



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



ALETE PAIXÃO TEIXEIRA

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS EM ARROZ
EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA

Salvador
2010

ALETE PAIXAO TEIXEIRA

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS EM ARROZ
EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria das Graças A. Korn

Co-orientadora: Profa. Dra. Cristina M. Quintella

Co-orientadora: Profa. Dra. Martha T. P. O. Castro

Salvador

2010

Teixeira, Alete Paixão

Determinação de elementos essenciais em arroz empregando espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva / Alete Paixão Teixeira – Salvador: A. P. Teixeira, 2010.

71 Folhas

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria das Graças Andrade Korn

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Cristina M. Quintella

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Martha T. P. O. Castro

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2010.

A minha mãe, Maria Francisca

A memória de meu pai Agnaldo

Aos meus irmãos Agnaldo, Atenaldo, Ednaldo, Aline e Elinaldo

A Josias, meu esposo e sua família

*Aos meus sobrinhos Caio Vinícius, Joanna Rosa, Isabelle, Iuri Vinícius e Júlia
Eduarda*

As minhas cunhadas Aline, Edimari, Elane e Patrícia

Ao meu cunhado Jonas e sua filha Jamile

Aos amigos da família Andréa, Oldair e João Pedro

Aos meus irmãos em Cristo

E aos demais parentes.

“Graças TE dou, visto que por modo assombrosamente maravilhoso me formaste; as TUAS obras são admiráveis, e a minha alma o sabe muito bem.”

Salmos 139:14

.....
“Porque eu sei que o meu REDENTOR vive e por fim se levantará sobre a terra.”

Jó 19:25

.....
“Por esta razão sofro também estas coisas, mas não me envergonho; porque eu sei em quem tenho crido, e estou certo de que ELE é poderoso para guardar o meu depósito até aquele dia.”

I Timóteo 1:12

.....
“Porque, ainda dentro de pouco tempo, AQUELE que vem virá e não tardará.”

Hebreus 10:37

.....
“Inútil vos será levantar de madrugada, repousar tarde, comer o pão que penosamente granjeaste; aos Seus amados ELE o dá enquanto dormem.”

Salmos 127:2

AGRADECIMENTOS

Ao Criador e Mantenedor do universo, meu SENHOR DEUS, Amigo sempre presente, por SEU amor, justiça e misericórdia.

A minha família, abaixo de DEUS, meus melhores amigos, os principais responsáveis por todas as minhas conquistas.

À família adventista, meus amigos mais chegados, pelo calor da amizade e intercessões em meu favor ao SENHOR JESUS CRISTO, o Único Mediador entre DEUS e os homens.

À professora orientadora Dra. Maria das Graças Andrade Korn, pela disposição e compreensão.

Às professoras co-orientadoras Dra. Martha Castro e Dra. Cristina Quintella pela colaboração e paciência.

Aos professores do Instituto de Química e a todos os meus professores da UFBA, os quais contribuíram para minha formação acadêmica.

A todos os meus professores e companheiros de estudo desde o nível fundamental e principalmente os do Colégio Adventista de Itapagipe, onde cursei o Ensino Médio, que contribuíram significativamente no meu preparo para alcançar o nível superior.

Aos companheiros de trabalho do GPQA sempre disponíveis quando solicitados.

Aos companheiros de trabalho do LABLASER que me auxiliaram neste trabalho, em especial à amiga Érica, a Alexandre, Cristiane, Odete e Valéria.

Aos companheiros de estudo da Universidade Federal da Bahia, em especial Jessília, Joilma e Lindaura.

Aos funcionários do Instituto de Química, sempre prestativos, em especial os da biblioteca e dos colegiados de graduação e pós-graduação.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

Ao Programa de Pós Graduação do Instituto de Química da UFBA.

Ao LABLASER por ter disponibilizado o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X.

À Andréa Fernandes pela contribuição dada no pré-tratamento e análises das amostras.

Ao LAMET, Escola Politécnica-UFBA.

Ao DEA, Escola Politécnica-UFBA, em especial a Percílio.

Ao Profº Madson de Godói Pereira responsável pelo Laboratório de Química Analítica da UNEB e à aluna Taiana.

Ao LABEC, Escola Politécnica-UFBA.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Enfim, a todos que colaboraram direta ou indiretamente na realização desse trabalho.

RESUMO

O objetivo principal do trabalho foi à utilização da espectrometria de fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF) para determinação de elementos essenciais, tais como P, Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de arroz na forma de pastilhas como método alternativo, obtendo resultados com precisão e exatidão aceitáveis no controle de qualidade dos alimentos. A validação foi feita comparando os resultados obtidos pelo método proposto com valores certificados e com aqueles obtidos utilizando decomposição das amostras em forno de micro-ondas com cavidade e os digeridos foram usados para determinação dos analitos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A precisão foi avaliada em termos da repetibilidade, sendo que foram preparadas onze pastilhas do material de referência certificado de farinha de arroz 1568a NIST e efetuadas três medições em cada pastilha obtendo-se estimativas do desvio padrão relativo inferiores a 5%. A exatidão foi verificada com o material de referência certificado (farinha de arroz 1568a NIST) e o t-teste pareado revelou que não havia diferença significativa entre os valores certificados e obtidos ao nível de confiança de 95%. Foram obtidos os seguintes limites de detecção (LODs): 0,037 g 100g⁻¹ para P e 1,2; 3,9; 5,1 e 2,2 mg Kg⁻¹ para Cu, Fe, Mn e Zn, respectivamente. O procedimento proposto foi aplicado para P, Mn e Zn e apresenta vantagens tais como a redução do tempo de análise e a eliminação da etapa de decomposição da amostra, porém apresenta a desvantagem dos maiores LODs. De modo geral, os resultados são novas informações sobre a composição mineral do arroz consumido na cidade de Salvador, Bahia, sendo úteis para formação de base de dados.

