

## **Método de Digestão por Via Úmida para Determinação de Microelementos e Elementos Traços por Espectrometria de Emissão Óptica em Vinhos**



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Agroindústria de Alimentos  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

# ***Documentos***122

## **Método de Digestão por Via Úmida para Determinação de Microelementos e Elementos Traços por Espectrometria de Emissão Óptica em Vinhos**

*Sidinéia Cordeiro de Freitas  
Juliana de Oliveira Santos Marcatto  
Epaminondas Silva Simas  
Tania dos Santos Silva  
Carmine Conte*

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Agroindústria de Alimentos**

Av. das Américas, 29.501 - Guaratiba

CEP: 23020-470 - Rio de Janeiro - RJ

Telefone: (21) 3622-9600

Fax: (21) 3622-9713

Home Page: [www.embrapa.br/agroindustria-de-alimentos](http://www.embrapa.br/agroindustria-de-alimentos)

E-mail: [www.embrapa.br/fale-conosco](http://www.embrapa.br/fale-conosco)

**Comitê Local de Publicações e Editoração da Unidade**

Presidente: Virgínia Martins da Matta

Membros: Ana Iraidy Santa Brígida, André Luis do Nascimento Gomes, Celma Rivanda Machado de Araujo, Daniela De Grandi Castro Freitas de Sá, Elizabete Alves de Almeida Soares, Leda Maria Fortes Gottschalk, Nilvanete Reis Lima, Renata Torrezan e Rogério Germani

Supervisão editorial: Virgínia Martins da Matta

Revisão de texto: Renata Valeriano Tonon

Normalização bibliográfica: Elizabete Alves de Almeida Soares

Editoração eletrônica: André Luis do Nascimento Gomes

Ilustração da capa: André Luis do Nascimento Gomes

**1ª edição**

1ª impressão (2015): 50 exemplares

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Embrapa Agroindústria de Alimentos**

---

Método de digestão por via úmida para determinação de microelementos e elementos traços por espectrometria de emissão óptica em vinhos / Sidinéa Cordeiro de Freitas ... [et al.]. – Rio de Janeiro : Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2015.

19 p. ; 21 cm. – (Documentos / Embrapa Agroindústria de Alimentos, ISSN 1516-8247 ; 122).

1. Digestão por via úmida. 2. Espectrometria. I. Freitas, Sidinéa Cordeiro de. II. Marcatto, Juliana de Oliveira Santos. III. Simas, Epaminondas Silva. IV. Silva, Tania dos Santos. V. Conte, Carmine. VI. Série.

CDD 543.5 (23. ed.)

---

© Embrapa 2015

# **Autores**

## **Sidinéa Cordeiro de Freitas**

Eng. Químico, D.Sc. em Ciência dos Alimentos,  
Pesquisadora da Embrapa Agroindústria de Alimentos,  
Rio de Janeiro, RJ.

## **Juliana de Oliveira Santos Marcatto**

Eng. de Alimentos, M.Sc. em Ciência dos Alimentos,  
Analista da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP.

## **Epaminondas Silva Simas**

Técnico da Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio  
de Janeiro, RJ.

## **Tania dos Santos Silva**

Eng. Químico, M. Sc. em Ciência e Tecnologia de  
Alimentos, Analista da Embrapa Agroindústria de  
Alimentos, Rio de Janeiro, RJ.

## **Carmine Conte**

Eng. Químico, Analista da Embrapa Agroindústria de  
Alimentos, Rio de Janeiro, RJ.



# Apresentação

O conhecimento da presença de micro elementos e de elementos traço no vinho é de grande relevância para sua qualificação.

Para a determinação de minerais por espectrometria atômica é necessário que a matéria orgânica presente no vinho seja destruída ou minimizada a fim de evitar os efeitos da matriz durante a etapa de quantificação. Existem diferentes técnicas de pré-tratamento da amostra para redução ou eliminação da matéria orgânica, sendo as mais utilizadas a incineração (cinzas), a remoção do álcool, a digestão úmida (aberta e micro-ondas) e a diluição.

Este documento apresenta o procedimento analítico para determinação dos elementos Cd (cadmio), Co (cobalto), Li (lítio), Sc (escândio), Ti (titânio), V (vanádio), Ba (bário), Fe (ferro), Mn (manganês), Sr (estrôncio) e Zn (zinco) em vinhos do Vale do Submédio São Francisco, importante região produtora de vinhos finos considerados de qualidade. Esta caracterização poderá contribuir futuramente para uma possível indicação geográfica.

