

**Erick Ornellas Neves**

**Composição de minerais em caldo de cana-de-açúcar e em  
vinho tinto artesanal de mesa**

**Tese apresentada à Universidade  
Federal de Viçosa, como parte das  
exigências do Programa de Pós-graduação  
em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para  
obtenção do título de *Magister Science***

**VIÇOSA / MG  
2004**

**Erick Ornellas Neves**

**Composição de minerais em caldo de cana-de-açúcar e em  
vinho tinto artesanal de mesa**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Magister Science*

Aprovada em: 20 de Fevereiro de 2004

---

Prof. Luiz Eduardo Dias  
(Conselheiro)

---

Prof. José Benício Paes Chaves

---

Prof<sup>a</sup>. Neuza Maria Brunoro Costa

---

Prof. Marco Túlio Coelho da Silva

---

Prof. Paulo Henrique Alves da Silva  
(Orientador)

Aos meus pais e minhas irmãs,  
À Érica,  
A Deus,  
Dedico

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Tecnologia de Alimentos e ao CNPq, pela oportunidade do aprimoramento acadêmico e pessoal.

Aos funcionários da UFV pelo auxílio durante todo o período de estudos auxiliando no desenvolvimento dos trabalhos. Um agradecimento especial aos do Departamento de Tecnologia de Alimentos, sobretudo ao Antônio Pio, Zé Raimundo e Zé Geraldo, à Geralda, ao Ademir, Adão, Juarez e seu Tito.

À banca examinadora, Profa. Neuza, Prof. Benício, Prof. Luiz, Prof. Marco Túlio pela presteza e sugestões apresentadas.

Aos conselheiros, professor Luiz Eduardo Dias e professor José Carlos Gomes, pelo auxílio nas horas-chave, na viabilização do projeto e sugestões durante o desenvolvimento.

Ao professor Paulo Henrique, pela orientação, interesse, apoio e ensinamentos durante o decorrer do curso.

Ao professor Marcio Henrique pelo auxílio na obtenção das variedades de cana e a EMBRAPA/CPNUV na pessoa do Dr. Luiz Antenor Rizzon pelas amostras de vinho.

Aos professores Luís Henrique e Maria do Carmo pelos conselhos e disponibilidade sempre que solicitados.

Aos feirantes de Viçosa no auxílio do transporte e processamento da cana-de-açúcar.

Ao pessoal do campo experimental da UFV, em Viçosa, no auxílio dos corte de cana.

Ao pessoal de laboratório do Departamento de Solos no auxílio da condução das análises.

Aos meus amigos de UFV que sempre batalharam ao meu lado, e que sempre prezaram pelo real sentido da amizade e confiança.

## BIOGRAFIA

ERICK ORNELLAS NEVES, filho de Braz dos Santos Neves e Eliana Ornellas Neves, nasceu em Juiz de Fora, Estado de Minas Gerais, em 17 de maio de 1977.

Concluiu o Curso de Técnico em Laticínios, pelo Instituto de Laticínios Cândido Tostes, em dezembro de 1994.

Graduou-se em Engenharia de Alimentos, pela Universidade Federal de Viçosa, em agosto de 2001

Participou do programa graduação sanduíche Brasil/França, promovido pela CAPES/CNOUS, fazendo parte de seus créditos na ENSIA/SIARC, em Montpellier, no ano de 1999.

Em agosto de 2001, ingressou no curso de Mestrado de Ciência e Tecnologia de Alimentos, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se a defesa de dissertação em fevereiro de 2004.

# CONTEÚDO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1. OS METAIS PESADOS .....	3
2.2. RISCOS RELACIONADOS A METAIS .....	4
2.3. ASPECTOS NUTRICIONAIS E INGESTÃO DIÁRIA RECOMENDADA (IDR) .....	11
2.4. FONTES DE METAIS .....	13
2.5. CONTAMINAÇÃO DE ALIMENTOS NO PROCESSAMENTO .....	15
2.6. TRATAMENTO E PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DE METAIS PESADOS .....	18
2.7. PREPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS .....	24
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>26</b>
3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	26
A. <i>Vinho Tinto</i> .....	26
B. <i>Caldo de cana-de-açúcar</i> .....	27
3.2. DIGESTÃO DAS AMOSTRAS.....	27
3.3. DOSAGEM DOS ELEMENTOS .....	28
3.4. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	28
3.5. ANÁLISE DOS DADOS .....	28
3.6. LIMPEZA DE VIDRARIAS E MATERIAL DE LABORATÓRIO .....	29
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
4.1. CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS EM VINHO TINTO.....	30
A. <i>Concentração de Alumínio</i> .....	30
B. <i>Concentração de Cálcio</i> .....	31
C. <i>Concentração de Cromo</i> .....	32
D. <i>Concentração de Cobre</i> .....	33
E. <i>Concentração de Ferro</i> .....	34

<i>F. Concentração de magnésio</i> .....	35
<i>G. Concentração de Manganês</i> .....	36
<i>H. Concentração de Zinco</i> .....	36
<i>I. Concentração de Chumbo</i> .....	37
<i>J. Concentração de Cádmio</i> .....	38
<i>K. Concentração de Níquel</i> .....	39
4.2. CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS EM CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR .....	39
4.3. COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE MINERAIS DO VINHO TINTO E DO CALDO DE CANA .....	44
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>46</b>
<b>6. ANEXO</b> .....	<b>49</b>
6.1. LIMITES MÁXIMOS DE TOLERÂNCIA PARA METAIS PESADOS SEGUNDO A LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.....	49
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>51</b>

## TABELAS

TABELA 1 - DOSE SEMANAL DE INGESTÃO TOLERÁVEL (DSIT) PELO COMITÊ DA FAO/OMS E FAIXAS PERCENTUAIS EM RELAÇÃO A DSIT NA UNIÃO EUROPÉIA (NASREDDINE & PARENT-MASSIN, 2002).....	7
TABELA 2 - DOSE ESTIMADA DE METAIS PESADOS NOS GRUPOS DE BEBIDA PRONTA OU PREPARADA (ONIANWA ET AL,1999). ....	9
TABELA 3 - RESUMO DA ANOVA PARA ALUMÍNIO NOS VINHOS .....	30
TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE AL EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001.....	31
TABELA 5 - RESUMO DA ANOVA PARA CÁLCIO NOS VINHOS .....	31
TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO DE Ca EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001 .....	32
TABELA 7 - RESUMO DA ANOVA PARA CROMO NOS VINHOS .....	32
TABELA 8 - CONCENTRAÇÃO DE Cr EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001 .....	33
TABELA 9 - RESUMO DA ANOVA PARA COBRE NOS VINHOS .....	33
TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO DE Cu EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001 .....	34
TABELA 11 - RESUMO DA ANOVA PARA FERRO NOS VINHOS .....	34
TABELA 12 - CONCENTRAÇÃO DE Fe EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001 .....	35
TABELA 13 - RESUMO DA ANOVA PARA MAGNÉSIO NOS VINHOS .....	35
TABELA 14 - CONCENTRAÇÃO DE Mg EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001 .....	35
TABELA 15 - RESUMO DA ANOVA PARA MANGANÊS NOS VINHOS .....	36
TABELA 16 - CONCENTRAÇÃO DE Mn EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001 .....	36
TABELA 17 - RESUMO DA ANOVA PARA ZINCO NOS VINHOS .....	36

TABELA 18 - CONCENTRAÇÃO DE ZN EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001 .....	37
TABELA 19 - RESUMO DA ANOVA PARA CHUMBO NOS VINHOS .....	37
TABELA 20 - CONCENTRAÇÃO DE Pb EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001 .....	38
TABELA 21 - RESUMO DA ANOVA PARA CÁDMIO NOS VINHOS .....	38
TABELA 22 - CONCENTRAÇÃO DE Cd EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001 .....	38
TABELA 23 - RESUMO DA ANOVA PARA NÍQUEL NOS VINHOS .....	39
TABELA 24 - CONCENTRAÇÃO DE Ni EM MG/KG DE 5 VINHOS DA REGIÃO SUL DAS SAFRAS DE 1999-2001 .....	39
TABELA 25 – NÍVEIS DE AL, CA, CR, CU E FE EM CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR(EM MG/KG) , COM MÉDIA, DESVIO PADRÃO, COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E COMPARAÇÃO DE MÉDIA POR TESTE DE DUNCAN (P<0,05). .....	41
TABELA 26 – NÍVEIS DE MG, MN, ZN, Pb,Cd E Ni EM CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR(EM MG/KG) , COM MÉDIA, DESVIO PADRÃO, COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (%CV) E COMPARAÇÃO DE MÉDIA POR TESTE DE DUNCAN (P<0,05). .....	42
TABELA 27 –CONCENTRAÇÃO DOS METAIS ANALISADOS NOS VINHOS E CALDO DE CANA, EM MG/KG, .....	45
TABELA 28 - RESUMO DOS VALORES MÉDIOS OBTIDOS EM MG/KG, % DOS ELEMENTOS ANALISADOS, % DO LIMITE MÁXIMO TOLERÁVEL, QUANTIDADE EM DOSE ESTIPULADA E % DA IDR NA DOSE PARA OS VINHOS ANALISADOS .....	47
TABELA 29 - RESUMO DOS VALORES MÉDIOS OBTIDOS EM MG/KG, % DOS ELEMENTOS ANALISADOS, % DO LIMITE MÁXIMO TOLERÁVEL, QUANTIDADE EM DOSE ESTIPULADA E % DA IDR NA DOSE PARA OS CALDOS DE CANA ANALISADOS .....	48

## QUADROS

QUADRO 1 - GRUPOS DE MINERAIS ENCONTRADOS NO ORGANISMO HUMANO CLASSIFICADOS POR FUNCIONALIDADE (REILLY,1991) .....	4
QUADRO 2 - ELEMENTOS QUÍMICOS, COM NÚMEROS ATÔMICOS, DENSIDADE E NATUREZA DOS COMPOSTOS (SARDELLA, 1997).....	5
QUADRO 3 - INFLUÊNCIA DE ALGUNS MINERAIS NA QUALIDADE E PRÁTICAS DE PRODUÇÃO DE VINHOS (MODIFICADO DE LANHI & RIZZON, 2002).....	12
QUADRO 4 - COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS MÉTODOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA A ANÁLISE DE METAIS (REILLY, 1991). .....	25
QUADRO 5 - VOLUME DE SOLUÇÃO NITROPERCLÓRICA (3:1) E TEMPO DE DIGESTÃO UTILIZADA PARA CALDO-DE-CANA E VINHO .....	27

## RESUMO

NEVES, Erick Ornellas, M.S., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2004.

**Composição de minerais em caldo de cana-de-açúcar e em vinho artesanal de mesa.** Orientador: Paulo Henrique Alves da Silva. Conselheiros: Luiz Eduardo Dias e José Carlos Gomes.

Os minerais chegam aos alimentos por meio do ar, solo, água, chuva ácida e práticas agrícolas (como no uso de fertilizantes, herbicidas e pesticidas, drogas veterinárias). Em alimentos processados podem ter origem na composição da matéria-prima como pela também contaminação dos alimentos e bebidas por alguma característica intrínseca ao processamento, como ligas de metais em equipamentos, corrosão de latas, aditivos. A concentração, qualidade e disponibilidade destes minerais são variáveis, dependendo da natureza do produto e das alterações provenientes do ambiente ou processamento. Os minerais podem ainda afetar as características sensoriais das bebidas, assim como ajudar a identificar, juntamente com análises estatísticas, a origem territorial de alguns produtos. Diversos tipos de alimentos da cesta básica do consumidor, bem como alguns tipos de bebidas, principalmente no segmento de produtos lácteos, têm sido adequadamente avaliados com relação às suas composições em minerais, sendo inclusive consideradas como base para fortificação destes. Entretanto outros tipos de bebidas, talvez por estarem menos presentes na dieta básica do brasileiro, não têm tido a devida atenção. É o caso do caldo de cana-de-açúcar e vinhos. Procurou-se neste trabalho determinar a concentração de alguns elementos químicos em amostras de vinho tinto artesanal produzido no Sul do Brasil e de caldo de cana-de-

açúcar. Foi empregada a técnica analítica de espectrometria de indução de plasma (ICP). Os vinhos avaliados neste trabalho, produzidos nas safras de 1999, 2000 e 2001 a partir da variedade de uva Isabel, representaram cinco municípios da Serra Gaúcha, tradicional região vinícola do Brasil. O vinho se mostrou como uma fraca fonte de minerais, contribuindo com menos de 10% das IDR de um adulto para todos os metais. Quanto a toxicidade o único mineral que apresentou concentração preocupante foi o cádmio, com valores bem próximos do limite legal para a bebida (0,1 mg/kg). Porém a OMS (1998) ressalta que são discutíveis valores definitivos para serem considerados tóxicos para este metal. Quanto aos fatores de variação, para os teores de Ca, Cu, Fe e Mn houve uma interação significativa entre as safras e os produtores, resultando numa análise individualizada de cada fonte de variação. Já para as concentrações de Mg, Pb e Cd as variações determinadas por produtor e/ou safra se mostraram não significativas. Para os demais elementos (Ni, Zn, Cr e Al) as médias foram diferentes em função do produtor e/ou da safra. O caldo de cana-de-açúcar foi proveniente de cinco variedades de cana (RB-855536, SP-801816, RB-867515, RB-72454, RB-835486) cultivadas no campo experimental da UFV. Para a maioria dos elementos houve diferença significativa para os teores de minerais analisados, excetuando apenas Pb, Cd e Al. A maioria dos elementos avaliados (Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn e Ni) encontram-se em maiores concentrações no caldo de cana, exceto Cd e Pb que não diferiram significativamente entre vinho e caldo de cana. Apesar dos teores de Cr serem os mais interessantes da parte nutricional, eles estão elevados perante a legislação brasileira. O Mn e o Fe também se destacaram no caldo de cana, sendo o Fe de maior interesse no combate à anemia. Entretanto os elevados teores de açúcar do caldo podem ser prejudiciais ao consumidor, reduzindo o apelo de possíveis benefícios no seu consumo.

## ABSTRACT

NEVES, Erick Ornellas, M.S., Universidade Federal de Viçosa, February 2004. **The mineral composition in sugarcane broth and artisanal table wine.** Adviser: Paulo Henrique Alves Silva. Committee members: Luiz Eduardo Dias and José Carlos Gomes

The minerals arrive at the foods through the air, soil, water, acid rain and agricultural practices (such as the use of fertilizers, herbicides and pesticides, veterinary drugs). In processed foods, they may come from the raw material composition, as well as the contamination of the foods and beverages by some characteristic that is intrinsic to the processing, such as the metal alloy in equipments, can corrosions, and additives. The concentration, quality and availability of these minerals are variable, as depending on the nature of the product and the alterations from the environment or food processing. The minerals may also affect the sensorial characteristics of the beverages, as well as to help the identification of the territorial origin of some products, when the statistical analysis is also performed. Several food types composing the consumer's basic diet and some beverage types mainly in the segment of the dairy products have been adequately evaluated concerning to their mineral compositions, besides being considered as basic ones for their fortification. However, other beverage types have not been receiving the deserved attention, probably because they are usually less present in the Brazilian's basic diet. This is the case of the sugarcane broth and wines. This study was carried out to determine the concentration of some chemical elements in samples of either sugarcane broth and the artisanal red wine produced on southern

Brazil. The analytical technique of the inductively coupled plasma (ICP) was used. Evaluation was accomplished for the wines produced from the "Isabel" cv. in the grape harvestings of 1999, 2000 and 2001, representing five counties of the Gaúcha mountain region, a traditional wine-producing area in Brazil. The wine was shown to be a weak mineral source, as contributing with less than 10% of an adult's RDI to all the metals. Concerning to toxicity, the cadmium was the only mineral showing a worrisome concentration, since it reached values quite close to the legal limit for this beverage (0.1 mg/kg). However, WHO (1998) emphasizes that it is questionable to consider the definitive values as toxic levels for this metal. Concerning to the variation factors for the contents of Ca, Cu, Fe and Mn, there occurred a significant interaction between the harvests and producers, as resulting into an individualized analysis for each variation source. For the concentrations of Mg, Pb and Cd, however, the variations determined for producer and/or harvest showed no significance. For the other elements (Ni, Zn, Cr and Al), the averages were different as a function of the producer and/or harvest. The sugarcane broth was originated from five cane cultivars (RB-855536, SP-801816, RB-867515, RB-72454, RB-835486) cropped in the UFV experimental field. For most elements, a significant difference occurred for the contents of the analyzed minerals, except for Pb, Cd and Al. Most of the evaluated elements (Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn and Ni) are found at higher concentrations in the cane broth, except for Cd and Pb that did not differ significantly between wine and cane broth. In spite of Cr contents being more interesting under the nutritional viewpoint, they are high according to the Brazilian legislation. Mn and the Fe also were distinguished in the cane broth, but Fe is most interesting to strive against anemia. However the high sugar contents in sugarcane broth may be harmful to the consumer, so reducing the appeal of possible benefits in its consumption.