Palavras chave: arroz, minerais, ICP OES ICP-MS e FRX

ABSTRACT

This work concerns the use the energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) in order to determine essential elements such as P, Cu, Fe, Mn and Zn in pellets of rice samples as an alternative method to obtain acceptable precision and accuracy in the quality control of foods. The validation was made comparing the results obtained for the proposed method with reference certified materials as well as sample obtained by microwave digestion and determination of the analytes employing inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The accuracy and precision were evaluated by the analysis of the pellets of the certified reference material NIST 1568a (rice flour) obtaining relative standard deviations below 5%. The paired t-test at 95% confidence level showed that there was no significant difference between the means of the certified and obtained values. The limits of detection (LOD) obtained in mg kg^{-1} , were: 370, 1.2, 3.9, 5.1 and 2.2 for P, Cu, Fe, Mn and Zn, respectively. The proposed method was applied to P, Mn and Zn. It presents advantages such as reduction of the analysis time and the elimination of the stage of decomposition of the sample, however it presents the disadvantage of the biggest LODs. The results obtained consist of new information on the mineral composition of the rice consumed in the city of Salvador, Bahia, being useful as an information data-base.

Keywords: rice, minerals, ICP OES, ICP-MS and XRF

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de arroz.....	3
Figura 2 - Ilustração de um grão de arroz	5
Figura 3 - Processo de aprisionamento dos nutrientes no arroz parboilizado polido	9
Figura 4 - (A) Efeito fotoelétrico; (B) Emissão de raios X provenientes de transições eletrônicas	16
Figura 5 - Diagrama das transições eletrônicas e suas respectivas denominações	17
Figura 6 - Esquema básico dos espectrômetros de fluorescência de raios X de energia dispersiva.....	18
Figura 7 - Moinho C.M.T. Company LTD modelo TI-100. (A) equipamento; (B) frasco; (C) barra.....	23
Figura 8 - Prensa Shimadzu modelo MP-35. (A) equipamento; (B) suportes e molde.....	24
Figura 9 - Espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva Shimadzu EDX-900	25
Figura 10 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	26
Figura 11 - Amostras de arroz polido, parboilizado polido, parboilizado integral e integral respectivamente. (A) grão; (B) pó; (C) pastilha	27
Figura 12 - Molde da prensa. (A) original; (B) adaptado.....	28
Figura 13 - Espectros superpostos das amostras P11, PP22, PI8 e I21	42
Figura 14 - Concentração média de P ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em amostras arroz declarados em tabelas de alimentos e/ou artigos	46
Figura 15 - Concentração média de Mn e Zn (mg Kg^{-1}) em amostras arroz declarados em tabelas de alimentos e/ou artigos	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração de minerais em arroz integral e polido	7
Tabela 2 - Contribuição do consumo de arroz polido à ingestão diária recomendada (IDR) de sete minerais conforme consumo diário médio per capita	12
Tabela 3 - Métodos empregados para determinação elementar em arroz	14
Tabela 4 - Amostras de arroz escolhidas como padrões para a curva de calibração	28
Tabela 5 - Programa de aquecimento para o procedimento de digestão assistida por micro-ondas (MW)	229
Tabela 6 - Características e parâmetros operacionais do FAAS	30
Tabela 7 - Parâmetros operacionais para o ICP-MS	31
Tabela 8 - Parâmetros operacionais para o ICP OES	32
Tabela 9 - Parâmetros operacionais para o EDXRF	33
Tabela 10 - Parâmetros de validação para o FAAS	35
Tabela 11 - Comparação dos resultados obtidos para Fe, Mn e Zn por ICP-MS	36
Tabela 12 - Comparação dos resultados obtidos para P e Cu por ICP OES	37
Tabela 13 - Padrões de calibração	37
Tabela 14 - Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) da análise de pastilhas por EDXRF	38
Tabela 15 - Curvas analíticas das amostras padrão empregando EDXRF	339
Tabela 16 - Valores obtidos para os padrões e o material de referência certificado	40
Tabela 17 - Teste de repetibilidade	41
Tabela 18 - Concentrações médias e desvios dos resultados obtidos por EDXRF	43
Tabela 19 - Identificação das amostras conforme informações da embalagem	44
Tabela 20 - Composição mineral de amostras de arroz submetidas a diferentes processos de beneficiamento	45

Tabela 21 - Teor de nutrientes inorgânicos ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$ para P e mg Kg^{-1} para Mn e Zn) em amostras arroz declarados em tabelas de alimentos e/ou artigos	48
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ICP OES	Do inglês: <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado)
ICP-MS	Do inglês: <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado)
FRX	Fluorescência de Raios X
XRF	Do inglês: <i>X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X)
EDXRF	Do inglês: <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva)
ET AAS	Do Inglês: <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica)
HG AAS	Do inglês: <i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto)
AAS	Do inglês: <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica)
AFS	Do inglês: <i>Atomic Fluorescence Spectrometry</i> (Espectrometria de Fluorescência Atômica)
CV AAS	Do inglês: <i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio)
FAAS	Do inglês: <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama)
FAES	Do inglês: <i>Flame Atomic Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Atômica com Chama)
VIS	Visível
INAA	Do inglês: <i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i> (Análise por Ativação Neutrônica Instrumental)
NIST	Do inglês: <i>National Institute of Standards and Technology</i>
MRC	Material de Referência Certificado
CCD	Do inglês: <i>Charged Coupling Device</i> (Dispositivo de Carga Acoplada)
LOD	Do inglês: <i>Limit of Detection</i> (Limite de Detecção)
LOQ	Do inglês: <i>Limit of Quantification</i> (Limite de Quantificação)

