

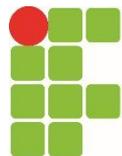
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATO GROSSO
CAMPUS CUIABÁ - BELA VISTA
DEPARTAMENTO DE ENSINO

ANA ELISA BARBOSA SIQUEIRA

**QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES MINERAIS ATRAVÉS DO MÉTODO
CONVENCIONAL (FAAS) E ALTERNATIVO (EDXRF) EM ALIMENTOS EM PÓ
ENRIQUECIDOS**

Cuiabá

2016



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATO GROSSO
CAMPUS CUIABÁ - BELA VISTA

ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ANA ELISA BARBOSA SIQUEIRA

**QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES MINERAIS ATRAVÉS DO MÉTODO
CONVENCIONAL (FAAS) E ALTERNATIVO (EDXRF) EM ALIMENTOS EM PÓ
ENRIQUECIDOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao curso de Engenharia de Alimentos do
Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Estado de Mato Campus Cuiabá
– Bela Vista para obtenção de título de
graduado

Orientadora: Prof^a Dra. Elaine de Arruda
Oliveira Coringa

Cuiabá

2016

Divisão de Serviços Técnicos. Catalogação da Publicação na Fonte. IFMT Campus Cuiabá
Bela Vista
Biblioteca Francisco de Aquino Bezerra

S615q

Siqueira, Ana Elisa Barbosa.

Quantificação de nutrientes minerais através do método convencional (FAAS) e alternativo (EDXRF) em alimentos em pó enriquecidos./ Ana Elisa Barbosa Siqueira._ Cuiabá, 2016.

23 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elaine de Arruda Oliveira Coringa

TCC (Graduação em Engenharia de Alimentos)_. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Mato Grosso.

1. Absorção atômica – TCC. 2. Alimentos em pó – TCC. 3. Ferro – TCC.
I. Coringa, Elaine de Arruda Oliveira. II. Título.

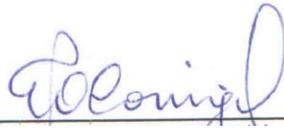
IFMT CAMPUS CUIABÁ BELA VISTA CDU 664-492.2
CDD 664

ANA ELISA BARBOSA SIQUEIRA

**QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES MINERAIS ATRAVÉS DO MÉTODO
CONVENCIONAL (FAAS) E ALTERNATIVO (EDXRF) EM ALIMENTOS EM PÓ
ENRIQUECIDOS**

Trabalho de Conclusão de Curso em ENGENHARIA DE ALIMENTOS, submetido à Banca Examinadora composta pelos Professores do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso Campus Cuiabá Bela Vista como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Graduado.

Aprovado em: 10/03/2016



Profª Drª Elaine de Arruda Oliveira Coringa (Orientadora)



Profª. Msc. Carolina Balbino Garcia dos Santos (Membro da Banca)



Prof. Dr. Josias do Espirito Santo Coringa (Membro da Banca)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por dar força e fé para chegar até aqui.

A minha mãe Antônia Barbosa e meus irmãos, que sempre pude contar em todos os momentos.

Agradecer a Profª Drª Elaine de Arruda Oliveira Coringa, com quem sempre pude contar para orientação, por toda a paciência, dedicação e atenção para que este trabalho pudesse ser concluído.

À Profª Drª Rubia Ribeiro Viana, do Departamento de Geociências da Universidade Federal de Mato Grosso, e o técnico Mauricio dos Reis, do Laboratório

Ao Profº Msc. Rubén F. Gauto, sempre muito disposto a ensinar, com dicas valiosíssimas tanto teóricas quanto práticas que me conduziram durante grande parte do curso.

A todo o corpo docente do IFMT.

A Francielle P. de Souza por sua amizade, companheira de estudos, se mostrou muito dedicada e comprometida em aprender.

A Francisca G. G. Pedro, por sua amizade sempre disposta a ajudar com muita determinação e honestidade.

A Gevanil L. Arruda por sua amizade, um exemplo de esforço e dedicação.

A Daiane L. Martins, que considero inteligente e bondosa.

A Any-Kely D. Santos, que mostrou ser mãe e aluna acima da média.

Ao grupo de minhas da “segunda fase” (Myrian D. S. Novaes, Aline Carrera, Debora Borges e Talissa Oliveira) que de forma coletiva pude sempre contar nos dias bons e tristes para continuar a estudar, e chegar até o fim. Em especial, à minha inseparável amiga Juliana (July) que a todo momento estudávamos juntas, que transforma o complexo em simples.

Aos responsáveis pelos laboratórios e estagiários do IFMT, que nos orientaram durante a execução dos projetos e trabalho de conclusão.