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por uma alimentação saudável e adequada às necessidades nutricionais é de interesse permanente do homem, sendo também uma preocupação e objeto constante de pesquisas dos profissionais envolvidos em toda a cadeia de produção de alimentos e de saúde pública. Cada grupo de nutrientes, orgânico e inorgânico, tem funções fundamentais para o desenvolvimento do homem, dos animais e das plantas. Estes nutrientes, dentre eles os minerais, são fornecidos ao homem pela dieta, constituída de alimentos e bebidas.

A presença de metais deve ser levada em consideração no balanceamento de dietas. Eles têm uma importante ação fisiológica nas reações do metabolismo celular, atuando como co-fator de enzimas, na função constitutiva óssea e participam do controle de fluidos corpóreos e celulares. A concentração, qualidade e disponibilidade destes nutrientes são variáveis, dependendo da natureza do produto e das alterações provenientes do ambiente ou processamento.

Os minerais são classificados em grupos, dentre os quais os metais e os metalóides. Dependendo da quantidade ingerida durante um certo período, podem ser considerados essenciais ou tóxicos. Em geral, trata-se como minerais de importância para a nutrição, os *macronutrientes* Ca, Mg, P, Na e K; como *agentes tóxicos* principais o Hg, Pb, Cd e o As, sendo este último considerado um metalóide, mas sempre agrupado entre metais tóxicos em estudos sobre metais pesados; e ainda os *metais intermediários* considerados essenciais, mas que em excesso podem ser tóxicos, como o Zn e Se.

Os metais chegam aos por meio do ar, solo, água, chuva ácida e práticas agrícolas (uso de fertilizantes, herbicidas, pesticidas e drogas veterinárias). Em alimentos processados a contaminação pode ter origem na composição da matéria-prima, contudo características intrínsecas ao processamento (por exemplo, ligas de metais em equipamentos, corrosão de latas, aditivos) podem também ser fontes de metais.

Metais tóxicos se acumulam em tecidos biológicos, o que faz com que eles tendam a se concentrar em estágios posteriores da cadeia alimentar, fazendo com que o homem, como consumidor final, seja um agente em potencial para acumular altos teores. Além dos metais pesados, o controle de outros agentes tóxicos, tais como aflatoxinas, ocratoxina, resíduos de pesticidas organoclorados, organosulfurados é um aspecto fundamental em segurança alimentar e na questão do comércio exterior. Alguns países utilizam baixos limites destes agentes como forma de criar barreiras comerciais.

Além dos aspectos já mencionados da ação como nutrientes essenciais e toxicidade, alguns metais podem afetar negativamente a percepção sensorial de bebidas, podendo também caracterizar e identificar o local de origem das bebidas, sendo esta característica importante em produtos com apelação de origem.

Alguns tipos de bebidas, principalmente no segmento de produtos lácteos, têm sido adequadamente avaliados com relação às suas composições em minerais, sendo inclusive consideradas como base para fortificação. Entretanto, outros tipos de bebidas, talvez por estarem menos presentes na dieta básica do brasileiro, não têm recebido a devida atenção. É o caso do caldo de cana-de-açúcar e vinhos. Procurou-se neste trabalho avaliar e interpretar a composição em metais de um tipo de vinho tinto artesanal produzido no Sul do Brasil e de caldo de cana-de-açúcar. Estes dois produtos são importantes no segmento de bebidas alcoólicas, a primeira como uma bebida alcoólica pronta para consumo e a segunda como substrato de fermentação.

A compreensão da composição em minerais destes tipos de bebidas, bem como a interpretação de suas inter-relações com o ambiente, produto, processamento e qualidade, podem contribuir de maneira importante para o desenvolvimento do setor agroindustrial, sobretudo para o de bebidas, o qual é de grande importância para a economia do país.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1.Os metais pesados

Apesar do grande número de compostos incluídos no grupo de metais, apenas alguns são de interesse para o ser humano, seja devido ao seu papel essencial como nutriente ou pelo fato de ser encontrado na alimentação ou na constituição do próprio ser humano (tecido animal). Suas classificações quanto à importância nutricional e quantidade encontrada no corpo humano são apresentadas no Quadro 1. Esta classificação não é considerada definitiva, podendo-se atribuir novas funções devido às novas descobertas para os diversos metais (REILLY, 1991).

Os metais pesados têm alta densidade e forte interação com tecidos biológicos, sendo dificilmente eliminados pelo organismo. Neste grupo estão também inclusos elementos como arsênio, berílio, boro e selênio, que não têm alta densidade ou não são metais, mas são agrupados como tais pela conveniência de se tratar de aspectos de toxicidade (REILLY, 1991). Alloway citado por DA SILVA & PRADO-FILHO (1998) classifica como metais pesados elementos com densidade mínima de  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ . O Quadro 2 apresenta os elementos químicos, suas densidades e natureza.

**Quadro 1 - Grupos de minerais encontrados no organismo humano classificados por funcionalidade (REILLY,1991)**

Grupo	Metal	Símbolo químico	Quantidades*
Minerais macronutrientes essenciais às funções do organismo	Cálcio	Ca	1700
	Potássio	K	250
	Sódio	Na	70
	Magnésio	Mg	42
	Fósforo	P	n.d.
	Enxofre	S	n.d.
	Cloro	Cl	n.d.
Minerais micronutrientes essenciais às funções do organismo	Ferro	Fe	5
	Zinco	Zn	3
	Manganês	Mn	< 1
	Cobre	Cu	< 1
	Molibdênio	Mo	< 1
	Cobalto	Co	< 1
	Cromo	Cr	< 0,1
	Silício	Si	< 1
	Níquel	Ni	< 0,1
	Selênio	Se	< 0,01
Minerais com funções não muito bem definidas, mas com papel em reações celulares.	Bário	Ba	< 1
	Arsênio	As	< 1
	Estrôncio	Sr	< 1
	Cádmio	Cd	< 1
	Vanádio	V	< 1
	Estanho	Sn	< 1
	Iodo	I	n.d.
	Flúor	F	n.d.
Minerais encontrados no corpo humano, mas sem função metabólica conhecida.	Chumbo	Pb	< 1
	Mercúrio	Hg	< 1
	Ouro	Au	< 1
	Prata	Ag	< 1
	Bismuto	Bi	< 1
	Antimônio	Sb	< 1
	Boro	B	< 1
	Berílio	Be	< 1
	Lítio	Li	< 1
	Gálio	Ga	< 1
	Titânio	Ti	< 1
Outros			

\* = gramas referentes a um homem de 70 kg  
n.d. = não determinado

## 2.2.Riscos relacionados a metais

A toxicidade dos metais pesados está muito relacionada a interações destes com grupos sulfidrílicos de proteínas, o que modifica a estrutura e bloqueia ou inativa as atividades destas proteínas (VALLS & DE LORENZO, 2002). Mas muitos destes elementos são essenciais para o crescimento dos organismos animais, vegetais e microorganismos, sendo necessários em baixas concentrações (DA SILVA & PRADO-FILHO, 1998).

**Quadro 2 - Elementos químicos, com números atômicos, densidade e natureza dos compostos (SARDELLA, 1997)**

Elemento	N. Atômico	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Natureza
Osmio	76	22,60	Metal
Iródio	77	22,50	Metal
Platina	78	21,40	Metal
Rênio	75	21,00	Metal
Netúnio	93	19,50	Lant/Act
Tungstênio	74	19,30	Metal
Ouro	79	19,30	Metal
Urânio	92	19,07	Lant/Act
Tantálio	73	16,60	Metal
Protactínio	91	15,40	Lant/Act
Mercúrio	80	13,60	Metal
Háfnio	72	13,10	Metal
Ródio	45	12,40	Metal
Rutério	44	12,20	Metal
Paládio	46	12,00	Metal
Tálio	81	11,85	Metal
Americío	95	11,70	Lant/Act
Tório	90	11,70	Lant/Act
Tecnécio	43	11,50	Metal
Chumbo	82	11,40	Metal
Prata	47	10,50	Metal
Molibdênio	42	10,20	Metal
Lutécio	71	9,84	Lant/Act
Bismuto	83	9,80	Metal
Túlio	69	9,33	Lant/Act
Polônio	84	9,20	Metal
Érbio	68	9,05	Lant/Act
Cobre	29	8,96	Metal
Cobalto	27	8,90	Metal
Níquel	28	8,90	Metal
Hólmio	67	8,80	Lant/Act
Cádmio	48	8,65	Metal
Disprósio	66	8,54	Lant/Act
Nióbio	41	8,40	Metal
Térbio	65	8,27	Lant/Act
Gadolínio	64	7,89	Lant/Act
Ferro	26	7,86	Metal
Samário	62	7,54	Lant/Act
Mamgaês	25	7,43	Metal
Índio	49	7,31	Metal
Estanho	50	7,30	Metal
Cromo	24	7,19	Metal
Zinco	30	7,14	Metal
Neodímio	60	7,00	Lant/Act
Ítérbio	70	6,98	Lant/Act
Praseodímio	59	6,77	Lant/Act
Cério	58	6,67	Lant/Act
Antimônio	51	6,62	Metal
Zircônio	40	6,49	Metal
Európio	63	6,26	Lant/Act
Telúrio	52	6,24	Não-metal
Lantânio	57	6,17	Lant/Act
Vanádio	23	6,10	Metal
Gálio	31	5,91	Metal
Arsênio	33	5,72	Não-metal
Germânio	32	5,32	Metal
Rádio	88	5,00	Metal

  

Elemento	N. Atômico	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Natureza
Iodo	53	4,94	Não-metal
Selênio	34	4,79	Não-metal
Rubídio	37	4,53	Metal
Titânio	22	4,51	Metal
Ítrio	39	4,47	Metal
Bário	56	3,50	Metal
Bromo	35	3,12	Não-metal
Xenônio	54	3,06	Gás inerte
Escândio	21	3,00	Metal
Alumínio	13	2,70	Metal
Criptônio	36	2,60	Gás inerte
Estrôncio	38	2,60	Metal
Boro	5	2,34	Não-metal
Silício	14	2,33	Não-metal
Carbono	6	2,26	Não-metal
Enxofre	16	2,07	Não-metal
Césio	55	1,90	Metal
Berílio	4	1,85	Metal
Fósforo	15	1,82	Não-metal
Magnésio	12	1,74	Metal
Cloro	17	1,56	Não-metal
Cálcio	20	1,55	Metal
Argônio	18	1,40	Gás inerte
Neônio	10	1,20	Gás inerte
Oxigênio	8	1,14	Não-metal
Flúor	9	1,11	Não-metal
Sódio	11	0,97	Metal
Potássio	19	0,86	Metal
Nitrogênio	7	0,81	Não-metal
Lítio	3	0,53	Metal
Hélio	2	0,13	Gás inerte
Hidrogênio	1	0,07	Metal
Actínio	89	0,00	Lant/Act
Frâncio	87	0,00	Metal
Astato	85	-	Não-metal
Berquílio	97	-	Lant/Act
Califórnio	98	-	Lant/Act
Einstênio	99	-	Lant/Act
Férmio	100	-	Lant/Act
Medelévio	101	-	Lant/Act
Nobélio	102	-	Lant/Act
Laurêncio	103	-	Lant/Act
Dúbnio	104	-	Metal
Joliótio	105	-	Metal
Rutherfordórdio	106	-	Metal
Bóhrio	107	-	Metal
Háhnio	108	-	Metal
Meitnério	109	-	Metal
Plutônio	94	-	Lant/Act
Cúrio	96	-	Lant/Act
Radônio	86	-	Gás inerte
Promécio	61	-	Lant/Act

- = não fornecido

Os metais pesados são em sua maioria classificados como aditivos incidentais. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (BRASIL, 1965) este é uma “substância residual ou migrada, presente no alimento, como

decorrência das fases de produção, beneficiamento, acondicionamento, estocagem e transporte do alimento ou das matérias primas nele empregadas”. O decreto nº 55.871 de 1965 estabelece limites máximos de tolerância destes elementos em alimentos e bebidas, conforme Quadro Anexo.

A toxicidade dos metais está relacionada com a dose ingerida, mas também com a complexidade ou diversidade de metais, já que estes interagem entre si para produzirem efeitos sinérgicos ou potencializadores. Alguns metais, tais como estanho, chumbo e mercúrio, estão relacionados com muitos casos de envenenamento.

O “poder de acumulação” de substâncias tóxicas no organismo, em termos de leis físico-químicas, é regido pela sua estabilidade química (não ser degradado pelo organismo) e suas características de solubilidade. Sobre este último aspecto substâncias lipossolúveis têm maior possibilidade de se acumular no organismo, pois podem atravessar as membranas celulares com maior facilidade. Esta solubilidade está relacionada com o coeficiente de partição destas substâncias em uma mistura álcool/água (KECK, 2002). O cádmio tem uma baixa absorção oral pelo organismo humano, cerca de 5%, sendo acumulado no fígado e nos rins, porém sua meia vida biológica é de 10 anos (DA SILVA & PRADO-FILHO, 1998). Os metais pesados em sua forma metálica são pouco absorvidos por tecidos vegetais e pelo homem, sendo neste caso eliminados pelas fezes. Elementos como flúor, cobre, cádmio e mercúrio, se acumulam principalmente no fígado e nos rins. Os de maior importância em termos de acumulação são, em ordem decrescente, cádmio, mercúrio e chumbo. Os metalóides devem também ter sua ação acumulativa considerada, principalmente o arsênio, devido ao seu grande potencial tóxico (KECK, 2002).

Segundo BEYERSMANN (2002), berílio, cádmio, cobalto, níquel, arsênio e cromo hexavalente e seus derivados são considerados metais carcinogênicos. Eles exercem diferentes ações na célula, de acordo com as suas propriedades físico-químicas e interações com biomoléculas. A ação carcinogênica está relacionada com inativação e modificação de enzimas ligadas à reparação de danos ocorridos durante a replicação do DNA, causando mutagênese, e ainda interferindo no sistema em cascata de sinais de transdução.

HARTWIG et al. (2002), em trabalho de revisão, relataram algumas interferências em proteínas zinco dependentes envolvidas na manutenção da estabilidade genômica, e conseqüentemente mutações e câncer. Destaca-se como elementos tóxicos, Cd(II), Ni (II), Co(II) e Cu(II), assim como As(II) e compostos de selênio.

NASREDDINE & PARENT-MASSIN (2002) compararam as doses máximas admitidas por agências de vigilância sanitária internacionais com a dose estimada ingerida por consumidores da União Européia. Dentre os metais estudados (cádmio, chumbo, mercúrio e arsênio) observou-se que apenas chumbo ultrapassava a dose semanal de ingestão tolerável (DSIT) em um dos trabalhos, como pode ser observado de forma resumida na Tabela 1.

**Tabela 1 - Dose semanal de ingestão tolerável (DSIT) pelo comitê da FAO/OMS e faixas percentuais em relação a DSIT na união européia (NASREDDINE & PARENT-MASSIN, 2002)**

Metal	DSIT µgramas/ kg de peso/ semana (*)	% do DSIT encontrado
Cádmio	7	17 a 50
Chumbo	25	17 a 131
Mercúrio (em Metilmercúrio)	3,3	1,6 a 31
Arsênio	15	4 a 10

\* = segundo o comitê de especialistas em aditivos para alimentos da FAO/OMS

Um caso em especial tem sido bastante divulgado sobre contaminação por metais pesados, que é o da cidade japonesa de Minamata. Durante os anos 1950-60 uma intoxicação crônica por mercúrio foi relatada, observando-se daí que o mercúrio jogado ao mar por indústrias interagiu com a matéria orgânica e bactérias marítimas, produzindo metilmercúrio, o qual se acumulava na fauna marinha que servia de alimento para a população local (REILLY, 1991; KECK, 2002).

SALVO et al (2003) analisaram vinhos italianos buscando uma correlação entre Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) e o tratamentos das vinhas com pesticidas. O Cd(II) não foi detectado; já os demais minerais estavam sempre presentes em níveis sempre inferiores aos de toxicidade, tanto nos vinhos tratados com fungicida quanto nos tratados com água. Aumentos na concentração de Cu(II), Pb(II) e Zn(II) foram detectados nas amostras que utilizam determinados tipos de fungicidas.

BENÍTEZ et al.(2002) avaliaram o papel dos íons de cobre, ferro e manganês no escurecimento de vinhos andaluz branco e licoroso (xérez fino). Não foi observado escurecimento significativo em concentrações de 3 a 9 mg/L de ferro e de 0,821 a 1,64 mg/L de manganês, mas acima deste valores a tendência ao escurecimento foi significativa. Caracterizou-se um sinergismo entre Fe e Mn, provavelmente porque a presença de manganês facilita a formação de acetaldeído e ferro participa como catalisador no metabolismo desta substância, através da combinação do acetaldeído com compostos polifenólicos, formando um polímero que se precipita e pode ser retirado do vinho. Em alguns casos usa-se hexacianoferrato de potássio (II) para eliminar ferro e outros minerais, porém esta substância tem o risco de formar compostos hidrocianicos, os quais são tóxicos.