O documento se destina a analistas e técnicos da área de alimentos, descrevendo de maneira simples, fácil e acessível, todas as etapas e cuidados indispensáveis à quantificação dos analitos citados, bem como os equipamentos necessários.

*Lourdes Maria Correa Cabral*

Chefe-Geral da Embrapa Agroindústria de Alimentos



# Sumário

<b>Introdução</b> .....	9
<b>Parte Experimental</b> .....	10
Amostras .....	10
Material .....	11
Reagentes e padrões .....	11
Preparo da amostra .....	12
Quantificação dos elementos .....	12
<b>Resultados e Discussão</b> .....	13
<b>Conclusões</b> .....	17
<b>Referências</b> .....	18



# Método de Digestão por Via Úmida para Determinação de Microelementos e Elementos Traços por Espectrometria de Emissão Óptica em Vinhos

---

*Sidinéia Cordeiro de Freitas*  
*Juliana de Oliveira Santos Marcatto*  
*Epaminondas Silva Simas*  
*Tania dos Santos Silva*  
*Carmine Conte*

## Introdução

O vinho é uma matriz complexa, que além de água, açúcar e álcool, contém uma grande variedade de compostos inorgânicos e orgânicos (SPERKOVÁ; SUCHANEK, 2005; ÁLVAREZ et al., 2007). Os principais compostos dissolvidos são íons inorgânicos (como potássio, sódio e cálcio), ácidos orgânicos, polifenóis, polihidroxi álcoois, proteínas, aminoácidos e polissacarídeos (PYRZYŃSKA, 2004).

Em análises por espectrometria atômica, a matéria orgânica deve ser destruída ou minimizada para evitar efeitos de matriz durante a etapa de quantificação (JURADO et al., 2004). Há diversas técnicas de pré-tratamento da amostra para redução ou eliminação da matéria orgânica, sendo a digestão por via seca (cinzas), a remoção do álcool, a digestão úmida (aberta e micro-ondas) e a diluição os métodos mais utilizados para vinhos (MITRA, 2003; POMERANZ; MELOAN, 1994).

A digestão por via úmida tem sido a mais utilizada na quantificação de minerais por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) por utilizar uma alíquota adequada em volume e concentração dos analitos, permitindo a quantificação de elementos em diferentes faixas de concentração. Os estudos de Álvarez et al. (2007), Moreno et al. (2008) e Jos et al. (2004), foram realizados utilizando-se 25 mL de vinho adicionados de 15 mL de peróxido de hidrogênio e 1 mL de ácido nítrico, sendo o volume reduzido a 2 mL na digestão e o digerido retornado para o volume inicial de amostra utilizando água ultrapura. Esta digestão tem a vantagem de destruir toda matéria orgânica sem diluir o conteúdo original de minerais das amostras. Os autores não relataram o tempo necessário para completar a digestão.

O objetivo deste estudo foi desenvolver um método de digestão por via úmida em que fosse mantido no digerido o teor original de minerais da amostra, ou seja, sem diluição, e que se adequasse à quantificação por ICP-OES de elementos micro e traço presentes nos vinhos finos.

## Parte Experimental

### Amostras

Foram utilizados quatro vinhos provenientes do Vale do Submédio São Francisco (9° S, 40° W), Brasil. As amostras foram adquiridas diretamente nas vinícolas, engarrafadas, rotuladas e prontas para expedição. No Quadro 1, estão relacionadas as amostras utilizadas neste estudo, com informações sobre suas características. A utilização de vinhos elaborados com uvas e processos diferentes teve como objetivo avaliar a capacidade de aplicação do método para vinhos brancos ou tintos, independente do tipo de uva.

**Quadro 1.** Amostras de vinhos.

Tipo	Uvas	Amostra
Tinto	Ruby Cabernet / Tannat	Tinto 1
Tinto	Cabernet Sauvignon / Syrah	Tinto 2
Branco	Chenin Blanc	Branco 1
Branco	Chenin Blanc / Viognier	Branco 2

A capacidade de quantificação do método foi baseada na taxa de recuperação dos elementos analisados. Uma vez que não há amostra de referência disponível para essa matriz, esta etapa foi realizada utilizando fortificação. Segundo Maroto et al. (2001), a fortificação pode ser uma boa representação do analito nativo no caso de amostras líquidas e em métodos analíticos que envolvem a dissolução ou destruição total da amostra. Neste processo, analisou-se a amostra pura (não fortificada) e uma replicata da mesma amostra adicionada de uma concentração conhecida do analito (fortificada). No Quadro 2 estão descritas as concentrações utilizadas dos analitos adicionados.