Lista de abreviaturas e siglas

RSD	Do inglês: Relative Standard Deviation (Desvio Padrão Relativo)
PTFE	Do inglês: Polytetrafluoroethylene (politetrafluoroetileno)
MW	Do inglês microwave (micro-ondas)

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xii
CAPÍTULO I: Introdução Teórica.....	1
1.1 INTRODUÇÃO	2
1.1.1 Anatomia e Composição Nutricional	4
1.1.2 Beneficiamento do Grão	7
1.1.3 Padrão Oficial de Classificação	9
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
1.3 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	16
1.3.1 Aspectos Instrumentais.....	17
1.3.2 Interferências	119
1.4 OBJETIVOS	20
1.4.1 Objetivo Geral.....	20
1.4.2 Objetivos Específicos.....	20
CAPÍTULO II: Parte Experimental.....	21
2.1 DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS.....	22
2.2 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	22
2.3 AMOSTRAS E MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO.....	22
2.4 INSTRUMENTAÇÃO.....	23
2.4.1 Trituração e compactação das amostras	23
2.4.2 Preparo e quantificação dos padrões	24
2.4.3 Determinação dos analitos	25
2.5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	26
2.5.1 Pré-tratamento das amostras	26
2.5.2 Preparo e quantificação dos padrões	28
2.5.2.1 Procedimento de digestão assistido por radiação micro-ondas	229
2.5.2.2 Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)	229
2.5.2.3 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	30
2.5.2.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	31
2.5.3 Determinação dos analitos por EDXRF	33

CAPÍTULO III: Resultados e Discussão	34
3.1 PREPARO E QUANTIFICAÇÃO DOS PADRÕES.....	35
3.1.1 Resultados obtidos empregando FAAS	35
3.1.2 Resultados obtidos empregando ICP-MS.....	36
3.1.3 Resultados obtidos empregando ICP OES.....	37
3.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO	37
3.2.1 Limite de detecção e quantificação.....	38
3.2.2 Linearidade	339
3.2.3 Exatidão e precisão	339
3.4 APLICAÇÃO DO MÉTODO.....	41
CAPÍTULO IV: Considerações Finais.....	50
CAPÍTULO V: Referências Bibliográficas.....	52

Capítulo I

Introdução Teórica

1.1 INTRODUÇÃO

Os cereais são sementes ou grãos comestíveis das plantas herbáceas da família Gramineae (DENDY e DOBRASZCZYK, 2001). Diferente das outras gramíneas, os cereais têm a peculiaridade de não dispersar as suas sementes, mas de mantê-las unidas em forma de espigas (BURKHARD, 1984).

Dentre os cereais mais consumidos nas antigas e modernas civilizações destacam-se o arroz, a aveia, a cevada, o centeio, o milho, o milheto, o trigo e o sorgo. As civilizações da Babilônia, do antigo Egito, da Grécia e de Roma consumiam dietas à base de trigo, cevada e milheto. A Índia, a China, o Japão e outras zonas do Oriente utilizavam o arroz. As civilizações do Novo Mundo como as dos Incas, Maias e Astecas utilizavam o milho e as tribos da África negra, o sorgo e o milho (SALINAS, 2002).

Atualmente os cereais mais importantes, econômica e nutricionalmente são o trigo, o milho e o arroz. (DENDY e DOBRASZCZYK, 2001; VIEIRA et al., 2008; FARIA et al., 2006).

O fato de os cereais terem tido e manterem tanta primazia na alimentação humana se deve a vários fatores: os grãos são alimentos de fácil conservação, bastando apenas preservá-los da umidade; podem crescer em terrenos de natureza muito variada; são matéria prima de fácil industrialização permitindo apresentação muito diversificada; estão inclusos na base da Pirâmide dos Alimentos satisfazendo mais de 50% das necessidades tanto de energia como de proteínas; as características que lhe são comuns, como sabor e aroma suaves, a fácil digestão e absorção para quase todas as idades são outros tantos fatores que favorecem a preferência que se tem por eles (SCHILLING, 1998; SALINAS, 2002).

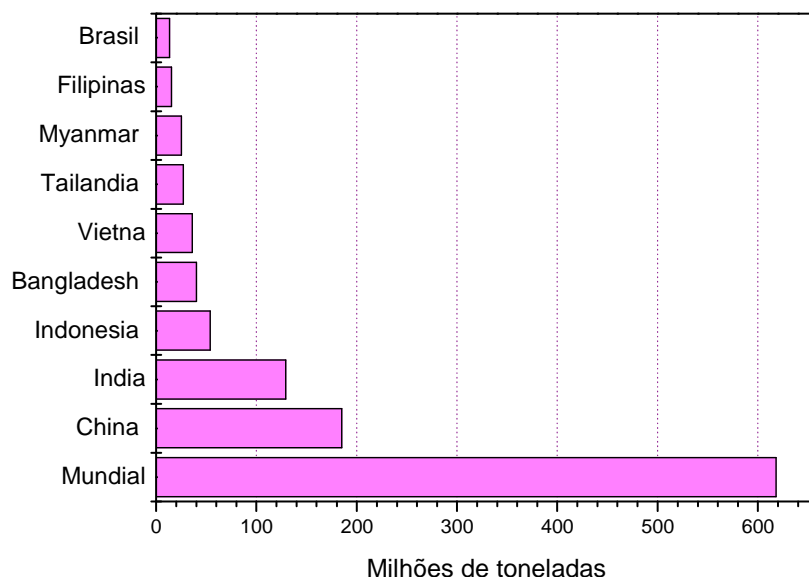
Apesar da produção mundial de arroz ser inferior à de trigo e a de milho, ele é considerado o cereal mais importante na dieta humana. Consumido por cerca de 2/3 da população mundial; principal fonte de energia da dieta para a metade dessa mesma população; alimento de baixo custo, fácil e rápido preparo e bastante versátil, pois combina com várias preparações (STORK, 2004).