Diversos cultivares são utilizados para produção de vinho. A variedade de uva Isabel, *Vitis labruscana* Bailey, uma híbrida espontânea *labrusca-vinifera* introduzida no Brasil em 1840 pelo inglês John Rudge, compunha praticamente 50% da área vitícola do Brasil e conseqüentemente foi responsável por quase 50% da tonelagem total de uva do País. Da cultivar Isabel vinham sendo obtidas há décadas vários tipos de vinhos (tintos, brancos, rosados, licorosos, secos, adamados e compostos), além de grandes volumes de uva de mesa de frágil resistência ao transporte e armazenamento, comercializada a preços populares. Atualmente, com o desenvolvimento de híbridas viníferas qualificadas, reduziu-se a participação da variedade Isabel no mercado de vinho, sendo atualmente bastante utilizada para produção de sucos. Este cultivar é caracterizado por grandes cachos, cilíndricos, quase sempre alados, medianamente compactos, com bagas médias, às vezes maiores, ovóides, pretas revestidas de pruínas azuladas. Apresenta polpa mole e sucosa, sabor doce, altamente foxado, de agrado do paladar brasileiro. Planta de grande vigor e magnífica fertilidade se livre de pragas e doenças. É praticamente indiferente ao oídio (doença de origem fúngica), mas é muito susceptível à desfolha antecipada pelo ataque da mancha da folha (cercosporiose) (SOUSA, 1996).

ONIANWA et al (1999) avaliaram os teores de metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn) em nove grupos de preparações em pó para bebida e bebidas prontas para beber comercializadas na Nigéria. Os resultados são apresentados na Tabela 2. Os valores encontrados estão em níveis seguros e não apresentaram

diferença significativa entre eles, excetuando o teor de chumbo e cobre, que foram menores nas bebidas preparadas.

Cobalto é um mineral essencial que faz parte da Vitamina B<sub>12</sub>, podendo estar presente em bebidas e alimentos. A concentração de cobalto no sangue e na urina reflete recentes exposições ao metal. A concentração deste no corpo não é idade-dependente, e sua maior quantidade está nos rins e fígado. Seus principais efeitos estão vinculados ao sistema respiratório, sendo mesmo sugerido um efeito sinérgico com tabaco, podendo também estar associado, em menor escala, a casos de dermatites alérgicas. Efeitos carcinogênicos “in vitro” e em experimentos por injeção de compostos de cobalto em ratos têm sido demonstrados. Porém por ingestão nenhuma informação foi veiculada (LAUWERYS & LISON, 1994).

**Tabela 2 - Dose estimada de metais pesados nos grupos de bebida pronta ou preparada (ONIANWA et al,1999).**

	µg/ L de bebida preparada							
	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Chá (7,5 g/ L)	0,98	42	8,3	80	930	14	3,8	150
Cacau (50 g/ L)	11	130	105	290	6250	25	15	955
Café (15 g/ L)	2,1	84	44	72	765	14	4,5	161
Cereal (50 g/ L)	7,0	85	60	70	720	5,5	7,0	570
Lácteos (pó) (25 g/ L)	3,8	203	68	39	518	30	1,5	458
Lácteos (*)	6,0	90	14	330	6820	50	110	1540
Suco de Frutas (*)	3,0	150	10	520	2100	50	60	460
Bebida maltada (*)	2,0	90	50	330	1300	30	50	190
Bebida carbonatada (*)	2,0	250	50	100	370	6,0	40	150
Vinho (*)	2,0	170	90	150	5530	20	80	810

\* = Pronto para Beber

Vários estudos têm indicado a possibilidade de se utilizar o padrão de elementos traços na caracterização de vinhos, indicando sua procedência ou região de origem. Este perfil de elementos traços é influenciado por fatores do meio ambiente da região, como química do solo e geologia regional (TAYLOR et al, 2003). MAREGO & ACETO (2003) buscaram caracterizar vinhos italianos de cinco regiões de Nebbiolo (Barbaresco, Barolo, Roero, Langhe Nebbiolo e Nebbiolo d’Alba) a partir da composição de metais. Caracterizando a forma de contaminação ou presença dos metais no vinho (solo, processamento e capacidade de uvas de absorver determinados minerais, e fontes de contaminação intencional) e análise de componentes principais dos diferentes vinhos, os autores avaliaram quais seriam os principais minerais que diferenciariam os vinhos das regiões citadas. Apesar da

pequena diversidade nas condições de produção dos vinhos (solo, processamento, uvas, etc.) os autores determinaram como minerais chaves o Si, Mg, Ti, Mn e Mo. Os fatores limitantes a este tipo de caracterização são a proximidade das regiões, a não separação das diferentes regiões produtoras a barreiras naturais (apresentando os vinhedos composições similares) e uma divisão mal delimitada das regiões produtoras por parte dos órgãos responsáveis.

Os metais em vinhos podem conferir ao produto algumas características indesejadas com a precipitação de tartarato (K e Ca), formação de “névoa”(Al, Cu e Fe), elevação do risco de oxidação (Cu e Fe) e presença de metais tóxicos (como Pb e Hg) (Scollary, citado por VASCONCELOS et al, 1999).

Zivania é uma bebida da ilha de Chipre, sendo obtida por destilação simples de fermentado de subproduto e resíduos da produção de suco de uva (cascas, pedras, galhos e outros materiais), sendo similar à grappa italiana. KOKKINOFTAR et al (2003) buscaram agrupar estatisticamente a Zivania produzida em Chipre através do seu conteúdo em metais. Os autores observaram que apenas 6 metais (Ba, Fe, Al, Ca, Mg e Cd) seriam importantes na caracterização das 68 bebidas analisadas.

TAYLOR et al (2003) usaram técnicas de ICP-MS (espectrometria por indução de plasma) e análise estatística multivariada de vários elementos para diferenciar vinhos de 2 regiões do Canadá, obtendo 100% de exatidão com o uso de 10 elementos para diferenciá-los (U, V, Al, Sb, Co, Zn, Sr, Rb, Mo, Mn).

O cobre pode causar o turvamento do vinho se muito acima do nível recomendado (0,3-0,5 mg/L). Existe nitidamente uma parte deste disponível para provocar o turvamento e outra fração complexada com os diversos componentes do vinho. É provável que a complexação ocorra com grandes moléculas de peptídeos, proteínas e polifenóis, mas não com ácidos orgânicos e aminoácidos nas concentrações encontradas no vinho (VASCONCELOS et al, 1999).

GALANI-NIKOLAKAKI et al (2002) analisaram elementos traços (neste caso alumínio, arsênio, cádmio, cobre, cromo, ferro, chumbo, manganês, níquel e zinco) em amostras de vinhos de Creta e derivados destilados. O arsênio foi encontrado em níveis não detectáveis, indicando o abandono por parte dos produtores de pesticidas contendo este metalóide. Ferro, cobre e zinco foram encontrados em níveis aceitáveis e manganês, níquel e cromo estiveram abaixo dos níveis

estabelecidos em literatura. Já alumínio apresentou-se em concentrações mais elevadas, sendo considerado problemático em seus efeitos em vinhos e derivados.

A influência de alguns minerais nas práticas vinícolas e na qualidade de vinhos foi discutida por LANHI & RIZZON (2002) e são sumarizadas no Quadro 4.

VASCONCELOS et al (1999) isolaram polifenóis de sementes (taninos condensados) e da casca da uva (principalmente polifenóis) e avaliaram a possibilidade da formação de complexos com cobre. Apesar de se utilizar concentrações mais altas que as presentes em vinho, houve formação de complexos. Os polifenóis da casca formam ligações mais intensas com o cobre que os taninos da semente, mas estes últimos formam um maior número de ligações.

### **2.3.Aspectos nutricionais e Ingestão Diária Recomendada (IDR)**

Durante muitas décadas acreditou-se que apenas os macronutrientes, como proteínas, carboidratos e lipídeos, tinham importância na saúde humana. A importância das cinzas, que é o total de material inorgânico da amostra (compreendendo os minerais), só foi reconhecida algum tempo depois. O primeiro metal a ser observado com relação à sua importância foi ferro, no século XVIII, vindo depois iodo, cobalto, molibdênio, zinco e outros (REILLY, 1991).

Nem todo o metal consumido por meio de alimentos é retido pelo corpo humano; alguns passam diretamente para as fezes, já outros que foram absorvidos podem sair pela urina, suor, pele e pêlos. A absorção depende da dieta, do estado de saúde do indivíduo e de aspectos genéticos. Fitatos e fibras podem inibir a absorção, já o ácido ascórbico e compostos orgânicos, como quelatos e ácidos, podem aumentar a absorção de alguns minerais, como o ferro. Além disso, os próprios metais competem entre si na absorção durante a passagem gastrointestinal (REILLY, 1991).

A ação dos macronutrientes e micronutrientes se sobrepõem, sendo muitas vezes difíceis de serem diferenciados ou individualizados. Eles podem ter funções como constituinte de ossos e dentes, composição de sais solúveis que auxiliam no controle de fluidos corpóreos e celulares, e ainda, são essenciais nas reações envolvendo enzimas, ou outras proteínas ou compostos orgânicos funcionais (REILLY, 1991).

**Quadro 3 - Influência de alguns minerais na qualidade e práticas de produção de vinhos (Modificado de LANHI & RIZZON, 2002)**

Potássio	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Assegura a maturação normal da uva;</li> <li>◆ Responde por cerca de 40-50% do total de cinzas;</li> <li>◆ Participa de forma importante na salificação do ácido tartárico, influenciando pH, acidez e perfil sensorial</li> </ul>
Sódio	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ A Uva é pobre em sódio devido à baixa absorção;</li> <li>◆ É um mineral utilizado pela levedura durante a fermentação, tendo o seu teor reduzido durante a fermentação;</li> <li>◆ Concentração em vinho menor que 10 mg/L;</li> <li>◆ O Sódio pode ter origem também em metabissulfito de sódio e outros aditivos/ingredientes/ adjuntos tecnológicos;</li> </ul>
Cálcio	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Participa de várias reações fisiológicas da videira;</li> <li>◆ Diminui durante a fermentação, e outras etapas de vinificação, devido a precipitação;</li> <li>◆ Monitoramento importante, pois este combina-se com o ácido tartárico e, dependendo de pH e temperatura, pode formar precipitados durante o processo ou mesmo na garrafa;</li> <li>◆ Vinho branco tem maior teor que vinho tinto, pois o primeiro é mais ácido e o cálcio se torna mais solúvel.</li> </ul>
Magnésio	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Participa da clorofila e por conseqüência auxilia na fotossíntese e na síntese de carboidratos;</li> <li>◆ Concentração média no vinho de 60-120 mg/L</li> </ul>
Manganês	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Pode ter sua concentração em vinho elevada com adição de bentonites, enzimas pectolíticas e produtos fitossanitários;</li> <li>◆ Concentração média no vinho de 1,0 a 3,0 mg/L</li> </ul>
Cobre	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Tem sua concentração reduzida durante a fermentação, devido a utilização pelas leveduras;</li> <li>◆ Teores elevados de cobre podem originar um cheiro de enxofre, devido a um baixo potencial de oxidação e liberação de gás sulfídrico, que são catalizados por temperaturas elevadas e luz;</li> <li>◆ Precipitação pode ser reduzida ou evitada por ácido málico (a pH mais elevado), cisteína e proteínas.</li> </ul>
Ferro	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Em teores superiores a 7,0 mg/L pode precipitar, turvando , como ferro trivalente junto com corante (“casca azul”) em meio rico em oxigênio, ou com o ácido fosfórico (“casca branca”)</li> <li>◆ Forma com ácidos orgânicos do vinho complexos estáveis</li> <li>◆ Fatores como temperatura, pH e teor alcoólico interferem na presença das espécies;</li> <li>◆ Durante o processamento busca-se reduzir a sua concentração</li> </ul>
Zinco	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Pode interferir no perfil sensorial do produto;</li> </ul>
Rubídio	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Sua concentração está relacionada com a absorção pela uva e tempo de maceração da baga</li> </ul>
Fósforo	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Encontrado na forma mineral e orgânica em concentrações de 40-120 mg/L;</li> <li>◆ A adição de fosfato de amônio ou de cálcio pode formar precipitados com o ferro;</li> <li>◆ A razão entre fósforo orgânico e fósforo total é um indicativo de qualidade, sendo a quantidade do primeiro aumentando com o envelhecimento do vinho.</li> </ul>

O JEFCA (comissão de especialistas em aditivos alimentícios da FAO e da OMS) indica como limites toleráveis de ingestão semanal para um adulto de 60 kg doses de 214 µg de chumbo, 60 µg de cádmio, 30 mg de cobre, 20 mg de ferro e 22 mg de zinco (DERMIRÖZÜ et al, 2003). Estas recomendações não são valores absolutos, variando de acordo com a fonte de informação e com as unidades e valores sugeridos. Alguns dados e efeitos são mesmo controversos. Os níveis recomendados pela OMS, em µg/kg de peso corporal/ semana, citado por DOLAN et al (2003) são de 7 para cádmio, 5 para mercúrio, 15 para arsênio e para o chumbo são relatados 6 para crianças e 25 para mulheres.

O *International Office of Vine and Wine* (OIV) tem reduzido progressivamente o limite tolerado de chumbo total, o qual atualmente é de 200 mg.m<sup>-3</sup> (ALMEIDA & VASCONCELOS, 2003).

CUADRADO et al (2000) avaliaram a concentração de metais tóxicos (Cd, Mo, Ni, Se, Cu, Pb, Zn e Mn) e a contribuição dos cereais na ingestão destes pela população de Madri. Nenhum dos metais ultrapassou 15% da dose tida como tolerável por padrões internacionais.

LLOBET et al (2003) avaliaram vários alimentos presentes na alimentação de grupos de pessoas da Catalunha, Espanha, quanto à sua concentração em As, Cd, Hg e Pb. Observou-se que os grupos mais susceptíveis à contaminação são os homens adultos, entre 20 e 65 anos, principalmente a As, Cd e Pb, estando os níveis de ingestão bem abaixo dos níveis de ingestão semanal tidos como seguro. Dos tipos de alimentos avaliados, os mais contaminados foram os peixes e moluscos marinhos.

#### **2.4.Fontes de Metais**

Metais são encontrados em tecidos humanos em quantidades ínfimas, muitas vezes na forma de traços, sendo isso considerado normal, uma vez que alimentos e água costumam contê-los. As plantas retiram os minerais do solo oriundos de rochas, erupções vulcânicas, fertilizantes, fumaça de combustíveis fósseis (produzindo chuva ácida, diminuindo o pH do solo e facilitando a absorção de alguns metais), atividade industrial, minas, água e esgoto/ lama de dejetos. Com exceção de carbono e de oxigênio, todos os demais nutrientes da planta são retirados do solo. A fase líquida do solo é quem transporta para a planta, através das

raízes, os metais. É interessante observar que as plantas podem acumular alguns metais mesmo sem a necessidade deles para o seu desenvolvimento. Esta acumulação está em função do tipo de planta, tipo de metal envolvido e parte da planta onde é acumulado (REILLY, 1991).

Nos anos 90, a principal fonte de contaminação das vinhas por chumbo era a poluição gerada pela gasolina, mas hoje a redução dos teores de chumbo neste combustível diminuiu a sua participação na poluição atmosférica. Outro ponto que ajudou a reduzir a contaminação dos vinhos foi a gradual substituição dos equipamentos de bronze por equipamentos de aço inoxidável (ALMEIDA & VASCONCELOS, 2003).

Regiões de indústrias envolvendo metais pesados, como a de plástico, chapeamento elétrico de placas metálicas, produção de baterias de níquel-cádmio, fertilizantes, pigmentos, região de mineração e processos metalúrgicos são características por apresentarem alta concentração de metais pesados, como cádmio (Arica et al citado por WATANABE, 2003).

DOLAN et al (2003) analisaram suplementos alimentares, utilizando HR ICP-MS (*high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry*), com relação a concentração de arsênio, mercúrio, cádmio e chumbo. Os valores médios encontrados, em µg/kg, foram de 197, <80, 61 e 403 e máximos de 3.770, 16.800, 368 e 48.600, respectivamente. Das 95 amostras analisadas, apenas uma para mercúrio e onze para chumbo, considerando-se os grupos mais sensíveis, como crianças e mulheres grávidas, estavam fora dos níveis de ingestão tolerável pelos padrões da OMS.

Esgotos ou campos de lixo urbano têm sido utilizados como adubo orgânico. Estes materiais apresentam concentrações elevadas de carbono e nitrogênio. Porém é importante ressaltar que este material deve ser avaliado quanto à sua contaminação por compostos tóxicos, como a elevada concentração de alguns minerais. A ocorrência de mercúrio, chumbo, cádmio, zinco e outros metais em alimentos já foi relacionada com a utilização de adubos orgânicos e a reutilização de esgotos. Estes elementos são responsáveis por problemas mais sérios do que, por exemplo, cobre (REILLY, 1991).

