



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA**

**ANÁLISE DE METAIS EM AMOSTRAS DE FARINHA DE MILHO  
EMPREGANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA COM CHAMAS**

**Danylo David de Lima Silva**

**Recife**  
**Julho/2019**

**Danylo David de Lima Silva**

**ANÁLISE DE METAIS EM AMOSTRAS DE FARINHA DE MILHO  
EMPREGANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA COM CHAMAS**

Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do curso de Licenciatura Plena em Química, do Departamento de Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, tendo como orientadora a professora doutora Maria José de Filgueiras Gomes.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria José de Filgueiras Gomes

**Recife  
Julho/2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

S586a Silva, Danylo David de Lima.  
Análise de metais em amostras de farinha de milho empregando  
A Técnica de espectrometria de absorção atômica com chama /  
Danylo David de Lima Silva. – Recife, 2019.  
51 f.: il.

Orientador(a): Maria José de Filgueiras Gomes.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade  
Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife,  
BR-PE, 2019.

Inclui referências e apêndice(s).

1. Farinha de milho 2. Digestão 3. Metais 4. Absorção atômica  
I. Gomes, Maria José de Filgueiras, orient. II. Título

CDD 540

**Danylo David de Lima Silva**

**ANÁLISE DE METAIS EM AMOSTRAS DE FARINHA DE MILHO  
EMPREGANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA COM CHAMAS**

**APROVADO EM: 10 DE JULHO DE 2019**

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria José de Filgueiras Gomes (Depto. de Química – UFRPE)**

**Orientadora**

**Prof. Dr. Manoel de Farias Souza Filho (Depto. de Química – UFRPE)**

**Primeiro Examinador**

**Prof<sup>a</sup>. Me. Rosângela Maria da Silva Lucena (Depto. de Química – UFRPE)**

**Segunda Examinadora**

## **AGRADECIMENTOS**

Deus, pela graça inesgotável, muito maior do que eu imagino e muito mais do que eu mereço;

Minha mãe e a minha avó, que são frutos de muita perseverança, nesses tempos difíceis que nós estamos vivendo;

Minhas tias, Mariana e Adelma, pelo imenso incentivo ao estudo desde o ensino fundamental I, mostrando que não há outro caminho a não ser o caminho da renúncia para se conseguir um objetivo;

Meus bispos, pastores e líderes, que jamais negaram ajuda nos momentos de fraqueza, em saber que quando a universidade parecia um gigante invencível, eles traziam os conselhos mais terapêuticos possíveis;

Professoras Betânia, Andrea, Maria dos Prazeres, Adelma e ao professor Vamberto (química, biologia, física, português e matemática, respectivamente), cada um dos senhores foram responsáveis pelos primeiros passos dentro das ciências exatas e da natureza, cada aula do ensino médio valeu a pena, assim como toda atenção e todo material doado;

Meus amigos, Marcílio, Mayara e Apolliana, que mostraram a arte da amizade, compartilhando os momentos mais aleatórios, porém de extrema importância, mostrando a valia dos mínimos detalhes;

Meus amigos de faculdade, Arthur, Carol, Libna, Camila, Maria, Raphaela, Natanael e André; a mão amiga durante todo esse tempo, que em conjunto nos manteve firmes do início até agora;

Professor Kennedy, que me ensinou desde o início do curso a nobre arte da docência, com muito entusiasmo e beleza;

Profundamente, professora e orientadora Maria José, que com toda sua bagagem me aceitou no acompanhamento desta monografia, momento este tão importante na vida e carreira de um estudante e/ou profissional.

A todos, muito obrigado.

## RESUMO

A alimentação é a principal fonte de macronutrientes e micronutrientes e são considerados essenciais para as funções metabólicas, de modo que a carência ou excesso podem oferecer riscos à saúde. Entre os alimentos mais consumidos pela população, destaca-se a farinha de milho. A biodisponibilidade dos metais, nessa matéria-prima, varia de acordo com o solo e as condições climáticas. O método empregado para a determinação de metais nas amostras de interesses alimentícios emprega digestões por via úmida em sistemas fechados, destruindo a fração da matéria orgânica, permitindo que o analito seja analisado. Assim, o presente trabalho tem como objetivo determinar metais em amostras de farinha de milho das marcas mais comuns comercializadas na região metropolitana do Recife. Dessa maneira, um planejamento fatorial  $2^3$  foi realizado, propondo uma avaliação eficiente da decomposição da matéria orgânica. O ensaio 04, que utilizou o menor volume de peróxido de hidrogênio (2 mL), temperatura de 160°C e concentração de ácido nítrico 14M, apresentou o menor teor de carbono residual, equivalente a 6,24%, sendo a digestão mais eficiente. As concentrações dos metais foram analisadas utilizando a técnica espectrométrica de absorção atômica com chama e os resultados indicaram valores bem distintos daqueles estabelecidos pela ANVISA, na resolução RDC n° 344, 13 de dezembro de 2002, no tocante à fortificação dos alimentos com ferro. As concentrações nas amostras variaram para o Ca de 2,7 a 102,0 mg/kg; Fe de 2,0 a 80,0 mg/kg; K de 1005,0 a 3135,0 mg/kg; Mg de 150,0 a 413,0 mg/kg e Zn de 2,9 a 27,3 mg/kg. Os resultados obtidos do material certificado pela metodologia proposta apresentaram valores aceitáveis para um intervalo de 95% de confiança. Para os metais avaliados concluiu-se não haver risco para a saúde, pois as concentrações encontradas apresentam valores adequados de ingestão, podendo-se afirmar que a contribuição com a IDR para o Ca, Fe, K, Mg e Zn é de 0,11%; 5,16%; 0,89%; 2,66% e 3,25% respectivamente.

Palavras chave: Farinha de milho. Digestão. Metais.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> – Principais produtores da cultura do milho.....	15
<b>Figura 02</b> – Corte longitudinal de um grão de milho mostrando o endosperma .....	17
<b>Figura 03</b> – Fluxograma básico referente ao processo de farinação do milho .....	18
<b>Figura 04</b> – Fluxograma do processo de produção da farinha de milho .....	18
<b>Figura 05</b> – Ação dos íons cálcio no processo de coagulação sanguínea .....	23
<b>Figura 06</b> – Balanço diário do magnésio com órgãos do corpo humano .....	24
<b>Figura 07</b> – Mecanismo da bomba de sódio e potássio. ....	26
<b>Figura 08</b> – Esquema de um forno micro-ondas, com frascos de decomposição em um rotor, sob ação da radiação.....	28
<b>Figura 09</b> – Onda eletromagnética planopolarizada .....	29
<b>Figura 10</b> – Fonte de plasma indutivamente acoplado .....	30
<b>Figura 11</b> – Transições eletrônicas em átomos gasosos.....	32
<b>Figura 12</b> – Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica.....	32
<b>Figura 13</b> – Efeitos estimados do planejamento fatorial $2^3$ .....	41
<b>Figura 14</b> – Gráfico de Pareto .....	41

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01</b> – Oferta da demanda de produção milho e consumo de milho dos três maiores produtores .....	14
<b>Tabela 02</b> – Concentração média dos minerais na farinha de milho consumida no Brasil .....	15
<b>Tabela 03</b> – Funções dos minerais essenciais encontrados na farinha de milho .....	19
<b>Tabela 04</b> – Matriz do planejamento fatorial para digestão das amostras .....	34
<b>Tabela 05</b> – Programação para as três rampas na digestão .....	35
<b>Tabela 06</b> – Parâmetros operacionais do ICP-OES.....	36
<b>Tabela 07</b> – Parâmetros operacionais do FAAS.....	37
<b>Tabela 08</b> – Planejamento para digestões das amostras .....	38
<b>Tabela 09</b> – Valores do carbono residual obtidos do planejamento fatorial.....	39
<b>Tabela 10</b> – Valores do coeficiente de correlação e equações das curvas analíticas .....	43
<b>Tabela 11</b> – Concentração dos metais nas amostras de farinha de milho.....	43
<b>Tabela 12</b> – Percentual de contribuição do consumo de farinha de milho com a IDR .....	44



## LISTA DE SIGLAS

<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária;
<b>FAAS</b>	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama);
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
<b>IDR</b>	Ingestão Diária Recomendada;
<b>ICP-OES</b>	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente);
<b>INMETRO</b>	Instituto Nacional De Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial;
<b>IOM</b>	Institute of Medicine (Instituto de Medicina);
<b>OMS</b>	Organização Mundial da Saúde;
<b>RC</b>	<i>Residual carbon</i> (carbono residual);
<b>RCC</b>	<i>Residual carbon content</i> (teor de carbono residual);
<b>S</b>	Desvio padrão;
<b>TACO</b>	Tabela Brasileira de Composição de Alimentos

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	13
2.1. OBJETIVO GERAL .....	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	14
3.1. ORIGEM, PRODUÇÃO E CONSUMO .....	14
3.2. CONDIÇÕES PARA CULTURA .....	16
3.3. PRODUÇÃO DA FARINHA DE MILHO .....	17
3.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	18
3.4.1. Ácido fólico .....	20
3.4.2. Ferro .....	21
3.4.3. Zinco .....	22
3.4.4. Cálcio .....	22
3.4.5. Magnésio .....	24
3.4.6. Potássio .....	25
3.5. POSSÍVEIS CONTAMINAÇÕES .....	26
3.6. PREPARO DE AMOSTRAS .....	27
3.6.1. Decomposição por via seca e via úmida .....	27
3.6.2. Digestão assistida por micro-ondas .....	27
3.7. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA (ICP OES) .....	30
3.8. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS) .....	31
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
4.1. AMOSTRAGEM .....	33
4.2. MATERIAS .....	33
4.2.1. Limpeza do material .....	33
4.2.2. Reagentes e soluções .....	33
4.3. METODOLOGIA .....	34
4.3.1. Digestão das amostras em forno micro-ondas .....	34
4.3.2. Determinação do teor de carbono residual .....	35
4.3.3. Análise das amostras da farinha de milho .....	36
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
5.1. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA DIGESTÃO .....	38

5.2. ANÁLISE DE METAIS .....	42
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>46</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>51</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O milho é um dos cereais mais consumidos do planeta, e é amplamente a segunda cultura mais ingerida no Brasil. Apesar de ter um nível de produtividade maior na região centro-oeste, seu consumo alcança toda extensão nacional. A comercialização mostra um baixo custo, podendo ser atendida por todas as classes sociais, e também servir de alimentos para animais e base para produção de farinha de milho (SCHWANZ *et al.*, 2012).

A farinha de milho é resultado de processos artesanais, que não utiliza de instrumentos tecnológicos consideráveis, pois o trabalho manual tem sido eficaz desde sempre. A mão de obra no processo de farinação, na maioria das vezes, é familiar e acontece em ambientes mediterrâneos, tendo em vista a melhor circulação de água e ar, e maior quantidade de nutrientes. As etapas envolvem secagem, armazenagem, degerminação, que é remoção parcial de micro-organismos por procedimentos quimio-mecânicos, duas moagens para gerar a farinha do cereal, e por último a extrusão. (GIACOMELLI, *et al.*, 2012). Com o passar do tempo equipamentos mais modernos surgiram, dando origem a empresas e microempresas que pudessem cuidar do processo da farinha de milho. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) possui regulamento que padroniza quaisquer processos de produção, mostrando que a manipulação inadequada de amostras de interesse alimentício podem causar prejuízos à saúde humana; podendo exigir a qualidade e segurança alimentar no processo de fabricação até embalagem.

A composição química do grão de milho vai depender das condições do solo em que foi plantado e do material genético, dessa maneira é importante determinar minerais na farinha de milho, pois se configura como um cereal rico nutricionalmente, que beneficia o organismo humano e ajuda no metabolismo. Em contrapartida o excesso de metais pode gerar níveis de toxicidade, que pode comprometer a saúde. Dessa maneira, estimar a concentração de alguns metais mostra um nível de relevância, uma vez que esses metais estão expostos às pessoas que consomem. Fica evidente a necessidade de fiscalizar e controlar o processo de fabricação da farinha de milho, sob responsabilidade de órgãos governamentais, que possa nos garantir e assegurar que as exigências da legislação estejam aplicáveis.