A importância do arroz é destacada principalmente nos países em desenvolvimento onde é considerado um dos alimentos com melhor balanceamento nutricional, pois fornece 20% da energia e 15% da proteína per capita necessários

ao homem (POCOJESKI, 2007; ZANÃO et al., 2009). Esses países desempenham papel estratégico em níveis social e econômico, pois são responsáveis por 95,2% do consumo e 95,9% da produção mundial.

A Ásia é responsável por 88,95% do consumo mundial, seguida das Américas (4,94%), África (4,91%), Europa (1,03%) e Oceania (0,16%). Em termos de produção observa-se uma relação semelhante entre os continentes: a Ásia é o maior produtor mundial (90,5%), seguida das Américas (5,9%), África (3,0%), Europa (0,5%) e Oceania (0,1%).

O Brasil participa com 2,17% da produção mundial e destaca-se como o único país não-asiático entre os 10 maiores produtores conforme mostrado na Figura 1. Sua produção se concentra principalmente no Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Mato Grosso, Maranhão e Pará.



Fonte: EMBRAPA, 2010

Figura 1 - Produção mundial de arroz

Apesar do grande volume de produção mundial de arroz, apenas cerca de 5% é destinado à exportação. Os maiores exportadores são a Tailândia, a Índia, o Vietnã e os Estados Unidos (NUNES et al., 2003; JORHEM et al., 2008; WALTER et al., 2008; EMPRAPA, 2010).

O maior consumo do arroz ocorre na forma de grão. Os mais consumidos são, em ordem decrescente, o polido, o parboilizado e o integral, entretanto o consumo de arroz integral vem crescendo devido ao estímulo dado através de recomendações relacionadas a seu maior benefício para uma dieta mais saudável (STORK, 2004; JORHEM et al., 2008; MIRA et al., 2008; WALTER et al., 2008).

Apenas uma pequena quantidade do arroz é consumida como produtos processados tais como amido, farinha de arroz, alimentos infantis, óleo, pipoca, entre outros.

No beneficiamento do arroz polido são obtidos grãos quebrados, classificados como quirera. Esse subproduto é utilizado na produção de bebidas alcoólicas e vinagre. O farelo obtido após o descascamento do arroz é destinado para uso agrícola como ração animal e no condicionamento de solos. Na indústria é usado em diversas formulações alimentícias devido ao seu alto teor de nutrientes, na produção de óleo, combustíveis, furfural, isolantes, e abrasivos. O farelo desengordurado restante é pouco valorizado sendo destinado para alimentação animal. A casca é o subproduto mais valioso. Sua aplicação é bastante variada, entretanto sua principal utilização é na geração de energia térmica. Alguns dos diversos estudos realizados envolvem a utilização da casca de arroz na manufatura de carvão ativado e a utilização de suas cinzas como bioissorvente na remoção de espécies metálicas; na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados e materiais refratários, bem como na produção de cimento portland e na forma de agregado em argamassas e concretos devido ao seu elevado teor de óxido de silício. (DELLA et al., 2001; DENDY e DOBRASZCZYK, 2001; FEDDERN et al., 2007; FOLETTO et al., 2007; SCHETTINO JR et al., 2007; LIMBERGER et al., 2008; VIEIRA et al., 2008; MIMURA et al., 2010).

1.1.1 Anatomia e Composição Nutricional

O arroz é uma planta pertencente à Família Oryzae. A espécie *Oryza sativa*, Linn. é uma cultura extremamente versátil que se adapta a diferentes condições de solo, seja em terrenos secos ou alagados, com água corrente ou parada, em argila, pântanos ou em areia e em diferentes condições de clima, desde zonas tropicais a zonas temperadas, entretanto o maior sucesso na produção do

grão desse cereal ocorre em regiões com água em abundância, seja de chuva, de inundações ou de irrigação. Sempre que houver sol e água pode se encontrar uma variedade adequada.

As duas subespécies principais são *japonica* e *indica*. O arroz *japonica* é também conhecido como *sinica*, apresenta grãos curtos e é resistente ao frio. A subespécie *indica* apresenta grãos longos e é de clima tropical. Para os grãos intermediários às vezes é empregado o termo *javanica*. Uma outra espécie de arroz é a *Oryza glaberrima* Steudal originária da África. Essa espécie é cruzada intensivamente com a *Oryza sativa* (ZANÃO et al., 2009; DENDY e DOBRASZCZYK, 2001).

O grão de arroz é formado pela cariopse e por uma camada protetora, a casca conforme esquematizado na Figura 2. A casca corresponde a cerca de 20% da massa do grão bruto e é composta por duas folhas modificadas, a pálea e a lema. A cariopse é formada pelas camadas de farelo e o endosperma. O farelo consiste de pericarpo, tegumento, camada de aleurona e gérmen ou embrião que representam 8,5 a 14,8% do arroz integral. O endosperma compreende cerca de 89 a 94% da massa do grão integral.

O arroz é constituído principalmente por amido, seguido por proteínas, lipídios, fibras, minerais e vitaminas. Entretanto, a proporção dessas frações é sensível a diferenças varietais, ambientais, de manejo, processamento e armazenamento. Estas e outras variações, tais como a distribuição não uniforme dos nutrientes nas diferentes partes do grão conduzem à produção de grãos com características nutricionais diferenciadas.