A todos os servidores, que colaboram para o bom funcionamento do IFMT Bela Vista, instituição à que estarei por sempre agradecida.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1. INTRODUÇÃO	9
2. MATERIAL E MÉTODOS	11
2.1 Análise por Fluorescência de Raios X com energia dispersiva (EDXRF):	11
2.2 Análise por Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS):	12
2.3 Análise estatística dos dados:	13
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
3.1 Validação da metodologia de referência (FAAS) quanto ao teor de ferro:	15
3.2 Validação da metodologia alternativa (EDXRF) quanto ao teor de ferro:	16
3.3 Comparação entre as técnicas para o teor de ferro nas amostras:	17
3.5 Teores de macro e micronutrientes nas amostras por EDXRF:	17
4. CONCLUSÕES	20
5. REFERÊNCIAS	21



INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
Mato Grosso
Campus Cuiabá - Bela Vista

ENGENHARIA DE ALIMENTOS

QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES MINERAIS ATRAVÉS DO MÉTODO CONVENCIONAL (FAAS) E ALTERNATIVO (EDXRF) EM ALIMENTOS EM PÓ ENRIQUECIDOS

ARRUDA OLIVEIRA CORINGA, Elaine.¹
BARBOSA SIQUEIRA, Ana Elisa.²

RESUMO

A espectrometria de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDXRF) é uma técnica não destrutiva que pode ser aplicada diretamente a amostras sólidas, sem exigir preparações complexas, possui grandes vantagens como simplicidade, segurança, baixo custo, uso mínimo de reagentes e vidrarias, gera pouco ou nenhum resíduo e dispensa a etapa de decomposição da amostra. A técnica de absorção atômica é a metodologia oficial na determinação do teor de vários nutrientes minerais, por possuir baixo custo e uma boa seletividade, no entanto apresenta desvantagens como a destruição da amostra, gasto com reagentes e o tempo de análise relativamente demorado. Sob essas considerações, o objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) como método alternativo de determinação de nutrientes minerais em alimentos em pó enriquecidos. Foram selecionados cinco tipos de alimentos em pó enriquecidos destinados à alimentação infantil, lácteos e não lácteos a coleta foi feita em supermercados de Cuiabá, de marcas distintas e lotes iguais; as análises foram realizadas em triplicata para cada lote de produto. Nota-se que os resultados apresentam baixo Desvio Padrão Relativo (DPR) pela técnica de EDXRF, sendo a farinha multi cereais (2,25 %) e composto lácteo com óleos vegetais (2,40 %) em contrapartida a metodologia de referência FAAS o seu menor DPR foi para a mostra para o leite em pó fortificado (4,33 %). Diante dos resultados obtidos futuros trabalhos poderão ser realizados na procura de maior eficiência analítica da técnica de EDXRF, com a vantagem da sua praticidade que não envolve preparo sofisticado das amostras nem utilização de reagentes contribuindo assim para o desenvolvimento da química verde.

Palavras-chave: Absorção atômica, Alimentos em pó, Ferro

¹ Dra. Elaine de Arruda Oliveira Coringa, Instituto Federal de Mato Grosso Campus Cuiabá – Bela Vista, elaine.coringa@blv.ifmt.edu.br

² Graduanda, Instituto Federal de Mato Grosso Campus Cuiabá – Bela Vista, siqueira.anaelisa@gmail.com

QUANTIFICATION NUTRIENT MINERAL THROUGH THE CONVENTIONAL METHOD (FAAS) AND ALTERNATIVE (EDXRF) FOOD POWDER ENRICHED

ABSTRACT

The spectral X-ray Fluorescence Energy Dispersive (EDXRF) is a non-destructive technique that can be applied directly to solid samples, without requiring complex preparations, has great advantages such as simplicity, safety, low cost, minimal use of reagents and glassware, generates little or no waste and dispenses the sample decomposition step. The atomic absorption technique is the official method for determining the content of various mineral nutrients, due to low cost and good selectivity, but presents disadvantages such as destruction of the sample, reagents and the spent time relatively lengthy analysis. Under these considerations, the aim of this study was to apply the X-ray fluorescence technique energy dispersive (EDXRF) as an alternative method of determination of mineral nutrients in foods enriched powder. Five types of foods enriched powder for infant feeding, dairy and non-dairy were selected collection was made in supermarkets in Cuiaba, of different brands and equal batches; analyses were performed in triplicate for each product lot. Note that the results show low relative standard deviation (RSD) for EDXRF technique, and multi cereal flour (2.25%) and compound dairy vegetable oil (2.40%) in contrast to the reference methodology FAAS its lower DPR was for fortified powdered milk sample (4.33%). In front of these results obtained, future works may be done searching greater analytical efficiency of EDXRF technique, with the advantage of its practice that does not involve sophisticated sample preparation, without use of reagents contributing to the development of green chemistry.