Sendo assim, este trabalho propõe a determinação de alguns metais, como ferro, cálcio, potássio, magnésio e zinco, em farinhas de milho comercializadas na região metropolitana do Recife, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), através de digestão por via úmida com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) em diferentes concentrações e diferentes volumes de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), em sistema fechado. Dessa maneira, se pode otimizar a digestão empregada, como a quantificação dos metais interessados.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Determinar metais em farinhas de milho empregando a técnica espectrométrica de absorção atômica com chama (FAAS).

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar potássio, cálcio, magnésio, zinco e ferro em farinha de milho utilizando as técnicas FAAS e ICP-OES, empregando digestão com forno de micro-ondas;
- Realizar um planejamento fatorial para estabelecer a melhor condição experimental para a digestão da amostra;
- Investigar a influência de três diferentes variáveis (concentração de HNO<sub>3</sub>, volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a variação de temperatura) no processo de digestão;
- Investigar as possíveis interferências da matriz através da adição de analito;
- Aplicar metodologias para a análise de amostras comercializadas na região metropolitana do Recife;
- Avaliar o risco de contaminação humana pela ingestão de alimentos, proveniente dos metais e suas ocorrências naturais no organismo;
- Contribuir na disponibilidade de uma Tabela de Composição Química de alimentos com as concentrações encontradas para cada elemento;
- Analisar dados estatísticos.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. ORIGEM, PRODUÇÃO E CONSUMO

Muito utilizada na culinária brasileira, de várias formas e subordinadas em cardápios, a farinha de milho é consumida por toda região do Brasil. É um produto de custo baixo e facilmente encontrado em pontos de venda. Utilizado desde antes de Cristo, tal produto serviu de alimentação básica e era fruto de muito cultivo, que veio se expandindo desde o descobrimento da América, por volta do século XVI. O milho foi um produto de muita reverência por antigos povos da América Central, sendo consumido não só nas Américas, mas em todo o mundo (PINAZZA, 1993). A aparição do milho se deu em Cuba, que teve o seu primeiro manejo por Cristovão Colombo, que levou os grãos de milho para a Espanha (GOODMAN, 1987). Já no Brasil, o conhecimento do milho veio antes da sua descoberta, pois os índios já usavam frequentemente em sua dieta, como um dos principais alimentos. Por sua vez, com a chegada dos portugueses, o consumo só aumentou se tornando frequente até hoje, com uma larga produção, principalmente nas regiões do sul e sudeste (ABIMILHO, 2019).

Em 2018, foram produzidos aproximadamente 1,099 bilhões de toneladas de milho, com uma média de  $5.194 \text{ kg.ha}^{-1}$ , sendo os Estados Unidos o país com o maior índice de produção, e o Brasil ficando em terceiro lugar, perdendo também para a China, conforme a **tabela 01** (ABIMILHO, 2019). De maneira geral, o consumo de milho total e industrial é de 1,12 bilhões de toneladas. No Brasil, o nordeste é a região que mais utiliza o milho em sua dieta, elaborando pratos típicos como canjicas, manguzás, fubá, elaboração de xaropes, receitas no geral; e, também, da forma de grãos e espigas para os mais diversos fins culinários.

**Tabela 01.** Oferta da demanda de produção e consumo de milho dos três maiores produtores.

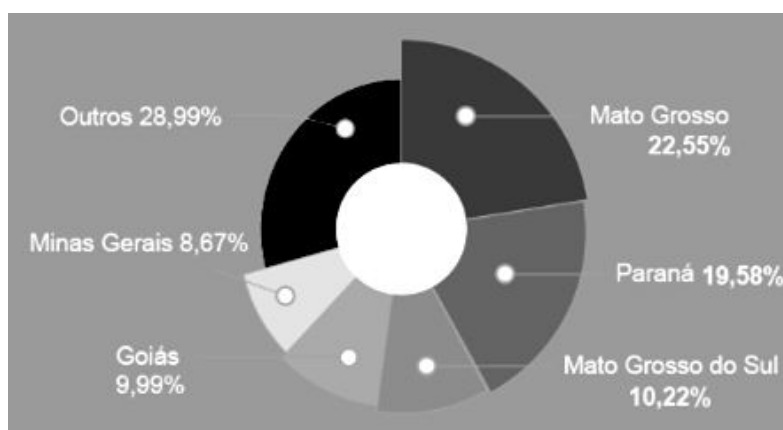
Região	Produção* (ton)	Consumo* (ton)
Estados Unidos	371,50	319,55
China	256,00	276,00
Brasil	94,50	66,50

\*Milhões de toneladas.

Fonte: Abimilho, 2019.

Numa pesquisa realizada pelo IBGE no período de 2008-2009, divulgada em 2010, mostrou a Aquisição Domiciliar no Brasil, onde o consumo *per capita* de milho chega a 4,083 kg/ano, perdendo apenas para o arroz. A cultura dessa matéria prima possui uma potencialidade agrícola muito forte, que tem contribuído para economias regionais e nacionais (ESALQ-USP, 2015). Em escala nacional, a produtividade do milho acontece de forma majoritária no Mato Grosso, com 22,55% de toda produção brasileira, em toneladas. Sendo usada 15.829.200 ha de área plantada, a **figura 01** abaixo mostra os estados que mais produzem, deixando claro que o maior índice de produção ocorre da região centro-oeste (ABAG, 2019).

**Figura 01.** Principais produtores da cultura do milho.



Fonte: ABAG, 2019.

A Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2019), mostra a composição média da farinha de milho consumida no Brasil, conforme **tabela 02**.

**Tabela 02.** Concentração média dos minerais na farinha de milho consumida no Brasil.

Concentração média em mg kg <sup>-1</sup>				
Ca	Fe	K	Mg	Zn
30,0	90,0	1680,0	410,0	11,0

Fonte: TACO, 2019 (adaptado).

Os dados da tabela acima foram obtidos de amostras de farinha de milho de nove cidades das cinco regiões do país. As amostras foram compostas pelas principais marcas comerciais e foram coletadas em supermercados. Duas unidades



de cada marca e de cada produto coletadas. Os teores dos metais foram determinados por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado – ICP-OES, segundo *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC), com mineralização por via seca ou úmida, de acordo com a amostra a ser analisada (TACO, 2019). A Aquisição *per capita* anual para o consumo de farinha de milho, para região nordeste, é de 4,562 kg, equivalente a 12,49 g/dia; especificamente para o estado de Pernambuco, a aquisição *per capita* anual é de 9,225 kg, que equivalente a 25,27 g/dia (IBGE, 2018).

### 3.2. CONDIÇÕES PARA CULTURA

O milho (*Zea mays L.*) é produzido no mundo todo, sua importância permeia desde as questões econômicas até questões mais complexas, como a produção de filmes e embalagens biodegradáveis. O *Zea mays L.* é uma espécie que pertence à ordem *Gramineae* e família *Poaceae*. e pode ser cultivado em terras de clima temperado, tropicais e subtropicais, desde o nível do mar até lugares que chegam a 3600 metros (BARROS e CALADO, 2014). Em condições de ambientes mediterrâneos, há um melhor cultivo, tendo em vista a melhor circulação de água e ar, além da biodisponibilidade de nutrientes. Além disso, o solo deve apresentar uma textura mediana, com um pH na faixa de 5,00 a 8,00, podendo estar sujeito a riscos, pois quanto mais próximo do pH 5,00 os solos podem apresentar um elevado teor de ferro e alumínio que é prejudicial para o vegetal e conseqüentemente, para os grãos. (BARROS e CALADO, 2014). Em relação às temperaturas no processo de cultivo, é potencializada, a cultura, quando as essas, estão entre 25°C e 35°C, mas se esses parâmetros forem muito baixos, a parte aérea da planta morre, interferindo diretamente na produção de seus frutos; por outro lado, se forem elevados, a produtividade é danificada chegando a diminuir o número de grãos na espiga (BELLIDO, 2001).

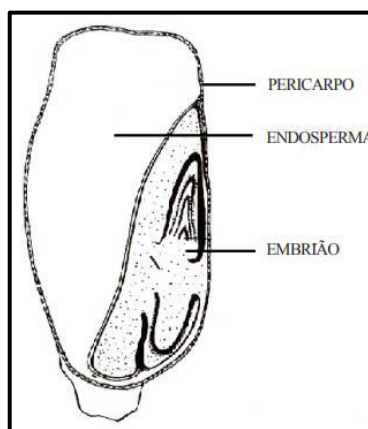
A plantação de milho deve ocorrer nos períodos entre a primavera e o verão, de modo que o processo de sementeação ocorra por volta de março para maio, assim há melhor absorção, transporte e transpiração de água, que aumenta sua evapotranspiração potencial, melhorando a resistência dos estomas (aberturas no epitélio da planta). Essa resistência é importante para que a planta diminua sua perda de água, pois esse mecanismo fisiológico se faz necessário, por causa da

elevada transpiração durante o dia, em temperaturas elevadas (BARROS e CALADO, 2014). Se há uma deficiência hídrica nesse processo de plantio, gera-se um problema de inflorescência, por causa da desidratação, que afeta o período de fertilização.

### 3.3. PRODUÇÃO DA FARINHA DE MILHO

Devido ao poder nutritivo dos grãos de milho, este é levado a uma moagem industrial para originar a farinha de milho, de modo que nesse processo o endosperma é retirado para que seja reduzido de tamanho e levado às etapas de secagem. O endosperma visto na **figura 02** representa 83%, aproximadamente, de peso seco do grão, e dessa porcentagem de endosperma, 88% é amido (PAES, 2006). De acordo com Torsello, 82,3% dos componentes do grão inteiro estão no endosperma, sendo esse a maior fonte de nutrientes encontradas no milho; 11,5% no embrião e o restante no pericarpo.

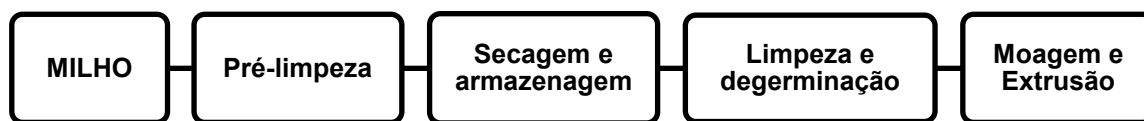
**Figura 02.** Corte longitudinal de um grão de milho mostrando o endosperma.



Fonte: Alessi, *et al.*, 2006.

No processo de fabricação da farinha de milho, os grãos passam por uma série de procedimentos até chegar no produto final desejado e o seu consumo possa ser feito sem apresentar risco à saúde. Dentre os processos, há a secagem e armazenagem, degerminação (remoção parcial de micro-organismos por procedimentos quimio-mecânicos), moagem em duas etapas onde se processa a farinação do cereal e, por fim, a extrusão, conforme **figura 03**. (GIACOMELLI, *et al.*, 2012).

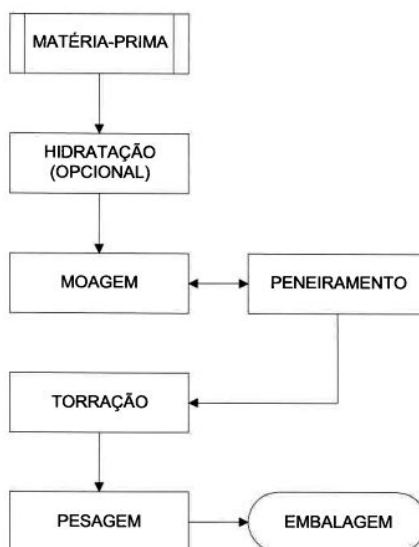
**Figura 03.** Fluxograma básico referente ao processo de farinação do milho.



Fonte: própria.

O processo de farinação, também linear, se dá, primeiramente, pelo debulhamento das espigas, seguida da hidratação, que é uma etapa opcional, mas recomendada. Esse processo muitas vezes é descartado pela velocidade que dá essa etapa, e porque a farinha pode apresentar um sabor acidificado, resultado de uma fermentação (INAPEM, 1997). Logo depois ocorre a moagem, peneiração e torração, numa chapa metálica em forno aquecido, conforme a **figura 04**.

**Figura 04.** Fluxograma do processo de produção da farinha de milho.



Fonte: INAPEM.