**Quadro 2.** Concentração dos analitos para fortificação.

Elemento	Concentração adicionada
Cádmio	20 ng.g <sup>-1</sup>
Cobalto	20 ng.g <sup>-1</sup>
Lítio	20 ng.g <sup>-1</sup>
Escândio	20 ng.g <sup>-1</sup>
Titânio	20 ng.g <sup>-1</sup>
Vanádio	20 ng.g <sup>-1</sup>
Bário	1,0 mg.kg <sup>-1</sup>
Ferro	2,0 mg.kg <sup>-1</sup>
Manganês	2,0 mg.kg <sup>-1</sup>
Estrôncio	1,0 mg.kg <sup>-1</sup>
Zinco	1,0 mg.kg <sup>-1</sup>

## Material

A fim de evitar contaminação, todo material utilizado foi previamente deixado de molho em água e sabão e enxaguado. A seguir, foi realizada a limpeza por imersão total em banho de ácido nítrico:água (1:1) pelo período de 12 horas, sendo rinsado quatro vezes com água ultrapura após este tempo. Os materiais foram secos ao ar e cobertos com papel toalha para proteção contra possíveis contaminações.

## Reagentes e padrões

- Água ultrapura, grau reagente Tipo I, resistividade de 18 MΩ.cm<sup>-1</sup>, obtida através de sistema Option-Q (Elga, Inglaterra);
- Ácido nítrico 69% Ph Européia P.A. ACS ISO (Vetec, Brasil);
- Peróxido de hidrogênio 30% P.A. ACS ISO (Merck, Alemanha);
- Soluções estoque monoelementares de Cd, Co, Li, Sc, Ti, V, Ba, Fe, Mn, Sr, Zn – 1000 mg.L<sup>-1</sup> (SCP Science, Canadá).

## Preparo de amostra

Selecionou-se uma amostra para análise a cada dia. Foram pesados com precisão de 0,1 mg, cerca de 25 g de amostra em triplicata em tubos de vidro PYREX® (Ø 25 mm x 150 mm de altura). As digestões foram realizadas em bloco digestor TECATOR 2040 Digestor (Foss Analytical, Hillerød, Dinamarca). O processo foi conduzido em capela de exaustão. Inicialmente reduziu-se à metade o volume das amostras com temperatura de até 120 °C. As amostras foram retiradas do bloco para que atingissem a temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 6 mL de HNO<sub>3</sub> e deixou-se digerindo a frio por uma noite. Os tubos foram cobertos com filme plástico para minimizar o risco de contaminação durante esta etapa. As amostras foram aquecidas até 130 °C para que o volume da mistura fosse reduzido a cerca de 1/3. Adicionou-se, então, mais 6 mL de HNO<sub>3</sub> e o processo de aquecimento e redução de volume foi novamente efetuado. Quando as amostras alcançaram a temperatura ambiente, foram adicionados 4 mL de peróxido de hidrogênio 30% seguidas de aquecimento à temperatura de 130 °C. Todos os tubos permaneceram sob aquecimento até que o volume residual atingisse cerca de 3 mL, quando então foram transferidos quantitativamente para balão volumétrico de 25 mL e o volume foi completado com água ultrapura.

## Quantificação dos elementos

A quantificação foi realizada em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) Optima 2100 DV (Perkin Elmer, Waltham, MA, EUA), com câmara de nebulização ciclônica e nebulizador concêntrico, com ótica sequencial, e visualizações da tocha radial e axial. A escolha da visualização do plasma mais adequada foi definida com base na melhor resposta para o elemento na concentração que se desejava analisar. Para alimentação do espectrômetro e purga do banco óptico, foi utilizado argônio ultrapuro com 99,999% de pureza (Air Liquide, Brasil). O Quadro 3 apresenta as condições de operação do equipamento, os comprimentos de onda utilizados e as concentrações da curva padrão para cada elemento.

