,4	3,1	n.d.	1,2
DFU I	0,6	0,3	0,5	0,6	0,4	0,6	0,8
CEN I	0,6	0,4	0,7	0,6	0,6	0,8	0,9
EFR I	0,8	0,4	0,7	0,7	0,6	0,8	0,9
EFU I	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8

n.d. = não determinado

Tabela 28 – Valores de Índice de geoacumulação (I_{geo}) calculados para cada ponto de coleta das amostras de solo de cultivo de videira em Petrolina/PE.

Pontos	Cu	Co	Mn	Zn	Ni	Pb	V
DFR Mc	1,25	0,41	0,39	1,29	0,21	0,73	0,54
DFU Mc	0,51	-0,83	0,09	0,47	-0,07	-0,24	0,32
CEN Mc	1,14	-0,17	0,42	0,97	-0,19	0,39	0,33
EFR Mc	0,66	-0,76	0,48	0,81	-0,60	-0,24	0,22
EFU Mc	-0,16	-0,46	0,97	-0,46	-0,50	-0,65	-0,66
DFR Me	0,37	-0,08	-0,44	0,26	-0,50	0,31	0,44
DFU Me	0,77	0,46	-0,30	0,38	-0,04	0,79	0,42
CEN Me	0,14	-0,91	-0,42	0,10	-0,97	-0,09	0,37
EFR Me	-1,08	n.d.	-0,71	-0,67	-2,28	n.d.	0,02
EFU Me	-0,14	n.d.	-0,09	0,10	-1,43	n.d.	-0,30
DFR A	2,55	n.d.	0,25	0,67	n.d.	n.d.	-1,02
DFU A	0,33	n.d.	0,35	0,07	2,38	n.d.	-1,21
CEN A	2,46	n.d.	0,56	1,19	n.d.	n.d.	-1,26
EFR A	1,71	n.d.	0,87	0,94	n.d.	n.d.	-0,94
EFU A	-0,32	n.d.	-0,64	-0,73	2,91	n.d.	-1,42
DFR S	-1,69	n.d.	0,86	-0,23	-1,85	n.d.	-0,59
DFU S	0,34	n.d.	-0,14	-1,54	2,94	n.d.	-0,61
CEN S	-2,76	n.d.	-0,25	-1,52	-0,46	n.d.	-0,70
EFR S	-3,01	n.d.	0,35	-1,01	-1,74	n.d.	-0,84
EFU S	-0,86	n.d.	0,39	-0,49	0,86	n.d.	-0,59
DFR C	-0,22	0,30	-0,44	-0,14	-0,26	-0,32	-0,47
DFU C	-0,64	-0,94	-0,72	-0,43	-0,73	-1,01	-0,53
CEN C	-0,31	-0,15	-0,63	-0,39	-0,57	-0,04	-0,66
EFR C	-0,10	0,11	-0,39	-0,16	-0,35	-0,44	-0,56
EFU C	-0,41	n.d.	-0,70	-0,40	0,55	-0,35	-0,51
DFR B	0,20	n.d.	-1,05	-0,67	0,49	-0,30	-0,58
DFU B	-0,67	-2,14	-0,51	-0,67	-1,71	-0,87	-0,46
CEN B	0,11	n.d.	-1,13	0,19	0,43	0,01	-0,48
EFR B	-0,42	-1,04	-1,03	-0,88	-1,16	-0,99	-0,60
EFU B	-1,09	-2,07	-1,07	-1,16	-1,90	-1,11	-0,48
DFR I	0,06	n.d.	-0,44	-0,36	0,77	n.d.	-0,57
DFU I	-1,05	-1,81	-1,24	-1,04	-1,38	-0,86	-0,54
CEN I	-1,07	-1,60	-0,94	-1,15	-1,15	-0,74	-0,45
EFR I	-0,74	-1,68	-0,86	-0,82	-1,20	-0,74	-0,44
EFU I	-1,30	-2,03	-1,19	-1,15	-1,31	-1,28	-0,47

n.d. = não determinado

Portanto, de acordo com os resultados obtidos através dos valores calculados de FE e I_{geo} , foram constatados os mesmos pontos de possível enriquecimento significativo e contaminação moderada a forte, com algumas exceções, para as concentrações de Ni e Cu. Assim, para a avaliação de risco ecológico de elementos essenciais e potencialmente tóxicos é importante uma melhor investigação a contaminação por Ni e Cu. Foram encontradas fortes correlações positivas entre os elementos estudados (Tabela 25), o que pode

indicar que são da mesma fonte e podem ter sido derivados de fontes antropogênicas. Além disso, vale salientar que os resultados encontrados são preliminares, uma vez que, foram utilizadas cerca de 3 amostras de 7 áreas de cultivo de videiras para construir as curvas de regressão linear, com o objetivo de encontrar os valores de *background*.

A análise dos resultados mostra que estabelecer uma base geoquímica regional das áreas de cultivo de videira na cidade de Petrolina/PE é o mais apropriado, já que provavelmente acarreta menores equívocos de interpretação quando comparado com trabalhos que utilizam a base geoquímica global. Como dito anteriormente, a formação do solo é proveniente de diversas fontes naturais e antrópicas, o que dificulta a comparação entre os resultados encontrados nos vários trabalhos desenvolvidos no Brasil e em outros países. No geral, este estudo é pioneiro na realização de uma análise preliminar sobre a construção de uma base geoquímica regional que fornece dados básicos para futuros trabalhos.

11.9. ESTUDO ESTATÍSTICO PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE SOLO

11.9.1. APLICAÇÃO DA PCA PARA AS AMOSTRAS DE SOLO

A matriz de dados para aplicação da PCA foi construída usando 9 variáveis (Cu, Co, Pb, Zn, V, Fe, Mn, Ni e pH) e 35 amostras de solo, levando em consideração os cinco pontos de coleta para cada área de cultivo. Os dados gerados pelas duas primeiras componentes sintetizaram uma variância acumulada em torno de 81,8% dos casos, explicando o conjunto de dados originais, sendo que o primeiro autovalor representa 64,0% da variância total, o segundo 17,8%. Os valores de pesos para as duas componentes principais, o acúmulo de variância e a variância total para análise dos dados, estão exibidos na Tabela 29.

Tabela 29 – Pesos das variáveis nas componentes principais para as amostras de solo de cultivo de videira em Petrolina/PE.