### 3.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

O milho é uma fonte rica de carboidratos, contendo também vasta quantidade de aminoácidos como a metionina e cisteína. Possui também proteínas de alta hidrofobicidade, como a glutamina, leucina, alanina e prolina, conferindo a esses aminoácidos uma alta estabilidade em meio a processos bioquímicos (PAES, 2006).

A composição química do grão de milho vai depender das condições do ambiente e do material genético; mas em geral apresentam aproximadamente 60% de amido, 8% de proteínas, aproximadamente 6,7% de óleos, 15% de água, 2,5% de açúcares, e apenas 1,5% de minerais, e 6,3% de fibras e vitaminas A. (GIACOMELLI *et al.*, 2012; ABIMILHO, 2019; PAES, 2006).

Os macronutrientes presentes pelo milho são aqueles que podem ultrapassar, moderadamente, a ordem de  $10^2$  mg de ingestão diária no organismo humano; e os microelementos, que são aqueles que devem ser ingeridos numa quantidade inferior a  $10^2$  mg diariamente, ou seja, em quantidades muito baixas. Os macronutrientes principais são cálcio, potássio, magnésio, enxofre, fósforo e potássio; e os micronutrientes são manganês, boro, zinco, manganês, molibdênio e ferro.

Entre as funções que esses minerais exercem no organismo, podemos destacar algumas, conforme a **tabela 03**.

**Tabela 03.** Funções dos minerais essenciais, encontrados na farinha de milho.

Mineral	Funções
<b>Ca</b>	Constitui um dos principais componentes químicos do tecido ósseo, contribuindo para sua rigidez e fortalecimento dos dentes. Atua também nos mecanismos de coagulação sanguínea e no processo de contração muscular.
<b>P</b>	Participa da constituição do sistema esquelético e da configuração molecular dos ácidos nucleicos e ATPs (trifosfato de adenosina), molécula fornecedora de energia para a atividade celular.
<b>Na e K</b>	No corpo, esses dois minerais geralmente trabalham juntos, e participam da regulação osmótica das células. Atuam, também, no mecanismo de impulsos nervosos nos neurônios.
<b>Mg</b>	Muito similar ao cálcio, esse mineral, além de atuar na formação do sistema esquelético e ajudar no funcionamento de nervos e músculos, esse mineral atua em várias reações químicas auxiliando as enzimas e vitaminas no organismo.
<b>Fe</b>	Atua diretamente no tecido sanguíneo, transportando oxigênio para as células do corpo e retirando, também, das células, o gás carbônico. Nesse mecanismo esse mineral participa da liberação e produção de energia no corpo.
<b>S</b>	Ajuda no transporte do oxigênio, especificamente, no cérebro. Ajuda o fígado na produção da secreção biliar, para ser armazenada na vesícula biliar, e também ajuda nos mecanismos de reação no metabolismo das vitaminas do complexo B.
<b>Cu</b>	Esse mineral ajuda à formação da melanina, sendo muito importante para o tecido epitelial. Ajuda, ainda, em diversas reações na síntese de neurotransmissores no

	sistema nervoso. Atuam também junto com o ácido ascórbico, aumentando a produção de leucócitos no tecido sanguíneo.
<b>Zn</b>	Basicamente o zinco atua com os leucócitos para o processo de defesa imunológica. A ingestão certa desse mineral resulta num bom desempenho dos glóbulos brancos no sangue.
<b>B</b>	Ajuda no processo de crescimento do corpo, e na absorção mais eficiente de minerais como cálcio e magnésio.
<b>Mo</b>	Esse mineral atua no mecanismo de muitas enzimas no organismo humano.

Fonte: Princípios de Bioquímica de Lehninger, 2018.

Além de todos esses minerais encontrados no milho, no Brasil, a farinha de milho é comercializada com a fortificação de ferro na proporção de 4,2 mg a cada 100 g de farinha, juntamente com ácido fólico na proporção de 150  $\mu\text{g}$  a cada 100 g de farinha. Essa medida é devido ao problema socioeconômico, tendo em vista que populações de baixa renda que vivem em condições precárias, não possuem uma alimentação equilibrada. Portanto, a farinha de milho por ser um alimento acessível a maior parte da população, e muitas vezes o único alimento do dia, pode auxiliar no combate à desnutrição, sendo a fortificação regulada pela resolução RDC 344 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

### 3.4.1. Ácido fólico

O ácido fólico é uma vitamina do complexo B que tem fórmula molecular  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_6$  e que após sua ingestão, é modificado no intestino, devido a sua instabilidade na estrutura química, assumindo a forma de poliglutamatos ligados a proteínas, a fim de que ocorra a absorção. Esse ácido tem função coenzimática envolvendo, basicamente, a transferência de radicais metílicos, como a síntese de purina e timidilato. Esses últimos aminoácidos citados atuam na formação do DNA e RNA, sendo indispensável no controle de células nervosas, diminuindo qualquer risco de defeitos congênitos. (VANNUCCHI e MONTEIRO, 2010). Esses poliglutamatos são reduzidos a monoglutamatos por mecanismos de transporte ativo no intestino delgado. O armazenamento é feito, em sua maior parte no fígado, de 2,5 mg a 5,0 mg. A excreção é feita via urinária, fecal e na bile.

A ausência do ácido fólico pode gerar uma série de problemas, causados pelo somatório da ingestão insuficiente e principalmente pelo uso de drogas e álcool, que

interferem na síntese de DNA. Em casos de deficiência aguda, os indivíduos apresentam náuseas, vômitos, diarreia, ulcerações orais e alopecia (perda de cabelos) (VANNUCCHI e MONTEIRO, 2010). A ingestão diária de ácido fólico, segundo a Resolução RDC nº 296, publicada pela ANVISA, em 2005, para uma pessoa adulta é de 240  $\mu\text{g}/\text{dia}$ , (\*micro é outro símbolo) valor esse estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

### 3.4.2. Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre. É um metal e no meio ambiente é insolúvel. Nos sistemas fisiológicos é encontrado na forma de  $\text{Fe}^{2+}$  (ferroso) e pode ser facilmente oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  (férico), que é insolúvel em pH fisiológico (BRAGA e BARBOSA, 2006). No corpo, 80% do ferro participam do processo de transporte cardiovascular, sendo extremamente importante para a condução de gases respiratórios na corrente sanguínea, auxiliando a hemoglobina. Os outros 20% localiza-se em células, estocadas em hepatócitos (YIP e DALLMAN, 1998). O ferro é um microelemento que atua no organismo por meio de reciclagens, pois pode ser reutilizado quando as hemácias forem destruídas. Isso acontece porque o ferro é dificilmente excretado. As perdas ocorrem frequentemente pelas fezes, resultado da descamação das hemácias, pele, bile e urina. Sua ingestão está diretamente ligada a questão energética (DRI, 2001). Sua absorção se dá no intestino e ocorre em três etapas, das quais há captação do ferro pelas bordas das hemácias, o transporte intracelular e a transferência para o plasma.

O ferro participa, necessariamente, do transporte de oxigênio no sangue, bem como do sistema imune; contribui para a produção de energia e metabolismo de substâncias externas. A IOM recomenda que a ingestão diária de ferro, seja em média 14,0 mg/dia; o limite tolerável de ingestão para um adulto é de 45 mg/dia (ANVISA). Sabe-se que o excesso pode prejudicar, pois esse elemento traço apresenta toxicidade, quando ingerido em quantidades acima do recomendado (FISBERG, *et al.*, 2008).

Diante disso, a ingestão de altas concentrações de ferro gera problemas gastrointestinais, acompanhadas de diarreia sanguinolenta e vômitos, insuficiência hepática, podendo causar óbito (YIP e DALLMAN, 1998). Em contrapartida, sua

carência gera anemia, que tem como principais sintomas a palidez, fadiga, tonturas, taquicardia e falta de ar.

### **3.4.3. Zinco**

Outro microelemento importante é o zinco, que tem seu metabolismo processado no intestino delgado, através de transportes ativo e passivo. Quando ocorre a digestão, esse mineral é transportado de maneira muito específica, dependendo do órgão de atuação. No sangue, por exemplo, o zinco circula ligado à albumina, proteína hidrossolúvel, resultando num bom desempenho dos glóbulos brancos (COMINETT e COZZOLINO, 2009). Após ser captado pelos hepatócitos, o zinco é distribuído aos tecidos desejados e quando é absorvido pelo organismo é bem aproveitado pelo corpo. Na presença de aminoácidos e ácidos orgânicos aumentam sua solubilidade no organismo, melhorando seu processo metabólico.

As funções desse mineral estão ligadas ao sistema imune nos processos de divisão celular. Possui uma contribuição importante nos desenvolvimentos reprodutivos e restabelecimento da pele e de possíveis ferimentos causados. Recomenda-se que a ingestão diária de zinco seja de 7,0 mg/dia, em média, no adulto (IOM, 2006), com limite máximo tolerável de ingestão é de 40 mg/dia (ANVISA e IOM).

O zinco apresenta efeitos tóxicos, mas não é comum por via de alimentação, porém se houver ingestão acima do limite aceitável, gera no organismo náuseas, vômitos, diarreia, febre e letargia (estado demasiado de cansaço pela falta de energia). Por outro lado, a carência de Zn causa dermatites, desordens emocionais como depressão e problemas de cegueira noturna e fotofobia (DUTRA DE OLIVEIRA e MARCHINI, 2003).

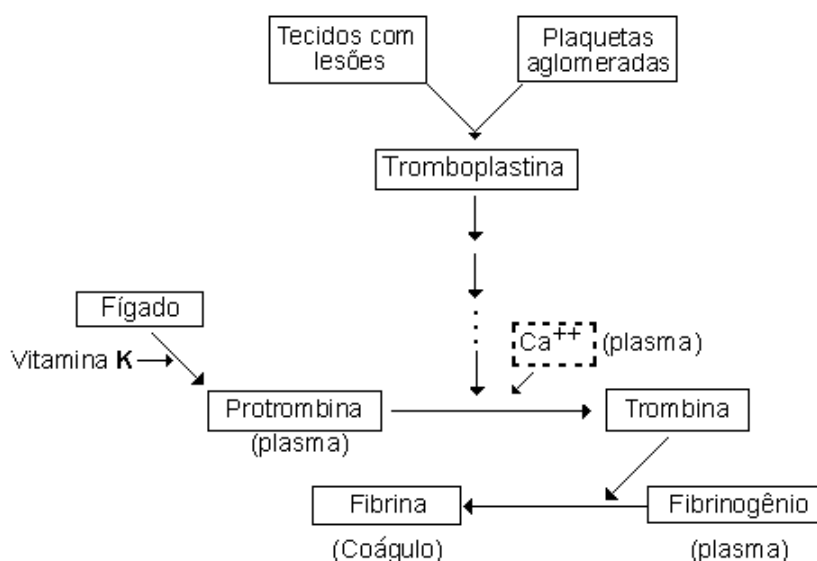
### **3.4.4. Cálcio**

O cálcio é o mineral mais encontrado no organismo presente em formas de cristais de hidroxiapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ , sendo o esqueleto a parte com o maior índice de concentração desse metal, que juntamente com os dentes são encontrados 99% do total de cálcio. Os outros 1% está contido no tecido sanguíneo,

e suas frações estão presentes na forma ionizada e sob a forma de complexos com íons fosfato e citrato (FRANÇA e MARITINI, 2014).

Seu metabolismo requer fluidos extracelulares, para que o cálcio possa exercer seu papel no organismo; se por acaso, houver alteração no pH sanguíneo, o equilíbrio dos complexos proteína- $\text{Ca}^{+2}$  serão interferidos e assim a acidose reduz a capacidade de ligações químicas (GOLTZMAN, 2008). Das funções do cálcio, pode-se citar a capacidade da formação de ossos e dentes, mecanismos neuromusculares, processos de coagulação, transmissão nervosa, permeabilidade da membrana plasmática celular, bem como suas contribuições nas secreções hormonais e equilíbrio da pressão arterial. Especificamente no processo de coagulação, o íon cálcio se faz necessário justamente por contribuir na conversão de protrombina em trombina, conforme o **figura 05**.