A taxa de recuperação (%Rec) para cada analito foi calculada de acordo a Equação 1:

$$\%Rec = \frac{C_s - C_N}{C_{add}} \times 100 \quad (1)$$

Onde  $C_s$  é a concentração do elemento na amostra fortificada,  $C_N$  é a concentração do elemento na amostra original e  $C_{add}$  é a concentração adicionada do elemento.

**Quadro 3.** Condições de operação do ICP-OES, comprimentos de onda e concentrações das curvas de calibração.

Condições de operação								
Potência (W)	1300							
Fluxo de argônio:								
Fluxo no plasma (L.min <sup>-1</sup> )	15							
Fluxo auxiliar (L.min <sup>-1</sup> )	0,2							
Fluxo no nebulizador (L.min <sup>-1</sup> )	0,8							
Fluxo de amostra (mL.min <sup>-1</sup> )	1,5							
Elemento	Comprimento de onda (nm)	Vista	Pontos da curva					Unidade
			00	01	02	03	04	
Cd	226,502	Axial	0	20	50	100	500	ng.g <sup>-1</sup>
Co	228,616	Axial	0	20	50	150	500	ng.g <sup>-1</sup>
Li	670,784	Radial	0	20	50	100	500	ng.g <sup>-1</sup>
Sc	361,383	Axial	0	20	50	150	500	ng.g <sup>-1</sup>
Ti	334,940	Axial	0	20	50	100	500	ng.g <sup>-1</sup>
V	292,402	Axial	0	20	50	100	500	ng.g <sup>-1</sup>
Ba	455,403	Radial Atenuada	0	0,5	1,0	1,5	2,0	mg.kg <sup>-1</sup>
Fe	259,939	Axial	0	1,0	2,0	3,5	5,0	mg.kg <sup>-1</sup>
Mn	257,610	Axial	0	1,0	2,0	3,5	5,0	mg.kg <sup>-1</sup>
Sr	407,771	Radial	0	0,5	1,0	1,5	2,0	mg.kg <sup>-1</sup>
Zn	213,857	Axial	0	0,5	1,0	1,5	2,0	mg.kg <sup>-1</sup>

## Resultados e Discussão

O método de digestão proposto no presente trabalho utilizou 12 mL de ácido nítrico e 4 mL de peróxido de hidrogênio por amostra, sendo todo o processo realizado em 24 horas. Embora o tempo necessário para digestão da amostra pelo método apresentado por Moreno et al. (2008) não tenha sido relatado, é possível perceber algumas diferenças importantes quando se comparam os dois métodos. Embora a quantidade total de reagentes tenha sido a mesma (16 mL), o método proposto utilizou ácido nítrico na qualidade de principal agente oxidante em substituição ao peróxido de hidrogênio, o que resultou em redução do custo, além de tornar possível o uso de um reagente mais estável. Outro ponto a se destacar é a remoção inicial do álcool, na primeira etapa de evaporação, que permitiu o emprego de oxidante mais forte, sem que houvesse perda de amostra na reação. Além disso, o emprego de blocos digestores em vez de placas de aquecimento proporciona um aquecimento mais uniforme da amostra. A Tabela 1 apresenta os resultados dos testes de recuperação para os analitos analisados nas quatro amostras.

Tabela 1. Percentual de recuperação dos analitos analisados.