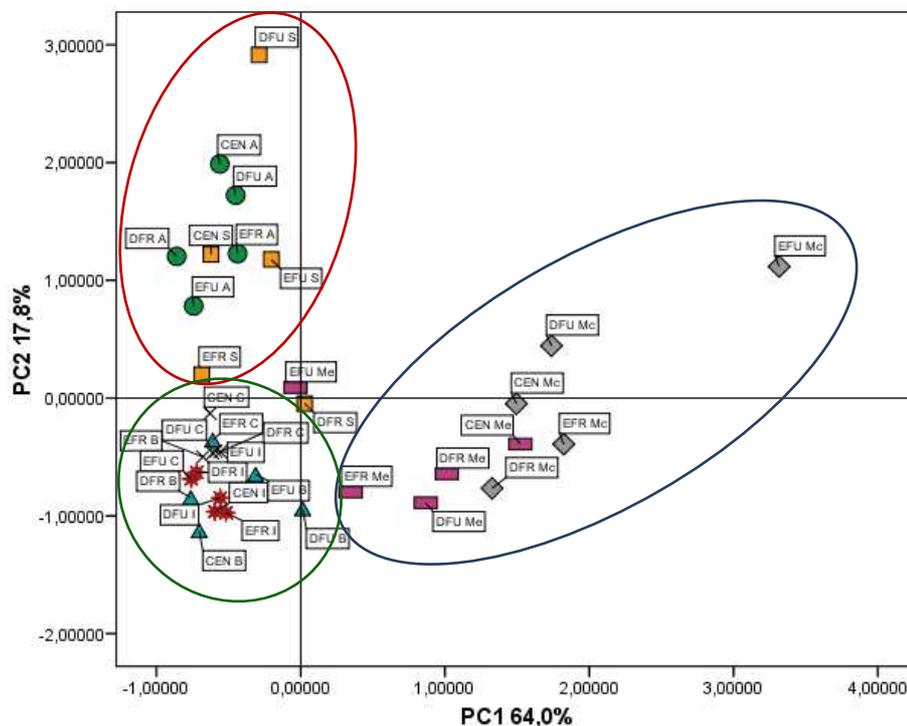
Variáveis	PC1	PC2
Cu	0,955	0,027
Co	0,925	-0,022
Pb	0,917	-0,145
Zn	0,907	-0,074
V	0,845	-0,315
Fe	0,836	-0,086
Mn	0,789	0,295
pH	-0,110	0,903
Ni	0,532	0,753
Variância Acumulada (%)	64,0	17,8
Variância Total (%)	64,0	81,8

Comparando o gráfico de *scores* com o de *loadings* das Figuras 29 e 30 observa-se a separação de três grupos, a partir da composição química das amostras analisadas. O primeiro grupo é formado pelas amostras de solo de cultivo Itália Moscato e Itália Melhorada, que apresentaram os maiores pesos positivos na PC1 para a maioria dos elementos (Cu, Co, Pb, Zn, V, Fe e Mn). É importante ressaltar que estas amostras possuíam elevadas concentrações destes elementos em comparação com as demais amostras.

Ao longo dos valores positivos de PC2, as variáveis Ni e pH governam o segundo grupo formado pelas amostras de solo de cultivo Arra-15 e Scarlotta. Esse comportamento deve-se a valores mais elevados encontrados para Ni e pH moderadamente básico nessas amostras. Já que, a presença do Ni no solo é inversamente relacionada ao pH, como discutido anteriormente.

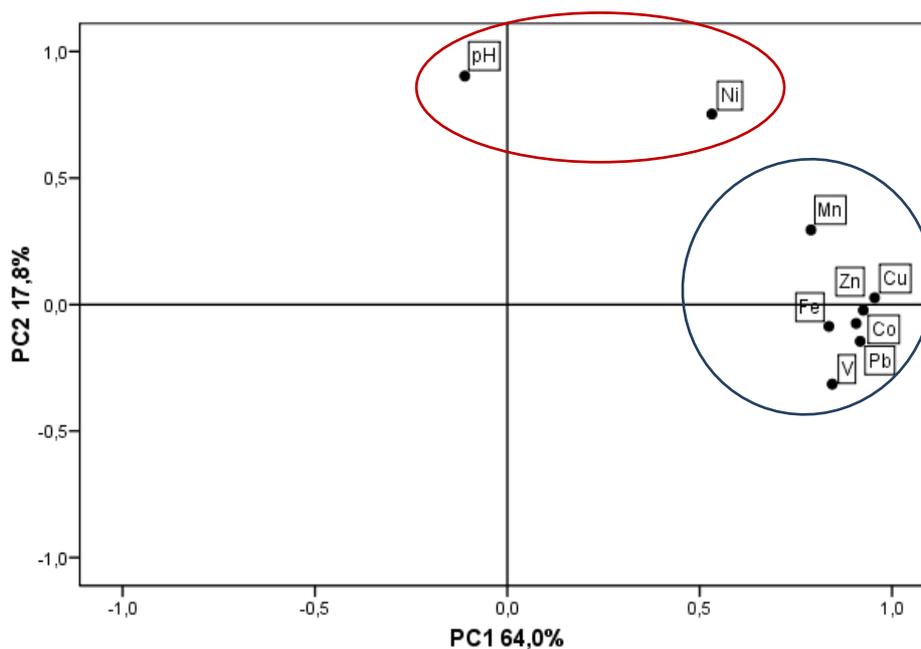
Pode-se notar que o terceiro grupo formado pelas amostras de solo Crimson, Benitaka e BRS Isis foi discriminado entre as amostras por apresentarem as menores concentrações para maioria dos elementos nos valores negativos de PC1 e PC2. Estas amostras pertencem à mesma fazenda de cultivo, assim estes resultados podem estar associados à composição química do solo daquela área.

Figura 29 – Gráfico de Scores das amostras de solo de cultivo de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletados em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



Legenda: Solo de cultivo de uva Itália Moscato (◆), solo de cultivo de uva Itália Melhorada (■), solo de cultivo de uva Arra-15 (●) e solo de cultivo de uva Scarlotta (■), solo de cultivo de uva Crimson (x), solo de cultivo de uva Benitaka (▲) e solo de cultivo de uva Isis (★).

Figura 30 – Comportamento das variáveis em relação às duas componentes principais.