**Figura 05.** Ação dos íons cálcio no processo de coagulação sanguínea.



Fonte: <https://afh.bio.br/sistemas/cardiovascular/5.php>

A ingestão diária de cálcio, segundo a IOM, deve ser em torno de 1000 mg/dia, porém esse elemento apresenta uma toxicidade, que, segundo a ANVISA, mostra que o limite tolerável para esse metal é de 2000 mg/dia. Quando ingerida em alta quantidade pode gerar o desenvolvimento de doenças, como câncer ou doenças cardiovasculares (FRANÇA e MARITINI, 2014). A falta de cálcio gera sérios problemas, dos quais a falta de apetite, náuseas, vômito, sede frequente e dores abdominais. Por outro lado, a toxicidade por alimentos não é tão comum se tratando desse mineral.

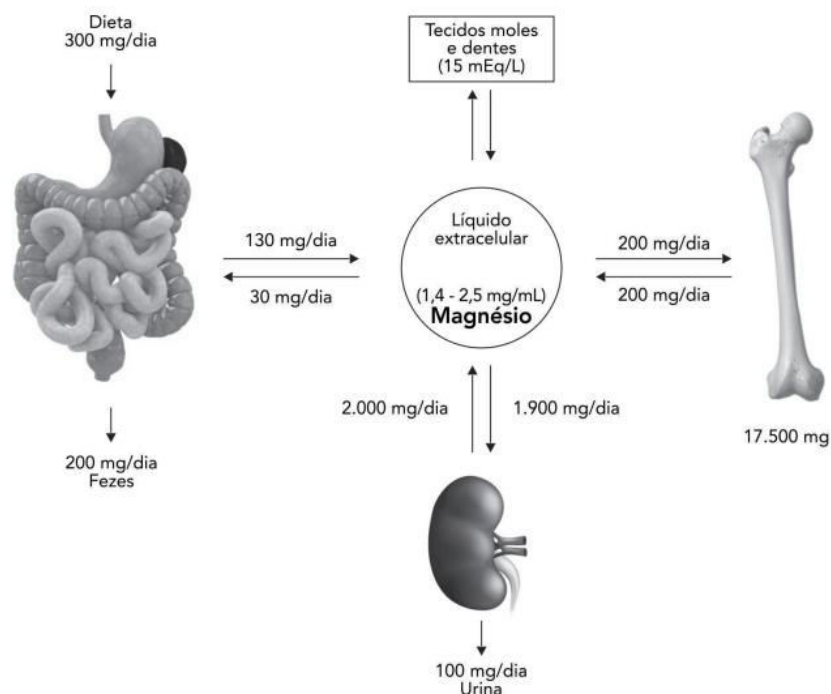


### 3.4.5. Magnésio

Dos macroelementos apresentados, o magnésio, um metal alcalino terroso, leve, resistente e sólido a temperatura ambiente, é extremamente necessário para muitos processos biológicos. Atua como cofator de centenas de reações metabólicas, desempenhando um principal constituinte no metabolismo da glicose e na síntese de proteínas e ácidos nucleicos (ELIN, 2010).

Do total de magnésio no corpo humano, 65% está na distribuição óssea e muscular, nesse último em moléculas de fosfatos e carbonatos. A absorção de magnésio ocorre no intestino delgado e no estômago (MONTEIRO e VANNUCCHI, 2010). É importante salientar que a presença de fosfatos, alcoóis e gorduras dificultam a absorção de magnésio; e em contra partida, a presença de alguns carboidratos e vitamina D estimulam a sua absorção. Mesmo com diversas funções importantes, o equilíbrio do magnésio se dá pela interação entre diversos tecidos que necessitam de Mg através da absorção, excreção, mineralização e transporte, conforme a **figura 06**.

**Figura 06.** Balanço diário do magnésio com órgãos do corpo humano.



Fonte: Monteiro e Vannucchi, 2010.

Além disso, o magnésio atua no transporte iônico de outros elementos. Funciona estabilizando a estrutura de ATP (adenosina trifosfato). No sistema neuromuscular, esse mineral controla toda atividade eletrocardíaca; enquanto que o cálcio provoca a contração muscular, o magnésio proporciona um relaxamento. Sua funcionalidade se faz necessária nos mais diversos metabolismos energéticos, no controle do balanço eletrolítico, nervos e músculos (MONTEIRO e VANNUCCHI, 2010).

A ANVISA mostra que é a ingestão de magnésio deve ser de 260 mg/dia, e sua tolerância de 350 mg/dia, em média. Esses valores mostram que pode ocorrer hipomagnesemia, ou seja, baixa de magnésio nos organismo, que pode ser resultado do consumo de álcool, facilitando a excreção desse mineral (McCOLLISTER *et al.*, 1995). Por outro lado o magnésio em excesso apresenta toxicidade que pode ser resultar em distúrbios patógenos, apresentando sonolência, hipotensão, bradicardia (diminuição da frequência cardíaca), fraqueza muscular, náuseas e insuficiência respiratória.

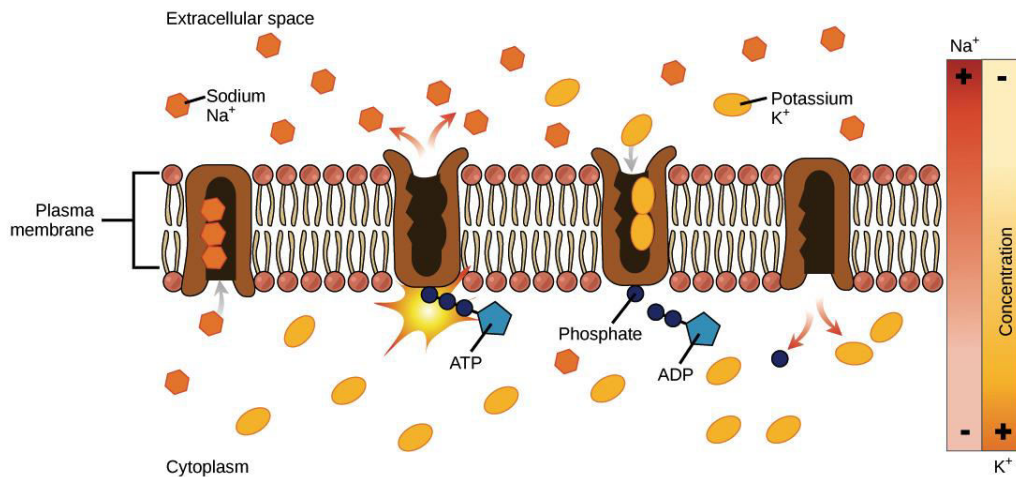
#### **3.4.6. Potássio**

O potássio é um elemento de extrema importância para organismo vivo. Sua composição chega a 55mmol/kg de peso corporal, e desses, 98% se encontra no fluido intracelular dos miócitos, hepatócitos e hemácias (CUPPARI e BAZANELLI, 2010). Todo o potássio ingerido é absorvido no intestino, sendo logo transportado para o fígado. Dessa maneira, uma refeição rica em potássio, ativa a produção de insulina na secreção pancreática, ativando a bomba de sódio e potássio, conforme a **figura 07**, que é um mecanismo celular que acontece na membrana plasmática, para suprir o sistema de regulação de água, que sustenta a constância das concentrações destes íons (BAZANELLI e CUPPARI, 2009).

É recomendado que a ingestão de potássio, segundo a IOM, seja de 4700 mg/dia, com o que é considerado suficiente para manter os níveis da pressão arterial. O limite máximo de ingestão é de 11570 mg/dia (ANVISA). Não apresenta toxicidade relativa para apresentar quadros clínicos consideráveis, porém sua deficiência é diagnosticada por vômitos ou diarreia, e em casos mais graves, de hipopotassemia (baixa quantidade de potássio no organismo), há arritmias

cardíacas, fraqueza muscular e intolerância à glicose (CUPPARI e BAZANELLI, 2010).

**Figura 07.** Mecanismo da bomba de sódio e potássio. Na saída de três íons  $\text{Na}^+$ , dois íons  $\text{K}^+$  entram.



Sabendo que o sal de cozinha é composto por sódio e potássio, e por isso o consumo excessivo do sal está diretamente relacionado com o teor de sódio e potássio, elevando a pressão arterial, que se não for dado os devidos cuidados pode gerar problemas sérios de saúde, como a perda do controle de eventos cardiovasculares e cerebrovasculares (FONSECA, *et al.*, 2015).

### 3.5. POSSÍVEIS CONTAMINAÇÕES

Durante a produção da farinha de milho, que inclui a etapa da colheita, processamento, armazenamento e transporte, podem ocorrer problemas de contaminação que devem ser cuidadosamente analisados, a exemplo, resíduos industriais, bem como problemas de manuseio de serviços e atividades antropogênicas. No entanto, um alimento está adequado para consumo quando não causa doenças ou qualquer tipo de malefício para o consumidor (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 2004), ou seja, quando há ausência de contaminantes químicos, físicos e microbiológicos.

A manipulação de qualquer alimento deve ser motivo de muita preocupação, porque passa por uma série de condições ambientais e procedimentais, que no geral podem comprometer o controle de qualidade e conseqüentemente a segurança alimentar no ponto de venda (GERMANO, 2003). Por sua vez, a presença de

contaminantes indica que alguns aspectos relacionados aos distribuidores e produtores de alimentos, estão diretamente ligados aos hábitos pessoais de higiene, e no caso de indústrias, a utilização de procedimentos operacionais padronizados.

### 3.6. PREPARO DE AMOSTRAS

#### 3.6.1. Decomposição por via seca e via úmida

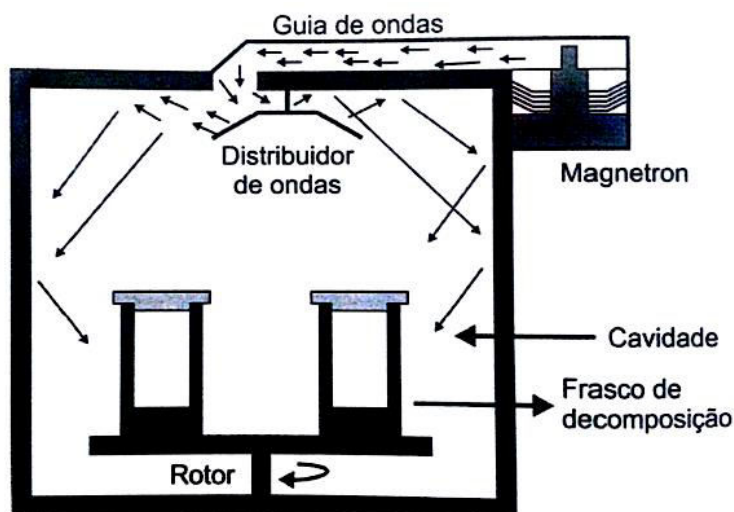
Existem muitos métodos de decomposição, tanto por via seca como por via úmida. No geral, as técnicas espectroanalíticas necessitam de amostras em solução aquosa para o procedimento da análise. (KRUG, 2010). Nas digestões por via seca as amostras são colocadas para aquecer em mufla na presença do ar atmosférico, para que a remoção da matéria orgânica seja feita em altas temperaturas, chegando muitas vezes a 800°C; as cinzas resultantes são posteriormente analisadas em solução ácida (HOENIG, 2001). Esse método apresenta um procedimento mais simplificado, que dá ao analista a vasta possibilidade de trabalhar com muitas amostras. Em contrapartida apresenta desvantagens, pois pode ocorrer perda de material por volatilização de alguns constituintes da amostra e contaminação.

Quando o método se dá por via úmida, a amostra é submetida a um ácido oxidante, ou uma mistura de ácidos, sendo o HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) um dos mais usados, juntamente com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrogênio) o que atua como agente oxidante auxiliar. Os sistemas podem ser abertos ou fechados, como em um bloco digestor ou por radiação micro-ondas, mas nos últimos anos os sistemas fechados são mais usados no preparo da amostra, pois a digestão acontece mais rapidamente, com controle da temperatura e pressão, e possui um sistema mais resistente à pressão e aquecimento. (KRUG *et al.*, 2010).

#### 3.6.2. Digestão assistida por micro-ondas

O uso do micro-ondas (**figura 08**) em sistemas de digestão, tem apresentado um crescimento muito amplo dos últimos anos, devido ao controle de pressão e temperatura, o qual permite que possam ser monitorados continuamente, atribuindo a está etapa da análise, uma vantagem considerável no preparo da amostra. Além disso, permite um menor tempo para decompor a matéria orgânica.