Elemento <sup>1</sup>	Título 1				Título 2				Branco 1				Branco 2				% R <sub>M</sub> ±s
	C <sub>N</sub> ±s	C <sub>s</sub> ±s	% Rec	C <sub>N</sub> ±s	C <sub>s</sub> ±s	% Rec	C <sub>N</sub> ±s	C <sub>s</sub> ±s	% Rec	C <sub>N</sub> ±s	C <sub>s</sub> ±s	% Rec	C <sub>N</sub> ±s	C <sub>s</sub> ±s	% Rec		
Cd	0,4568 ±0,0344	18,7499 ±0,0877	91,5	1,0699 ±0,0262	19,8520 ±0,0710	93,9	0,5683 ±0,0469	19,1485 ±0,0288	92,9	0,7470 ±0,0161	18,9155 ±0,0915	90,8	0,7470 ±0,0161	18,9155 ±0,0915	90,8	92,3 ±1,39	
Co	9,4770 ±0,1305	27,3220 ±0,0128	89,2	8,8013 ±0,1104	27,6402 ±0,1924	94,2	9,4607 ±0,0809	27,3626 ±0,2007	89,5	18,0820 ±0,1864	35,6851 ±0,1082	88,0	18,0820 ±0,1864	35,6851 ±0,1082	88,0	90,2 ±2,72	
Li	5,2803 ±0,0499	22,9000 ±1,1211	88,1	17,5767 ±0,1724	35,8500 ±0,2303	91,4	6,1711 ±0,0229	25,0956 ±0,2318	94,6	20,8754 ±0,2513	38,7160 ±0,0213	89,2	20,8754 ±0,2513	38,7160 ±0,0213	89,2	90,8 ±2,87	
Sc	0,1738 ±0,0022	17,6685 ±0,0221	87,5	0,1065 ±0,0256	17,7893 0,0301	88,4	0,2004 ±0,0026	17,9658 ±0,0576	88,8	0,1767 ±0,0029	18,0577 ±0,1929	89,4	0,1767 ±0,0029	18,0577 ±0,1929	89,4	88,5 ±0,81	
Ti	5,2243 ±0,1625	22,6993 ±0,0030	87,4	19,0106 ±0,1610	36,9964 ±0,0523	89,9	4,7805 ±0,1146	22,8372 ±0,2211	90,3	32,7297 ±0,2306	50,4111 ±0,3478	88,4	32,7297 ±0,2306	50,4111 ±0,3478	88,4	89,0 ±1,35	
V	21,0372 ±0,0952	39,0618 ±0,2504	90,1	105,6300 ±0,5043	123,2565 ±0,1862	88,1	48,1237 ±0,2135	66,1176 ±0,0745	90,0	134,9539 ±0,7433	152,8869 ±1,5419	89,7	134,9539 ±0,7433	152,8869 ±1,5419	89,7	89,5 ±0,91	
Ba	0,3763 ±0,0006	1,2048 ±0,0125	82,9	0,6193 ±0,0101	1,5107 ±0,0187	89,1	0,1363 ±0,0015	1,0609 ±0,0046	92,5	0,1417 ±0,0015	1,1484 ±0,0012	100,7	0,1417 ±0,0015	1,1484 ±0,0012	100,7	91,3 ±7,42	
Sr	0,6707 ±0,0051	1,5335 ±0,0121	86,3	0,5060 ±0,0096	1,4048 ±0,0052	89,9	0,3390 ±0,0010	1,2365 ±0,0121	89,8	0,2683 ±0,0015	1,2797 ±0,0118	101,1	0,2683 ±0,0015	1,2797 ±0,0118	101,1	91,8 ±6,47	
Zn	0,3137 ±0,0085	1,3208 ±0,0092	100,7	0,2623 ±0,0065	1,2721 ±0,0025	101,0	0,3813 ±0,0051	1,3830 ±0,0092	100,2	0,2597 ±0,0023	1,3502 ±0,0100	109,1	0,2597 ±0,0023	1,3502 ±0,0100	109,1	102,7 ±4,23	
Fe	2,0797 ±0,0494	3,9407 ±0,0004	93,0	1,9160 ±0,0279	3,6749 ±0,0209	87,9	0,7803 ±0,0103	2,5681 ±0,0169	89,4	1,0797 ±0,0124	3,0423 ±0,0171	98,1	1,0797 ±0,0124	3,0423 ±0,0171	98,1	92,1 ±4,54	
Mn	1,5757 ±0,0369	3,4722 ±0,0148	94,8	1,6457 ±0,0204	3,4470 ±0,0035	90,1	0,9133 ±0,0096	2,7036 ±0,0059	89,5	1,5720 ±0,0085	3,5990 ±0,0043	101,4	1,5720 ±0,0085	3,5990 ±0,0043	101,4	93,9 ±5,49	

C<sub>s</sub>: Concentração natural da amostra; C<sub>g</sub>: Concentração na amostra fortificada; s: Desvio padrão; % Rec: Taxa de recuperação (em percentual); % R<sub>M</sub>: Taxa média de recuperação nas amostras.