Keywords: Atomic absorption, Powder Food, Iron

1. INTRODUÇÃO

A fortificação de alimentos consiste na adição de vitaminas e minerais a alimentos de uso massivo, visando garantir a ingestão diária recomendada, sendo assim um procedimento eficaz na prevenção de deficiências de vários micronutrientes (ZANCUL, 2004).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária ANVISA (BRASIL, 1998), considera-se alimento fortificado/enriquecido ou simplesmente adicionado de nutrientes todo alimento ao qual for adicionado um ou mais nutrientes essenciais contidos naturalmente ou não no alimento, com o objetivo de reforçar o seu valor nutritivo e ou prevenir ou corrigir deficiências.

O uso da fortificação industrial de alimentos tem sido um dos melhores recursos para o controle das carências nutricionais de microelementos da população, em todo o mundo (ZANCUL, 2004). Entretanto, não serve só para corrigir deficiências, mas para garantir à população a ingestão adequada de micronutrientes, especialmente para a faixa pediátrica, na qual as necessidades são relativamente maiores em função do crescimento (CAPELOSSI, 2010).

Quando ocorre o desmame precoce é comum o uso de leites industrializados integrais e fortificados. As fórmulas infantis industrializadas são elaboradas com leite de vaca, contendo modificações importantes como adição de ferro, pois o leite de vaca possui quantidade inadequada de ferro e outros nutrientes para o bebê (ACCIOLY et al., 2009).

O controle dos nutrientes na fórmula infantil é muito importante, principalmente com relação ao ferro. É necessário assegurar que o produto que sai para o mercado está de acordo com as especificações.

A fortificação demanda controles específicos dos teores dos nutrientes minerais adicionados em função da RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003 (BRASIL, 2003), que é suficientemente clara na exigência dos valores declarados na rotulagem dos alimentos. Por isso, é importante utilizar técnicas analíticas confiáveis e de menor complexidade possível para a determinação dos nutrientes minerais adicionados nos alimentos fortificados.

Segundo Nagata et al. (2001), a procura por métodos analíticos cada vez mais seletivos, versáteis, econômicos e robustos é um dos fatores que mantém o desenvolvimento desta área. Esta procura por novas alternativas tem favorecido o desenvolvimento e a utilização de muitas técnicas analíticas instrumentais, grande parte das quais, além de representar um avanço consistente da própria área, tem colaborado para o estabelecimento de metodologias analíticas cada vez mais sensíveis, seletivas e confiáveis e com pouca geração de resíduos.

Segundo Okada et al. (2007), cita que as técnicas analíticas mais adequadas para quantificação dos nutrientes inorgânicos em alimentos são aquelas que envolvem espectroscopia atômica, sendo que as mais utilizadas são a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Entretanto, essas técnicas exigem prévia destruição total ou parcial da matéria orgânica presente na amostra, com o uso de aquecimento de amostras em chapas ou em blocos digestores na presença de ácidos e oxidantes fortes.

Esse processo de destruição da matéria orgânica requer um tempo relativamente longo para sua execução, além de propiciar perdas dos elementos voláteis, o que tem levado à busca de alternativas mais rápidas em termos de análise de minerais (TEIXEIRA et al., 2012).

A espectrometria de absorção atômica (FAAS) é hoje uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço nas mais diversas amostras. A técnica utiliza basicamente o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral; a quantificação obedece desta forma, os princípios da lei de Beer (GRUPO, 2005).

Como alternativa, a Espectrometria de Fluorescência de Raios X é uma técnica não destrutiva que pode ser aplicada diretamente a amostras sólidas, sem exigir preparações complexas (SCHIMIDT et al., 2002). Embora não atinja limites de detecção comparáveis aos das técnicas de espectrometria atômica, possui grandes vantagens como simplicidade, segurança, baixo custo, uso mínimo de reagentes e vidrarias, gera pouco ou nenhum resíduo e dispensa a etapa de decomposição da amostra (PATACA et al., 2005; TEIXEIRA et al., 2012).

Segundo Jenkis (1999), a espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva baseada no fenômeno fotoelétrico, que consiste em excitar os átomos da amostra com uma fonte de energia (radioisótopos emissores de raios X, tubos de raios X) que seja capaz de remover elétrons de orbitais internos. A ocupação da lacuna por elétrons de orbitais mais externos gera emissão de raios X característicos, com energias correspondentes às diferenças entre as energias potenciais dos dois orbitais envolvidos. A energia ou comprimento de onda da radiação emitida pode ser usado na identificação de elementos químicos presentes na amostra, e a sua quantificação é baseada na intensidade da radiação emitida, a qual é diretamente proporcional à concentração da espécie.