O teor tóxico em metais de alguns fertilizantes e agentes químicos comerciais na agricultura é considerado mais preocupante que a adubação orgânica

de esgotos e lixo. Fungicidas e outros agroquímicos utilizam em suas formulações uma vasta gama de metais, sejam eles em formulações orgânicas ou inorgânicas. Uma mistura com sulfato de cobre é utilizada como fungicida em culturas de uva e de tomate; se utilizada em quantidades inadequadas, pode gerar um teor excessivo de cobre no produto. Compostos orgânicos de mercúrio são utilizados com antifúngicos em revestimento de sementes, mas estes têm sido substituídos por produtos menos tóxicos. Arsênio e chumbo, na forma de arsenato de chumbo, são utilizados como pesticidas em culturas de pêra e maçã num período bem anterior à colheita, embora esta prática esteja diminuindo (REILLY, 1991).

A presença de metais indesejados em águas é outro veículo importante de contaminação. Estes metais modificam o ecossistema da vida aquática e contaminam a cadeia de alimentos do ser humano, sendo de difícil e cara remoção (REILLY, 1991).

## **2.5. Contaminação de alimentos no processamento**

Além de efeitos toxicológicos, a presença de metais estranhos em quantidades expressivas pode causar a deterioração ou modificação de propriedades dos alimentos, como alterações de cor (pela ação de ferro, cobre, alumínio e estanho) ou sabor (oxidação por cobre, ferro ou outros metais) (REILLY, 1991).

Em alimentos de origem animal, os contaminantes e resíduos químicos podem trazer sérios problemas de saúde para o consumidor. As fontes ou produtos de contaminação são pesticidas agrícolas, dioxinas, micotoxinas, antibióticos, vitaminas, além de metais pesados. Estas substâncias podem, portanto, chegar aos alimentos de origem animal de diversas maneiras, havendo uma acumulação em cada passo da cadeia alimentar, onde o homem se encontra no topo, podendo este ser alvo de uma acumulação de contaminantes (KECK, 2002).

Apesar da contaminação do solo trazer para o interior de plantas metais pesados, estes podem estar em níveis geralmente reconhecidos como seguros ou GRAS (*Generally Recognised as Safe*). Contaminações por poeira, partículas do solo podem transferir metais pesados aos alimentos em sua superfície. Uma higienização dos produtos antes do processamento é importante para a redução deste material. Métodos de detecção de materiais ferrosos e não ferrosos podem ser

importantes e auxiliar no controle do nível de elemento metálico não desejável que é carregado juntamente com a matéria-prima (REILLY, 1991).

Da SILVA & PRADO-FILHO (1998) avaliaram o acúmulo de cádmio em células de *Saccharomyces cerevisiae* fermentando caldo de cana adicionado de cloreto de cádmio. Os níveis detectados foram considerados subtóxicos. Os níveis do nutriente empregados não afetaram a produção de álcool nem a porcentagem de viabilidade celular, mas os teores de proteína bruta e cádmio nas leveduras aumentaram com a concentração.

Antigamente alguns produtos, como vinhos, eram estocados em vasilhames de chumbo, o que ocasionava por vezes uma alta quantidade de metais no produto. Apesar de hoje se utilizar materiais diferentes na constituição de equipamentos e utensílios (como aço inoxidável de alta qualidade, materiais plásticos e outros) ainda existem riscos provenientes de soldas inadequadas e suportes ou acessórios com alto teor de metais tóxicos.

O uso de agentes de higienização de qualidade e adequados ao tipo de material de que são feitos equipamentos é outro aspecto importante a ser avaliado sob o ponto de vista tecnológico. Metais comumente encontrados na constituição de equipamentos para fins alimentícios como arsênio, chumbo, mercúrio, cádmio, zinco, cobre, níquel, ferro e cromo podem vir a interagir com agentes de limpeza ou produtos alimentícios, potencializando contaminações. Os cinco primeiros elementos citados são tidos como potencialmente causadores de envenenamento e todos eles podem ocasionar oxidação de alimentos. Ainda é comum utilizar chapas galvanizadas, que recebem uma camada de zinco para prevenir a corrosão, a qual ainda contém uma pequena quantidade de cádmio. Estes dois metais se diluem facilmente em soluções ácidas que podem ser utilizadas como sanitizantes (REILLY, 1991).

A qualidade do vinho em termos de metais tem sido avaliada em função de tipo do processamento (ALMEIDA e VASCONCELOS; 2003); contaminação do vinho por metais do destilador (MOUTSATSOU et al, 2003). Em vinhos brancos, agentes como oxigênio, polifenóis e íons metálicos, como Fe, Cu e Mn, podem diminuir a percepção sensorial de frescor do produto e a formação de um precipitado ao fundo da garrafa (BENITEZ et al, 2002).

Em serviços de alimentação e em cozinhas caseiras a contaminação mais comum é por cobre, chumbo, alumínio e outros metais, que são comumente utilizados na confecção de utensílios. Testes para se saber o nível de contaminação possível de ser veiculada por utensílios novos de cozinhas utilizam ácido acético a 4% (vinagre), deixando que este lixivie os metais contidos nos utensílios, encontrando-se em alguns casos até 9 mg/L destes metais em materiais novos. Potes de cerâmica e utensílios de cozinha são os objetos de maior atenção por parte de órgãos de saúde britânicos (REILLY, 1991).

Na produção de materiais vitrificados, como louças, são utilizados sais de chumbo e outros metais. Nestes casos o problema se encontra na etapa de cozimento na linha de produção das louças, que se mal feitas poderão carrear estes sais, principalmente de chumbo e cádmio, para o alimento. Superfícies esmaltadas, principalmente coloridas de vermelho ou amarelo, podem conter metais pesados como chumbo e cádmio. Tintas usadas em utensílios domésticos, como em copos de vidros, louças e outros, e em papéis de embalagens, papelão e embrulhos plásticos de doces e balas podem conter metais pesados que contaminam o alimento ou bebida. Luz ultravioleta e abrasão de superfícies ajudam na solubilidade de cádmio e mercúrio, que podem estar presentes em tintas de embalagens para produtos alimentícios (REILLY, 1991).

Alguns corantes utilizados em alimentos possuem metais pesados. Estudos realizados na Índia identificaram a presença, em 18 de um total de 36 amostras, de quantidades excessivas de arsênio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, manganês, níquel e zinco (REILLY, 1991).

As latas utilizadas em alimentos e bebidas, sejam de estanho ou alumínio, são passíveis de contaminação caso o material esteja em más condições. Se a camada de revestimento de verniz é mal feita, inadequada ao produto ou arranhada, o alimento é afetado e contaminado por metais da própria lata. Um estudo realizado na Nova Zelândia relatou que a contaminação por chumbo, ao contrário da de estanho e ferro, está mais relacionada a latas envernizadas do que sem verniz. A solda com chumbo era um problema neste tipo de embalagem, porém novas tecnologias já foram desenvolvidas, substituindo o seu uso (REILLY, 1991).

## 2.6. Tratamento e processo de eliminação de metais pesados

Os métodos convencionais para remover metais pesados de esgotos em baixas concentrações são: troca iônica, adsorção e separação por membranas. Alguns estudos têm investigado a capacidade de concentração de diferentes íons metálicos em solução por biomassa inativa de diferentes espécies de bactérias, fungos e algas em suas estruturas, obtendo resultados interessantes. Porém para a melhoria do processo e bom rendimento são necessárias alterações químicas ou imobilização dessa biomassa. Assim, material de origem vegetal tem se mostrado mais baratos, como castanhas, arroz, sementes de algodão e folhas de chá. Em alguns estudos tem-se utilizado bagaço de cana e serragem de árvores, para imobilização sendo que estas também sofrem modificações químicas (BASSO et al, 2002).

Em geral, três tipos de materiais têm sido convencionalmente utilizados como adsorvivos: carvão, zeólitos e argila. A argila é uma substância terrosa barata, presente em todo planeta, proveniente da degeneração de rochas feldspáticas, constituída basicamente pela combinação da sílica e da alumina, em fragmentos inferiores a dois micra de diâmetro, com outras substâncias. Esta adsorve os metais por reações de troca iônica e formação de complexos no interior da esfera com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mas este material possui limitações quanto à sua seletividade, sua baixa capacidade de carga e baixo número de ligações constantes com estes metais (CELIS et al, 2000).

CELIS et al (2000) polimerizaram dois tipos de argila com o objetivo de melhorar suas propriedades como adsorventes de metais pesados. Os resultados mostraram maior seletividade para captura de íons  $\text{Hg(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$  quando em baixas concentrações de metais e menor afinidade, para  $\text{Pb(II)}$  e  $\text{Zn(II)}$ , a altas concentrações de metais pesados. Os grupos tióis do material orgânico da argila podem ser funcionalizados para obter ação metalquelante. Recentemente se descobriu que a obstrução dos poros internos da argila é o principal obstáculo à adsorção de metais pesados por este tipo de material.

MALAKUL et al (1998) avaliaram o uso de um surfactante de argila modificado (a base de argila *hectorite* ou *montmorillonite*) para a complexação com Cd, comparando o seu desempenho com uma resina comercial (Chelex 100, Bio-Rad). A argila modificada foi comparável à resina comercial. O surfactante de argila

modificada se mostrou pH dependente, sendo suas capacidades adsorventes mais características a pH neutro ou levemente alcalino. Em pH baixo, próximo de 3,0, o Cd é praticamente todo desorvido (> 99%), sendo quase completamente recuperada para reutilização, obtendo neste ponto uma vantagem frente ao Chelex 100, que teve uma desorção de cerca de 70%.

A biosorção é um processo no qual se usam biopolímeros ou bactérias vivas para que estes façam uma ligação ou captação de metais pesados para a sua posterior retirada. Na utilização de biopolímeros, agentes quelantes inespecíficos fracamente ácidos ou básicos são colocados em contato com o produto. É importante destacar que as resinas sintéticas já são usadas e tem resultados similares aos biopolímeros em testes físico-químicos, mas em testes práticos a baixas concentrações (2-10 mg.L<sup>-1</sup>) os biopolímeros parecem ser mais efetivos na retirada de metais. Além disso, a maior especificidade dos biopolímeros evita a sobrecarga dos sítios de ligação com metais alcalinos terrosos (VALLS & DE LORENZO, 2002).

Outra técnica utilizada para a remoção de metais pesados é a precipitação, mas este é de baixa eficiência, já o uso de resinas de troca iônica e carvão ativado tem alto custo. Assim o uso de materiais considerados resíduos ou subprodutos e sua derivatização para materiais adsorventes é de interesse na redução de custos (SHIBI et al, 2002). A quitosana apresenta muito boa adsorção, mas seu custo é muito próximo do carvão ativado. Já alguns zeólitos têm custo muito menor e capacidade muito boa para chumbo e cádmio. O lodo residual (*waste slurry*) remove chumbo, cromo e mercúrio eficientemente. Avaliando-se o custo/benefício, a lignina, resíduo da indústria de papel e celulose, é a de melhor resultado na extração de chumbo e zinco (BABEL & KURNIAWAN, 2003).

Os materiais lignocelulósicos têm a vantagem de serem resíduos de processos, e portanto baratos. As propriedades de sorção destes materiais estão em função de pH, força iônica, natureza dos metais, e presença de grupos orgânicos ligantes. Apesar disso a natureza e as propriedades de estrutura não são muito bem conhecidas (DUPONT et al, 2002)

SENTHILKUMAAR et al (2000) sugerem o uso de resíduos orgânicos de indústria de frutas, fosfatados com oxiclreto de fósforo, como biosorventes dos metais pesados Hg(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) e Ni(II). Esta técnica mostrou-se

eficiente numa concentração de 20 mg/L, sendo a ordem de remoção  $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Ni(II)} \approx \text{Zn(II)} > \text{Hg(II)} = \text{Cd(II)}$ .

ANOOP-KRISHNAN & ANIRUDHAN (2002) estudaram o uso de bagaço de cana como fonte para a preparação de carvão ativado em presença de  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  a  $400^\circ\text{C}$ . Foram avaliados efeitos da concentração dos metais e pH da solução na eficiência de adsorção de  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Co(II)}$ , com concentração variando de 25 a 1000 mg/L. Observou-se uma relação positiva com o aumento de pH na faixa de 4,0 a 8,0. Em baixas concentrações a adsorção pode chegar a 98-100%, já a altas concentrações a capacidade máxima de adsorção dos metais citados está entre 200,00 e 128,70 mg/g com uma baixa taxa de recuperação, se mostrando desta forma dependente da concentração. A ordem de seletividade foi de  $\text{Pb(II)} > \text{Hg(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Co(II)}$ .

BASSO et al (2002) avaliaram a adsorção de níquel e cádmio por materiais lignocelulósicos (castanha brasileira – *Bertholettia excelsa*, galhos de *Arundo donax L.*, bagaço de cana, madeira de *Prosopis ruscifolia*), carvão ativo comercial e algas coralinas. Para concentrações de 20 mg/L dos metais, a castanha brasileira apresentou resultados mais elevados que o carvão ativo e algas coralinas e apresentando capacidade máxima de adsorção superior aos demais materiais lignocelulósicos (19,4 mg/g), sendo porém menor do que a da alga (29,7 mg/g). BASSO et al (2002) ainda sugerem que, caso a castanha brasileira seja modificada quimicamente, esta capacidade pode ser aumentada.

KIEFER & HÖLL (2001) avaliaram resinas com grupos funcionais aminofosfonato para os íons metálicos  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ca(II)}$  e  $\text{Na(I)}$  além do íon  $\text{NH}_4^+$ , os resultados se mostraram satisfatórios, mas uma maior afinidade por cálcio e sódio frente a níquel e cobre dificulta o uso desta como adsorvente em sistemas de múltiplos minerais para a retirada destes dois últimos.

Tem-se estudado mais recentemente a utilização de plantas indicadoras para a identificação e recuperação de solos contaminados. Baseia-se na determinação de quais metais pesados são absorvidos por uma planta específica e qual a sua concentração e distribuição pelas estruturas do vegetal. Plantas que acumulam minerais tóxicos são de grande interesse, podendo ser utilizadas na recuperação de áreas contaminadas. Este processo é conhecido como biorremediação ou fitoremediação (REILLY, 1991). CLEMENS et al (2002) ponderam

que esta é uma alternativa viável, mas que deve ser rigorosamente avaliada para se verificar o seu real potencial. Para a fitoremediação, a planta deve não apenas ser resistente aos níveis tóxicos de metais, mas também ter como propriedade a sua hiperacumulação. Um crescimento rápido, com raízes profundas, com uma acumulação e resistências aos metais na parte aérea e de colheita são de interesse no processo. Em geral a capacidade de acumulação de metal é função da habilidade das células de terem sítios apropriados à ligação destes no espaço intracelular e de como é feito o transporte dos metais entre tecidos e células. HU et al (2003) aplicaram processos de inteligência artificial a fim de otimizar o processo de bioremediação de águas subterrâneas contaminadas.

Segundo Eltrop et al, citado por SOARES et al (2001), as espécies lenhosas apresentam menor tolerância a níveis tóxicos de metais pesados do que as espécies herbáceas, porém seu uso é de interesse uma vez que estes metais serão retidos por mais tempo no caule, evitando o seu retorno para o solo.

Vários são os estudos buscando soluções dentro da biorremediação. ORLIC et al (2002) avaliaram algumas espécies de eucalipto em relação à acumulação de chumbo. SOARES et al (2001) também avaliaram a acumulação de metais pesados (Zn, Cd, Cu e Pb) em raízes, caule e folhas para 20 mudas de árvores em solos contaminados com rejeitos da indústria de zinco e não contaminados. MORENO et al (2002) avaliaram culturas de couve chinesa, em condições de campo, com diferentes tipos de coberturas do solo e sem cobertura, os resultados mostraram uma otimização da absorção dos metais de interesse (Zn, Cd, Cu e Pb).

Os microorganismos também têm sido estudados na bioremediação, sendo as bactérias mais resistentes a metais do que as células eucarióticas. Dentre os sistemas usados pelas bactérias, o de quelação por metalotioneínas, pertencente ao grupo das proteínas metal-quelantes, é o principal mecanismo intracelular de tolerância a metais tóxicos. Os mecanismos de resistência são veiculados por plasmídios, o que facilita a passagem de resistência de uma célula para outra. As bactérias sulfato-redutoras (como tiobacilos e arqueobactérias termofílicas) também podem imobilizar íons metálicos, como a formação de compostos de enxofre (*metal sulfides*), principalmente em solos ácidos onde a absorção de metais é alta. Assim, os microorganismos podem ser utilizados no controle de poluição da seguinte forma: bioremediando ou suavizando a presença de metais por cepas naturais ou

recombinadas geneticamente, adquirindo o fenótipo metal-resistente, que possam degradar componentes orgânicos poluentes, ou ainda, acelerando a mobilidade de metais (com possível aplicação em biomineração) (VALLS & DE LORENZO, 2002). *S. cerevisiae* são conhecidos por sintetizar fitoquelantes, um peptídeo metal-ligante derivado da glutathione, permitindo a esta a acumulação, em níveis subtóxicos, de Cd (CLEMENS et al, 2002).