<sup>1</sup>Os elementos Cd, Co, Li, Sc, Ti e V foram fortificados com 20,0 mg.g<sup>-1</sup> e todas as suas concentrações estão expressas em ng.g<sup>-1</sup>. Os elementos Ba, Sr, Zn foram fortificados com 1,0 mg.kg<sup>-1</sup>, enquanto Fe e Mn foram fortificados com 2,0 mg.kg<sup>-1</sup> e todas as concentrações desses elementos estão expressas em mg.kg<sup>-1</sup>.

Observa-se pelos resultados obtidos que a taxa de recuperação dos elementos não variou significativamente com o tipo de vinho digerido. Apesar das amostras sem fortificação apresentarem concentrações diferentes para alguns elementos como cobalto, vanádio e titânio, por exemplo, vinhos tintos e brancos apresentaram taxas de recuperação semelhantes. Os valores do desvio padrão obtidos para as taxas de recuperação média para cada elemento foram baixos (<6%), contudo para os elementos bário e estrôncio a dispersão dos valores foi bem maior. Este resultado provavelmente é devido à formação de sulfatos insolúveis gerados pela oxidação dos radicais sulfitos durante a digestão. O sulfito de sódio é empregado na elaboração de vinho como conservante, e sua concentração varia entre os diferentes tipos de vinho, obedecendo aos limites estabelecidos pelos órgãos reguladores.

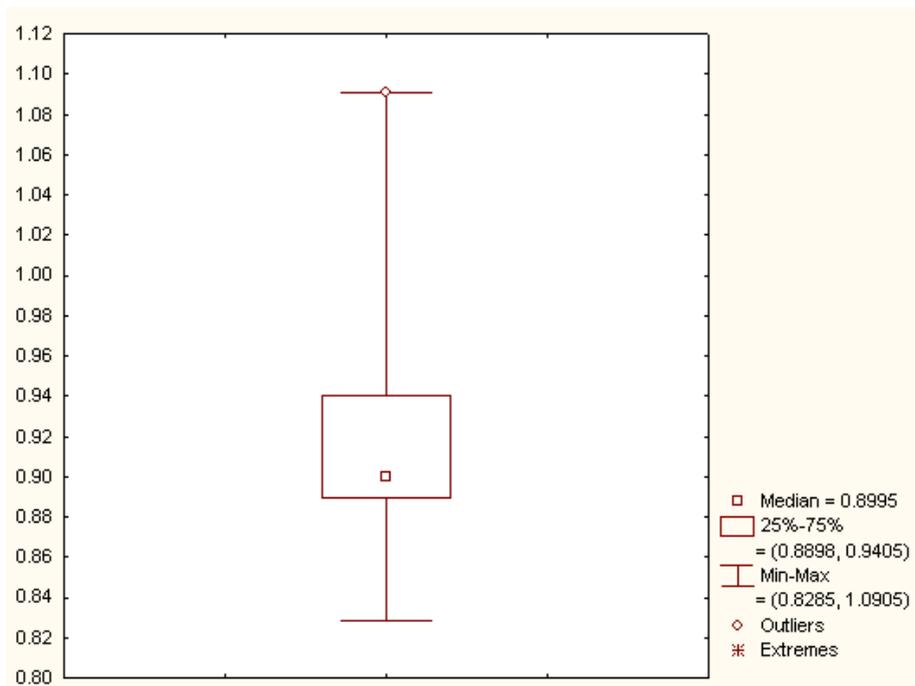
Verifica-se na Figura 1(a) que em 80% dos resultados obtidos a taxa de recuperação apresentou valores entre 85% e 95% e que 75% do total das análises apresentaram valores de taxa de recuperação superiores a 89,0%. O elemento bário apresentou na amostra Tinto 1 a menor taxa de recuperação (82,9%), enquanto que o elemento zinco apresentou o maior valor de recuperação (109,1%) na amostra Branco 2. Estes valores obtidos foram pontuais e em dias distintos, caracterizando um erro randômico.