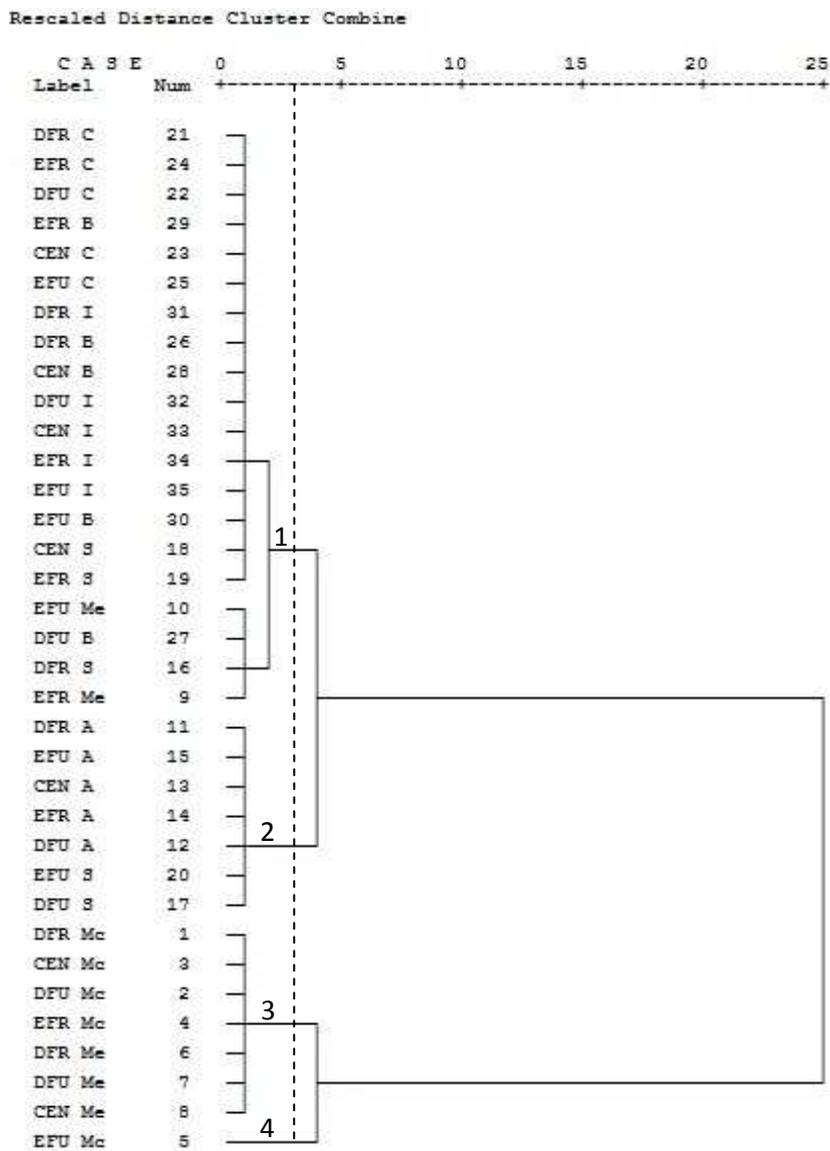


11.9.2. APLICAÇÃO DA HCA PARA AS AMOSTRAS DE SOLO

A HCA foi aplicada e confirmou com as informações obtidas na PCA. A Figura 31 mostra o dendrograma formado pelas amostras de solo, sendo que para sua construção foi utilizado o quadrado da distância euclidiana como medida de similaridade das amostras. Pode-se observar a formação de 4 grupos.

O grupo 1 é formado pelas amostras de solo referente as uvas Crimson, Benitaka e BRS Isis, com algumas dispersões e aglomeraram-se pelas menores concentrações de todos os elementos. No segundo grupo estão as amostras de solo onde foram coletadas as uvas Arra-15 e Scarlotta, que se assemelharam por possuírem maiores concentrações de Ni e pH moderadamente alcalino. O terceiro grupo é formado pela amostras de solo que obtiveram elevadas concentrações dos elementos, correspondentes as uvas Itália Moscato e Itália Melhorada. Por último, o quarto grupo formado pelo ponto EFU da amostra de solo da uva Itália Moscato, discriminado por apresentar os maiores teores de Pb, Co, Cu, Fe e Mn. Através do HCA foi possível confirmar os resultados obtidos com PCA e visualizar claramente os agrupamentos formados pelos conjuntos de amostras.

Figura 31 – Dendrograma das classes formadas pelas proximidades das semelhanças entre os grupos – Solo de cultivo de uva I. Moscato, I. Melhorada, Arra-15, Scarlotta, Crimson, Benitaka e BRS Isis coletados em fazendas da cidade de Petrolina/PE.



12. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto um método analítico para avaliação das concentrações de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de mosto de uvas, baseado na decomposição em forno de micro-ondas com cavidade, usando ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio, visando determinação por ICP OES. O procedimento para decomposição foi considerado adequado uma vez que resultou em baixa acidez residual e baixo teor de carbono orgânico dissolvido, além de menor consumo de reagentes e geração de resíduos comparativamente com outros procedimentos descritos na literatura.

O método proposto foi validado através da avaliação dos LOD e LOQ, da faixa linear de trabalho, exatidão e precisão. Os valores de LOQ encontrados permitiram a quantificação em baixas concentrações dos elementos na maioria das amostras. Os resultados obtidos para o teste de adição e recuperação variaram entre $81 \pm 0,1$ e $119 \pm 0,8\%$, com poucas exceções, apresentando dessa forma a eficiência do método proposto para a análise das amostras de mosto de uva.

Não existiu diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias das concentrações dos elementos obtidas neste trabalho e os valores apresentados na TACO, aplicando-se teste t, ao nível de confiança de 95%. Entretanto duas amostras de mosto Scarlotta e uma de mosto Arra-15 apresentaram concentrações de As superiores aos limites máximos estipulados pelo regulamento técnico MERCOSUL. Além disso, as concentrações de Se encontradas para todas as amostras das uvas Arra-15 e Scarlotta foram acima do LMT, de acordo com as normas da ANVISA. Assim recomenda-se a realização de estudos complementares com uma amostragem mais significativa e a análise da especiação química para estes elementos, visto que a mobilidade e diferentes níveis de toxicidade de As e Se estão associados com as mudanças do estado oxidação. Além disso, a realização de um estudo complementar com avaliação da bioacessibilidade.