Os metais pesados podem ser imobilizados também pelas bactérias, reduzindo estes metais a um baixo potencial redox, produzindo metais menos bioativos. A redução de metais com a formação de sulfitos ou fosfatos são as mais promissoras na imobilização. Os microorganismos podem também utilizar um mecanismo conhecido como redução dissimulada de metais, no qual minerais normalmente não relacionados com a utilização em catálise no microorganismo, passam por atividades biológicas muito similares às presentes normalmente na célula, resultando em espécies químicas precipitadas extracelulares. Mas um dos melhores processos de precipitação de metais conhecido é o de bactérias sulfito-redutoras, onde os sulfito-metais ficam retidos no biofilme ou na fase líquida atraídos pelos exopolímeros, sendo indicado em meio anaeróbicos com alta concentração. Todavia estas bactérias são sensíveis a baixos níveis (20-200  $\mu\text{M}$ ) de metais livres como Cd(II), Zn(II) e Ni(II). No processo de precipitação por fosfatos inorgânicos estes são formados a partir de fosfatos orgânicos. Mas em ambiente de baixo teor de fosfatos pode ocorrer uma depleção (VALLS & DE LORENZO, 2002).

Fungos brancos de putrefação têm como metais essenciais, até um certo limite, Cd, Mn e Zn e como agentes inibidores, produtos a base de Ni, Cu e Hg, que podem ser utilizados como antifúngicos. BALDRIAN (2003) sugeriu o uso destes fungos, no caso de concentrações menores que as tóxicas de Cd, Mn e Zn, para adsorver e acumular estes metais em águas poluídas. O mecanismo de ação destes fungos ainda não está completamente elucidado.

Outras ferramentas também podem ser utilizadas por microorganismos, como a transformação de metais e metalóides (como o arsênio) através de reações envolvendo o sistema enzimático de bactérias, o uso de biosurfactantes (moléculas produzidas por bactérias e fungos que podem facilitar a solubilidade ou desorção de metais em solos ou sedimentos) e o uso de engenharia genética e seleção de cepas

naturais com capacidade de crescer e diminuir a toxicidade de metais pesados (VALLS & DE LORENZO, 2002).

WATANABE et al (2003) utilizaram duas bactérias marinhas na biorremediação de meios contendo Ca, Mg e 30g/L de sal que foram adicionados de cádmio, observando uma adsorção dependente da concentração de cádmio no meio.

Em mineração são utilizados produtos de cianeto (cerca de 20% da produção mundial), principalmente para a lixiviação de ouro e prata. Ao final da operação obtém-se um efluente rico em cianetos e metais pesados. No tratamento deste há dois processos principais: a degradação do cianeto ou a reciclagem do cianeto. No primeiro caso, cianeto é degradado a uma espécie química menos tóxica, porém se produz uma lama com hidróxidos de metais pesados. No processo de reciclagem recupera-se além do cianeto, os metais do efluente. No caso específico do processo eletroquímico, o cianeto pode ser recuperado para posterior degradação ou reutilizado, e os metais podem ser recuperados como um sólido metálico puro. Apesar disso, o método ainda não é eficiente em soluções de eletrólitos muito diluídas, sendo algumas alternativas pesquisadas, mas nenhuma com estabilidade funcional (DUTRA et al, 2002). Esta alternativa pode ser interessante para o setor de bebidas caso o processo apresente futuramente melhores resultados para soluções com baixas concentrações de eletrólitos.

SPOOR et al (2002) avaliaram uma planta piloto com sistema de troca iônica/ eletrodialise para tratar uma solução galvânica diluída com aproximadamente  $5\text{g.m}^{-3}$  de níquel. Em regime de operação contínua, o aparelho obtinha um produto tratado com concentrações abaixo do nível de detecção ( $0,2\text{ g.m}^{-3}$ ) após 3 meses de trabalho.

BENÍTEZ et al (2002) compararam duas resinas de troca iônica (uma com grupos ativos de iminodiacetato e outra de cátions ácidos) para a remoção de ferro, cobre e manganês de vinho branco. Apesar da grande eficiência na extração destes metais, ocorreram alterações no perfil aromático e diminuição dos teores de polifenóis.

## 2.7.Preparação e determinação de metais pesados

Com o aparecimento das análises de espectrometria de absorção atômica e de emissão de chama houve uma grande revolução na determinação e estudo de traços de metais presentes em alimentos e bebidas, pois até então a análise de minerais se concentrava em elementos essenciais para o homem, como cálcio, ferro, magnésio, fósforo, potássio e sódio (JONES JR, 1984).

REILLY (1991) descreveu alguns cuidados que devem ser tomados com a manipulação e preparo de amostras para prevenir a sua contaminação por metais, tais como:

- Usar homogeneizadores de amostra com lâminas de titânio ou outro material que não cause contaminação por traços de metais;
- Facas e outros utensílios devem ter qualidade similar ao do titânio;
- Pode-se utilizar potes e cilindros de cerâmica para pulverizar a amostra. Pode-se usar também materiais descartáveis constituídos de polietileno ou polipropileno;
- As amostras devem ser preparadas em ambiente com ar limpo e manuseadas por laboratoristas usando luvas de polietileno livres de talco.
- Vidrarias devem ser limpas em banho de um dia para outro com detergentes alcalinos; em seguida enxaguadas com água deionizada e mergulhadas em solução de ácido clorídrico 2% v/v. São então passadas em água deionizada e enxaguadas por duas vezes, sendo secas naturalmente em salas limpas (de um dia para o outro);
- A água do preparo de soluções e uso com as amostras deve ser deionizada ou simplesmente destilada a níveis de muito baixa condutividade;

Excluindo-se algumas bebidas e água, que podem ser submetidas a análises de metais por colorimetria, a maioria dos produtos alimentícios necessita de remoção da matéria orgânica para evitar interferentes na análise. Com isso a amostra é digerida por ácidos oxidantes em digestão úmida ou a seco até se tornarem cinzas. O método a ser escolhido depende da natureza da amostra e do metal a ser quantificado (REILLY, 1991). Este é na verdade um dos pontos de maior controvérsia e variações na análise de metais. No método de cinzas secas, elementos são perdidos por volatilização, ocorrendo também a oclusão de partículas nas partículas de sílica. Já o método úmido tem grande possibilidade de

contaminação, gera um risco ao analista, sendo porém mais rápido e apresenta menor perda e retenção de elementos. Necessita maior supervisão, é menos sensível à natureza da amostra, e mais difícil de manusear (JONES JR, 1984). A Tabela 6 mostra as vantagens de cada método de preparação.

**Quadro 4 - Comparação das características de alguns métodos utilizados na preparação de amostras para a análise de metais (REILLY, 1991).**

<b>Método</b>	<b>Características</b>
Cinzas	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Tempo demorado de digestão;</li> <li>➤ Controle de temperatura deve ser rigoroso para controlar volatilização;</li> <li>➤ Perda importante de Hg, As, Cu, Cd, Sb e Se, dependendo da temperatura da mufla;</li> <li>➤ Não há contaminação por reagentes;</li> <li>➤ Preparo de amostras maiores do que na digestão úmida.</li> </ul>
Digestão por ácido nítrico (70%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Pode ser usado só ou em combinação com permanganato de potássio;</li> <li>➤ Tem uma boa recuperação para Cr, Pb, Cu, Cd e Zn;</li> <li>➤ A recuperação de Se é deficiente e necessita de adaptações.</li> </ul>
Digestão ácido nítrico-sulfúrico	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ O ácido sulfúrico aumenta a força oxidante do ácido nítrico;</li> <li>➤ Tem boa resposta para Cu, Fe, Zn e Mn</li> <li>➤ Para a recuperação de Se não há concordância</li> <li>➤ Perigo de volatilização de As, Se, Hg, etc .</li> </ul>
Ácido Perclórico	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Cataliza a reação aumentando o poder de oxidação do meio</li> <li>➤ Deve ser usado juntamente com as duas técnicas anteriores, nunca isoladamente.</li> </ul>
Ácido Fluorídrico	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Se usado com o ácido nítrico, sulfúrico e perclórico este aumenta a taxa de recuperação de cromo em amostras de leveduras de cervejaria</li> </ul>
Quelação, extração por solvente e concentração do extrato	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Reduz os interferentes da queima da matriz orgânica, através da redução de matéria orgânica residual na solução final</li> </ul>

BULDINI et al (1999) avaliaram a digestão de amostras de vinho por método seco, digestão úmida e fotólise UV. O último se mostrou mais interessante por ser um procedimento simples, com uso mínimo de reagente, completa automatização e baixos valores para brancos, minimizando interferentes.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Caracterização das amostras**

##### **A. Vinho Tinto**

Os vinhos foram elaborados no setor de microvinificação da EMBRAPA/CNPUV- Uva e Vinho, localizada em Bento Gonçalves, RS, com 18 kg de uva, proveniente de 5 municípios da Serra Gaúcha, região vinícola tradicional do sul do País. Os produtores foram numerados de 1 a 5 sendo respectivamente dos seguintes municípios: Monte Belo do Sul-RS, Flores da Cunha-RS, Nova Roma do Sul-RS, Antônio Prado-RS e Garibaldi-RS. As microvinificações se procederam nas mesmas condições para cada produtor por três safras consecutivas (1999, 2000 e 2001).

A uva da variedade Isabel foi inicialmente separada da ráquis, esmagada e colocada em recipientes de vidro de 20 L. A seguir adicionou-se 50 mg/L de dióxido de enxofre e leveduras secas e viáveis, na proporção de 20 g/hL. O período de maceração foi de 6 dias, não sendo feita correção de açúcar. Concluída a fermentação alcoólica os vinhos foram estabilizados através do frio, engarrafados e estocados até o momento da análise.

De cada garrafa de vinho, representando cada produtor/ município, foram retiradas duas alíquotas que foram digeridas conforme descrito posteriormente. Sendo estas submetidas à leitura de absorvância específica para cada mineral, que foi contrastado com as respectivas curvas-padrão.

## B. Caldo de cana-de-açúcar

As amostras de caldo de cana foram obtidas de cinco variedades de cana-de-açúcar (RB835486, RB867515, RB855536, RB72454 e SP80-1816) cultivadas no campo experimental da Universidade Federal de Viçosa. Após a colheita da cana-de-açúcar, extraiu-se em intervalo de no máximo 6 horas o caldo, utilizando-se moenda própria para este fim.

Estas variedades apresentam algumas características que as diferenciam, tais como período de colheita, capacidade de sintetizar sacarose em níveis diferenciados, progenitores, produtividade e adequação industrial.

### 3.2. Digestão das amostras

Para a digestão, pesou-se 25 g de amostra em Erlenmeyer de 125 mL, extraindo-se posteriormente a umidade em estufa a 105° C por um período de 12 a 16 horas. Às amostras secas adicionou-se, em capela de exaustão, o volume de 20 mL de ácido nítrico (ACS) 65-70%, mantendo-se por cerca de 30 minutos sem aquecimento. Após este período, as amostras foram colocadas em placa de aquecimento à 100° C  $\pm$  10° C por 1 hora. Terminada esta etapa, a temperatura da chapa foi elevada à 180° C  $\pm$  10° C, adicionando-se 10 mL de solução nitroperclórica (3:1). Mais 10 mL de solução nitroperclórica eram adicionados ao Erlenmeyer após volatilização da solução, considerando-se a digestão concluída quando a solução se apresentava cristalina, transparente e vapores brancos intensos eram exalados. A quantidade de solução nitroperclórica (3:1) e o tempo de digestão utilizados são descritos no Quadro 6.

**Quadro 5 - Volume de solução nitroperclórica (3:1) e tempo de digestão utilizada para caldo-de-cana e vinho**

<b>Amostra</b>	<b>Volume de solução nitroperclórica (3:1)</b>	<b>Tempo de Digestão à 180° C <math>\pm</math> 10° C</b>
Caldo de Cana	40 mL	5-6 horas
Vinho	20 mL	3-4 horas

Depois de digeridas as amostras e retirado o excesso de solução nitroperclórica, adicionou-se 2 mL de ácido clorídrico concentrado as amostras e o conteúdo foi transferido para balão volumétrico de 50 mL. O volume foi em seguida

completado utilizando água deionizada. Sendo esta conhecida como amostra-padrão.

As amostras-padrão foram então armazenadas em frascos plásticos devidamente tratados e armazenados a 5°C até a sua quantificação.

### **3.3.Dosagem dos elementos**

A dosagem dos elementos foi realizada no Laboratório de Fertilidade do Departamento de Solos da UFV. Para o preparo da curva padrão partiu-se de solução padrão de 1000 mg/L dos diversos elementos, com pureza para análise em ICP. Os cinco pontos da curva foram preparados dentro do intervalo proposto pelo fabricante do aparelho.

Para a análise dos minerais, Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn, Pb, Cd e Ni, utilizou-se espectrofotômetro por indução de plasma modelo Optima 3300 DV, com interface com o programa WinLab ICP continuos, com gás Argônio (100 psi) e Nitrogênio (60 psi).

### **3.4.Delineamento experimental e análise estatística**

Para os vinhos utilizou-se um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com experimento fatorial 5 (produtores) x 3 (safras) x 2 (repetições). No caso em que as interações se mostraram significativas as análises das médias foram realizadas entre as médias das safras de cada produtor e médias de produtor em cada safra. Para o caldo de cana o delineamento utilizado foi o de blocos casualizados (DBC) com 5 (tratamentos) x 4 (blocos) x 2 (repetições).

Os dados para cada mineral foram tratados utilizando o programa SAS versão 8 licenciado para a Universidade Federal de Viçosa. Aplicou-se a ANOVA e teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade para comparação das médias. Já no caso da comparação das médias entre caldo e vinho utilizou-se o teste t a um nível de significância de 0,05.

### **3.5.Análise dos dados**

A concentração dos minerais foi discutida em relação à amplitude (valor máximo e mínimo encontrados), diferenças e similaridades das médias de safra e produtor, participação dos minerais pela ingestão de doses de 200 g e efeitos tecnológicos dos minerais. Com relação à presença dos minerais e suas respectivas

caracterizações como fontes adotou-se o critério estabelecido pela portaria número 33 de 13 de janeiro de 1998 da ANVISA, onde as bebidas são consideradas fonte dos minerais se atingirem 15% da IDR em 200 g e de alto teor se atingirem no mínimo 30% para a mesma dose, considerando um homem adulto de 60 a 70 kg.

### **3.6.Limpeza de vidrarias e material de laboratório**

As vidrarias foram limpas similarmente como descrito anteriormente por REILLY (1991). Foram colocadas em detergente alcalino durante um pernoite, enxaguadas com água e então mergulhadas em solução de ácido clorídrico 2% (v/v) e mantidas por no mínimo 2 horas. Após este procedimento elas foram enxaguadas duas vezes com água destilada e duas vezes com água deionizada, sendo secas em estufa até estarem prontas para uso.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Concentração de minerais em vinho tinto

Optou-se por discutir os dados de conforme ANOVA, onde nos casos em que a interação entre produtor e safra não foi significativa se analisou a média dos respectivos fatores de variação (produtor e safra). Para alguns minerais houve variações crescentes ou decrescentes na concentração de cada produtor nas safras sucessivas, sem tendências muito nítidas. Nos casos dos minerais Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Cd houve uma diferença significativa na interação e análise das médias em relação a produtores em cada safra e vice-versa.

Para os elementos com dados de dose máxima tolerável disponível em literatura, as médias foram contrastadas com as doses máximas toleráveis sugeridas pela OMS (1998), limites máximos de tolerância descritos pela legislação (decreto 55871 de 1965) e em relação à fração percentual correspondente do mineral pelo total de minerais analisados.

#### A. Concentração de Alumínio

Tabela 3 - Resumo da ANOVA para Alumínio nos vinhos

<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>
Produtor	4	7,542	6,12*
Safra	2	0,642	0,52

\* = Existe pelo menos um  $\mu_A \neq \mu_B$ , com  $A \neq B$  ( $p < 0,05$ )

A concentração de alumínio variou na faixa entre 7,18 e 10,37 mg/kg, representando cerca de 5,5% da concentração total dos elementos analisados. Comparando-se médias por safra, não houve variação significativa nas três safras

consecutivas. Já com relação à procedência, o vinho do produtor 3, do município de Nova Roma do Sul-RS, apresentou o maior teor de alumínio, sendo os demais estatisticamente iguais ( $p>0,05$ ). A legislação não apresenta limites para a quantidade de alumínio em alimentos e bebidas, porém a OMS (1998) sugere ingestão máxima de 60 mg por dia como tolerável e ressalta que, em dietas ocidentais, o consumo médio é de 3 a 14 mg/dia. Assim uma dose de 200 g corresponde a 2,8% da quantidade tolerável e cerca de 1/5 da quantidade em dietas ocidentais.