Entre todos os elementos analisados, as taxas médias de recuperação (RM) variaram entre 88,5% e 102,7%. Em relação ao método de digestão, a recuperação média foi de 92,0% e desvio padrão de 3,9%, mostrando assim resultados confiáveis. Ainda que estes dados apresentem tendência de recuperar menos que 100% do analito adicionado, estão concordantes com os descritos em literatura. Segundo Mitra (2003), a complexidade e o número de passos do método de extração do analito desejado influenciam diretamente na variabilidade da preparação da amostra, sendo aceitáveis taxas de recuperação entre 70 e 120% de acordo com métodos da EPA. Em testes por digestão com micro-ondas em uma grande variedade de matrizes alimentícias, tais como cremes, nozes, ostras, espinafre, milho e ovos, foram consideradas aceitáveis as recuperações de até  $\pm 20\%$  (MITRA, 2003). Wu, Feng e Wittmeier (1997) ao testarem a determinação de 26 elementos em digestões por micro-ondas variando a concentração de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, utilizando como materiais de referência grãos e plantas, obtiveram recuperações de 85-115% e 70-115%, respectivamente. Para vinho especificamente, Baxter et al. (1997) obtiveram uma faixa de  $100 \pm 25\%$ , quando quantificaram elementos minerais pela técnica de análise direta.

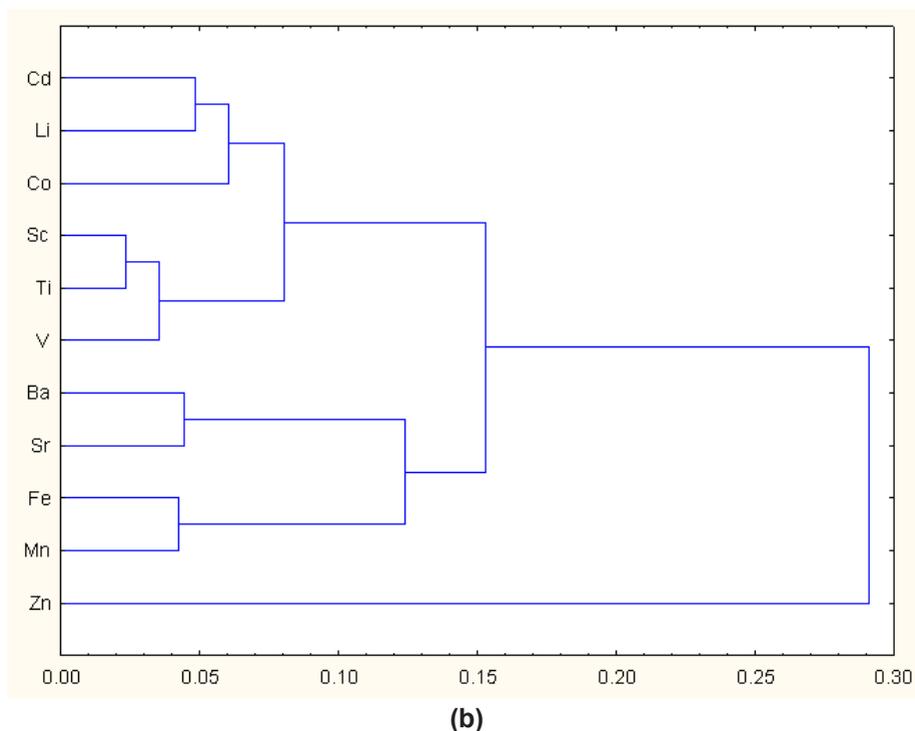
Para verificar se havia uma possível relação entre os elementos e as concentrações de padrão adicionadas na fortificação, a análise de conglomerados foi realizada, cujos resultados são apresentados na Figura 1(b). Como se pode observar, o zinco está separado dos demais elementos, em razão de sua taxa de recuperação diferenciada, com valores muito

próximos de 100%. Este comportamento foi citado por Reilly (2002), que descreve as excelentes taxas de recuperação obtidas na determinação de zinco, quando se analisa alimentos, usando digestão com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Verifica-se ainda que, com exceção do zinco, os elementos apresentaram tendência de aglomeração de acordo com a quantidade utilizada na fortificação. Os elementos Sr, Ba, Mn e Fe, que receberam fortificação em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , formaram um grupo diferenciado dos elementos V, Ti, Sc, Co, Li, e Cd, fortificados com valores em  $\text{ng.g}^{-1}$ . No agrupamento com maior valor de fortificação ocorreu uma segunda divisão, correspondendo aos elementos fortificados com  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Mn e Fe) e com  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Sr e Ba).