**Figura 08.** Esquema de um forno de micro-ondas, com frascos de decomposição em um rotor, sob a ação da radiação micro-ondas.

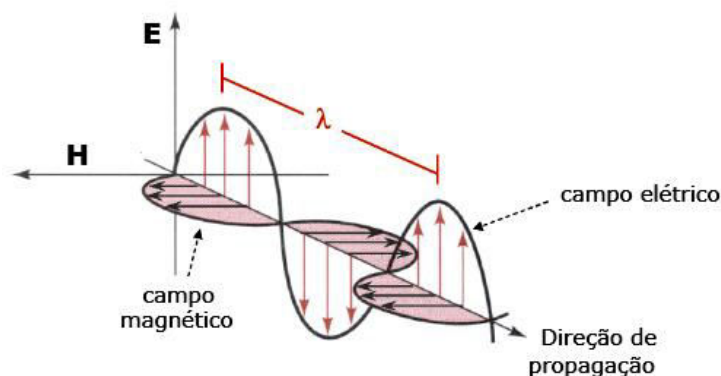


Fonte: Krug, 2010.

O forno é basicamente formado por seis componentes, dos quais se encontra o *magnetron* (gerador das micro-ondas), o guia de ondas, o refletor rotatório, que funciona como um distribuidor de ondas, a cavidade do forno, o frasco de decomposição e o rotor. A radiação lançada pelo *magnetron* é levada através das ondas eletromagnéticas e inserida diretamente na cavidade do forno, dessa maneira a onda é dispersa pelo distribuidor numa direção longitudinal sendo absorvidas pelas moléculas da amostra (KRUG, 2010). Os frascos mostrados na **figura 08** são tubos de símbolo de marca registrada com 30,0 a 40,0 cm de altura e 4,0 cm de diâmetro, que possuem um dispositivo na extremidade superior para restringir possíveis contaminações externas e minimizar perdas de reagentes.

As interações entre a matéria e a radiação correspondem aos sistemas de ondas eletromagnéticas, conforme a **figura 09**, e sua faixa no espectro eletromagnético variam num intervalo de 300 a 300.000 MHz.

**Figura 09.** Onda eletromagnética planopolarizada. (E) = campo elétrico; (H) = campo magnético. ( $\lambda$ ) = comprimento de onda.



Fonte: Nogueira, et al

Nesse processo de digestão, a amostra sofre um aumento de temperatura por causa da interação da radiação eletromagnética com os íons que estão dissolvidos, provocando uma permutação iônica. Quando isso ocorre, há um movimento molecular na amostra. Esses processos ocorrem quando a radiação micro-ondas interage com a solução de um ácido, o mesmo usado para a digestão em análise. O aquecimento por micro-ondas transmite uma quantidade de energia que, sozinha, não é suficiente para quebrar as ligações químicas, pois o processo de conversão de energia depende das propriedades físicas e químicas dos materiais em análise. (KINGSTON e JASSIE, 1988), assim é, porque as micro-ondas possuem uma radiação não ionizante.

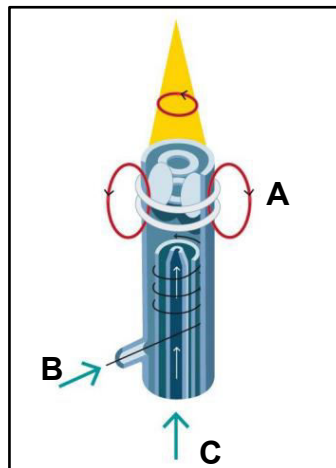
Como as ondas eletromagnéticas produzem campos elétricos positivos e negativos de maneira oscilante, faz com que as moléculas dipolares entrem em um estágio de desorganização, provocando a transformação da energia absorvida em calor (KRUG, 2010). Nas digestões assistidas por micro-ondas existem dois sistemas de aquecimento que geralmente são usados: frascos fechados a elevadas pressões e frascos abertos submetidos à pressão atmosférica. As vantagens apresentadas por serem abertos são maior eficiência na digestão, em consequência das maiores pressões e temperaturas, menor necessidade de uso de reagentes, pois não há perdas por evaporação, e, também, menores sinais dos brancos analíticos; e diminuição considerável da perda de componentes voláteis nas amostras (CINDRIC *et al.*, 2012; SKOOG *et al.*, 2006).

### 3.7. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

Esse tipo de espectrometria apresenta eficácia na determinação de muitos elementos químicos, devido a alta temperatura que pode ser atingida pelo plasma, capaz de provocar a excitação atômica e iônica dos componentes da amostra (SKOOG, 2015). A atomização e ionização dos elementos fazem com que os constituintes da amostra sejam excitados, não havendo a presença de componentes na forma de moléculas.

A **figura 10** mostra uma fonte de plasma indutivo caracterizada pelo fenômeno da emissão óptica. Normalmente, o plasma é formado a partir de um gás parcialmente ionizado, geralmente argônio, sendo aspirado pela tocha formando uma potência de radiofrequência à bobina, produzindo um campo magnético. Dessa maneira, uma faísca é produzida na bobina para assim iniciar a produção de elétrons no gás, fazendo com que haja a colisão e ionização do átomo gasoso, gerando o plasma constituído de átomos, íons e elétrons (BOSS e FREDEEN, 1997; SKOOG, 2009).

**Figura 10.** Fonte de plasma indutivamente acoplado.



Fonte: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Aula-7-ICPOES.pdf> (adaptado)

As partes da tocha são representadas em (A) = bobina de indução de radiofrequência, que produz o campo magnético; (B) = fluxo auxiliar tangencial e (C) = aerossol ou vapor da amostra em argônio.

Está técnica apresenta vantagens quando comparada com a espectrometria de absorção atômica, pois apresenta uma faixa linear com cinco ordens de grandeza, além de maior sensibilidade e baixos limites de detecção. Aplicados a métodos analíticos, se faz necessário os ajustes de variáveis com o objetivo de estabelecer melhor decomposição de amostras, e conseqüentemente melhores resultados.

### 3.8. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), em inglês, *Atomic Absorption Spectrometry Flame*, é uma técnica muito usada para determinar a concentração de metais em amostras de alimentos, bem como amostras de materiais biológicos, geológicos e ambientais, que tem como a medida a intensidade da absorção atômica dos átomos gasosos que passam do estado fundamental para o estado excitado, originada de uma fonte primária de radiação. Utiliza a chama como atomizador, e é capaz de detectar concentrações em níveis de mg/L (KRUG *et al.*, 2004).

A quantificação de metais usando FAAS se mostrou muito eficiente dentre as técnicas analíticas de determinação, por permitir análises com ampla faixa de detecção, baixo custo de instrumentação e de fácil operação e manutenção. (MENDHAM *et al.*, 2002).

Os átomos possuem uma estrutura orbital específica correspondente ao número de elétrons. Quando estes se encontram no seu estado fundamental, seu estado energético está mais baixo, podendo ser excitados. Quando uma quantidade de energia for fornecida aos elétrons, o átomo excita deixando-o num orbital de maior energia (SKOOG, 2015; KRUG, 2004). A variação de energia para o salto do elétron pode ser quantificada pela **equação 01**, visualizado na **figura 11**.

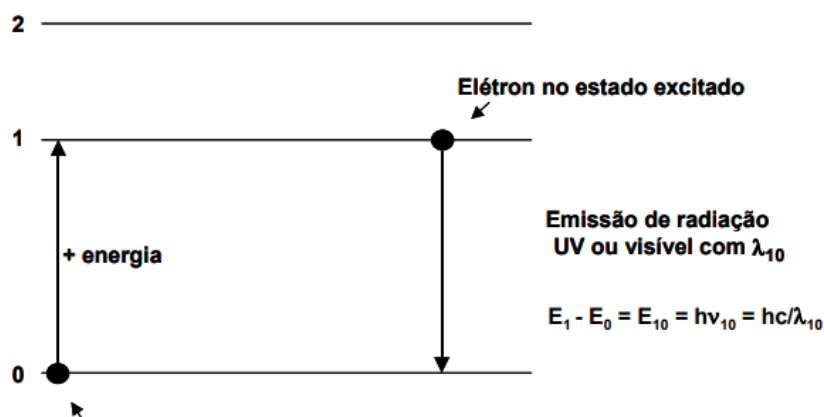
**Equação 01.**

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc\lambda^{-1}$$

Onde  $E_0$  é o átomo no estado fundamental,  $E_1$  é o átomo com o elétron no estado excitado, ou seja, menos estável;  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\nu$  é frequência e  $\lambda$  é o comprimento de onda.



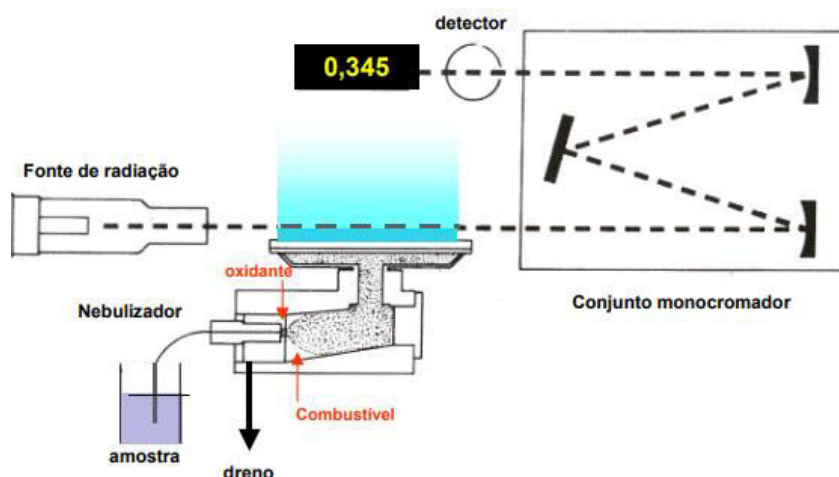
**Figura 11.** Transições eletrônicas em átomos gasosos.



Fonte: Krug, 2004.

A capacidade do átomo em absorver radiação num determinado comprimento de onda é a razão para usar-se a técnica de FAAS, onde o elemento que está sendo analisado é levado a um processo de atomização, que consiste na dispersão atômica gasosa. O espectrômetro de absorção atômica com chama, basicamente é composto por uma fonte de radiação, o sistema de atomização, o monocromador, detector e processador, conforme a **figura 12**.

**Figura 12.** Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica.



Fonte: Skoog, 2010.

As etapas que ocorrem até a atomização consistem inicialmente na aspiração da amostra, que em seguida passa por uma câmara de nebulização, para que apenas as partículas menores produzam um aerossol. Em seguida ocorrerá a dessolvatação, que seria a evaporação do solvente na chama.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. AMOSTRAGEM

Dez farinhas de milho flocadas e de flocos finos foram coletadas de supermercados da região metropolitana do Recife (Jaboatão, Recife e Moreno). A farinha de milho utilizada na digestão foi representada na amostra de código **A<sub>4</sub>** (demais amostras ver no **apêndice A**) do tipo flocos finos comumente encontrados em supermercados. A farinha passou por um processo de peneiramento, empregando uma peneira simples e armazenada posteriormente em tubos de falcon graduado, para evitar contaminação da amostra.

### 4.2. MATERIAIS

#### 4.2.1. Limpeza do material

Para evitar contaminação com possíveis interferentes, foi realizada a limpeza do material e vidrarias com detergente neutro por 24h e em seguida todo material foi lavado com água ultrapura. A limpeza dos tubos de digestão foi realizada com a adição de 5 mL do ácido concentrado por 25 min no forno de micro-ondas. O programa de limpeza consistiu em 10min até atingir a temperatura de 160 °C; 5min a 160 °C; e 10 min até atingir a temperatura ambiente. Em seguida os tubos foram levados à capela e o ácido descartado em local apropriado.

#### 4.2.2. Reagentes e soluções

Para as digestões foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada Milli-Q. O emprego do ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) se deu com três diferentes concentrações (2M, 8M e 14M) com a adição de diferentes volumes de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em 2,0 mL, 2,5 mL e 3,0 mL. No ICP-OES, o padrão utilizado para a análise do carbono foi a glicose, pois a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS) não é adequada para a determinação de carbono. Para a validação foi usada uma solução padrão multielementar da marca *Merck* que continha todos os minerais de interesse, na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, para a determinação de

todos os metais na amostra. Após as diluições, obtiveram-se os seguintes padrões de concentrações 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 mg L<sup>-1</sup> as quais foram utilizadas para a obtenção das curvas analíticas de cada metal.