Segundo Terra et al. (2010), o método proposto não gera resíduos e não necessita de qualquer tipo de solvente ou reagente, atendendo às exigências da chamada “química verde”. Além disso, a sua aplicação requer 0,2% do tempo necessário para a aplicação dos métodos convencionais.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é utilizar a técnica de Fluorescência de Raios X com energia dispersiva (EDXRF) como método alternativo à Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS) na determinação de nutrientes minerais, em especial o Ferro, em alimentos em pó enriquecidos, lácteos e não lácteos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Análise por Fluorescência de Raios X com energia dispersiva (EDXRF):

Foram selecionados cinco tipos de alimentos em pó enriquecidos destinados à alimentação infantil, divididos em Alimentos Lácteos (farinha láctea de cereais, composto lácteo com óleos vegetais e leite em pó integral) e Alimentos Não Lácteos (farinha multi cereais e extrato de soja). A coleta das amostras foi realizada em supermercados de Cuiabá, entre os meses de janeiro e março de 2015, de marcas distintas e lotes iguais, em triplicata. As amostras foram pesadas, moídas em moinho

de bolas e embaladas à vácuo, mantidas sob temperatura ambiente até a análise. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Para a análise por EDXRF as amostras foram transformadas em pastilhas prensadas preparadas com aproximadamente 2,00 g de cada amostra, utilizando uma prensa com pressão de compactação de 3184 kgf/cm² durante 30 s. O espectrômetro empregado foi um EDXRF (fluorescência de raios-X por dispersão de energia) Shimadzu EDX 700HS - com tubo de Rh (voltagem aplicada de 50 kV) como fonte de raios-X e colimador do feixe de 10 mm. As leituras corresponderam aos resultados semi-quantitativos de elementos maiores e menores nas amostras, expressos em percentagem de óxidos.

As análises por EDXRF foram realizadas no Laboratório Multi-Usuário em Técnicas Analíticas (LAMUTA) do Departamento de Recursos Minerais da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT).

2.2 Análise por Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS):

Para leitura dos minerais por Espectroscopia de Absorção Atômica com chama (FAAS), pesou-se aproximadamente 5 g de cada amostra, em triplicata, em capsula de porcelana. As amostras foram levadas à queima em Bico de Bunsen até cessar o desprendimento de fumaça, e logo após colocadas em mufla para obtenção de cinzas, elevando-se a temperatura gradativamente, a intervalos de 50° C, até atingir a temperatura de 550 ° C por 6 horas, até transformarem-se em cinzas claras.

As cinzas foram dissolvidas em uma alíquota de ácido nítrico P.A. e transferidas para balão volumétrico de 25 mL com auxílio de água deionizada, até o volume de aferição.

Todas as vidrarias, frascos plásticos e materiais em geral foram submetidos a lavagem convencional e enxaguados com água destilada antes de serem submersos em solução de HNO₃ 10% v/v, por no mínimo 12 h. Posteriormente, os materiais foram lavados abundantemente com água destilada e enxaguados com água deionizada.

Os extratos das amostras foram lidos em Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca *Varian* modelo SpectrAA-240 com chama ar-acetileno, do Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade Federal de Mato Grosso.

As soluções analíticas de referência (padrões) foram preparadas a partir da diluição adequada das soluções estoque individuais contendo 1000 mg L⁻¹ de Ferro (Merck, Alemanha).

2.3 Análise estatística dos dados:

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação. A validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando confiabilidade aos resultados.

Neste trabalho, os resultados obtidos dos teores de ferro pelo método convencional (FAAS) e alternativo (EDXRF) foram validados quanto à exatidão e à precisão. Quanto à precisão, foram avaliados os desvios padrões relativos dos resultados das triplicatas de cada método, e o coeficiente de variação entre os resultados obtidos por cada método.

Quanto à exatidão, foi calculado o Erro Padrão Relativo (EPR) entre os resultados no teor de ferro obtidos pelo método oficial e alternativo, métodos com os limites máximos permitidos para esse nutriente no alimento (do rótulo do produto).

O desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV) é uma medida de dispersão empregada para estimar a precisão dos experimentos e representa o desvio expresso como porcentagem da média. A fórmula usada para o cálculo do desvio padrão relativo é apresentado na Equação 1:

$$DPR (\%) \text{ ou } CV(\%) = (DP / \text{média}) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

DP = desvio padrão das medidas

Média = média dos valores experimentais

O Erro Padrão Relativo (EPR) também é um parâmetro de validação da exatidão, e é calculado pela Equação 2:

$$\text{Erro Padrão Relativo (EPR\%)} = \frac{|X_v - X_i|}{X_v} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

X_i = concentração experimental (média dos valores experimentais)

X_v = concentração teórica (valor teórico ou verdadeiro (rótulo do produto))

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de validação consiste no desenvolvimento de um conjunto de operações visando assegurar a aplicabilidade do método em uma análise. A precisão pode ser expressa em termos da estimativa do desvio padrão absoluto, do desvio padrão relativo e do intervalo de confiança da média e pode ser considerada em nível de repetitividade (TEIXEIRA, 2010).