**Tabela 4 - Concentração de Al em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001.**

Al	1999	2000	2001	Média
<b>Produtor 1</b>	7,77	7,76	8,17	7,90 B
<b>Produtor 2</b>	7,67	8,08	8,39	8,04 B
<b>Produtor 3</b>	9,13	10,37	11,84	10,45 A
<b>Produtor 4</b>	9,23	7,83	7,35	8,14 B
<b>Produtor 5</b>	7,18	8,34	7,76	7,76 B
<b>Média*</b>	8,20	8,48	8,70	

Médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente ( $p>0,05$ ), sendo letras minúsculas comparação entre safras e letras maiúsculas entre produtores

\* = Médias não diferem entre si ( $p>0,05$ )

## B. Concentração de Cálcio

**Tabela 5 - Resumo da ANOVA para Cálcio nos vinhos**

FV	GL	QM	F
<b>Produtor</b>	4	307,865	2,38
<b>Safra</b>	2	1099,542	17,01*
<b>Pro*Safra</b>	8	1620,545	6,27*

\* = Existe pelo menos um  $\mu_A \neq \mu_B$ , com A B ( $p<0,05$ )

A concentração do cálcio varia na faixa de 43,27 mg/kg a 80,87 mg/kg, representando cerca de 43,3% do total de minerais analisados. Houve uma interação significativa ( $P<0,05$ ) entre safra e produtor, mostrando assim uma relação entre estes fatores. No caso da safra de 99 não houve variação significativa entre produtores. Já para 2001 a produtor 5 apresentou média mais elevada que as demais.

O teor de cálcio é importante durante a fermentação, sendo utilizado pela levedura em seu metabolismo. Um controle de sua concentração é também importante para evitar a formação de precipitados. Do ponto de vista nutricional, apesar deste representar cerca de 43% em média da quantidade total dos minerais

estudados, o vinho, pela ingestão diária de 200 g, representa apenas 1,7% da IDR, não sendo portanto uma boa fonte para tal mineral.

**Tabela 6 - Concentração de Ca em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001**

Ca	1999*	2000	2001	Média
<b>Produtor 1</b>	58,76 b	59,94 BCb	71,76 Ba	63,49
<b>Produtor 2</b>	59,23 b	74,15 Aa	71,41 Ba	68,26
<b>Produtor 3*</b>	71,27	67,26 AB	74,97 B	71,17
<b>Produtor 4*</b>	80,51	53,66 CD	73,42 B	69,20
<b>Produtor 5</b>	65,18 b	43,27 Dc	80,87 Aa	63,10
<b>Média</b>	66,99	59,66	74,49	

Médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente ( $p > 0,05$ ), sendo letras minúsculas comparação entre safras e letras maiúsculas entre produtores

\* = Médias não diferem entre si ( $p > 0,05$ )

### C. Concentração de Cromo

**Tabela 7 - Resumo da ANOVA para Cromo nos vinhos**

FV	GL	QM	F
<b>Produtor</b>	4	0,001	6,02*
<b>Safra</b>	2	0,000	0,09

\* = Existe pelo menos um  $\mu_A \neq \mu_B$ , com A = B ( $p < 0,05$ )

A concentração de cromo nas amostras variou entre 0,092 mg/kg e 0,141 mg/kg. A interação entre os fatores de variação se mostrou desprezível. Na média o produtor 3 teve a mais elevada concentração, sendo que para os demais produtores as médias foram estatisticamente iguais entre si. Esta diferença do produtor 3 se deve basicamente à safra de 2001, já que em outros anos a concentração se manteve equivalente. Para as safras não houve diferença significativa como pode ser observado no quadro resumido da ANOVA.

O limite da concentração de cromo (0,1 mg/kg) estabelecido pela legislação para bebidas fermentadas foi ultrapassado na maioria dos dados. Porém, se compararmos o consumo pela ingestão de 200g diário, o valor médio de participação é de cerca de 11% da IDR. Assim sendo, os vinhos analisados não podem ser considerados como fonte de cromo, mas a sua concentração está excedendo o limite da legislação. Segundo a OMS (1998) dados para a determinação um valor de ingestão máxima ainda é escasso.

**Tabela 8 - Concentração de Cr em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001**

Cr	1999	2000	2001	Média
<b>Produtor 1</b>	0,112	0,109	0,103	0,108 B
<b>Produtor 2</b>	0,100	0,108	0,102	0,103 B
<b>Produtor 3</b>	0,121	0,122	0,141	0,128 A
<b>Produtor 4</b>	0,114	0,097	0,094	0,102 B
<b>Produtor 5</b>	0,092	0,106	0,093	0,097 B
<b>Média*</b>	0,108	0,108	0,107	

Médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente ( $p > 0,05$ ), sendo letras minúsculas comparação entre safras e letras maiúsculas entre produtores

\* = Médias não diferem entre si ( $p > 0,05$ )

#### D. Concentração de Cobre

**Tabela 9 - Resumo da ANOVA para Cobre nos vinhos**

FV	GL	QM	F
<b>Produtor</b>	4	0,004	5,81*
<b>Safra</b>	2	0,000	0,31
<b>Pro*Safra</b>	8	0,003	4,89*

\* = Existe pelo menos um  $\mu_A \neq \mu_B$ , com A B ( $p < 0,05$ )

O teor de cobre nas amostras de vinho variou de um valor mínimo de 0,044 mg/kg (produtor 2) a um valor máximo de 0,183 mg/kg (produtor 3). Houve uma interação significativa entre os fatores de variação, sendo que a variação entre as safras foi significativa apenas para o produtor 1. Dentro de cada safra houve diferenças significativas, sendo que em 2001 o produtor 3 se destacou em relação aos demais.

O cobre é um metal classificado como intermediário, sendo um nutriente essencial, porém apresentando efeitos toxicológicos quando em excesso. O decreto 55871 de 1965 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estabelece uma concentração máxima de 5 mg/kg de cobre para bebidas fermentadas, estando os valores encontrados (média de 0,086 mg/kg) bem abaixo do limite estabelecido. Do ponto de vista nutricional, o hábito de se consumir vinho em pequenas doses regularmente contribui com apenas 0,6% da IDR, não sendo portanto considerado como fonte deste metal. O controle da concentração do cobre é importante tecnologicamente já que ele é exigido pela levedura, mas em concentrações elevadas pode deteriorar as características sensoriais do produto.

**Tabela 10 - Concentração de Cu em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001**

Cu	1999	2000	2001	Média
<b>Produtor 1</b>	0,129Aa	0,054 Bb	0,074 Bb	0,086
<b>Produtor 2*</b>	0,114 AB	0,061 AB	0,044 B	0,073
<b>Produtor 3*</b>	0,070 AB	0,134 A	0,183 A	0,129
<b>Produtor 4*</b>	0,077 AB	0,068 AB	0,067 B	0,071
<b>Produtor 5*</b>	0,045 B	0,085 AB	0,081 B	0,071
<b>Média</b>	0,087	0,081	0,090	

Médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente ( $p>0,05$ ), sendo letras minúsculas comparação entre safras e letras maiúsculas entre produtores

\* = Médias não diferem entre si ( $p>0,05$ )

#### E. Concentração de Ferro

**Tabela 11 - Resumo da ANOVA para Ferro nos vinhos**

FV	GL	QM	F
<b>Produtor</b>	4	0,262	9,69*
<b>Safra</b>	2	0,586	21,69*
<b>Pro*Safra</b>	8	0,169	6,25*

\* = Existe pelo menos um  $\mu_A \neq \mu_B$ , com A B ( $p<0,05$ )

Os valores extremos para a concentração de ferro foram de 1,45 mg/kg e 2,67 mg/kg. Os vinhos da safra de 1999 apresentaram concentração média de ferro menor que as safras subseqüentes. Já na comparação entre os produtores, os vinhos dos produtores 3 e 5 apresentaram resultados mais elevados e diferenciados dos demais. Na comparação entre as safras os produtores 1 e 4 não apresentaram diferenças significativas, já para os demais produtores a safra 99 teve as menores médias. No caso de comparações de médias entre produtores a safra de 99 não apresentou diferenças significativas. Já para a safra de 2001 o produtor 3 apresentou maior média e na safra de 2000 as médias foram superiores para 3 e 5.

Do ponto de vista nutricional, o teor de ferro foi não significativo nos vinhos analisados (em média 2,7% da IDR), apesar de seu percentual frente aos outros minerais analisados ser importante (o quarto em termos de concentração). O monitoramento de sua concentração é importante visando aspectos tecnológicos. Deve-se manter uma concentração menor que 7 mg/kg, conforme já descrito anteriormente, para se evitar a formação de turvamento. Pequenas concentrações são, entretanto, necessárias para enriquecer o meio de crescimento para a levedura durante a fermentação.

**Tabela 12 - Concentração de Fe em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001**

Fe	1999*	2000	2001	Média
<b>Produtor 1*</b>	1,57	1,80 BC	1,81 C	1,73
<b>Produtor 2</b>	1,66 b	1,84 BCa	1,80 Cab	1,77
<b>Produtor 3</b>	1,72 b	2,18 ABab	2,67 Aa	2,19
<b>Produtor 4*</b>	1,84	1,62 C	2,01 C	1,83
<b>Produtor 5</b>	1,45 b	2,58 Aa	2,26 Ba	2,10
<b>Média</b>	1,65	2,01	2,11	

Médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente ( $p>0,05$ ), sendo letras minúsculas comparação entre safras e letras maiúsculas entre produtores

\* = Médias não diferem entre si ( $p>0,05$ )

## F. Concentração de Magnésio

**Tabela 13 - Resumo da ANOVA para Magnésio nos vinhos**

	FV	GL	QM	F
<b>Produtor</b>		4	1.509,420	1,06
<b>Safra</b>		2	1.457,763	1,02

\* = Existe pelo menos um  $\mu_A \neq \mu_B$ , com  $A \neq B$  ( $p<0,05$ )

Para magnésio os valores se encontram na faixa de 51,34 mg/kg a 161,15 mg/kg. As médias gerais dos produtores e das safras se mantiveram com valores similares, não sendo observada diferença estatística ( $p<0,05$ ). Assim a média de 75,52 mg/kg é representativa para o grupo analisado.

O magnésio, assim como o cálcio, está em grande proporção em relação a concentração total dos minerais avaliados (48,76%). Porém a sua participação na IDR através da ingestão de vinho é de apenas 5% para 200 g, não podendo ser considerado como uma fonte deste mineral.

**Tabela 14 - Concentração de Mg em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001**

Mg	1999	2000	2001	Média*
<b>Produtor 1</b>	62,76	68,25	70,07	67,03
<b>Produtor 2</b>	52,24	59,46	51,34	54,35
<b>Produtor 3</b>	70,68	84,67	100,97	85,44
<b>Produtor 4</b>	83,82	68,46	74,43	75,57
<b>Produtor 5</b>	52,79	161,15	71,68	95,20
<b>Média*</b>	64,46	88,40	73,70	<b>75,52</b>

\* = Médias não diferem entre si ( $p>0,05$ )

## G. Concentração de Manganês

Tabela 15 - Resumo da ANOVA para Manganês nos vinhos

FV	GL	QM	F
<b>Produtor</b>	4	0,173	22,89*
<b>Safra</b>	2	0,075	9,92*
<b>Pro*Safra</b>	8	0,058	7,65*

\* = Existe pelo menos um  $\mu$ A  $\mu$ B, com A B ( $p < 0,05$ )

Para manganês, os valores de 0,85 mg/kg e de 1,68 mg/kg representaram os valores extremos para as amostras analisadas. Em relação aos produtores, apenas o número 4 não apresentou diferença significativa entre as safras. Já os produtores 1, 2 e 3 apresentaram maiores médias para a safra de 99 e para o produtor 5 a safra de 2000 foi a de média mais elevada. Dentro de cada safra o produtor 2 sempre esteve dentre as mais elevadas médias, destacando-se dos demais.

A concentração de Mn ficou dentro dos níveis esperados (entre 1 e 3 mg/kg – LANHI & RIZZON, 2002), sendo a sua participação na IDR de cerca de 5%.

Tabela 16 - Concentração de Mn em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001

Mn	1999	2000	2001	Média
<b>Produtor 1</b>	1,24 Ba	0,99 CDc	1,13 Bb	1,12
<b>Produtor 2</b>	1,68 Aa	1,51 Ab	1,29 Ac	1,49
<b>Produtor 3</b>	1,41 ABa	1,16 BCb	1,21 ABab	1,26
<b>Produtor 4*</b>	1,13 B	0,93 D	1,27 A	1,11
<b>Produtor 5</b>	1,11 Bb	1,31 Ba	0,85 Cc	1,09
<b>Média</b>	1,31	1,18	1,15	

Médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente ( $p > 0,05$ ), sendo letras minúsculas comparação entre safras e letras maiúsculas entre produtores

\* = Médias não diferem entre si ( $p > 0,05$ )

## H. Concentração de Zinco

Tabela 17 - Resumo da ANOVA para Zinco nos vinhos

FV	GL	QM	F
<b>Produtor</b>	4	0,012	2,68
<b>Safra</b>	2	0,090	19,68*

\* = Existe pelo menos um  $\mu$ A  $\mu$ B, com A B ( $p < 0,05$ )

Para o zinco houve grande variação entre safras e em relação aos produtores. Seus valores se encontram na faixa de 0,314 mg/kg a 0,663 mg/kg. Os extremos de concentração de zinco foram relacionados aos produtores 2 (0,396

mg/kg) e 3 (0,512 mg/kg), mas as médias se mostraram com diferença não significativa. As médias das safras se mostraram bem distintas, onde nenhuma foi estatisticamente igual à outra ( $p < 0,05$ ), sendo observada grande influência da safra sobre os teores de Zn.

Do ponto de vista tecnológico é interessante que se tenha baixos teores de zinco no produto, devido à sua característica de alterar as características sensoriais do vinho. A participação do vinho na ingestão de Zn em relação a IDR é baixa (0,6%).

**Tabela 18 - Concentração de Zn em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001**

Zn	1999	2000	2001	Média
<b>Produtor 1</b>	0,408	0,559	0,478	0,482
<b>Produtor 2</b>	0,314	0,443	0,431	0,396
<b>Produtor 3</b>	0,420	0,619	0,496	0,512
<b>Produtor 4</b>	0,380	0,500	0,401	0,427
<b>Produtor 5</b>	0,323	0,663	0,383	0,457
<b>Média</b>	0,369 <sup>c</sup>	0,557 <sup>a</sup>	0,438 <sup>b</sup>	

Médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente ( $p > 0,05$ ), sendo letras minúsculas comparação entre safras e letras maiúsculas entre produtores

\* = Médias não diferem entre si ( $p > 0,05$ )

## I. Concentração de Chumbo

**Tabela 19 - Resumo da ANOVA para Chumbo nos vinhos**

FV	GL	QM	F
<b>Produtor</b>	4	0,000	0,90
<b>Safra</b>	2	0,000	0,49

\* = Existe pelo menos um  $\mu_A \neq \mu_B$ , com A  $\neq$  B ( $p < 0,05$ )

Os valores se mantiveram entre 0,020 mg/kg e 0,063 mg/kg, sendo todas estatisticamente iguais tanto para produtores quanto para safra.

Os níveis de chumbo encontrados estão bem abaixo daqueles estabelecidos por lei (cerca de 17 vezes em média). O chumbo pode ser proveniente da uva, mas grande parte da contaminação está ligada ao processamento. A utilização das mesmas práticas vitivinícolas é provavelmente o razão de médias próximas.

**Tabela 20 - Concentração de Pb em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001**

Pb	1999	2000	2001	Média*
<b>Produtor 1</b>	0,063	0,020	0,025	0,036
<b>Produtor 2</b>	0,033	0,041	0,028	0,034
<b>Produtor 3</b>	0,021	0,027	0,033	0,027
<b>Produtor 4</b>	0,025	0,037	0,024	0,029
<b>Produtor 5</b>	0,023	0,018	0,020	0,020
<b>Média*</b>	0,033	0,029	0,026	

\* = Médias não diferem entre si ( $p > 0,05$ )

#### J. Concentração de Cádmi

**Tabela 21 - Resumo da ANOVA para Cádmi nos vinhos**

FV	GL	QM	F
<b>Produtor</b>	4	0,000	1,21
<b>Safra</b>	2	0,000	0,25

\* = Existe pelo menos um  $\mu_A \neq \mu_B$ , com  $A \neq B$  ( $p < 0,05$ )

Como no chumbo, as concentrações de cádmio foram estatisticamente iguais, tanto referente aos produtores, quanto às safras. As concentrações se mantiveram entre 0,004 mg/kg e 0,028 mg/kg. Os valores encontrados e contrastados com a legislação estão muito abaixo do estipulado como limite (0,5 mg/kg).

Considerando-se que todos os dados são estatisticamente iguais, a média de 0,008 mg/kg para cádmio é uma boa representação da concentração dos vinhos. A OMS propõe um limite máximo tolerável de 0,06 g/dia para um adulto, o equivaleria a 2,8% da concentração de cádmio numa porção de 200 g.