Os resultados do estudo estatístico dos elementos essenciais e potencialmente tóxicos permitiram identificar tendências ou características de diferentes tipos de mosto de uvas, de forma a traçar um perfil preliminar para

cada variedade de uva. Observou-se através da PCA a formação de cinco grupos bem definidos, explicando 72% da variância total dos dados. As observações foram confirmadas através do dendrograma obtidos pela HCA.

Foi possível perceber maiores concentrações totais de Se, As e Mg nos cultivares de mosto uva Arra-15 e Scarlotta, que são variedades distintas de uva de mesa sem semente cultivadas na mesma fazenda.

As duas variedades de mosto de uva Crimson e Benitaka pertencem à mesma fazenda produtora, isto pode justificar a semelhança dessas amostras para concentração mais altas dos elementos Al, Fe e Zn, considerando que as condições edafoclimáticas influenciam na composição química da uva, pois os elementos são absorvidos através do sistema radicular da videira. As maiores concentrações de Ca foram determinadas nas amostras de mosto da uva BRS Isis na maioria dos pontos de coleta da área de cultivo.

A maioria dos pontos coletados das amostras de mosto de uva com semente Itália Moscato foi caracterizada com as concentrações altas de Cu e Mn. A concentração de K definiu as amostras de mosto sem semente das uvas Itália Melhorada, o que pode estar relacionado ao uso de fungicidas à base de Cu em longo prazo e/ou tipo de solo da área de cultivo próximo a rodovia.

Apesar de algumas amostras de solo apresentarem concentrações maiores para Co, Cu e Ni que os valores de prevenção (VP), nenhuma amostra ultrapassou o valor estipulado para uma intervenção em solos agrícolas com base na resolução 420/2009 do CONAMA. Segundo esta resolução as amostras de solo Itália Melhorada, Crimson, Benitaka e BRS Isis apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP, sendo consideradas de classe 2. As amostras de solo Itália Moscato apresentam concentrações de Co, Cu e Ni, e amostras de solo Arra-15 e Scarlotta apresentam concentrações de Ni maiores que o VP e menores ou igual ao VI, sendo classificadas como classe 3.

A proposta de estabelecer uma base geoquímica regional das áreas de cultivo de videira na cidade de Petrolina/PE foi apropriada, já que provavelmente acarreta menores equívocos de interpretação quando comparado com trabalhos que utilizam a base geoquímica global. Além disso, valores calculados de FE e I_{geo} contribuíram para a classificação em relação ao

nível de contaminação da área, apresentando resultados similares em relação à Ni e Cu que possivelmente estejam sofrendo enriquecimento antrópico.

Com resultado estatístico de PCA e HCA nas amostras de solo foi possível visualizar, com algumas dispersões, a separação de três grupos. O primeiro grupo é formado pelas amostras de solo de cultivo uva Itália Moscato e Melhorada que apresentaram as maiores concentrações para a maioria dos elementos estudados. O segundo pelas amostras de solo de uva Arra-15 e Scarlotta, que possuíam maiores concentrações de Ni e pH moderadamente alcalino. E por fim, o terceiro grupo formado pelas amostras de solo de uvas Crimson, Benitaka e BRS Isis, que tiveram as menores concentrações de todos os elementos.

Deste modo, este trabalho tem uma contribuição importante uma vez que resultou em dados inéditos para distintas variedades de mosto de uva, que contribuem para as tabelas de composição mineral de alimentos, além de fornecer marcadores e indicadores de localização geográfica de variedades, que podem servir para um incremento na produção e na qualidade das uvas produzidas para o mercado consumidor.

Além disso, pretende-se desenvolver um estudo complementar com avaliação da bioacessibilidade em variedades de mosto de uva, bem como determinar concentrações de elementos potencialmente tóxicos em amostras de semestres de uva, de forma a dar uma maior contribuição sobre a composição destes alimentos. Pretende-se também estabelecer uma base geoquímica regional de novas áreas de cultivo de videira no Submédio São Francisco.

13. REFERÊNCIAS

AFONSO, J. O Solo da Vinha. 2009. **Revista de Vinhos**. Disponível em: <http://www.revistadevinhos.pt/artigos/show.aspx?seccao=segredos-dovinho&artigo=10592&title=o-solo-da-vinha&idioma=pt>. Acesso em: 07 jul. 2016.

AGOSTINI, F. **Obtenção e análise de óleo e compostos fenólicos de sementes de diferentes variedades de uva (*Vitis vinifera* e *Vitis labrusca*) cultivadas no Rio Grande do Sul**. 2011. 160 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

AMERINE, M. A. *et al.* **The technology of wine making**. 4. ed. Westport: Avi Pub Co, 1980.

AMORIM, E. P. **Avaliação da concentração de metais e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos do estuário de Santos/ São Vicente e Cananéia, Estado de São Paulo, Brasil**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de pesquisa enérgicas e nucleares, autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ANVISA. **Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/DECRETO%2BN%25C2%25BA%2B55.871%252C%2BDE%2B26%2BDE%2BMAR%25C3%2587O%2BDE%2B1965.pdf/59b8704c-52f4-481d-8baa-ac6edadf6490>. Acessado em: 01 nov. 2018.

ANVISA. **Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003**. Guia Para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos Métodos Analíticos. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b. Acessado em: 20 nov. 2018.

AOAC. Disponível em: http://www.aoac.org/AOAC_Prod_Imis/AOAC/SD/AOAC_Member/SDCF/SD_M.aspx?hkey=427f4f1e-562b-4b7b-b16b-51e24e77f7a2. Acesso em: 30 de jul. 2018.

ARRUDA, M. A. Z., SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 6, p. 638-

643, 1997.

ASSIS, R. A. de *et al.* Elementos-traço e sódio em suco de uva: aspectos nutricionais e toxicológicos. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 31, n. 8, p.1948-1952, 2008.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: ATSDR, 2007.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A A M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Editora Bookman, 2011.

BARBOSA, A. C. G. **Caracterização geoquímica marinha e avaliação do impacto das atividades antrópicas e de exploração de petróleo sobre os sedimentos da plataforma central do Estado de Sergipe e sul do Estado de Alagoas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, Sergipe, 2010.