Para efeito de discussão e apresentação dos resultados, foi estabelecido que o método de referência (oficial) para análise do ferro nos alimentos é a Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama (FAAS), e o método alternativo é a Fluorescência de Raios X (EDXRF).

Os resultados foram subdivididos em: validação das metodologias quanto ao teor de ferro e ocorrência dos nutrientes minerais nos alimentos enriquecidos lácteos e não lácteos.

A validação da metodologia tem dois componentes: o controle da precisão dos resultados obtidos no EDXRF e o controle da veracidade/exatidão entre o método de referência (FAAS) e o método alternativo (EDXRF).

O controle da precisão é importante, pois estuda a relação entre as replicatas e determina o seu desvio padrão e desvio padrão relativo (Tabelas 1 e 2).

O controle da veracidade/exatidão relaciona os valores médios obtidos pelos dois métodos e estabelece a diferença entre eles por meio do cálculo do desvio padrão das diferenças e a média das diferenças (Tabela 3).

3.1 Validação da metodologia de referência (FAAS) quanto ao teor de ferro:

O ferro é um dos elementos mais difundidos da natureza, porém, a anemia por sua deficiência é um dos grandes problemas de saúde pública em todo o mundo (SOUTO et al., 2008)

Os resultados de validação da precisão e exatidão da técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama para as amostras analisadas estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados dos parâmetros de validação do teor de ferro em amostras lácteas e não lácteas por FAAS.

Tipo de amostra	Teor de Ferro (mg 100 g ⁻¹)		Parâmetros de validação	
	No Produto	No Rótulo	CV ¹ (%)	EPR ² (%)
Farinha multi cereais	1,64 ± 0,12	6,6	7,64	75,22
Farinha láctea	3,52 ± 0,51	1,8	14,61	21,54
Composto lácteo com óleos vegetais	2,61 ± 0,43	5,2	16,41	49,79
Leite em pó integral fortificado	1,80 ± 0,08	5,2	4,33	65,39
Extrato de soja	1,42 ± 0,54	1,4	38,29	1,18
Média dos parâmetros de validação	-	-	16,26	42,62

¹ Coeficiente de Variação ou (Desvio padrão relativo) entre as replicatas da mesma amostra; ² Erro Padrão Relativo entre os teores no produto e no rótulo.

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra (BRASIL, 2003).

Quanto à precisão, o Leite em pó integral fortificado obteve a menor variação dos resultados, com apenas (4,33%), seguido da Farinha multi-cereais (7,64%); maior variação dos resultados foi observada no Extrato de soja (38,29%). De acordo com Brito et al. (2003), a precisão esperada nas condições de concentração trabalhadas deve ter um CV menor do que 5%.

Quanto à exatidão, o menor valor do Erro Padrão Relativo (EPR) foi encontrado na amostra de Extrato de Soja (1,18%), indicando que para esta amostra, a técnica de FAAS foi adequada para a determinação do ferro, estando em conformidade com o valor rotulado.

3.2 Validação da metodologia alternativa (EDXRF) quanto ao teor de ferro:

Os resultados de validação da precisão e exatidão da técnica de Fluorescência de raios X (EDXRF) para as amostras analisadas estão listados na Tabela 2.

A técnica de EDXRF mostrou maior precisão nos resultados do teor de ferro nas amostras de Composto lácteo com óleos vegetais (CV = 2,40%) e Farinha multi-cereais (CV = 2,25%), com valores abaixo de 5%. Observou-se que os coeficientes de variação foram menores nas análises por EDXRF do que por FAAS. Isso demonstra que a técnica de Fluorescência de Raios X apresenta repetitividade analítica aceitável, uma vez que a dispersão dos resultados de uma mesma amostra, em replicata, foi baixa.

Tabela 2. Resultados dos parâmetros de validação do teor de ferro em amostras lácteas e não lácteas por EDXRF.

Tipo de amostra	Teor de Ferro (mg 100 g ⁻¹)		Parâmetros de validação	
	No Produto	No Rótulo	CV ¹ (%)	EPR ² (%)
Farinha multi cereais	6,60 ± 0,15	6,6	2,25	0,08
Farinha láctea	2,58 ± 0,31	1,8	12,10	10,92
Composto lácteo com óleos vegetais	1,27 ± 0,03	5,2	2,40	75,51
Leite em pó integral fortificado	1,11 ± 0,19	5,2	17,11	78,59
Extrato de soja	1,17 ± 0,15	1,4	12,42	16,43
Média dos parâmetros de validação	-	-	9,26	36,31

¹ Coeficiente de Variação ou (Desvio padrão relativo) entre as replicatas da mesma amostra; ² Erro Padrão Relativo entre os teores no produto e no rótulo.