**Tabela 22 - Concentração de Cd em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001**

Cd	1999	2000	2001	Média*
<b>Produtor 1</b>	0,028	0,007	0,008	0,014
<b>Produtor 2</b>	0,007	0,009	0,006	0,007
<b>Produtor 3</b>	0,005	0,010	0,010	0,008
<b>Produtor 4</b>	0,004	0,005	0,008	0,006
<b>Produtor 5</b>	0,005	0,007	0,007	0,006
<b>Média*</b>	0,010	0,008	0,008	

\* = Médias não diferem entre si ( $p > 0,05$ )

## K. Concentração de Níquel

**Tabela 23 - Resumo da ANOVA para Níquel nos vinhos**

	<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>
<b>Produtor</b>	4	0,000	8,78*	
<b>Safra</b>	2	0,000	0,87	

\* = Existe pelo menos um  $\mu_A \neq \mu_B$ , com  $A \neq B$  ( $p < 0,05$ )

As concentrações de níquel se mantiveram dentro da faixa de 0,031 mg/kg a 0,061 mg/kg, não havendo entre as médias das safras diferença significativa ( $p > 0,05$ ). No que diz respeito à comparação das médias dos produtores 3 e 1 tiveram médias superiores às demais, como a concentração atingindo 0,056 mg/kg.

Os valores de níquel não ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação, porém os valores ficaram bem próximos do limite se comparado com outros metais, equivalendo em média a 45,31 % do limite máximo tolerável descrito pelo decreto 55.871 de 1965.

**Tabela 24 - Concentração de Ni em mg/kg de 5 vinhos da região sul das safras de 1999-2001**

Ni	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>Média</b>
<b>Produtor 1</b>	0,054	0,061	0,051	0,056 A
<b>Produtor 2</b>	0,046	0,041	0,043	0,044 B
<b>Produtor 3</b>	0,046	0,053	0,058	0,053 A
<b>Produtor 4</b>	0,041	0,034	0,033	0,036 B
<b>Produtor 5</b>	0,031	0,048	0,035	0,038 B
<b>Média*</b>	0,044	0,048	0,044	

Médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente ( $p > 0,05$ ), sendo letras minúsculas comparação entre safras e letras maiúsculas entre produtores

\* = Médias não diferem entre si ( $p > 0,05$ )

### 4.2. Concentração de minerais em caldo de cana-de-açúcar

Nas tabelas 14 e 15 são apresentados concentrações dos elementos analisados nas amostras do caldo de cana-de-açúcar, com os respectivos valores de desvios-padrão (s) e coeficiente de variação (CV).

Os elevados valores de coeficiente de variação para alguns minerais e variedades de cana-de-açúcar podem ser explicados por diferenças naturais do solo. Para os elementos Al, Pb e Cd não houve diferença significativa entre as variedades de cana, tendo médias de  $13,56 \pm 2,55$  mg/kg;  $0,033 \pm 0,0142$  mg/kg e  $0,009 \pm 0,004$  mg/kg respectivamente. Os valores de Pb e Cd também se mantiveram dentro dos padrões da legislação, sendo os limites toleráveis de 0,8 mg/kg e 5 mg/kg respectivamente (BRASIL, 1965).

O caldo da variedade SP80-1816 produziu um caldo mais rico em cálcio (151,22 mg/kg) frente às demais variedades; já a RB835486 produziu um caldo com o teor mais baixo, de 96,07 mg/kg. Supondo uma pessoa consumindo 200 g de caldo, isto irá fornecê-la 3,18% da IDR deste mineral, não podendo desta forma ser considerado como fonte de cálcio.

**Tabela 25 – Níveis de Al, Ca, Cr, Cu e Fe em caldo de cana-de-açúcar(em mg/kg) , com média, desvio padrão, coeficiente de variação e comparação de média por teste de Duncan (p<0,05).**

	Al		Ca		Cr		Cu		Fe	
RB-855536	14,92 ± 2,18 14,6%	A	131,18 ± 19,31 14,7%	BC	0,147 ± 0,019 12,6%	AB	0,302 ± 0,071 23,6%	A	14,66 ± 8,26 56,3%	A
SP-80-1816	14,39 ± 2,71 18,8%	A	151,22 ± 23,95 15,8%	A	0,157 ± 0,021 13,3%	A	0,158 ± 0,025 15,8%	D	8,58 ± 2,86 33,4%	BC
RB-867515	12,72 ± 1,91 15,0%	A	134,1 ± 9,66 7,2%	B	0,13 ± 0,015 11,5%	B	0,225 ± 0,028 12,3%	B	7,88 ± 0,56 7,1%	C
RB-72454	12,37 ± 2,76 22,3%	A	124,24 ± 33,68 27,1%	C	0,144 ± 0,023 16,0%	AB	0,288 ± 0,037 13,0%	A	9,22 ± 2,88 31,2%	B
RB-835486	13,42 ± 2,75 20,5%	A	96,07 ± 18,90 19,7%	D	0,142 ± 0,028 19,5%	AB	0,186 ± 0,033 17,6%	C	9,06 ± 2,79 30,8%	B
Média	13,56 ± 2,55 18,8%		127,36 ± 28,04 22,0%		0,14 ± 0,022 15,4%		0,23 ± 0,069 30,0%		9,88 ± 4,77 48,3%	

Médias acompanhadas de pelo menos uma mesma letra e mesma coluna não diferem significativamente a p>0,05

**Tabela 26 – Níveis de Mg, Mn, Zn, Pb,Cd e Ni em caldo de cana-de-açúcar(em mg/kg) , com média, desvio padrão, coeficiente de variação (%CV) e comparação de média por teste de Duncan (p<0,05).**

	Mg		Mn		Zn		Pb		Cd		Ni	
RB-855536	139,9 ± 24,67 17,6%	B	7,06 ± 4,58 64,9%	A	0,679 ± 0,106 15,6%	A	0,039 ± 0,015 38,2%	A	0,011 ± 0,01 44,9%	A	0,066 ± 0,01 17,6%	A
SP-80-1816	127,1 ± 25,84 20,3%	C	5,25 ± 0,65 12,3%	B	0,460 ± 0,115 25,1%	C	0,033 ± 0,020 58,9%	A	0,010 ± 0,00 36,2%	A	0,062 ± 0,01 18,7%	AB
RB-867515	148,3 ± 16,65 11,2%	A	3,93 ± 0,77 19,6%	C	0,496 ± 0,050 10,0%	BC	0,035 ± 0,012 33,8%	A	0,010 ± 0,01 52,3%	A	0,051 ± 0,01 15,2%	B
RB-72454	153,0 ± 27,88 18,2%	A	3,79 ± 1,78 47,0%	C	0,674 ± 0,157 23,4%	A	0,033 ± 0,015 46,3%	A	0,008 ± 0,00 25,6%	A	0,056 ± 0,01 23,9%	AB
RB-835486	128,2 ± 29,35 22,9%	C	3,34 ± 1,30 39,0%	D	0,544 ± 0,141 26,0%	B	0,028 ± 0,009 33,9%	A	0,007 ± 0,00 27,9%	A	0,056 ± 0,01 22,8%	AB
Média	139,3 ± 26,15 18,8%		4,67 ± 2,59 55,4%		0,570 ± 0,146 25,6%		0,030 ± 0,014 42,6%		0,010 ± 0,00 42,5%		0,060 ± 0,01 20,9%	

Médias acompanhadas de pelo menos uma mesma letra e na mesma coluna não diferem significativamente (p>0,05)

Cromo teve a sua maior concentração na variedade SP80-1816 (0,157mg/kg) e a menor em RB867515 (0,130 mg/kg), porém todas as demais variedades foram estatisticamente iguais a estas duas. Se comparado à legislação vigente, os níveis de cromo se mantiveram acima do 0,1 mg/kg tido como tolerável pelo decreto lei 55871 de 1965. A portaria 33 de 1998 sugere uma ingestão de 0,2 mg/kg como IDR para um adulto, assim se considerando uma dose de 200 g de caldo de cana por dia, cerca de 14,4% da IDR será atendida. A OMS (1998) sugere como limite máximo de ingestão 0,25 mg/dia, já que informações sobre o cromo e seus efeitos ainda são deficitários.

Para o cobre houve uma clara distinção entre as variedades, onde RB72454 e RB855536 foram as que apresentaram teores maiores deste elemento (0,288 mg/kg e 0,302 mg/kg respectivamente). Já as demais variedades apresentaram valores distintos, onde a SP80-1816 produziu caldo com menor teor (0,158 mg/kg). Como o limite de 30 mg/kg da legislação é elevado frente ao IDR (3 mg para adulto) (BRASIL, 1998) e aos limites toleráveis (12 mg para adulto/dia) (OMS, 1998), o caldo de cana em doses de 200 g por dia responde em média por 1,5% da IDR, sendo a bebida tida como segura neste aspecto.

No que se refere aos teores de ferro observados nos caldos das diferentes variedades, notou-se grande variação entre as variedades SP80-1816 e RB867515, que apresentaram menores concentrações (respectivamente, 8,58 mg/kg e 7,88 mg/kg) e a variedade RB855536 que apresentou a maior concentração (14,66 mg/kg).

Admitindo-se o consumo de 200 g de caldo e considerando-se a média das concentrações de ferro das diferentes variedades, obtém-se um valor de IDR de 14,1%. Apesar deste valor estar bem próximo para que o produto seja considerado uma fonte de ferro, e possivelmente uma forma de se combater a anemia é importante se ressaltar a grande concentração de açúcares do caldo (15 a 20%).

Tanto para magnésio como para manganês uma diferença acentuada também pode ser observada, com grupos de médias bem definidos. As variedades RB867515 e RB72454 apresentaram teores mais elevados de magnésio e teores maiores somente em relação a RB 835486 para manganês. Já a variedade RB835486, que produziu um caldo com 3,34 mg/kg de manganês, obteve também baixas concentrações de magnésio, juntamente com a SP80-1816.

Para uma dosagem de 200 g de caldo para um adulto, 9,3% e 18,7% respectivamente são a participação de Mg e Mn, respectivamente. Assim podemos citar o caldo como uma fonte de Mn.

Com relação ao zinco as maiores concentrações obtidas foram com RB855536 e RB72454, obtendo valores de 0,679 mg/kg e 0,674 mg/kg. Já a SP80-1816 e RB867515 apresentaram concentrações menores do elemento. Quanto à comparação dos valores com a IDR (15 mg) (BRASIL, 1998) e com os limites toleráveis (50 mg/kg), estes valores são elevados contrastados com os obtidos para as amostras, não sendo assim o zinco um mineral preocupante ou de interesse quanto ao aspecto nutricional e toxicológico em caldo de cana.

Para o níquel houve apenas uma separação entre RB855536 e RB867515, onde a primeira apresenta maior concentração. Quanto aos limites legais, o caldo de cana é seguro, já que para o maior teor o valor de níquel representa apenas 1,32% do limite tolerável. A ordem de grandeza da concentração do elemento só é comparável ao chumbo e ao cádmio.

Comparando-se os elementos analisados os mais importantes em termos de concentração são magnésio e cálcio, representando na média geral cerca de 47,09% e 43,05% dos elementos analisados, seguidos pelo alumínio (4,58%), ferro (3,34%) e manganês (1,58%). A concentração em metais é bem próxima se comparados de forma centesimal dentro do grupo estudado, porém a soma das médias da variedade RB835486 (251,05 mg/kg) é inferior ao valor das outras variedades (média entre 308,93 mg/kg e 303,85 mg/kg). Este valor é inferior devido principalmente a um menor teor de cálcio, magnésio e manganês.

#### **4.3. Comparação da concentração média de minerais do vinho tinto e do caldo de cana**

Comparando-se a mesma quantidade de vinho e de caldo de cana-de-açúcar este último se mostra com teores mais elevados entre os metais analisados, excetuando aí chumbo e cádmio. Alguns elementos chegam a ter uma concentração quase 5 vezes superior no caldo se comparados com o vinho, como é o caso do ferro. A diferença percentual maior é encontrada em minerais de maior concentração como o Ca, Al, Mg, Fe e Mn. Além das diferenças de espécie, terreno e solo é importante ressaltar a diversidade de etapas envolvidas em ambos os casos. No

caso da cana-de-açúcar ela é apenas moída, já nos vinhos várias são as etapas de vinificação, com diversas etapas em seu processamento, onde se busca inclusive a eliminação de agentes danosos à qualidade do produto, como ferro e cálcio, que podem provocar a formação de precipitados.

**Tabela 27 –Concentração dos metais analisados nos vinhos e caldo de cana, em mg/kg,**

	<b>Vinho</b>	<b>Caldo de cana</b>	<b>Diferença*</b>
Al	8,46	13,56	5,10*
Ca	67,0	127,4	60,3*
Cr	0,11	0,14	0,04*
Cu	0,09	0,23	0,15*
Fe	1,92	9,88	7,96*
Mg	75,5	139,3	63,8*
Mn	1,21	4,67	3,46*
Zn	0,455	0,570	0,116*
Pb	0,029	0,033	0,004
Cd	0,008	0,009	0,001
Ni	0,045	0,058	0,013*

\* = Diferença significativa de médias pelo teste t (p<0,05)

Se compararmos os padrões de IDR para adultos, estabelecidos pela portaria 33 de 13 de janeiro de 1998, e a ingestão diária de 200 g de vinho ou caldo de cana, podemos ordenar minerais quanto à sua IDR nas bebidas. Os de maior contribuição para o alcance da IDR são, para o caldo de cana, Mn (18,7%), Cr (14,4%), Fe (14%) e Mg (9,3%). Já no vinho a contribuição para a IDR é menor em relação aos metais; o máximo é conseguido pelo Cr (10,8%), seguido pelo Mg e Mn, com cerca de 5,0% da IDR. Pode-se observar que apenas o caldo de cana é fonte de mineral (o manganês). Assim do ponto de vista mineral uma dose de caldo de cana aporta uma quantidade maior de minerais que a mesma em vinho.

## 5. CONCLUSÕES

Com relação às análises de minerais do vinho, observou-se que os minerais Mg, Cd e Pb não variaram em relação a safras e municípios de produção, podendo-se portanto afirmar que a concentração média foi destes minerais foram de 75,52; 0,029 e 0,009 mg/kg de vinho, respectivamente, para o vinho varietal Isabel. Os teores de Ca, Cu, Fe e Mn tiveram interações importantes entre safra e produtor. Já os demais minerais apresentaram variações em função do ano de produção e/ou da origem (vinícola/município). Estas variações podem ser explicadas pela diversidade de condições de produção tanto da uva (variações de clima, pluviosidade, características de solos, e outros) como das práticas enológicas (tipos de levedura e bactérias empregadas em cada local e safra, qualidade de insumos e equipamentos, mão-de-obra, dentre outros). A importância de cada fator de variação (safra e produtor) ou interação entre eles depende da intensidade e de como são conduzidas as práticas vitivinícolas.

O vinho produzido pela vinícola 3, localizada no município de Nova Roma do Sul, apresentou níveis mais elevados de Cu, Al, Cr, Fe e Ni em relação aos demais municípios, sendo este município o que produziu o vinho com composição mais diferenciada dos demais. Mas em todos os casos, excetuando o Cr, os níveis permaneceram dentro de limites legais e seguros.

Sob o aspecto toxicológico, as concentrações encontradas no vinho e no caldo de cana são comprometedoras apenas para Cr. Porém, segundo a OMS (1998) para este metal nenhuma avaliação conclusiva sobre nível de toxicidade foi caracterizada. Já sob o aspecto nutricional, em que a ingestão habitual de vinhos

tem sido recomendada, o vinho não foi fonte para nenhum metal, pois o de melhor contribuição a IDR de um adulto foi o cromo com 10,8%.

**Tabela 28 - Resumo dos valores médios obtidos em mg/kg, % dos elementos analisados, % do limite máximo tolerável, quantidade em dose estipulada e % da IDR na dose para os vinhos analisados**

	Composição		%LMT(**)	Dose de 200 g (***)	IDR(****) Adulto
	mg/kg	%(*)			
Al	8,5	5,46%	-	1,69	-
Ca	67,0	43,29%	-	13,41	1,68%
Cr	0,108	0,07%	107,55%	0,022	10,75%
Cu	0,086	0,06%	1,72%	0,017	0,57%
Fe	1,9	1,24%	-	0,385	2,75%
Mg	75,5	48,76%	-	15,10	5,03%
Mn	1,21	0,78%	-	0,243	4,86%
Zn	0,455	0,29%	9,09%	0,091	0,61%
Pb	0,029	0,02%	5,84%	0,006	-
Cd	0,008	0,01%	1,68%	0,002	-
Ni	0,045	0,03%	45,31%	0,009	-

Para o caldo de cana Pb, Cd e Al tiveram suas médias por variedade com diferenças não significativas ( $p > 0,05$ ), apresentando médias de 0,030 mg/kg; 0,010 mg/kg e 13,56 mg/kg. Os mais representativos em valores absolutos de concentração foram Mg com 139,3 mg/kg e Ca com 127,36 mg/kg. O cromo apresentou valores acima do permitido (0,14 mg/kg). Já os demais com limites máximos toleráveis, como Ni (0,060 mg/kg) e Cu (0,23 mg/kg), se mantiveram dentro dos padrões legais. Fe e Zn, como minerais de interesse nutricional não foram representativos, obtendo concentrações médias de 9,88 mg/kg e 0,570 mg/kg, respectivamente.