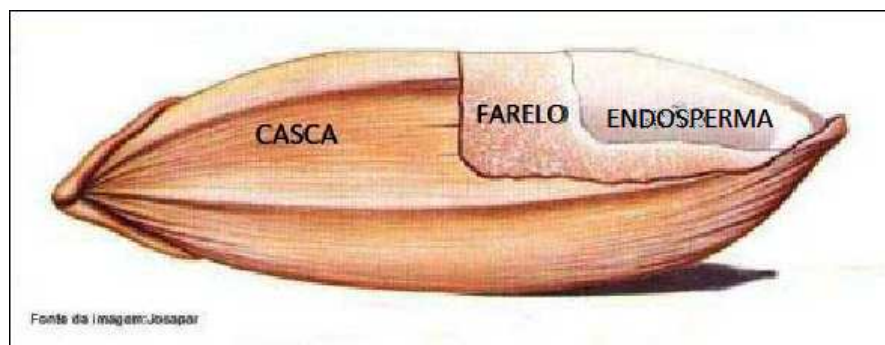


Figura 2 - Ilustração de um grão de arroz

Os carboidratos são os principais constituintes do arroz, sendo o amido o principal correspondendo a aproximadamente 90% no endosperma. Além do amido estão presentes no farelo pequenas quantidades de fibras e açúcares livres, tais como sacarose, glicose e frutose.

O conteúdo de proteína do arroz é de aproximadamente 7% sendo este variável no farelo e no endosperma em função de características genóticas, adubação nitrogenada, radiação solar e temperatura durante o desenvolvimento do grão. É nas proteínas que se encontra a maior quantidade de aminoácidos do arroz. Além dos aminoácidos protéicos, uma pequena quantidade de aminoácidos livres está localizada no farelo e uma concentração menor no endosperma.

Os lipídios são encontrados principalmente no gérmen e na camada de aleurona, adicionalmente no endosperma ou associados a grânulos de amido. Dessa forma o arroz polido possui concentração de amido inferior à do arroz integral devido ao polimento.

A concentração de minerais é diferenciada em cada fração do grão. Na casca o silício é o elemento dominante. De forma geral a maior concentração ocorre nas camadas externas do grão. Os componentes dominantes são fósforo, potássio, enxofre, magnésio e silício. Outros minerais presentes são ferro, zinco, sódio, cálcio, cobre e manganês, sendo o sódio e o cálcio os que apresentam distribuição mais uniforme, favorecendo a permanência de quantidades apreciáveis dos mesmos após o polimento. O conteúdo mineral é influenciado pelo fator genético, condições de cultivo e pelo processamento. Na Tabela 1 é apresentado um resumo da composição mineral do arroz integral e polido com 14% de umidade. Embora o arroz integral tenha maior concentração de minerais do que o polido não significa necessariamente maior quantidade de minerais absorvidos pelo organismo, pois a biodisponibilidade desses minerais no organismo pode ser afetada pela presença de maiores teores de fibra e ácido fítico no arroz integral.

Da mesma forma que os minerais, a concentração de vitaminas é maior nas camadas externas do grão e são afetadas por fatores genéticos, condições de cultivo e beneficiamento. As principais vitaminas são as do complexo B e a vitamina E. Outras com concentrações insignificantes são as vitaminas A, D e C (STORK, 2004; WALTER et al., 2008).

Tabela 1 - Concentração de minerais em arroz integral e polido

Macrominerais	Arroz integral	Arroz polido
	g 100g ⁻¹	
Ca	0,01 - 0,05	0,01 - 0,03
Mg	0,02 - 0,15	0,02 - 0,05
P	0,17 - 0,43	0,08 - 0,15
K	0,06 - 0,28	0,07 - 0,13
Si	0,06 - 0,14	0,01 - 0,04
S	0,03 - 0,19	0,08
Microminerais	µg g ⁻¹	
Al	0,3 - 26,0	0,1 - 2,2
Cd	0,02 - 0,16	0,025
Cl	210 - 560	200 - 300
Co	0,03 - 0,04	0,017
Cu	1 - 6	2 - 3
I	0,03	0,02
Fe	2 - 52	2 - 28
Mn	2 - 36	6 - 17
Ni	0,2 - 0,5	0,14
Se	0,3	0,3
Na	17 - 340	5 - 86
Zn	6 - 28	6 - 23

Fonte: Adaptado de Walter et al., 2008

1.1.2 Beneficiamento do Grão

O grão de arroz precisa passar por processos de beneficiamento para que esteja na forma adequada para ser adquirido pelo consumidor sendo classificado nos subgrupos: polido, polido parboilizado, integral e integral parboilizado. (STORK, 2004).

O descascamento é a primeira etapa do beneficiamento. Nesta etapa separa-se a casca da cariopse, obtendo-se o arroz integral. Embora o conteúdo mineral do arroz integral seja superior, fatores relacionados com a sua palatabilidade, tempo mais prolongado de cozimento e baixa vida de prateleira influenciam negativamente o seu consumo (WALTER et al., 2008; STORK, 2004).

Estudos epidemiológicos relacionam a ingestão regular de arroz integral com diferentes efeitos no organismo. São relatados efeitos benéficos à saúde como auxílio no controle da glicose sanguínea, redução de lipídios séricos e da pressão arterial, entre outros que reduzem o risco de doenças crônicas, como diabetes, doenças cardiovasculares, determinados tipos de câncer além de prevenir problemas de constipação, hemorróidas, obesidade e diminuição na produção de compostos tóxicos e mutagênicos (BURKHARD, 1984; STORK, 2004; MIRA et al., 2008; WALTER et al., 2008).