O Erro Padrão Relativo (EPR) foi menor para a amostra de farinha multi cereais (0,08 %) o que indica que esta amostra obteve menor diferença entre o valor de referencia (no rótulo) e o valor obtido experimentalmente pelo instrumento de EDRF.

De modo geral, comparando os parâmetros de validação médios obtidos para todas as amostras por FAAS (Tabela 1) e por EDXRF (Tabela 2), verifica-se que a técnica de EDXRF propõe menor variação entre as determinações do teor de ferro nas amostras e maior exatidão dos resultados obtidos, uma vez que mostrou menor valor médio do Coeficiente de Variação (CV) e menor Erro Padrão Relativo (EPR) do que a técnica de FAAS.

3.3 Comparação entre as técnicas para o teor de ferro nas amostras:

Procurou-se comparar os resultados dos teores de ferro obtidos por FAAS e por EDXRF, para a mesma amostra, a fim de avaliar a precisão entre as técnicas.

Tabela 3. Comparação entre as técnicas analíticas FAAS e EDXRF para as amostras em estudo.

Tipo de Amostra	Teor de Ferro mg 100 g ⁻¹		DP ¹	CV ² (%)
	Fe EDXRF	Fe FAAS		
Farinha multi cereais	6,6	1,64	3,51	85,13
Farinha láctea	2,58	3,52	0,66	21,79
Composto lácteo com óleos vegetais	1,27	2,61	0,95	48,84
Leite em pó integral fortificado	1,11	1,8	0,49	33,53
Extrato de soja	1,17	1,42	0,18	13,65

1 Desvio Padrão; 2 Coeficiente de Variação.

Os resultados mostram que as duas técnicas são equivalentes para as determinações de ferro nas amostras de Extrato de Soja e Farinha láctea, pois tiveram menores valores de CV e DP.

3.5 Teores de macro e micronutrientes nas amostras por EDXRF:

Minerais são substâncias inorgânicas presentes em todos os tecidos e fluidos do corpo. Sua presença é necessária para manter certos processos físicos e químicos essenciais para a vida (INSTITUTO, 2013).

Entre as amostras do grupo não lácteos (Tabela 4), o macronutriente em maior concentração foi o potássio e o cálcio, encontrados na amostra de Extrato de Soja e Farinha multi-cereais, respectivamente.

Tabela 4. Teores médios de macro e micronutrientes em amostras não lácteas por EDXRF.

Elementos	Farinha multi cereais		Extrato de Soja	
	Média (mg 100 g ⁻¹)	C V ¹ (%)	Média (mg 100 g ⁻¹)	C V ¹ (%)
Ca	25,85 ± 2,55	9,99	-	-
P	7,60 ± 0,21	2,70	16,00 ± 0,24	1,50
S	5,61 ± 0,99	17,60	11,00 ± 0,33	3,00
K	7,64 ± 0,68	8,90	67,00 ± 0,83	1,20
Fe	6,60 ± 0,15	2,25	1,17 ± 0,15	12,42
Mg	-	-	4,00 ± 0,23	5,75
Na	7,60 ± 1,47	19,40	-	-

1 Coeficiente de Variação

O Extrato de soja apresentou o maior teor de potássio ($67 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) de todas as amostras analisadas (Tabela 4). Para os humanos, o potássio (K) é um macro nutriente essencial. A alta ingestão de potássio tem mostrado proteger as pessoas de uma série de condições que afetam o sistema cardiovascular, rins e ossos. Alguns alimentos apresentam alto teor de potássio, tais como damasco ($1900 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$), aveia ($440 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$), castanha de caju ($660 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) e chocolate meio amargo ($830 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) (INSTITUTO, 2013).

A amostra de Farinha multi cereais apresentou o maior teor de ferro ($6,60 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) em comparação com as amostras analisadas (Tabela 4). No tocante à deficiência de ferro, ressalta-se a anemia como problema nutricional de maior magnitude no país, acometendo, sobretudo mulheres no período fértil e crianças menores de dois anos de idade (SILVA et al., 2006). Alguns alimentos com teor de ferro elevado são o feijão ($4,3 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$), a carne de boi ($2,85 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$), a abóbora ($9,7 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) e aveia em flocos ($4,5 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$). A ingestão diária recomendada de ferro para crianças é de 6 mg (1 a 6 anos) (BRASIL, 2005).