Em relação aos elementos fortificados com  $20 \text{ ng.g}^{-1}$ , observou-se uma tendência a aglomeração de acordo com a taxa de recuperação e seu desvio padrão. Portanto, os elementos V ( $89,5 \pm 0,91\%$ ), Ti ( $89,0 \pm 1,35\%$ ) e Sc ( $88,5 \pm 0,81\%$ ) formaram um grupo diferenciado dos elementos Co ( $90,2 \pm 2,72\%$ ), Li ( $90,8 \pm 2,87\%$ ) e Cd ( $92,3 \pm 1,39\%$ ). Vanádio pode ser destacado do titânio e escândio em razão do valor de sua taxa de recuperação e do desvio padrão, portanto, formando um elemento à parte. O mesmo ocorreu com os elementos Co, Li e Cd. O cobalto, por apresentar taxa de recuperação de  $90,2 \pm 2,72$ , foi destacado dos demais elementos do grupo.



(a)



**Figura 1. (a)** Box plot das taxas de recuperação; **(b)** Análise de conglomerados dos elementos.

## Conclusões

No método de digestão proposto foram utilizados doze mililitros de ácido nítrico e quatro mililitros de peróxido de hidrogênio, sendo todo o processo de pesagem da amostra até o retorno ao seu volume original realizado em 24 horas. Ainda que apenas dois tipos de vinho tenham sido avaliados, todas as taxas de recuperação foram equivalentes para os onze elementos analisados, podendo-se concluir que o pré-tratamento utilizado apresentou resultados satisfatórios. Avaliando-se a concentração final dos elementos de interesse fortificados, conclui-se que os teores adicionados podem ser considerados baixos e, na maioria das vezes, podem estar próximos das reais concentrações destes elementos nas amostras avaliadas, diferindo dos dados encontrados na literatura que normalmente empregam valores na ordem de grandeza de dezenas de  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Por conseguinte, pode-se concluir que o uso de baixa concentração na avaliação da recuperação de amostra fortificada, a digestão por via úmida e os diferentes volumes de reagentes mostraram-se adequados e satisfatórios para se afirmar que o objetivo do trabalho foi atingido.

## Referências

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

BAXTER, M. J.; CREWS, H. M.; DENNIS, M. J.; GOODALL, I.; ANDERSON, D. The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. **Food Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 443-450, 1997.

JOS, A.; MORENO, I.; GONZÁLEZ, A. G.; REPETTO, G.; CAMEÁN, A. M. Differentiation of sparkling wines (cava and champagne) according to their mineral content. **Talanta**, v. 63, n. 2, p. 377-382, 2004.

JURADO, J. M.; ALCÁZAR, A.; PABLOS, F.; MARTÍN M. J.; GONZÁLEZ, A. G. Determination of Zn, B, Fe, Mg, Ca, Na and Si in anisette samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 63, n. 2, p. 297-302, 2004.

MAROTO, A.; BOQUÉ, R.; RIU, J.; RIUS, F. X. Measurement uncertainty in analytical methods in which trueness is assessed from recovery assays. **Analytica Chimica Acta**, v. 440, n. 2, p. 171-184, 2001.

MITRA, S. (Ed.). **Sample preparation techniques in analytical chemistry**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2003. 488 p.

MORENO, I. M.; GONZÁLEZ-WELLER, D.; GUTIERREZ, V.; MARINO, M.; CAMEÁN, A. M.; GONZÁLEZ, A. G.; HARDISSON, A. Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn in red wine samples by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy: Evaluation of preliminary sample treatments. **Microchemical Journal**, v. 88, n. 1, p. 56-61, 2008.

PYRZYŃSKA, K. Analytical Methods for the Determination of Trace Metals in Wine. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 34, n. 2, p. 69-83, 2004.

POMERANZ, Y.; MELOAN, C.E. **Food Analysis: Theory and Practice**. New York: Chapman & Hall, 1994.

REILLY, C. **Metal Contamination of Food: its significance for food quality and human health**. 3rd ed. Oxford: Blackwell Science, 2002.

SPERKOVÁ, J; SUCHÁNEK, M. Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic). **Food Chemistry**, v. 93, n. 4, p. 659-663, 2005.

WU, S.; FENG, X.; WITTMEIER, A. Microwave Digestion of Plant and Grain Reference Materials in Nitric Acid or a Mixture of Nitric Acid and Hydrogen Peroxide for the Determination of Multi-elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, n. 8, p. 797–806, 1997.



---

*Agroindústria de Alimentos*

Ministério da  
Agricultura, Pecuária  
e Abastecimento



CGPE 12194