Após descascamento os grãos podem ser submetidos ao polimento, processo em que o farelo é removido restando apenas o endosperma que consiste no arroz polido ou branco. O objetivo do polimento é melhorar a aparência e a palatabilidade do arroz, contudo, visto que as camadas externas apresentam maiores quantidades de proteínas, lipídios, fibra, minerais e vitaminas e o centro é rico em amido, o polimento apresenta a desvantagem da redução do teor de nutrientes, exceto de amido. Quanto maior a intensidade do polimento, maior número de camadas são perdidas resultando em uma maior perda de nutrientes (STORK, 2004). As maiores perdas em termos de nutrientes inorgânicos ocorrem para Ca, P, Mg, K, Fe, Zn, Cu e Mn (OKADA et al., 2007).

Quando os grãos são submetidos à parboilização pode-se obter o arroz parboilizado integral ou polido (WALTER et al., 2008). A origem do termo é derivada da expressão em inglês: parboiled = partial (parcial) + boiled (cozido), sendo assim o processo também denominado de pré-cozimento. (CAMAQUÃ ALIMENTOS, 2008). A parboilização é um processo no qual o arroz em casca é imerso em água potável, à temperatura superior a 58°C por cerca de seis a nove horas com a finalidade de gelatinizar o amido. Em seguida é realizado o resfriamento e a secagem, etapa em que o endosperma fica mais duro, reduzindo a possibilidade de ocorrência de grãos quebrados durante o processamento (STORK, 2004; FARIA et al., 2006; JORHEM et al., 2008).

Esse processo aumenta a vida de prateleira comparada ao arroz integral devido à inativação de enzimas; esteriliza o grão através do endurecimento do grão na etapa de gelatinização diminuindo assim a infestação de insetos; minimiza a quebra dos grãos durante o beneficiamento aumentando assim a renda de moagem; aprisiona minerais e vitaminas através de sua solubilização e migração das camadas

externas para o centro do grão visto que sua ambientação é favorecida pela gelatinização do amido evitando a remoção excessiva desses nutrientes durante o polimento (Figura 3); reduz a adesividade e aumenta a resistência à desintegração dos grãos durante o cozimento (STORK, 2004; HEINEMENN et al., 2005; FARIA et al., 2006; DORS et al., 2009;).



Fonte: CARDOSO, R., Processamento do arroz, Seminário apresentado em aulas, 2006

Figura 3 – Processo de aprisionamento dos nutrientes no arroz parboilizado polido

1.1.3 Padrão Oficial de Classificação

Conforme o Regulamento Técnico do arroz no Brasil (Instrução Normativa Nº 6) os grãos provenientes da espécie *Oryza sativa* L. são classificados em grupos, subgrupos, classes e tipos.

Segundo a forma de apresentação o arroz será classificado nos grupos em casca ou beneficiado.

De acordo com o processo de beneficiamento o arroz em casca será classificado nos subgrupos natural e parboilizado e o arroz beneficiado nos subgrupos integral, polido, parboilizado integral e parboilizado polido.

De acordo com as dimensões do grão, após o polimento existem cinco classes: longo fino que corresponde ao produto com no mínimo 80% dos grãos inteiros com comprimento maior ou igual a 6 mm, espessura menor ou igual a 1,90 mm e a relação comprimento/largura maior ou igual a 2,75 após o polimento dos grãos; longo é produto com no mínimo 80% dos grãos inteiros com comprimento maior ou igual a 6 mm; médio, produto que contém no mínimo 80% dos grãos inteiros com comprimento maior ou igual a 5 mm e menor que 6 mm; curto, corresponde ao produto com no mínimo 80% dos grãos inteiros com comprimento menor que 5 mm; e misturado que é a classe cujo produto não se enquadra em nenhuma das demais.

De acordo com a qualidade, o arroz será classificado em cinco tipos, expressos por números arábicos e definidos conforme limite máximo de tolerância estabelecido para os defeitos. Os produtos com defeitos acima do limite estabelecido são considerados como Fora do Tipo. O produto é qualificado conforme percentagem de grãos com os seguintes defeitos: ardidos, picados ou manchados; gessados e verdes; vermelhos e pretos; amarelos, ardidos e enegrecidos; não gelatinizados; danificados; mofados e ardidos; total de quebrados e quirera; mofados, ardidos e enegrecidos; rajados; quirera e pela presença de matérias estranhas e impurezas entre os grãos (IRGA, 2010).

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A composição nutricional do alimento é o parâmetro mais importante para o planejamento de dietas balanceadas, no entanto este não é um requisito exigido no Regulamento Técnico do Arroz. Visto a importância do arroz na dieta de grande parte da população, o conhecimento desses valores pode afetar diretamente a saúde humana (STORK, 2004).

Compilações de dados que resultam nas tabelas de composição de alimentos além de fornecerem informações nutricionais para uma dieta balanceada são importantes para os estudos epidemiológicos que investigam a relação entre dieta e saúde, no controle de qualidade dos alimentos industrializados, no desenvolvimento de novos produtos e no fornecimento de informações ao consumidor na forma de rotulagem nutricional (OKADA et al., 2007).

Tabelas de composição de alimentos são construídas com o objetivo de se obter os teores dos nutrientes de forma mais abrangente visto que eles variam conforme fatores inerentes (idade, maturidade, espécies, variedades e cultivo), ambientais (clima, tipo de solo, quantidade de solo, quantidade de chuva e estações do ano), de processamento (tempo de armazenagem, métodos de preparação e preservação) e pelo uso de aditivos e fortificações. Portanto é necessário o estabelecimento de tabelas de composição em nível nacional e também regional (STORK, 2004; OKADA et al, 2007).