Na comparação entre o caldo de cana e o vinho em termos de IDR o caldo de cana se mostra mais apto a ser uma fonte de minerais, já o sendo para Mn, mas com baixos teores de Fe (14%), Cr (14,4%) e (Mg 9,5%), que podem ser facilmente alcançados com suplementação.

Sugere-se investigar a participação dos minerais, conforme relatado em literatura, no processo fermentativo alcoólico, uma vez que as frações específicas de minerais podem afetar positivamente ou negativamente o metabolismo das leveduras. A participação dos minerais deve ser também ser pesquisada com relação à qualidade e estabilidade química e sensorial da bebida, bem como na tipificação e apelação controlada (produtos de origem ou território) dos vinhos e de outras bebidas alcoólicas.

**Tabela 29 - Resumo dos valores médios obtidos em mg/kg, % dos elementos analisados, % do limite máximo tolerável, quantidade em dose estipulada e % da IDR na dose para os caldos de cana analisados**

	Composição		%LMT(**)	Dose de 200 g (***)	IDR(****) Adulto
	mg/kg	%(*)			
Mg	139,3	47,08%	-	27,86	9,29%
Ca	127,4	43,05%	-	25,47	3,18%
Al	13,6	4,58%	-	2,71	-
Fe	9,9	3,34%	-	1,976	14,11%
Mn	4,67	1,58%	-	0,934	18,68%
Zn	0,570	0,19%	1,14%	0,114	0,76%
Cu	0,232	0,08%	0,77%	0,046	1,54%
Cr	0,144	0,05%	143,98%	0,029	14,40%
Ni	0,058	0,02%	1,16%	0,012	-
Pb	0,033	0,01%	4,18%	0,007	-
Cd	0,009	0,00%	0,19%	0,002	-

No caso do uso nutricional dos minerais de interesse, é importante que os separe dos elevados teores de açúcar do caldo e que se analise a forma como estes se apresentam (quelatos ou na forma de sais inorgânicos). Isto devido ao fato de que o alto teor de açúcar pode impactar negativamente a saúde do indivíduo.

## 6. ANEXO

### 6.1.Limites máximos de tolerância para metais pesados segundo a legislação brasileira

Quadro 1A - Limites máximos toleráveis de contaminantes inorgânicos segundo decreto número 55.871 de 1965 (BRASIL, 1965)

Contaminantes Inorgânicos	Alimentos em que podem ser encontrados	Limite Máximo de Tolerância LMT (mg/kg)
Antimônio	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,2
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,2
	Refrescos e refrigerantes	0,2
	Sucos de frutas e xaropes naturais	1
	Outros alimentos	2
Arsênio	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,2
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,1
	Refrescos e refrigerantes	0,2
	Sucos de frutas e xaropes naturais	0,5
	Outros alimentos	1
Cádmio	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,5
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,2
	Refrescos e refrigerantes	0,2
	Sucos de frutas e xaropes naturais	0,5
	Outros alimentos	1
Cobre	Bebidas alcoólicas fermentadas	5
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	10
	Refrescos e refrigerantes	5
	Sucos de frutas e xaropes naturais	30
	Outros alimentos	30
Cromo	Qualquer alimento	0,1
Estanho	Qualquer alimento	250
Mercúrio	Peixes, crustáceos e moluscos	0,5
	Qualquer outro alimento	0,01
Níquel	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,1
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	3
	Refrescos e refrigerantes	0,1
	Sucos de frutas e xaropes naturais	3
	Produtos hidrogenados	4
	Outros alimentos	5

**Quadro 1A cont. - Limites máximos toleráveis de contaminantes inorgânicos segundo decreto número 55.871 de 1965 (BRASIL, 1965)**

Selênio	Alimentos sólidos	0,3	
	Alimentos líquidos	0,05	
Zinco	Bebidas alcoólicas fermentadas	5	
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	5	
	Refrescos e refrigerantes	5	
	Sucos de frutas e xaropes naturais	25	
	Outros alimentos	50	
Chumbo	Origem animal	"in natura"	Industrializado
	Carnes	0,5	1
	Aves	0,2	1
	Pescado	2	2
	Leite	0,05	0,05
	Derivados do leite:		
	queijo	-	1
	manteiga	-	0,1
	outros	-	0,2
	Ovos	0,1	0,2
	Origem vegetal		
	Bulbos	0,5	0,5
	Raízes e tubérculos	0,5	0,5
	Cereais	0,5	0,5
	Hortaliças	0,5	0,5
	Leguminosas	0,5	0,5
	Frutas(exceto sucos, néct., cristalizadas ou glaceadas)	0,5	0,5
	Sucos e néctares de frutas	-	0,4
	Frutas cristalizadas ou glaceadas	-	1
	Oleaginosas	0,2	0,2
	Específico		
	Óleos e gorduras	-	0,1
	Margarina	-	0,1
	Refrescos e refrigerantes	-	0,2
	Bebidas alcoólicas	-	0,5
	Cacau (exceto manteiga de cacau e chocolate adoçado)	-	2
	Manteiga de cacau	-	0,5
	Chocolate adoçado	-	1
	Chocolate não adoçado	-	2
	Açúcar (sacarose)	-	2
	Dextrose (glicose)	-	2
	Frutose	-	0,5
	Xarope de glicose	-	2
	Lactose	-	2
	Café torrado e moído	-	1
	Alimento infantil	-	0,2
	Caseína e caseinatos	-	2
	Outros	0,8	0,8

## 7. BIBLIOGRAFIA

- ALMEIDA, C.M.R.; VASCONCELOS, M.T.S.D. Lead contamination in Portuguese red wines from the Douro Region: from the vineyard to the final product. **J. Agric. Food Chem.**, 51, p.3012-3023. 2003
- AMORIM, A.J.L.; BARBOSA, G.V.S.; SILVA, W.C.M.; BARRETO, E.J.S.; ROCHA, A.M.C.; CRUZ, M.M. Avaliação de genitores nos cruzamentos de cana-de-açúcar da Serra do Ouro – AL. In: CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 8, 2002, Recife-PE; **Anais...** Recife-PE : STAB, 2002. 763p. p.371-375
- ANJOS, J.A.; ANDRADE, L.A.B.; FIGUEREDO, P.A.M.; CORREA, J.B.D.; GARCIA, J.C. Avaliação da qualidade da matéria-prima, rendimento de caldo e de aguardente artesanal de seis variedades de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 8, 2002, Recife-PE; **Anais...** Recife-PE : STAB, 2002. 763p. p. 688-693.
- ANOOP-KRISHNAN, K.; ANIRUDHAN, T.S. Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith. **Ind. Eng. Chem Res.**, 41, p. 5085-5093. 2002
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, B97, p. 213-243p. 2003
- BALDRIAN, P. ; Interactions of heavy metals with White-rot fungi. **Enzyme and Microbial Technology**, 32, p.78-91. 2003
- BASSO, M.C.; CERELLA, E.G.; CUKIERMAN, A.L. Lignocellulosic materials as potencial biosorbents of trace toxic metals from wastewater. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 41, p. 3580-3585. 2002
- BENITEZ, P.; CASTRO, R.; BARROSO, C.G. Removal of iron, copper and manganese from White wines through ion exchange techniques: effects on their

- organoleptic characteristics and susceptibility to browning. **Analytica Chimica Acta**, 458, p. 197-202. 2002
- BENÍTEZ,P.; CASTRO,R.; PAZO,J.A.S.; BARROSO,C.G. Influence of metallic content of fino sherry wine on its susceptibility to browning. **Food Research International**, 35, p.785-791. 2002
- BEYEERSMANN,D. Effects of carcinogenic metals on gene expression. **Toxicology Letters**, 127, p.63-68. 2002
- BRASIL. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965- Normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871\\_65.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm)> Acesso em: 16 de fevereiro de 2004
- BULDINI, P.L.; CAVALLI,S.; SHARMA,J.L. Determination of transition metals in wine by IC, DPASV-DPCSV, and ZGFAAS coupled with UV photolysis. **J. Agric. Food Chem.**, 47, p. 1993-1998. 1999
- CELIS, R.; CARMEN-HERMOSIN, M. & CORNEJO, J. Heavy Metal Adsorption by functionalized clays. **Environ. Sci. Technology**, 34, p. 4593-4599. 2000
- CLEMENS, S.; PALMGREN, M.G.; KRÄMER,U. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. **Trends in Plant Science**, 7, p. 309-315. 2002
- CUADRADO, C.; KUMPULAINEN, J.; CARBAJAL, A.; MOREIRAS, O. Cereal contribution to the total dietary intake of heavy metals in Madrid, Spain. **Journal of Food Composition and Analysis**, 13, p.495-503. 2000
- DA SILVA, S.M.G. & PRADO-FILHO, L.G. Acúmulo de Cádmio por *Saccharomyces cerevisiae* fermentando mosto de caldo de cana. **Ciênc. Tecnol. Alimentos**, 18, nº 4, 1998
- DERMİRÖZÜ, B.; SALDAMLI, I.; GÜRSEL, A.; UÇAK, A.; ÇETINYOKUS,F. ; YÜZBASI, N. Determination of some metals which are important for food quality control in bread. **Journal of Cereal Science**, 37, p.171-177. 2003
- DOLAN, S.P.; NORTRUP, D.A.; BOLGER,P.M. & CAPAR,S.G. Analysis of dietary supplements of arsenic, cadmium, mercury, and lead using inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51, p. 1307-1312. 2003
- DUPONT, L.; GUILILLON, E.; BOUANDA, J.; DUMONCEAU, J. & APLINCOURT, M. EXAFS and XANES studies of retention of copper and lead by a lignocellulosic biomaterial. **Environ. Sci. Technology**, 36, p.5062-5066. 2002
- DUTRA, A.J.B.; SOBRAL, L.G.S.; LEMOS, F.A. & DOS SANTOS, F.H.S. O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos. **Revista Escola de Minas**, 55, nº 4. 2002

- GALANI-NIKOLAKAKI, S.; KALLITHRAKAS-KONTOS,N. & KATSANOS,A.A. Trace element analysis of Cretan wines and wine products. **The Science of the Total Environment**, 285, p.155-163. 2002
- HARTWIG,A.; ASMUSS,M.; BLESSING,H.; HOFFMANN,S.; JAHNKE,G.; KHANDELWAL,S. ; PELZER,A.; BÜRKLE,A. Interference by toxic metal ions with zinc-dependent proteins involved in maintaining genomic stability. **Food and Chemical Toxicology**, 40, p.1179-1184. 2002
- HU, Z.Y.; HUANG,G.H.; CHAN,C.W. A fuzzy process controller for situ groundwater bioremediation. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, 16, p.131-147. 2003
- JONES JR, J.B. Developments in measurement of trace metal constituents in foods. In: GILBERT,J. **Analysis of food contaminants**, Nova York: Elsevier Applied Science Publishers, 1984, p.157–206
- KECK, G. Contaminants et résidus chimiques dans les aliments d'origine animale **Revue Française des Laboratoires**, 348, p.21-27. dezembro/2002.
- KIEFER,R. ; HÖLL,W.H. Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups; **Ind. Eng. Chem Res.**, 40, p.4570-4576.2001
- KOKKINOFTA,R. ; PETRAKIS,P.V.; MAVROMOUSTAKOS, T.; THEOCHARIS, C.R. Authenticity of the traditional cypriot spirit “Zivania” on the basis of metal content using a combination of coupled plasma spectroscopy and statistical analysis. **J. Agric. Food Chem.**, 51, p.6233-6239. 2003
- LANHI, A.P.; RIZZON, L.A.; **Minerais nos vinhos da serra gaúcha**. Bento Gonçalves-RS: EMBRAPA/CNPV, 2002. 75p. Relatório de Estágio
- LAUWERYS,R. & LISON,D. ; Health risks associated with cobalt exposure – an overview, **The Science of the total Environment**, 150, p.1-6. 1994.
- LLOBET, J.M.; FALCÓ,G.; CASAS,C.; TEIXIDÓ, A.; DOMINGO, J.L. Concentrations of Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead in Common Foods and estimated daily intake by children, Adolescents, adults, and seniors of catalonia, Spain. **J. Agric. Food Chem.**, 51, p. 838-842. 2003
- MALAKUL, P.; SRINIVASAN,K.R.; WANG, H.Y. Metal adsorption and desorption characteristics of surfactant-modified clay complexes. **Ind. Eng. Chem Res**, 37, p. 4296-4301. 1998
- MAREGO,E. ACETO,M. Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo-based wines. **Food Chemistry**, 81, p.621-630. 2003
- MORENO, D.A.; VILLORA, G.; HERNANDEZ, J.; CASTILLA, N.; ROMERO, L. Accumulation of Zn, Cd, Cu and Pb in Chinese Cabbage as influence by climatic conditions under protected cultivation. **J. Agric. Food Chem.**, 50, p.1964-1969. 2002

- MOUTSATSOU, A.; CHALARAKIS, E.; ZARANGAS, G. Influence of raw materials and distillation equipment on the heavy metal content of waste from an alcoholic anis-type beverage. **Journal of Hazardous Materials**, B96, p.53-64. 2003
- NASCIMENTO, R.; TANNO, W.Q.; ROSA, J.H.; GARCIA, A.A.F.; ARIZONO, H. Estudos comportamentais de variedades e clones de cana-de-açúcar na região de Monte Belo – MG: três épocas de colheita. In: CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 8, 2002, Recife- PE; **Anais...** Recife-PE : STAB, 2002. 763p. p. 331-336
- NASREDDINE, L. & PARENT-MASSIN, D. Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry?. **Toxicology Letters**, 127, pp.29-41. 2002
- Organização Mundial da Saúde (OMS). **Elementos traço na nutrição e saúde**. São Paulo:Roca, 1998. 297p. Tradução de Andréa Favano
- ONIANWA, P.C.; ADETOLA, I.G.; IWEGBUE, C.M.A.; OJO, M.F.; TELLA, O.O. Trace heavy metals composition of some Nigerian beverages and food drinks. **Food Chemistry**, 66, p.275-279. 1999
- ORLIC, I.; SIEGELE, R.; MENON, D.D.; MARKICH, S.J.; COHEN, D.D.; JEFFREE, R.A.; McPHAIL, D.C.; SARBUTT, A.; STELCER, E. Heavy metal pathways and archives in biological tissue. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 190, p.439-444. 2002
- REILLY, C. **Metal contamination of food**. 2<sup>o</sup>. Edição, Nova York: Elsevier Science Publishers, 1991. 284p.
- SALVO, F.; LA-PERA, L.; DI BELLA, G.; NICOTINA, M.; DUGO, G. Influence of different mineral and organic pesticide treatments on Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) contents determined by derivative potentiometric stripping analysis in Italian White and red wines. **J. Agric. Food Chem.**, 51, p. 1090-1094. 2003
- SARDELLA, A. **Curso de Química** : Volume 3 – Química Orgânica, 16 Edição. São Paulo: Editora Ática, 1997. 527 p.
- SENTHILKUMAAR, S.; BHARATHI, S. ; NITHYANANDHI, D.; SUBBURAN, V.; Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, 75, p. 163-165. 2000
- SHIBI, I.G.; ANIRUDHAN, T.S.; Synthesis, Characterization, and Application as a Mercury(II) sorbent of Banana stalk (Musa paradisiaca) – Polyacrylamide grafted copolymer bearing carboxyl groups. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 41, p. 5341-5352. 2002
- SILVA, A.R. ; PARAZZI, C. Efeito da composição do substrato sobre a fermentação alcoólica de linhagens de leveduras selvagens. In: CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 8, 2002, Recife- PE; **Anais...** Recife-PE : STAB, 2002. 763p. p.660-664
- SOARES, C.R.F.S.; ACCIOLY, A.M.A.; MARQUES, T.C.L.L.S.M.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S.; Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e

- folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. **Revista Bras, Fisiolo. Veg.**, 13, 3, p 302-315. 2001
- SOUSA, J.S.I. de. Uvas para o Brasil: volume I. Piracicaba: FEALQ, 1996. 791 p.
- SPOOR, P.B.; GRABOVSKA, L.; KOENE, L.; JANSSEN, L.J.J.; TER VEEN, W.R. Pilot scale deionisation of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system. **Chemical Engineering Journal**, 89, p.193-202. 2002
- TAYLOR, V.F.; LONGERICH, H.P. GREENOUGH, J.D.; Multielement Analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistics. **J. Agric. Food Chem.**, 51, p.856-860. 2003
- VALLS, M. & DE LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution. **FEMS Microbiology Reviews**, 26, p.327-338. 2002, p.
- VASCONCELOS, M.T.; AZENHA, M.; de FREITAS, V.; Role of polyphenols in copper complexation in red wines. **J. Agric. Food Chem.**, 47, p. 2791-2796. 1999
- WATANABE, M.; KAWAHARA, K.; SASAKI, K.; NOPARATNARAPORN, N.; Biosorption of cadmium ions using a photosynthetic bacterium, *Rhodobacter sphaeroides* S and a Marine Photosynthetic bacterium, *Rhodovulum* sp. and their biosorption kinetics. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 95, 4, p.374-378, 2003