### 4.3. METODOLOGIA

#### 4.3.1. Digestão das amostras em forno micro-ondas

Para o estudo de digestão, uma amostra foi selecionada aleatoriamente ( $A_4$  – do tipo flocos finos) e para as diferentes condições pesou-se 0,400 gramas, e em seguida adicionou-se ácido nítrico, o peróxido de hidrogênio e água Milli-Q quando necessário. Dessa maneira foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> totalizando em 9 ensaios, incluindo o ponto central, todos em triplicata. Esse planejamento considerou três variáveis em estudo: temperatura, volume de peróxido de hidrogênio e concentração de ácido nítrico, conforme a **tabela 04**.

**Tabela 04.** Matriz do planejamento fatorial para digestão das amostras.

Ensaio	Temperatura (°C)	HNO <sub>3</sub> Molar	Volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Volume H <sub>2</sub> O (mL)
01	120	2,0	2,0	1,0
02	160	2,0	2,0	1,0
03	120	14,0	2,0	1,0
04	160	14,0	2,0	1,0
05	120	2,0	3,0	-
06	160	2,0	3,0	-
07	120	14,0	3,0	-
08	160	14,0	3,0	-
09	140	8,0	2,5	0,5

Todos os ensaios foram feitos em triplicata, assim como todos os brancos de cada um dos ensaios. O volume adicionado de ácido nítrico foi constante (4 mL), em todos os ensaios e o volume final em todas as digestões foi 7 mL, adicionando-se água Milli-Q para completar o volume, quando necessário.

Em seguida o forno micro-ondas foi programado em três diferentes rampas de temperatura, conforme a **tabela 05**.

**Tabela 05.** Programação para as três rampas na digestão.

Rampa	Etapa	Tempo	Intervalo de Temperatura
01	01	3 minutos	30 °C a 85° C
	02	9 minutos	85°C a 105 °C
	03	4 minutos	105 °C a 120 °C
	04	25 minutos	120°C
02	01	3 minutos	30 °C a 85° C
	02	9 minutos	85°C a 125 °C
	03	4 minutos	125 °C a 140 °C
	04	25 minutos	140°C
03	01	3 minutos	30 °C a 85° C
	02	9 minutos	85°C a 145 °C
	03	4 minutos	145 °C a 160 °C
	04	25 minutos	160°C

O tempo de digestão de acordo com cada uma das rampas durou 25 min e após essa etapa de aquecimento, as amostras foram retiradas e após atingirem a temperatura ambiente foram transferidas para tubos de *Falcon* de 50 mL.

#### 4.3.2. Determinação do teor de carbono residual

Foram pesados 12,500 g de glicose, diluídos com água Milli-Q para obter uma solução estoque 5% de carbono. A partir dessa solução de glicose foram preparados os padrões para as curvas analíticas nas concentrações de 100 mg L<sup>-1</sup> (0,01%), 300 mg L<sup>-1</sup> (0,03%), 500 mg L<sup>-1</sup> (0,05%), 800 mg L<sup>-1</sup> (0,08%), 1000 mg L<sup>-1</sup> (0,1 %) e 1800 mg L<sup>-1</sup> (0,18%). Após a digestão a quantidade, em porcentagens, de carbono, foi determinada pela técnica espectrométrica ICP OES em configuração radial, com parâmetros operações descritos na **tabela 06**.

É possível calcular a quantidade de carbono residual de acordo com a **equação 03**.

Equação 03.

$$RC \% = \frac{RCC \times 100}{C_{or}}$$

Onde:

**RCC** – Teor de carbono residual (*residual carbon content*), que configura o teor de carbono residual, em massa, do total na amostra após a digestão no ICP OES;

**C<sub>or</sub>** – Percentual original de carbono na amostra, determinado por análise elementar;

**Tabela 06.** Parâmetros operacionais do ICP OES.

<b>Parâmetros instrumentais</b>	
Modelo	ICP OES <i>Varian Vista</i> radial e axial
Potência incidente (W)	1000
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Concêntrico
<b>Vazão do gás do plasma (L min<sup>-1</sup>)</b>	15
<b>Vazão do gás auxiliar (L min<sup>-1</sup>)</b>	1,5
<b>Vazão do fluxo carregador (L min<sup>-1</sup>)</b>	-
<b>Vazão de gás nebulizador (L min<sup>-1</sup>)</b>	0,9
Tempo de integração do sinal (s)	10
Linha espectral axial (nm)	193,025
Padrão de carbono	Glicose
Números de replicatas	03

Após o processo da digestão, foi utilizado o *software STATISTICA* para definir quais as variáveis foram mais significantes e que influenciaram para a melhor resposta analítica, ou seja, de menor teor de carbono residual, sendo investigadas todas as combinações nos níveis de cada variável.

#### **4.3.3. Análise das amostras da farinha de milho**

Após a escolha do ensaio que resultou em uma menor quantidade de carbono residual, todas as 10 amostras foram obtidas em supermercados e peneiradas com

peneiras simples e armazenadas em tubos *falcon* para evitar qualquer risco de contaminação. Em seguida realizou-se a digestão submetida às mesmas condições.

Foram feitas em triplicatas assim com seus respectivos brancos. Foram pesados 0,400 g da amostra em balança analítica, e em seguida reagentes foram adicionados, de acordo com o melhor método de digestão. Após a solubilização das amostras as amostras foram transferidas para tubos *falcon* de 50 mL e foram analisadas empregando a técnica de absorção atômica com chama, com os parâmetros descritos na **tabela 07**.

**Tabela 07.** Parâmetros operacionais do FAAS.

<b>Parâmetros instrumentais</b>	
Marca	<i>Varian</i>
Modelo	AA240FS
Comprimento de onda de detecção	Fe – 248,3 nm
	Ca – 317,9 nm
	K – 766,5 nm
	Mg – 285,3 nm
	Zn – 213,9 nm
Razão combustível/oxidante	2/13,5
Corrente da lâmpada	5 mA
Queimador chama ar/acetileno	-
Largura da fenda	0,2 nm
Vazão do acetileno	2,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do ar	13,5 L min <sup>-1</sup>
Vazão de aspiração	5,0 mL min <sup>-1</sup>
Tempo de sucção	5 s

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA DIGESTÃO

As variáveis selecionadas para o planejamento fatorial foram estudadas de acordo com trabalhos da literatura que reportam digestão em amostras de interesse alimentícios. Esses métodos reduzem o custo, mostra um processo mais rápido e são seguros (TARANTINO, 2012; NARDI *et al.*, 2009). A resposta da variável dependente foi o teor de carbono residual (RC), que foi obtido depois das digestões. Em geral, as amostras de alimentos são eficientes quanto apresentam baixo valor de RC, pois quando a quantidade de matéria orgânica na amostra for baixa, resulta numa maior disponibilidade de metais (GOUVEIA *et al.*, 2001).

Na matriz do planejamento fatorial foram realizados nove experimentos, incluindo um ponto central, conforme a **tabela 08**, mostra o teor de carbono residual calculado através da **equação 03**. Para o cálculo do teor de carbono residual se faz necessário o teor de carbono original, neste caso da amostra de farinha de milho, obtido de um analisador elementar. O valor do carbono original foi de 40,1% e os teores de carbono residual (RC) obtidos estão expressos na **tabela 09**.

**Tabela 08.** Planejamento para digestão das amostras

Ensaio	Variáveis Independentes				Variável Dependente	
	Volume de H <sub>2</sub> O (mL)	Concentração de HNO <sub>3</sub> (M)	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Temperatura (°C)	Carbono (mg L <sup>-1</sup> )	Carbono residual (%)
<b>01</b>	1,0	2,0	2,0	120	836,1	26,0
<b>02</b>	1,0	2,0	2,0	160	935,9	29,1
<b>03</b>	1,0	14,0	2,0	120	566,9	17,6
<b>04</b>	1,0	14,0	2,0	160	200,8	6,24
<b>05</b>	-	2,0	3,0	120	510,0	15,8
<b>06</b>	-	2,0	3,0	160	1086,0	33,8
<b>07</b>	-	14,0	3,0	120	801,9	24,9
<b>08</b>	-	14,0	3,0	160	327,1	10,2
<b>09</b>	0,5	8,0	2,5	140	749,5	23,3

O *RCC* representa o carbono residual após a digestão em relação à massa total da amostra, enquanto que o *RC* quantifica o carbono residual em relação à fração de carbono presente na massa da amostra. Em condições analíticas, calculou-se o *RCC* conforme a **equação 04**.

**Equação 04**

$$RCC(\%) = \frac{C_{ICP} \times V_{afenido}}{M_{amostra} \times 10}$$

Onde:

$C_{ICP}$  – Concentração de carbono ( $mg L^{-1}$ ) obtida por ICP OES pela construção da curva analítica do carbono usando glicose como padrão;

$V_{afenido}$  – Volume completado usado na digestão (50mL);

$M_{amostra}$  – Massa da amostra de farinha de milho usada na digestão (400mg);

10 – Fator de conversão de unidades.

Assim, na **tabela 09** estão contidos os valores de *RC* obtidos no planejamento fatorial.

**Tabela 09.** Valores do carbono residual obtidos do planejamento fatorial.

Ensaio	RC 1 ± s	RC 2 ± s	RC 3 ± s	RC médio ± s	Desvio padrão (%)
<b>01</b>	23,35±2,88	24,77±2,88	30,05±2,88	26,06±2,88	2,88
<b>02</b>	25,47±8,56	21,04±8,56	41,02±8,56	29,17±8,56	8,56
<b>03</b>	13,99±2,65	20,09±2,65	18,92±2,65	17,93±2,65	2,65
<b>04</b>	5,29±0,86	7,40±0,86	6,22±0,86	6,30±0,86	0,86
<b>05</b>	11,22±13,43	43,91±13,43	24,35±13,45	26,49±13,43	13,43
<b>06</b>	35,32±11,37	46,99±11,37	19,24±11,37	33,85±11,37	11,37
<b>07</b>	13,84±13,60	43,91±13,60	41,33±13,60	33,02±13,60	13,60
<b>08</b>	11,80±3,92	7,29±3,92	11,48±3,92	6,85±3,92	3,92
<b>09</b>	12,40±17,21	15,48±17,21	34,86±17,21	20,91±17,21	17,21

Colocando os nove ensaios em ordem crescente de *RC*, temos: 04 < 08 < 03 < 09 < 01 < 05 < 02 < 07 < 06. Como afirma Araújo et al. (2002), os teores de carbono residual que ultrapassarem a percentagem de 13%, não são aptos para analisar



metais em amostras vegetais. Dessa maneira, excluem-se todos os ensaios, exceto os de numeração 04 e 08, que obtiveram valores de RC inferiores a 13%, tornando-as possíveis a determinação de metais. Analisando a eficiência dos ensaios 4 e 8, optar-se-ia pelo ensaio 4, pois apresentou menor valor de RC, porém realizou-se um teste *t* de *student* e pôde-se constatar que ambos não apresentam diferença significativa para um nível de 95% de confiança. O teste estatístico **t** foi determinado conforme a **equação 05** e **equação 06**.

**Equação 05.**

$$t = \frac{(x_1 - x_2)}{S_{comb} \times \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1 \times N_2}\right)^{0,5}}$$

**Equação 06.**

$$S_{comb} = \left(\frac{SQD}{Nt - N}\right)^{0,5}$$

Onde:

$S_{comb}$  – Desvio padrão combinado;

$(x_1 - x_2)$  – Diferença das médias;

$N_1 + N_2$  – Soma das réplicas;

$N_1 \times N_2$  – Produto das réplicas;

$Nt$  – Número total de réplicas;

$N$  – Número total de médias.

É possível expressar qualquer resultado analítico com confiabilidade, após comparação do *t* *student* tabelado (2,78) – com média experimental  $n = 3$  e  $\alpha = 5$  – *t* obtido (2,467). Como a relação  $t \text{ tabelado} > t \text{ obtido}$ , logo não existe diferença estatística entre os dois ensaios. Por consequência dessa assertiva, selecionou-se o ensaio 4, por dois motivos; primeiro, a utilização do volume do reagente  $H_2O_2$  foi menor; segundo, apresentou-se menor teor de carbono residual. Portanto, esse foi o método de digestão usado para selecionar qual ensaio será usado para a determinação dos metais.