Heinemann et al. afirmam que o conteúdo mineral do arroz é fortemente afetado pela disponibilidade de nutrientes no solo, práticas agrícolas, diferenças varietais e condições de processamento. Eles apresentam uma comparação de dados da literatura sobre a composição mineral de amostras de arroz integral provenientes da Austrália, Índia, Estados Unidos da América, México, Alemanha, Filipinas e outros enfatizando que existem diferenças para fósforo, manganês e sódio. Também analisaram amostras de arroz integral, parboilizado integral, parboilizado polido e polido, comercializadas no Brasil.

Okada et al. compararam os teores obtidos pelo método que propuseram com informações de sete tabelas de composição de alimentos

observando discrepâncias para cálcio, ferro, sódio e potássio (OKADA et al., 2007).

Jayasekera e Freitas analisaram amostras de arroz consumidas no Sri Lanka e compararam com resultados reportados de outros países encontrando concentrações inferiores para todos os elementos determinados.

Embora o arroz não seja uma fonte rica em nutrientes inorgânicos, o seu alto consumo diário pode contribuir significativamente na Ingestão Diária Recomendada (IDR) de alguns nutrientes como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 - Contribuição do consumo de arroz polido à ingestão diária recomendada (IDR) de sete minerais conforme consumo diário médio per capita

Mineral	Contribuição para a IDR (%)	
	Brasil (108 g)	Extremo oriente (278 g)
Mn	49,8	128,2
Cu	26,4	67,9
Zn	19,1	49,2
P	14,2	36,6
Mg	10,8	27,8
Fe	2,47	6,36
Ca	0,47	1,21

O consumo médio anual per capita de arroz no Brasil foi de 39,6 kg/ano no período de 1964 a 2000, o que conduz a uma ingestão diária superior a 100 gramas. Na Ásia esse consumo foi de 81 kg/ano e na América do Sul e Norte estimado em 31,1 e 11,2 kg/ano respectivamente em 2000. (HEINEMANN et al., 2005; OKADA et al., 2007; JORHEM et al., 2008; WALTER et al., 2008).

Em países em que o arroz é a principal fonte de alimento ocorre uma grande incidência da chamada “fome oculta” que é causada pela baixa ingestão de vitaminas e minerais, em especial ferro e zinco (STORK, 2004). A construção de tabelas de composição para o arroz poderia contribuir significativamente para evitar esse tipo de “fome”, visto que seu consumo poderia ser incentivado conforme o teor de minerais que varia em função de fatores inter-relacionais, condições de plantio relacionadas ao solo, estágio de

maturação da planta, fatores ambientais, condições de processamento e estocagem.

Quanto às técnicas analíticas para quantificação dos nutrientes inorgânicos em alimentos, Okada et al. afirmam que as mais adequadas 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). Essas técnicas exigem prévia destruição total ou parcial da matéria orgânica presente na amostra.

O procedimento oficial de destruição da matéria orgânica, o método de destruição total por via seca (calcinação), requer um tempo relativamente longo para sua execução, o que tem promovido buscas por alternativas mais rápidas que vão desde métodos convencionais de digestão por via úmida aos mais sofisticados como utilização de micro-ondas.

O uso da radiação micro-ondas, seja em sistemas abertos ou fechados, apresenta a vantagem de melhor eficiência de decomposição e velocidade, mas apesar desses avanços, métodos convencionais como o aquecimento de amostras em chapas ou em blocos digestores na presença de ácidos e oxidantes continuam sendo investigados, pois apresentam vantagem de um baixo custo (OKADA et al., 2007). Algumas aplicações relacionadas com a determinação de elementos essenciais e tóxicos em amostras de arroz estão apresentadas de forma sumarizada na Tabela 3.

Tabela 3 - Métodos empregados para determinação elementar em arroz

Analitos	Preparo da amostra	Técnicas de determinação	Referências
Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn	Digestão com HCl em placa aquecedora	ICP OES	OKADA et al., 2007
Cd, Pb e As	Digestão com HNO ₃ em micro-ondas e calcinação	ET AAS e ICP-MS	JORHEM et al., 2008
As total e As inorgânico	Digestão com NaOH e digestão com HCl	ICP-MS e HG AAS	SCHOOFF et al., 1999
Cr, Cu e Zn Cd	Digestão com HNO ₃ -HClO ₄ -HF	ICP OES ET AAS	SCHUHMACHER et al., 1994
Cr	Digestão com HNO ₃ -H ₂ SO ₄ -HClO ₄	ET AAS	MATEOS et al., 2005
Na, K, Mg, Zn, Mn, Cu, Fe, Ca, Al, Ba, Cd, Cr, Ni, Co e Pb	-	AAS	SHAR et al., 2003
Cd, Pb, K, Cu, Ca, Fe e outros analitos	Digestão com HNO ₃ -H ₂ SO ₄ -HClO ₄ em bloco digestor	ICP OES	ZHANG et al., 1997
Mg	-	Polarografia e AAS	ZHOU et al., 2006
Se	Digestão com HNO ₃ -HClO ₄ -HCl	AFS	HU et al., 2002
Cd, Hg, demais analitos	Digestão com HNO ₃ -HClO ₄ em sistema fechado	AAS, CV AAS e ICP OES	CHAMON et al., 2005
Ca, Fe e Zn	Extração com Na ₂ SO ₄ -HCl	AAS	MA et al., 2005