O maior teor de magnésio foi encontrado no extrato de soja ($4 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$). Este mineral se torna tão importante no nosso corpo que circula apenas 1% da sua totalidade no sangue, ficando o restante guardado dentro das células. Outro fator preocupante são os alimentos produzidos com baixo teor de magnésio e distribuídos à população; diante de tal situação, é preciso uma suplementação adequada (RODRIGUES, 2013). Alimentos ricos em magnésio são as verduras e leguminosas, cereais, pães integrais e carnes (GUERRA et al., 2012). A ingestão diária de magnésio recomendada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2005) para crianças entre 1–3 anos é de 60 mg , de 4–6 anos é de 73 mg e de 7–10 anos é de 100 mg .

Para os alimentos lácteos, os teores de macro e micronutrientes determinados por EDXRF estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Teores médios de macro e micronutrientes em amostras lácteas por EDXRF

Elementos	Farinha láctea		Composto lácteo com óleos vegetais		Leite em pó integral fortificado	
	Média (mg 100 g ⁻¹)	C V ¹ (%)	Média (mg 100 g ⁻¹)	C V ¹ (%)	Média (mg 100 g ⁻¹)	C V ¹ (%)
Ca	33,00 ± 1,34	4,06	61,00 ± 2,19	3,60	41,00 ± 2,77	6,75
P	21,00 ± 0,74	3,52	12,00 ± 0,05	0,41	18,00 ± 2,8	15,55
S	11,00 ± 0,65	5,90	5,00 ± 0,07	1,4	7,00 ± 1,18	25,71
K	30,00 ± 1,8	6	19,00 ± 0,59	3,10	29,00 ± 1,12	4,13
Fe	2,58 ± 0,31	12,10	1,27 ± 0,03	2,40	1,11 ± 0,19	17,11

¹ Coeficiente de Variação

Nos alimentos lácteos, o composto lácteo com óleos vegetais apresentou maior teor de cálcio (61 mg 100 g⁻¹). O cálcio é o mineral mais abundante no corpo humano, essencial para a mineralização de ossos e dentes e para a regulação de eventos intracelulares em diversos tecidos. O esqueleto é o seu principal reservatório no organismo, uma vez que abriga, juntamente com os dentes, 99% do total de cálcio, sendo um dos responsáveis pela manutenção da concentração do cálcio sérico. Elevado teor de cálcio foi encontrado em alguns alimentos, tais como a couve refogada (177 mg 100 g⁻¹), iogurte de morango (100 mg 100 g⁻¹), pão de queijo (102 mg 100 g⁻¹) (FRANÇA, 2014). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2005), a ingestão diária recomendada de cálcio para crianças entre 1–3 anos é de 500 mg; de 4–6 anos é de 600 mg e de 7–10 anos: 700 mg.

A amostra de Farinha Láctea (Tabela 5) apresentou o maior teor de fósforo (21 mg 100 g⁻¹) entre as amostras analisadas. No organismo, a maior parte do fósforo que não se encontra mineralizado está na forma de fosfato inorgânico, a forma livre, ou orgânico. A forma inorgânica é altamente ionizável e facilmente difusível através das membranas celulares. Alguns alimentos apresentam significativo teor de fósforo: sardinha com osso (425 mg 100 g⁻¹), peixe cozido (200 mg 100 g⁻¹), carneiro cozido (178 mg 100 g⁻¹) e bife cozido 145 mg 100 g⁻¹) (MONTEIRO, 2010). A ingestão diária recomendada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2005) desse nutriente para crianças entre 1–3 anos: 460 mg, 4–6 anos: 500 mg e 7–10 anos:1250 mg.

Teores significativos de enxofre foram encontrados nas amostras de extrato de soja (tabela 4) e farinha láctea (tabela 5). Esse elemento é componente de dois aminoácidos, a metionina e a cisteína. São fornecedores de enxofre os alimentos ricos em proteínas (GUERRA et al., 2012).

4. CONCLUSÕES

- Observou-se que a concentração de ferro em alimentos enriquecidos apresenta variações significativas quando analisadas uma mesma amostra pelas diferentes técnicas analíticas.
- Os parâmetros de validação demonstraram que o método EDXRF apresentou menores valores de CV comparativamente FAAS, o que demonstra que a técnica de Fluorescência de Raios X apresenta repetitividade analítica aceitável, com baixa dispersão dos resultados.
- As amostras de Farinha multi-cereais apresentaram maior exatidão dos resultados por EDXRF, com menores diferenças entre o valor de referência (no rótulo) e o valor dado pelo instrumento.
- A técnica de EDXRF mostrou-se eficiente na determinação dos componentes minerais majoritários (Ca, K) e minoritários (P, Fe, S, Na) nas amostras lácteas e não lácteas, com praticidade e rapidez de análise, sem a geração de resíduos.
- Futuros trabalhos de validação poderão ser executados aprimorando a eficiência observada na metodologia de EDXRF.