BARBOSA, I. dos S. **Avaliação da distribuição de metais e metaloides em sedimentos marinho superficiais coletados na baía de Aratu, Bahia, Brasil**. 132f. 2017. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

BORGES, S. de F. S. **Pesquisa de uma correlação entre elementos do solo e matrizes biológicas de uma população**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2013.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Conselho Nacional de Meio Ambiente, Brasília, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. **Portaria nº 55, de 27 de julho de 2004**. Complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho e dos derivados da uva e do vinho. Disponível em: www.agricultura.gov.br. Acesso em 06 nov. 2018.

BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão.

Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, p.129-146, dez. 2003.

BRITO, G. B. **Determinação de elementos traço em nafta: importância e métodos para determinação**. 2013. 56 f. Exame de qualificação (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

BRUNETTO, G. *et al.* Produção e composição química da uva de videiras Cabernet Sauvignon submetidas à adubação nitrogenada. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 7, p.2035-2041, 2009.

BURGOS, N.; CAVALCANTI, A.C. **Levantamento detalhado de solos da área de sequeiro do CPATSA, Petrolina-PE**. Escala 1:7:500. Boletim de Pesquisa, 38, Brasília: EMBRAPA, v. 2, 3 mapas. 1990.

CABRERA-VIQUE, C. *et al.* Manganese Determination in Grapes and Wines From Different Regions of France. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 51, p. 103-107. 2000.

CAMARGO, U. A., *et. al.* Progressos na Viticultura Brasileira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, Volume Especial, p. 144-149, 2011.

CAMARGO, U. A.; MAIA, J. D. G.; RITSCHER, P. **Embrapa Uva e Vinho: novas cultivares brasileiras de uva**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2010.

CATARINO, S. *et al.* Evaluation of contaminant elements in portuguese wines and original musts by high intensity focused ultrasound combined with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal International Des Sciences de La Vigne Et Du Vin**. Bordeaux, France, v. 40, n. 2, p. 91-101. 2006.

CATARINO, S.; NEVES, A.; SOUSA, R. B. de. Determination of cobalt in wine and must by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry: analytical method development and validation. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 24, n. 2, p.65-72, nov. 2009.

CATARINO, S. *et al.* Grape must mineralization by high pressure microwave digestion for trace element analysis: development of a procedure. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, Lisboa, v. 25, n. 2, p.87-93, 2010.

CHAVARRIA, G. *et al.* Caracterização físico-química do mosto e do vinho Moscato Giallo em videiras cultivadas sob cobertura de plástico. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 43, n. 7, p. 911-916, 2008.

CHAVES, E. V. **Absorção de Metais Pesados de Solos Contaminados do Aterro Sanitário e Pólo Industrial de Manaus pelas Espécies de Plantas *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum*, E *Caesalpinia echinata***. 2008. Tese (Doutorado em Biotecnologia na área de concentração agroflorestal) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, 2008.

CHOPIN, E.I.B. *et al.* Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitis vinifera* L.) in the Champagne region of France. **Environmental Pollution**. V. 156, p. 1092-1092. 2008.

COMBE, B. Influence of temperature on composition and quality of grapes. Proceedings of the symposium on grapevine canopy and vigor management, **Acta Horticulturae**. v. 206, p. 23-36, 1987.

CONSONNI, J. L. **Valores de referencia de elementos inorgânicos potencialmente tóxicos em solos do Estado de São Paulo**. 2015. Dissertação (Mestrado em Agricultura e Ambiente) – Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2015.

COSTA, W. P. L. B. da. **Alterações na fertilidade do solo e teores de metais pesados em solos cultivados com videira**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Curso de Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2009.

CRUZ, M. de M. *et al.* Maturação e Qualidade da Uva de Mesa ‘Arra 15’[®] em Ciclo do Primeiro Semestre no Submédio do Vale do São Francisco. In: Anais da II Jornada de Integração da Pós-Graduação da Embrapa Semiárido. **Documentos 280**. Petrolina: (Embrapa Semiárido), 2017. p. 183 - 188.

DUARTE, R. G. S. Avaliação do Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em Solos, Plantas e Cabelos Humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, p. 46-58, 2000.

ELLWANGER, J. H. **Efeitos do selênio sobre a neurotoxicidade, genotoxicidade, função locomotora e alterações teciduais em ratos wistar submetidos a um modelo experimental da doença de Parkinson induzido por paraquat.** 2015. 155 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Molecular) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo.** 2 ed. Rio de Janeiro, 1997.

EMBRAPA. **Cultivares de Uva e Porta-Enxertos de Alta Sanidade.** Disponível em: <https://www.embrapa.br/uva-e-vinho/cultivares-e-porta-enxertos/cultivares-de-dominio-publico/-/asset_publisher/rE0HjHq6jP8J/content/cultivar-benitaka/1355300>. Acesso em: 17 jan. 2018.

FAGUNDES, E. *et al.* Composição mineral de uvas 'Cabernet Sauvignon' produzidas em água Doce/SC. **Revista da Jornada da Pós-graduação e Pesquisa-congrega Urcamp**, Bagé, set. 2017. Disponível em: <http://trabalhos.congrega.urcamp.edu.br/index.php/14jpgp/article/viewFile/1951/1191>. Acesso em: 04 jan. 2019.

FAYAD, J.A., *et al.* Absorção de nutrientes pelo tomateiro cultivado sob condições de campo e de ambiente protegido, **Horticultura Brasileira**, v. 20, n. 1, p. 90–94, 2002.

FELDBERG, N. P. *et al.* Viabilidade da utilização de descartes de produção de uvas sem sementes para elaboração de passas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, n. 3, p. 846-849, 2008

FELICIANO, R. P. *et al.* Phenolic Content and Antioxidant Activity of Moscatel Dessert Wines from the Setúbal Region in Portugal. **Food Analytical Methods**, v.2, p.149-161, 2009.

FERRAZ, Z. E. F. **A viticultura na região do Vale do São Francisco: fatores determinantes do crescimento e desenvolvimento da atividade.** 2005. Dissertação (Mestrado em Administração e Desenvolvimento Rural) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2005.

FERREIRA, E. A. **Produtividade da Videira Itália No Vale Do Submédio do**

São Francisco Sob Adubação Alternativa e Coeficientes de Demanda Hídrica. 2014. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2014.

SKOOG, D. *et al.* **Fundamentos de química analítica.** 9 ed. Tradução técnica Robson Mendes Matos. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

GARCIA, N. G. **Constituintes inorgânicos e nitrogênio total em mosto e vinho.** Dissertação de mestrado (Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 1987.