Foi realizado um estudo que mostra o efeito de interação entre as variáveis independentes, para identificarmos a intensidade da influência na resposta, quando

avaliadas ao mesmo tempo. Isso mostra a influência significativa com o fim de melhorar possíveis condições experimentais.

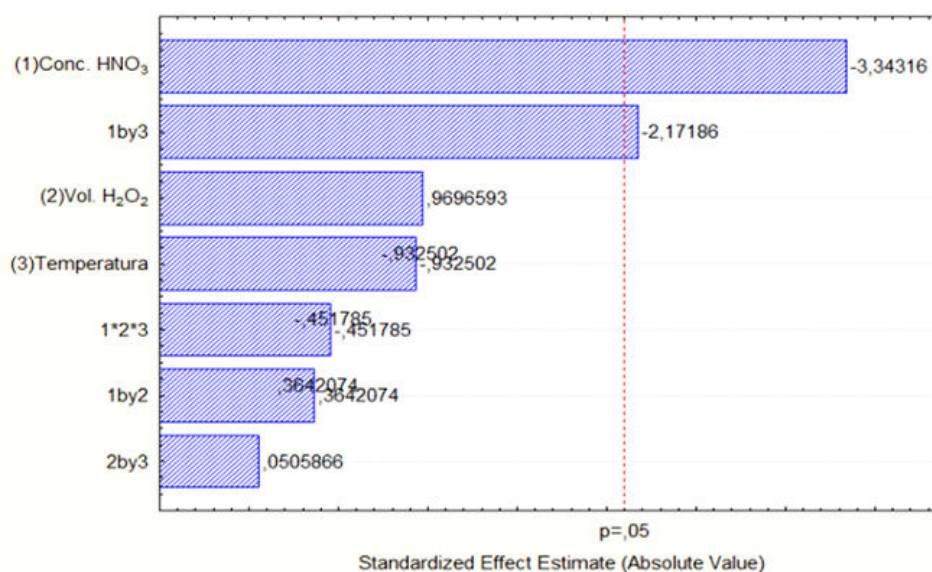
Os principais efeitos correspondem às mudanças de resposta média (RC) quando o nível de um fator é alterado de (-1) para (+1), mantendo outros fatores sem variar, ou seja, constantes. A **figura 13** mostra os principais efeitos individuais de cada variável, bem como suas interações, sendo como modelo quadrático, considerando interações entre as variáveis com um limite de confiança de 95%. O quadro ANOVA da **figura 13** mostra que a concentração de ácido nítrico, bem como sua interação com a temperatura são estatisticamente significados sobre a resposta da variável, estando marcados de vermelho.

**Figura 13.** Efeitos estimados do planejamento  $2^3$ .

Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(18)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	697,310	63,8568	10,91990	0,000000	563,152	831,468	697,310	63,85684	563,152	831,468
(1)Conc. HNO <sub>3</sub>	-452,868	135,4608	-3,34316	0,003619	-737,460	-168,275	-226,434	67,73040	-368,730	-84,137
(2)Vol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	131,351	135,4608	0,96966	0,345066	-153,242	415,943	65,675	67,73040	-76,621	207,971
(3)Temperatura	-126,318	135,4608	-0,93250	0,363417	-410,910	158,275	-63,159	67,73040	-205,455	79,137
1 by 2	49,336	135,4608	0,36421	0,719946	-235,257	333,928	24,668	67,73040	-117,628	166,964
1 by 3	-294,203	135,4608	-2,17186	0,043474	-578,795	-9,610	-147,101	67,73040	-289,398	-4,805
2 by 3	6,852	135,4608	0,05059	0,960212	-277,740	291,445	3,426	67,73040	-138,870	145,722
1*2*3	-61,199	135,4608	-0,45179	0,656820	-345,792	223,393	-30,600	67,73040	-172,896	111,696

Em consequência dos dados obtidos estatisticamente, formou-se na **figura 14**, o gráfico de Pareto.

**Figura 14.** Gráfico de Pareto.



Esse gráfico propõe uma análise visual mais simples para os fatores estudados na resposta. A magnitude dos efeitos é representada pelas colunas, e a magnitude dos efeitos, com significado estatístico para um nível de confiança igual a 95% ( $p = 0,05$ ), é representado pelas linhas.

Observou-se a concentração de  $\text{HNO}_3$  foi o fator de maior influência, atingindo um efeito estimado de aproximadamente -3,34. O sinal negativo é um indicativo de que a decomposição da matéria orgânica durante o processo de digestão é facilitado, como ocorre com a concentração de ácido nítrico. É notável a maior influência do ácido e isso acontece em decorrência do seu poder de exercer uma força de oxidação muito forte sobre a amostra em análise. Outro ponto importante é a interação do ácido com a temperatura, que também foi significativo para a análise. Dessa forma, os resultados apresentados pelo planejamento fatorial estão em concordância com outros trabalhos na literatura.

## 5.2. ANÁLISE DE METAIS

A linearidade é a capacidade de fornecer resultados de maneira diretamente proporcional, que relaciona à concentração de analito na amostra com um coeficiente de correlação (**R**), por meio de uma equação de reta. A ANVISA recomenda que para as análises, o valor de R deve ser superior a 0,99 para que fiquem ajustados todos dados na linha de regressão. O INMETRO determina satisfatório, os coeficientes maiores que 0,90, porém quanto mais próximo de 1,0, melhores são as condições para o processo da análise.

Para a construção das curvas analíticas foram construídas a partir de uma solução padrão contendo os metais Fe, Ca, K, Mg e Zn de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , preparada com 100 mL dos padrões com concentrações de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . Após a obtenção das curvas analíticas foi possível encontrar as concentrações dos metais nas amostras. A **tabela 10** mostra os valores de **R** obtidos e as equações das curvas para cada metal analisado.

**Tabela 10.** Valores do coeficiente de correlação e equações das curvas analíticas.

<b>Metal</b>	<b>Equação da curva analítica</b>	<b>Coeficiente de correlação (R)</b>
Ca	$y = 0,0053x + 0,0004$	0,9989
Fe	$y = 0,0238x + 0,0004$	0,9993
K	$y = 0,0620x + 0,0139$	0,9961
Mg	$y = 0,1102x + 0,0341$	0,9939
Zn	$y = 0,1169x + 0,0019$	0,9998

Ao analisar a **tabela 10** é possível verificar que as faixas estudadas foram lineares para todos os metais, tendo em vista que apresentaram coeficiente de correlação maior que 0,99, ou seja, condiz com a ANVISA, podendo ser considerável para continuar com as análises.

Após obtenção das curvas analíticas dos metais, foi possível encontrar as concentrações de cada um dos metais na amostra, apresentadas na **tabela 11** a seguir.

**Tabela 11.** Concentração dos metais nas amostras de farinha de milho.

<b>Concentração dos metais (mg kg<sup>-1</sup>)</b>					
<b>Amostra</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Zn</b>
<i>A</i> <sub>1</sub>	96,0	14,5	1530,0	239,0	9,2
<i>A</i> <sub>2</sub>	38,6	5,9	1410,0	201,0	7,2
<i>A</i> <sub>3</sub>	2,7	6,4	1250,0	194,2	4,4
<i>A</i> <sub>4</sub>	102,0	38,4	3135,0	258,0	27,3
<i>A</i> <sub>5</sub>	73,5	10,3	1230,0	344,0	12,5
<i>A</i> <sub>6</sub>	30,0	9,9	1790,0	378,0	9,9
<i>A</i> <sub>7</sub>	11,2	2,0	1710,0	253,0	2,9
<i>B</i> <sub>1</sub>	13,5	80,0	2015,0	413,0	4,0
<i>B</i> <sub>2</sub>	79,5	43,7	1005,0	150,0	4,1
<i>B</i> <sub>3</sub>	24,0	75,6	1560,0	322,5	7,5
<b>Média (mg/kg)</b>	47,1	28,67	1663,5	275,3	8,9

A Tabela Brasileira da Composição de Alimentos (TACO) é disposta com análises que avaliam a composição dos metais, numa média, exposta em miligramas para cada 100g da amostra, dessa maneira, podem-se comparar os valores obtidos na **tabela 11**. Além disso, os resultados indicaram que os teores de ferro de algumas amostras não correspondem aos valores estabelecidos pela Resolução RDC n°344 de 13 de dezembro de 2002, apresentando concentrações de ferro muito menores do valor estabelecido pela ANVISA, que é de 42 mg/kg. Por conta desse resultado, analisou-se as embalagens das referidas amostras e percebeu-se, que, as amostras flocadas de flocos grossos não eram fortificadas, quebrando um regulamento estabelecido e ratificando o motivo das concentrações de ferro serem tão baixas. As amostras do tipo fubá são fortificadas e por isso os resultados mostraram teor de ferro tão acima do padrão. As amostras analisadas pela TACO apresentam uma média de 90 mg/kg, provando mais uma vez a discrepância nas amostras de farinhas de milho comercializadas.

Referente às concentrações de K, Mg e Zn, estas se mostram abaixo das concentrações encontradas pela TACO (1%, 32% e 20%, respectivamente), em contra partida o Ca mostrou uma concentração muito maior (57%).

A estimativa da contribuição do consumo de farinha de milho com a Ingestão Diária Recomendada (IDR) para cada um dos metais (Ca, Fe, K, Mg e Zn) estão expostos na **tabela 12**. De acordo com o IBGE, a aquisição alimentar per capita domiciliar, mostra para o estado de Pernambuco um consumo médio de 9,225 kg/ano, sendo equivalente a 25,27 g/dia.

**Tabela 12.** Percentual de contribuição do consumo de farinha de milho com a IDR.

Ca	Fe	K	Mg	Zn
0,11%	5,16%	0,89%	2,66%	3,25%

Como nenhum valor percentual excedeu 100%, pode-se afirmar que nas diferentes amostras, os metais apresentaram níveis adequadas.

Diante disso as farinhas de milho são consumidas majoritariamente em toda extensão pernambucana, favorece a ingestão de metais sem riscos à saúde, por não apresentar valores acima do valor de ingestão recomendado pela OMS.

## 6. CONCLUSÕES

O emprego da digestão por via úmida com forno de micro-ondas mostrou-se eficiente para a determinação das concentrações de Ca, Fe, K, Mg e Zn. O estudo com diferentes variáveis a partir do planejamento fatorial  $2^3$  permitiu avaliar o método de digestão, que se mostrou mais adequado para a decomposição da matéria orgânica utilizando o menor volume de peróxido de hidrogênio (2M), temperatura de 160°C e concentração de ácido nítrico 14M, apresentando o menor teor de carbono residual, equivalente a 6,24%.

A validação do método desenvolvido foi realizada com a obtenção de ótimas curvas analíticas com linearidade ( $R \geq 0,9997$ ). Os resultados da concentração de ferro indicaram que os fabricantes não estão adicionando ferro à farinha de milho, conforme estabelece a resolução RDC n° 344 da ANVISA, sendo então necessária uma maior fiscalização de órgãos responsáveis, pois a carência de ferro gera problemas de saúde, como anemia.

Os demais metais apresentam variação em relação aos valores de concentração das amostras. O cálcio mostrou uma concentração média acima do analisado pela TACO, enquanto que o potássio, magnésio e zinco obtiveram uma concentração inferior. Também foi possível calcular a contribuição do consumo de farinha de milho, quando relacionada com a ingestão diária recomendada, para os metais avaliados, e esses se mostraram em níveis adequados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Resolução RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013. Brasília, 2013. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0042\\_29\\_08\\_2013.pdf/c5a17d2d-a415-4330-90db-66b3f35d9fbd](http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0042_29_08_2013.pdf/c5a17d2d-a415-4330-90db-66b3f35d9fbd)>. Acessado em: 17 mar. 2019.

ALESSI, M. O.; RAUPP, D. da S.; GARDINGO, J. R. Caracterização do processamento da farinha de milho biju para o aproveitamento dos subprodutos. **UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng.**, Ponta Grossa, v. 2, n. 9, p31-39, ago. 2003.

ALVIM, I. D.; SGARBIERI, V. C.; CHANG, Y. K. Desenvolvimento de farinhas mistas extrusadas à base de farinha de milho, derivados de levedura e caseína. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 22, n. 2, p. 170-176, 2002.