5. REFERÊNCIAS

ACCIOLY, E.; SAUNDERS, C.; LACERDA, E. M. A. **Nutrição em obstetrícia e pediatria**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009. v.2, 672 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. **Aprova Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/ec3966804ac02cf1962abfa337abae9d/Resolucao_RDC_n_360de_23_de_dezembro_de_2003.pdf?MOD=AJPERES> Acesso em: 12 mar. 2016.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 12 mar. 2016.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. **Regulamento Técnico Sobre A Ingestão Diária Recomendada (IDR) de Proteína, Vitaminas e Minerais**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1884970047457811857dd53fbc4c6735/RDC_269_2005.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 12 mar. 2016.

BRITO, N. M.; AMARANTE, O. P. J.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, n.13, p.129-146, 2003.

CAPELOSSI, M. Fortificação de alimentos. **Revista Food Ingredientes**, São Paulo, v.23, n.12, p.45-63, 2010.

FRANÇA, N. A. G.; MARTINI, L. A. Funções plenamente reconhecidas de nutrientes: cálcio. **International Life Sciences Institute Brasil**, São Paulo, v.2, n.1, p.1-24, 2014.

GRUPO baccan de química analítica. Juiz de Fora, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2005. **Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua**. Disponível em: <www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/HRAAS_1.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2016.

GUERRA, A.; REGO, C.; SILVA, D.; FERREIRA, C. G.; MANSILHA, H.; ANTUNES, H.; FERREIRA, R. Alimentação e nutrição do lactante. **Revista de Medicina da Criança e do Adolescente**, Lisboa, v.43, n.5, p.1-28, 2012.

INSTITUTO internacional do potássio. São Paulo, Instituto Internacional do Potássio no Brasil, 2013. Nutrição e saúde a importância do potássio. Disponível em: < <http://www.ipipotash.org/udocs/420-human-health-brasil.pdf>>. Acesso em: 13 mar. 2016

JENKIS, R. **X-ray fluorescence spectrometry**. 2 ed. New York: Wiley Interscience, 1999. v.2, 232 p.

MONTEIRO, T. H.; VANNUCCHI, H. Funções plenamente reconhecidas de nutrientes: fósforo. **International Life Sciences Institute Brasil**, São Paulo, v.15, n.1, p.1-20, 2010.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.24, n.4, p. 531-539, 2001.

OKADA, I. A.; DURAN, M. C.; BUZZO, M. L.; DOVIDAUSKAS, S.; SAKUMA, A. M.; ZENEBON, O. Validação e aplicação de metodologia analítica na determinação de nutrientes inorgânicos em arroz polido. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n.3, p.492-497, 2007.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-x por energia dispersiva. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.28, n.4, p.579-582, 2005.

RODRIGUES, S. S. J. Magnésio: benefícios e danos causados no organismo. In: Congresso Brasileiro de Química, 53, 2013, Rio de Janeiro, **Anais** Rio de Janeiro: ABQ, 2013.

SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; POPPI, R. J. Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-x de energia dispersiva. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.25, n.6, p.949-956, 2002.

SILVA, A. P. R.; CAMARGOS, C. N. Fortificação de alimentos: instrumento eficaz no combate a anemia ferropriva?. **Revista Comunicação em Ciências da Saúde**, Brasília, v.17, n.1, p.53-61, 2006.

SOUTO, T. S.; BRASIL, A. L. D.; TADDEI, J. A. A. C. Aceitabilidade de pão fortificado com ferro microencapsulado por crianças de creches das regiões sul e leste da cidade de São Paulo. **Revista de Nutrição**, Campinas, v.21, n.6, p.647-657, 2008.

TEIXEIRA, A. P. **Determinação De Elementos Essenciais Em Arroz Empregando Espectrometria De Fluorescência De Raios X De Energia Dispersiva**. 2010. 71f Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2010.

TEIXEIRA, A. P.; UINTELLA C. M. Q.; KORN, M. G. A.; FERNANDES, A. P.; CASTRO, M. T. P. O. Determinação de Mn e Zn em arroz empregando espectrometria de fluorescência de raios x de energia dispersiva. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.35, n.6, p.1133-1136, 2012.

TERRA, J; ANTUNES, A. M.; BUENO, M. I. M. S.; PRADO, M. A. Um método verde, rápido e simples para determinar o valor energético de farinhas e cereais matinais. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.33, n.5, p.1098-1103, 2010.

ZANCUL MS. Fortificação de alimentos com ferro e vitamina A. **Revista Medicina, Ribeirão Preto**, Ribeirão Preto, v.37, n.1/2, p.45-50, 2004.