GARCÍA-ESPARZA, M. A. *et al.* Copper content of grape and wine from Italian farms. **Food Additives And Contaminants**, v. 23, n. 3, p.274-280, 2006.

GONÇALVES, E. A. **Determinação e Quantificação de Metais Pesados e Elementos Traço num Vinho da Região Demarcada do Douro.** Porto: Edição de autor, 89 p. 2005.

GONÇALVES, A. M. *et al.* **Preparo de amostras por radiação micro-ondas: uma compilação de procedimentos da literatura.** Manual. São Paulo, 2007. Disponível em: http://www.ufscar.br/~dq-gaia/images_2007/Procedimentos.pdf. Acesso em: 01 jun. 2016.

GOUVEIA, S.T. *et al.* Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, p. 269-275, 2001.

GRIGOLETTO, T. L. B. **Chumbo na água de consumo de Ribeirão Preto (SP): fatores químicos, físicos e possíveis correlações com a contaminação de crianças.** 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

GRIM, R. E. **Clay Mineral.** New York: McGraw-Hill Book Company, 1953.

GROMBONI, C. F. *et al.* Evaluation of Different Sample Preparation Procedures Using Chemometrics: Comparison Among Photo-Fenton Reaction, Microwave Irradiation, and Direct Determination of Minerals in Fruit Juices. **Food Analytical Methods**, n. 3, p.98-103, 2010.

HAKANSON, L. Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water Research**. v. 14, n. 5, p. 975-1001. 1980.

HOWARD, D.H. Acquisition, transport, and storage of iron by pathogenic fungi. **Clinical Microbiology Reviews**. v. 12, n. 3, p. 394-404, 1999.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades**. 2017. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pe/petrolina/panorama>. Acesso em: 03 jan. 2019.

INMETRO. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA. **Orientações sobre validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE-008, Rev. 07, 2018.

Instrução Normativa. **CPRH Nº 7 DE 07/07/2014**. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=279789>. Acesso em: 30 de jul. 2018.

IOM - Institute of Medicine. **Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids**. Washington, DC: National Academies Press, 2000.

IVANIC, M. *et al.* Multi-element composition of soil, mosses and mushrooms and assessment of natural and artificial radioactivity of a pristine temperate rainforest system (Slavonia, Croatia). **Chemosphere**, v. 215, p. 668-677, 2019.

IVANOVA-PETROPULOS, V. *et al.* Rapid Determination of Trace Elements in Macedonian Grape Brandies for Their Characterization and Safety Evaluation. **Food Analytical Methods**. v. 10, p. 459-468, 2017.

JUNG, M. Y. *et al.* Analytical features of microwave plasma-atomic emission spectrometry (MP-AES) for the quantitation of manganese (Mn) in wild grape (*Vitis coignetiae*) red wines: Comparison with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). **Food Chemistry**. v. 274, p. 20-25, 2019.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4 ed. Boca Raton: CRR Press, 2010.

KHUDHUR, N. S.; KHUDHUR, S. M.; AHMAD, I. N. An Assessment of Heavy Metal Soil Contamination in a Steel Factory and the Surrounding Area in Erbil City. **Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences**. v. 9, n. 1, p. 1-11. 2018.

KINGSTON, H. M., JASSIE, L. B. Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples.

Analytical Chemistry. v. 58, p. 2534-2541, 1986.

KIRA, C. S. **Estudo da Composição Mineral e dos Elementos traço Essenciais em Amostras de Leite e Produtos Lácteos por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido e Análise por Ativação com Nêutrons**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

KORN, M. G. A. *et al.* Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels — a review. **Talanta**. v. 73, n. 1, p. 1–11, 2007.

KRISTL J., VEBER M., SLEKOVEC M. The application of ETAAS to the determination of Cr, Pb and Cd in samples taken during different stages of the winemaking process. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, p. 200-204, 2002.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. 1 ed. São Paulo: EditSBQ - Sociedade Brasileira de Química, 2016.

KUO, S.; BAKER, A. S. Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 44, n. 5, p. 965-974, 1980.

KUSKOSKI, M. K.; *et al.* Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 4, p. 1283-1287, 2006.

LAZZAROTTO, J. J.; FIORAVANÇO, J. C. Tendências e sazonalidades nas exportações e importações brasileiras de uva de mesa. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 43, n. 1, p.43-58, 2013.

LEÃO, P. C. S., *et al.* Characterization of a Brazilian Grape Germplasm Collection Using Microsatellite Markers. **American Journal of Enology and Viticulture**. v. 60, n. 4, p. 517-524, 2009.

LEÃO, P. C. S. **Cultivo da Videira: Cultivares**. 2 ed. Embrapa Semiárido. Sistemas de Produção 1. Versão Eletrônica. 2010. Disponível em: http://www.cpatsa.embrapa.br:8080/sistema_producao/spuva/cultivares.html.

Acessado em: 04 jan. 2019

LEÃO, P. C. de S.; BRANDÃO, E. O.; GONÇALVES, N. P da S. Caracterização agrônômica e molecular do clone Itália Muscat no Submédio do Vale do São Francisco. **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal, v. 33, n. 1, p. 297-302, 2011.

LEÃO, P. C. de S. *et al.* **Caracterização Fenológica de Cultivares de Uvas de Mesa do Banco de Germoplasma da Embrapa Semiárido**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 106. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2013.

LEMISKA, A. **Aplicação de cálcio e boro na produção e qualidade da fruta do morangueiro**. 2013. 59 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Área de Concentração Solo e Ambiente, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

LIMA, M. F. *et al.* Distribuição de Geminivírus nas culturas do tomate e pimentão em doze municípios do Submédio do Vale São Francisco. **Fitopatologia Brasileira**, Brasília, v. 26, n. 1, p.81-85, 2001.

LIMA, C. V. S. de; MEURER, E. J. Elementos-traço no solo, nas águas e nas plantas de uma lavoura de arroz irrigado do rio grande do sul. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 15, n. 1, p.20-30, jul. 2013. Disponível em: <http://proxy.furb.br/ojs/index.php/rea/article/view/3938/2677>. Acesso em: 03 jan. 2019.

MAFRA. M. S. H. **Estado nutricional, rendimento e qualidade de uva Cabernet Sauvignon em solos da Serra Catarinense**. 2009. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agroveterinárias) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2009.

MALVANDI, H. Preliminary evaluation of heavy metal contamination in the Zarrin-Gol River sediments, Iran. **Marine Pollution Bulletin**, v. 117, p. 547-553, 2017.