ANDREWS, N. C.; BRIDGES R.K. **Disorders of Iron Metabolism and Anemia Sideroblastic**. In: Nathan DG, Orkin SH (eds.) Hematology of Infancy and Childhood. 5. Ed. Philadelphia: WB Saunders Company, 1998. p. 424-61.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E.; **Mecanização No Preparo De Amostras Por Microondas**. O estado da arte, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AGRONEGÓCIO – ABAG. Mapa de produção. 2019. Disponível em: <[http://www.abag.com.br/mapa\\_producao/produto/milho#](http://www.abag.com.br/mapa_producao/produto/milho#)> Acessando em: 13 mai. 2019.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. **Planejamento e otimização de experimentos**. UNICAMP, Campinas, 1996. 66p.

BELLIDO, L.L. **Cultivos Herbáceos - Cereales**. Madrid: Mundi-Prensa, 1991. 539p.

BENDER, A. E. **Dicionário de nutrição e tecnologia de alimentos**. 4. Ed. São Paulo: Roca, 2016.

BLAUSTEIN M.P.; LEDERER W. J. Sodium/calcium exchange: its physiological implications. **Physiol Ver**, n. 79, p763-854, 2009.

BRAGA J. A. P.; HOKAZONO, M. **Sobrecarga de ferro: O ferro e a saúde das populações**. 1. Ed. São Paulo: Roca, 2006. 157p.

BRASIL. Diretrizes para a promoção da alimentação adequada e saudável. CONSEA. BRASIL. Lei de Segurança Alimentar e Nutricional: conceitos. CONSEA, 2006.

BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Pesquisa de Orçamentos Familiares. **Aquisição alimentar domiciliar per capita**. Brasil e Grandes Regiões. Rio de Janeiro, 2018. 282p.

BRASIL. Portaria nº. 326, de 30 de julho de 1997. Estabelece regulamento técnico condições higiênico-sanitárias e de boas práticas de fabricação para estabelecimentos produtores/industrializadores de alimentos. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 01 ago. 1997.

BRASIL. Resolução nº 344, de 13 de dezembro de 2002. Regulamento Técnico para a fortificação das Farinhas de Trigo e das Farinhas de Milho com Ferro e Ácido Fólico. Diário Oficial da União, Brasília, 18 dez. 2002.

BRASIL. Secretaria Especial do Desenvolvimento Social. História da fome no Brasil é tema de documentário. 2015. Disponível em: <<http://mds.gov.br/area-de-imprensa/noticias/2015/julho/historia-da-fome-no-brasil-e-tema-de-documentario>> Acessado em: 12 abr. 2019.

BRIDGES, K. R. **Iron metabolism and sideroblastic anemia**. In: Nathan DG, Oski FA (eds.) Hematology of infancy and childhood. 4. Ed. Philadelphia: Saunders Company, 1992. p. 391-412.

CAMPBELL, N. A., et al. **Membrane structure and function**. In **Biology**. 8. Ed. San Francisco: CA: Pearson, 2008. 137 p.

CARDOSO, W. S. et al. **Indústria Do Milho: Milho Biofortificado**. 2011. 211p.

COL, J. A. **Desenvolvimento de método analítico com emprego da espectrometria de absorção atômica para a determinação de Cd, Fe, Pb E Zn em amostras de interesse alimentício**. 2008. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

COMINETTI, C.; COZZOLINO, S. M. F.; **Funções Plenamente Reconhecidas de Nutrientes: Zinco**. Força-tarefa Alimentos fortificados e Suplementes (Comitê de Nutrição). International Life Sciences Institute, 2009. 20p.

COMO montar uma fábrica de farinha de mandioca e milho. Luanda, Angola: INAPEM, 1997. 33p.

COSTA, Elecy M. **Estratégias para caracterização de farinha de mandioca produzida no estado da Bahia**. 2012. 119 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador.

DALLMAN P. R.; YIP R.; OSKI F.A. **Iron deficiency and related nutritional anemias**. In: Nathan SG, Oski FA. Hematology of infancy and childhood. Philadelphia: WB Saunders Company, 1992. p. 413-444.

DUTRA DE OLIVEIRA, J. E.; MARCHINI, J. S. **Ciências nutricionais**. São Paulo: Sarvier Editora de Livros Médicos, 2003.

FARIA, L. C. **Espectrometria de absorção atômica**. Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Goiânia-GO, 2012.



FAVUS, M. J.; GOLTZMAN, D. **Regulation of calcium and magnesium**. In: ROSEN C.J.; COMPSTON J. E.; LIAN J.B. Primer on the Metabolic Bone Diseases and Disorders of Mineral Metabolism. 7th ed. Washington, DC: American Society for Bone and Mineral Research; p104-108, 2008.

FISBERG, M. et al. **Funções Plenamente Reconhecidas de Nutrientes: Ferro**. Força-tarefa Alimentos fortificados e Suplementos (Comitê de Nutrição). International Life Sciences Institute, 2008. 28p.

FONSECA, Henrique A. R. da. et al. Relações entre o potássio da dieta e a pressão arterial. **Rev. Bras. Hipertens**, v. 22, n. 1, p. 9-12, 2015.

GERMANO, M. I. S. **Treinamento de Manipuladores de Alimentos: fator de segurança alimentar e promoção da saúde**. São Paulo: Livraria Varela, 2003.

GIACOMELLI, D. et al. Composição nutricional das farinhas de milho pré-cozida, moída à pedra e da preparação culinária “polenta”. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 23, n. 3, p. 415-410, set. 2012.

HOENIG, M. Preparation steps in environmental trace element analysis – facts and Traps. **Talanta**, v. 54, p. 1021-1038, 2001.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, 1056p.

INSTITUTE OF MEDICINE. **Dietary reference intakes (DRI) for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc**. Washington D. C.: National Academy Press, 2001.

INSTITUTE OF MEDICINE. **Dietary Reference Intakes for Calcium and Vitamin D**. Washington, DC: The National Academies Press, 2011.

IOM. Institute of Medicine. Food and Nutrition Board. **Dietary Reference Intakes for Water, Potassium, Sodium, Chloride and Sulfate**. Washington, D.C. National Academic Press, 2004. 640p.

KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. **Introduction to Microwave Sample Preparation**. Washington: ACS Reference Book, 1988. 263p.

KORN, M. G. A. et al. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods - areview”. **Appl. Spectros. Rev.**, v. 2, n. 43, p67-92, 2008.

KRUG, F. J.; **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1. Ed. Piracicaba: Ed. USP, 2010. 340p.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de absorção atômica**. Parte 1. Fundamentos e atomização com chama, 2004. 40p.

LEMOS, Jullyane de O. M.; MOREIRA, P. V. L.; Políticas e programas de alimentação e nutrição: um passeio pela história. **Revista Brasileira de Ciências da Saúde**, v. 17, n. 4, p. 377-386, 2013.

MC COLLISTER, R. J. et al. Normal renal magnesium clearance and the effect of water loading, chlorothiazide, and ethanol in magnesium excretion. **J Lab Clin Med**, n. 14, p119-28, 1995.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel: Análise Química Quantitativa**. 6a ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002, p. 488.

MESQUITA, G. M. **Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica**. 2014. 134 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiana.

MOMEN, A. A. et al. Investigation of four digestion procedures for multi-element determination of toxic and nutrient elements in legumes by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 565 p. 81-88, 2006.

NELSON, David L. et. al.; **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 7. Ed. São Paulo: Artmed; Edicação New, 2018. 1312p.

NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO – NEPA. Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO. Campinas – SP, 2011. Disponível em: [http://www.cfn.org.br/wp-content/uploads/2017/03/taco\\_4\\_edicao\\_ampliada\\_e\\_revisada.pdf](http://www.cfn.org.br/wp-content/uploads/2017/03/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf) Acessado em: 21 abr. 2019.

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evaluation and future trends. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 2, n. 14, p174-182, 2003.

OLIVEIRA, Priscila de. et al. Crescimento e produtividade de milho em função da cultura antecessora. **Pesq. Agropec. Trop.**, Goiânia, v. 43, n. 3, p. 239-246, 2013.

PAES, M. C. D. Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. **Circular Técnica 75**, Sete Lagoas-Mg, Ed. 1, 2006.

SÃO JOSÉ, J. F. B. Contaminação microbiológica em serviços de alimentação. **J. Brazilian Soc. Food Nutr.**, São Paulo, v. 37, n. 1, p. 78-92, abr. 2012.

SECRETARIA DE COMERCIO EXTERIOR. Associação Brasileira das Indústrias do Milho. 2019. Disponível em: <http://mds.gov.br/area-de-imprensa/noticias/2015/julho/historia-da-fome-no-brasil-e-tema-de-documentario> Acessado em: 12 abr. 2019.

SECRETARIA DE COMERCIO EXTERIOR. Associação Brasileira das Indústrias do Milho. 2019. Disponível em: <http://www.abimilho.com.br/estatisticas/consumo>> Acessado em: 12 abr. 2019.

Secretaria de Vigilância em Saúde (SVS). Vigilância epidemiológica das doenças transmitidas por alimentos no Brasil. Brasília: SVS; 2008.

SIQUEIRA, E. M. A.; ALMEIDA S.G., ARRUDA S. Papel adverso do ferro. **Comum Ciênc Saúde**, v. 17, n. 3, p229-36, 2006.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 9. Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014, 1088p.

SNEDDON, J.; VINCENT, M. D. ICP-OES and ICP-MS for the determination of metals: application to oysters. **Analytical Letters**, v. 41, 2008, p. 1291-1303.

SCHWANZ, T. G.; MOHR, S.; PORTE, L. M. F.; ZANATTA, N.; BONACORSO, H. G.; MARTINS, M. A. P.; COSTABEBER, J. H. Determinação de bifenilos policlorados em milho através de extração em fase sólida seguida de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 553-558, 2012.

TONIAL, J. C. Falta de alimentos no mundo: problema de escassez ou de distribuição? **JURIS**, Rio Grande, n. 14, p. 69-80, 2009.

TORRES, Marcia R. S. G.; SANJULIANI, Antonio F. Ingestão de cálcio e fatores de risco cardiometabólico: onde estamos? **Revista do Hospital Universitário Pedro Ernesto**, UERJ, Rio de Janeiro, p. 46-53, 2011.

VANNUCCHI, H.; MONTEIRO, T. H.; **Funções Plenamente Reconhecidas de Nutrientes: Ácido Fólico**. Força-tarefa Alimentos fortificados e Suplementes (Comitê de Nutrição). International Life Sciences Institute, 2010. 24p.

VOGEL, M. Thomas. **Análise Química Quantitativa**. 6. Ed. LTC, 2002.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3. Ed. Weinheim, Wiley-VCH, 1999.

**APÊNDICE A** – Identificação das amostras de farinha de milho.

<b>Código</b>	<b>Processamento</b>	<b>Onde foi comprada</b>
A <sub>1</sub>	Flocadas com sal	Reg. Metrop. do Recife
A <sub>1</sub>	Flocadas com sal	Reg. Metrop. do Recife
A <sub>1</sub>	Flocadas com sal	Reg. Metrop. do Recife
A <sub>1</sub>	Flocadas com sal	Reg. Metrop. do Recife
A <sub>1</sub>	Flocadas com sal	Reg. Metrop. do Recife
A <sub>1</sub>	Flocadas com sal	Reg. Metrop. do Recife
A <sub>1</sub>	Flocadas com sal	Reg. Metrop. do Recife
B <sub>1</sub>	Fubá (flocos finos)	Reg. Metrop. do Recife
B <sub>2</sub>	Fubá (flocos finos)	Reg. Metrop. do Recife
B <sub>3</sub>	Fubá (flocos finos)	Reg. Metrop. do Recife

**APÊNDICE B** – Faixas de concentração das curvas analíticas para as técnicas ICP-OES e FAAS.

<b>Concetrações das curvas analíticas (mg L<sup>-1</sup>)</b>	
<b>ICP-OES</b>	
C	100; 300; 500; 800; 1000; 1800
<b>FAAS</b>	
Ca	0,01; 0,1; 1,0; 2,5; 3,0; 5,0
Fe	0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0
K	0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 10,0
Mg	0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0
Zn	0,01; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5