MARTINS, L. L.; MOURATO, M. P. Alterações no Metabolismo de Plantas em Meios Contaminados por Metais Pesados: Stresse Oxidativo. **Revista Agros**, n. 2, Portugal, 2008.

MARTINS, A. F. S. **Implementação e validação de métodos analíticos**. 2016.

126 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016.

MATEI, N. *et al.* Cadmium and lead occurrence in soil and grape from Murfatlar Vineyard. **Ovidius University Annals of Chemistry**. v.26, n. 1, p. 37-40, 2015.

MELLO, L. M. R. de. **Vitivinicultura brasileira: Panorama 2010**. Bento Gonçalves: Embrapa, Comunicado Técnico 111, 4 p. 2010. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/50360/1/cot111.pdf>.

Acessado em: 20 nov. 2018.

MELLO, L. M. R. de. **O Brasil no contexto do mercado vitivinícola mundial: panorama 2014**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, Comunicado Técnico 174, 2015.

MELLO, L. M. R. de. **Vitivinicultura brasileira: panorama 2017**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, Comunicado Técnico 207, 2018.

MIELE, A. Teores de manganês e de cobre no mosto das uvas 'Isabel' e 'Concord'. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 22, n. 9/10, p.897-901, 1987.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013**. Regulamento técnico MERCOSUL sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos, 2013.

MIRABAL-GALLARDO, Y. *et al.* Multi-element analysis and differentiation of Chilean wines using mineral composition and multivariate statistics. **Ciencia e investigación agraria**. v. 45, n. 2, p. 181-191, 2018.

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. do N.; FERREIRA, M. M. C. Determinação dos teores de minerais em sucos de frutas por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 3, dez. 1999.

MAMEDE, M. E. de O.; PASTORE, G. M. Compostos fenólicos do vinho: estrutura e ação antioxidante. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 22, n. 2, p.233-252, 2004.

MPELASOKA, B.S; *et al.* A review of potassium nutrition in grapevines with special emphasis on berry accumulation. **Australian Journal of Grape and**

Wine Research, Glen Osmond, v. 9, p. 154-158, 2003.

MULLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. **Journal Geology**, v.2, p.108–118. 1969.

NAEL, M. *et al.* Effect of geo-pedological conditions on the distribution and chemical speciation of selected trace elements in forest soils of western Alborz, Iran. **Geoderma**, v. 152, p. 157–170, 2009.

NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F.. Extração sequencial de Mn e Zn em solos em função do pH e adição de cama-de-frango. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 3, p.240-249, jul. 2008.

NETO, J. M., MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, Teresina, v. 21, n. 4, p. 467- 469, 1998.

NEVES, G. Y. S. *et al.* Avaliação do consumo de alimentos ricos em antioxidantes e do conhecimento sobre os radicais livres por parte dos acadêmicos de ciências biológicas e enfermagem da fafiman. **Diálogos & Saberes**, Mandaguari, v. 10, n. 1, p.47-62, 2014.

OLIVEIRA, V. de S. **Influência de estratégias de irrigação na absorção de metais pela videira cv. syrah e composição físico-química dos vinhos do Vale do Submédio São Francisco**. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2013.

OMS – Organização Mundial da Saúde. **Elementos Traço na Nutrição e Saúde Humanas**. 1 ed. São Paulo: Editora Roca Ltda. 1998.

ONABANJO, O. O., OGUNTONA, C. R. B. Iron, zinc, copper and phytate content of standardized Nigerian dishes. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 16, p. 669–676, 2003.

OSSANAI, J., Efeitos dos metais pesados na saúde. In: Seminário sobre poluição por metais pesados, Brasília, **Anais**. Brasília. Secretaria Especial do Meio Ambiente, p. 103-128, 1979.

PAES, R. A. **Alternativas para o desenvolvimento sustentável do Submédio São Francisco**. 2009. Dissertação (Mestrado em Política e Gestão

Ambiental) – Centro de Desenvolvimento sustentável, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

PEIXOTO, C. P. M.. **Extração e Quantificação de Compostos Fenólicos presentes no Bagaço da *Vitis vinifera* L. e Avaliação das suas Bioatividades.** 2017. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2017.

PINELLI, M. S. **Estimativa de valores de referência para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do entorno da Baía do Iguape, Bahia, Brasil.** 94 f. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

PROTAS, J. F. da S.; CAMARGO, U. A. **Vitivinicultura brasileira: panorama setorial de 2010.** Brasília, DF: SEBRAE; Bento Gonçalves: IBRAVIN: Embrapa Uva e Vinho, 2011.

QUIROZ, W. *et al.* Antimony speciation in soils, sediments and volcanic ashes by microwave extraction and HPLC-HG-AFS detection. **Microchemical Journal**, v.129, p.111-116, 2016.

REGAZZI, A. J. **INF 766 - Análise multivariada.** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Departamento de Informática. Apostila de disciplina, p.166, 2001.

RIBANI, M. *et al.* Validação em método cromatográfico e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIZZO L. V., BARBUTO J. A. M. **Tolerância Imunológica.** In: CALICH V, VAZ C. Imunológica. Rio de Janeiro: Livraria e Editora Revinter Ltda. 2001.

RIZZON, L. A.; SALVADOR, M. B. G.; MIELE, A.. Teores de cátions dos vinhos da Serra Gaúcha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 3, p.635-641, 2008.

RUPP, D., RÜHL, E., ALLEWELDT, G. Cadmiumtoxizität bei Weinreben. **Vitis**, v. 24, p. 88-96, 1985.

SACRAMENTO, R. V. O. **Caracterizações dos solos, fitodisponibilidade e teores pseudo-totais de metais no sistema solo-planta em canaviais do**

Recôncavo Baiano. 2010. 220 f. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

SALEEM, M., IQBAL, J., SHAH, M. H. Study of seasonal variations and risk assessment of selected metals in sediments from Mangla Lake, Pakistan. **Journal of Geochemical Exploration**, v.125, p.144-152, 2013.

SANTOS, S. N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

SANTOS, D. C. M. B. dos. **Estratégias para determinação espectrométrica de ozônio em águas e de elementos traço em leite de coco**. 2012. 137 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

SANTOS, V. de S. **Avaliação da Mobilidade de Espécies Iônicas Entre a Coluna D'água e Sedimento do Rio São Francisco na Região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA)**. 2013. 166 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2013.

SANTOS, I. F. dos. **Determinação e avaliação quimiométrica da composição mineral do Abelmoschus esculentus L comercializados na cidade de Salvador**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química Analítica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

SANTOS, H. M. **Desenvolvimento de método analítico para a determinação de macro e microelementos em amostras de guaraná (Paullinia cupana) produzidas na região sul da Bahia**. 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2017.

SANTOS, J. N. dos. **Valores de referência geoquímicos do solo nos estados do Piauí e Maranhão: A nova fronteira agrícola brasileira**. 2017. 31 f. Dissertação (Mestrado em Conservação e Manejo de Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.

SARDINHA, D. *et al.* Perfil de minerais e elementos vestigiais em néctares e sumos de fruta: uma contribuição para o estudo de dieta total. **Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge**, v. 3, n. 10, p.37-40, 2014.

SHERKIN, A. Selenium in intravenous nutrition. **Gastroenterology**, v. 137, n. 5, p. S61-S69, 2009.

SHI, J. *et al.* Polyphenolics in grape seeds – biochemistry and functionality. **Journal of Medicinal Food**, Washington, v. 6, n. 4, p. 291-299, 2003.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C.; TREVIZAM, A. R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 4, p. 527-535, 2007.

SILVA, P. C. G.; COELHO, R.C. **Caracterização social e econômica da videira. Sistemas de produção**. 2 ed. EMBRAPA, Seminário, 2010. Disponível em:http://www.cpatsa.embrapa.br:8080/sistema_producao/spuva/Caracterizaca_social_da_%20videira.html. Acesso em: 04 jan. 2018.

SILVA, S. de A.; MORAES, W. B.; SOUZA, G. S. de. Doses de cálcio no crescimento do feijoeiro cultivado em solução nutritiva, na presença de alumínio. **Idesia (Arica)**, Chile, v. 29, n. 3, p.53-58, set. 2011.

SILVA, A. F. **Desenvolvimento de uma base geoquímica regional para metais traço em sedimentos superficiais da baía hidrográfica do rio Sergipe**. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Sergipe, São Cristóvão, 2012.

SILVA, A. O. da. **Avaliação de risco de desertificação de áreas agrícolas, provocado pelo cultivo do café na microrregião de Itiruçu, Lagedo Do Tabocal E Jaguaquara no sudoeste da Bahia**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Vitória da Conquista, 2013.

SILVEIRA, P. B. da. **Determinação de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K em uvas e vinhos da região do Vale do São Francisco**. 2007. 69 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L.; **Practical HPLC Method Development**. 2 ed. New York: Wiley, 1997.

SOARES, M. *et al.* Compostos fenólicos e atividade antioxidante da casca de

uvas Niágara e Isabel. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 30, n. 1, p. 059-064, 2008.

SOUZA, R. de C., NETO, J. A. **A inserção de produtores brasileiros de manga e uva no mercado global**. Trabalho apresentado ao XLV Congresso da Sober, Londrina, 2007.

SOUZA, L. A. **Determinação e avaliação da bioacessibilidade de minerais em amostras de linhaça e gergelim por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado**. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

SOUZA, L. C. de *et al.* Teores de Arsênio em solos de três regiões do estado de Santa Catarina. **Ambiente & Água**, v. 11, n. 1, p.135-144, 2016.

SOUZA, A. V. de; VIEIRA, M. R. da S.; PUTTI, F. F. Correlações entre compostos fenólicos e atividade antioxidante em casca e polpa de variedades de uva de mesa. Braz. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v. 21, p.1-6, 2018.

STANIMIROVIĆ, B. *et al.* Impact of clonal selection on Cabernet Franc Grape and wine elemental profiles. **Food Chemistry**. v. 237, p. 74-80, 2018.

SUN, X. *et al.* Investigation of the copper contents in vineyard soil, grape must and wine and the relationship among them in the Huaizhuo Basin Region, China: A Preliminary Study. **Food Chemistry**. v. 241, p. 40-50, 2018.

TACO - **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. 4 ed. Campinas-SP: NEPA-UNICAMP, 2011, p. 42-43.

TARANTINO, T. do B. **Desenvolvimento de um Procedimento Alternativo para Determinação de Elementos Traço em Arroz Empregando Digestão Assistida por Micro-ondas com Ácido Nítrico Diluído**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2012.

TEIXEIRA, A. H. de C. **Cultivo da Videira: Clima**. Embrapa Semiárido. Sistemas de Produção 1. Versão Eletrônica. 2004. Disponível em: http://www.cpatsa.embrapa.br:8080/sistema_producao/spvideira/clima.htm.

Acessado em: 04 jan. 2018.

TREVIZAN, L. C. *et al.* **Microwave-assisted procedures for sample preparation: recent developments.** In: ARRUDA, M. A. Z. (Ed.). Trends in samples preparation. New York: Nova Science Publishers, 2007.

TRINDADE, S. L. da. **Determinação e distribuição de elementos-traço em frutas regionais.** 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

VAZ, A. J.; LIMA, I. V. D. **Imunotoxicologia dos Metais.** Editora Ateneu, 2003.

VÁZQUEZ, F. A. V.; CID, B. P.; SEGADE, S. R. Assessment of metal bioavailability in the vineyard soil-grapevine system using different extraction methods. **Food Chemistry.** v. 208, p. 199-208. 2016.

VÉSTIA, J. *et al.* Predicting calcium in grape must and base wine by FT-NIR spectroscopy. **Food Chemistry.** v. 276, p. 71-76, 2019.

VIARO, R. S.; VIARO, M. S.; FLECK, J. A importância bioquímica do selênio para o organismo humano. **Disciplinarum Scientia.** Série: Ciên. Biol. e da Saúde, Santa Maria, v. 2, n. 1, p.17-21, 2001.

VITAL, T. Vitivinicultura no Nordeste do Brasil: Situação Recente e Perspectivas. **Revista Econômica do Nordeste,** v. 40, n. 03, p. 499-524, 2009.

VYSTAVNA Y, *et al.* Trace metals in wine and vineyard environment in southern Ukraine. **Food Chemistry.** v. 146, p. 339-344, 2014.

YAMI, S. G. *et al.* Assessment of selected nutrients and toxic metals in fruits, soils and irrigation waters of Awara Melka and Nura Era farms, Ethiopia. **Springerplus.** v. 5, p. 1-12, 2016.