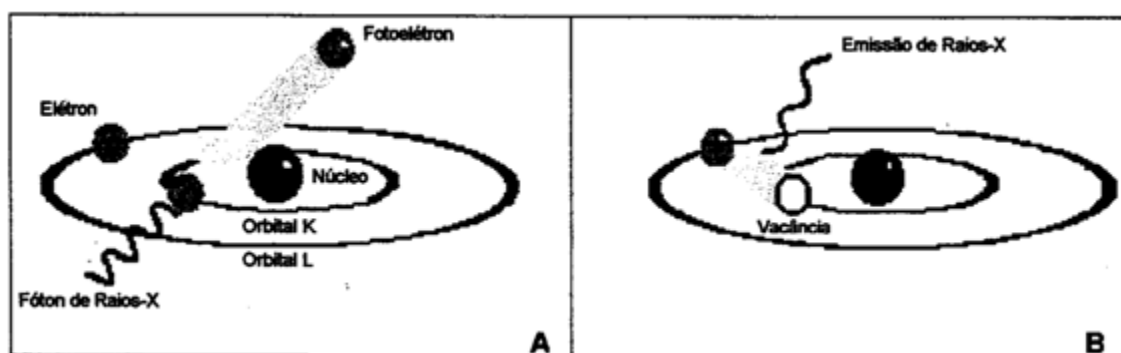
Tabela 3 (Continuação) - Métodos empregados para determinação elementar em arroz

Analitos	Preparo da amostra	Técnicas de determinação	Referências
P, K, S, Mg, Ca, Na, Al, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn	-	ICP OES	MARR et al., 1995
Se	Digestão com HNO ₃ e H ₂ O ₂ em micro-ondas	ET AAS	SAYGI et al., 2007
Fe, Ca e Zn	Calcinação	FAAS	CHAN et al., 2007
Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, Mn, Mo, B, K, P, N e S	Digestão com HNO ₃ -H ₂ SO ₄ -HClO ₄	AAS, FAES, espectrofotometria VIS, método de Kjeldahl, método Eschka	DEMIRBAS, 2005
Se, Cu, Zn, Co, Mn, Cd, Pb, Al, Ni, As e Hg	Digestão com HNO ₃ e H ₂ O ₂ em micro-ondas	ICP-MS	NARDI et al., 2009
P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Na, Cu e Se	Digestão com HNO ₃ e H ₂ O ₂ em micro-ondas	ICP OES	HEINEMANN et al., 2005
K, Ca, Mg, Zn, Mn, Cu e P	-	ICP OES	HIROSHI, 2009
Al, As, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Rb, Sc, Se, Zn, Ca, P e S	Técnicas de análise dispensam preparo da amostra	INAA e EDXRF	JAYASEKERA E FREITAS, 2005

- não descrito no resumo

1.3 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica não destrutiva fundamentada no fenômeno fotoelétrico, que consiste em excitar átomos 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 Figura 4 é a representação dos fundamentos da espectrometria de fluorescência de raios X.

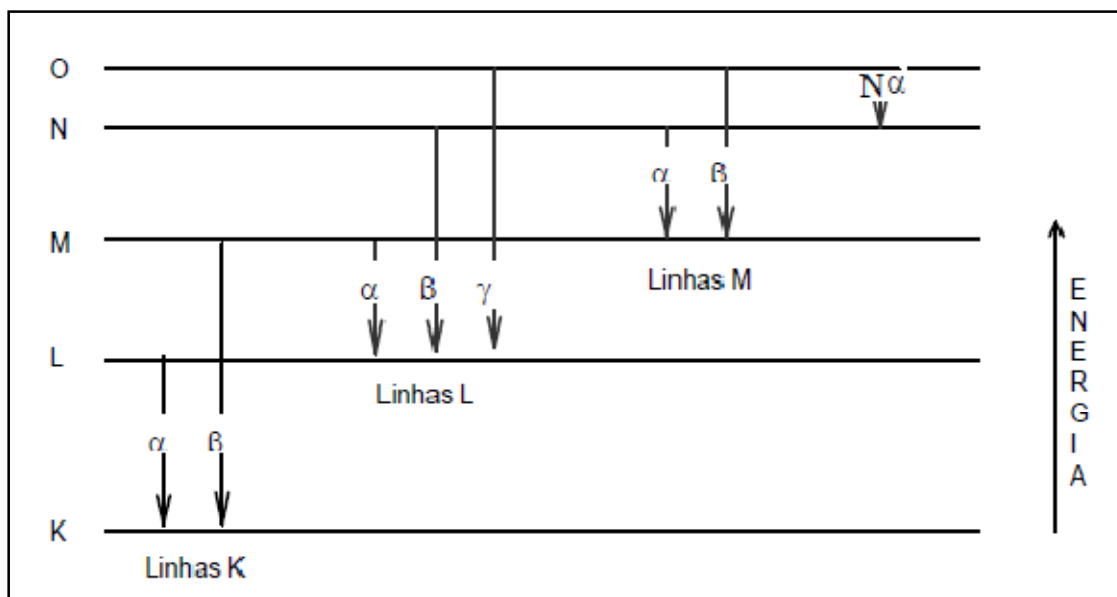


Fonte: Nagata, 2001

Figura 4 – (A) Efeito fotoelétrico; (B) Emissão de raios X provenientes de transições eletrônicas

A energia ou comprimento de onda da radiação emitida pode ser usada na identificação de espécies visto que o processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento e na sua determinação quantitativa, pois a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie (JENKIS, 1999).

Na Figura 5 é mostrado um esquema dos níveis de energia atômicos e suas possíveis transições.



Fonte: Nagata et al. 2001

Figura 5 – Diagrama das transições eletrônicas e suas respectivas denominações

1.3.1 Aspectos Instrumentais

A técnica de FRX apresenta grande variedade de espectrômetros que diferem pelo método de excitação ou pela configuração do equipamento. São basicamente divididos em três categorias: Comprimento de Onda Dispersivo, Energia Dispersiva e espectrômetros especiais (Reflexão Total, Fonte de Radiação Síncroton, Indução por Partículas) que foram desenvolvidos com a finalidade de contornar os problemas encontrados nos instrumentos comerciais (NAGATA, 2001).

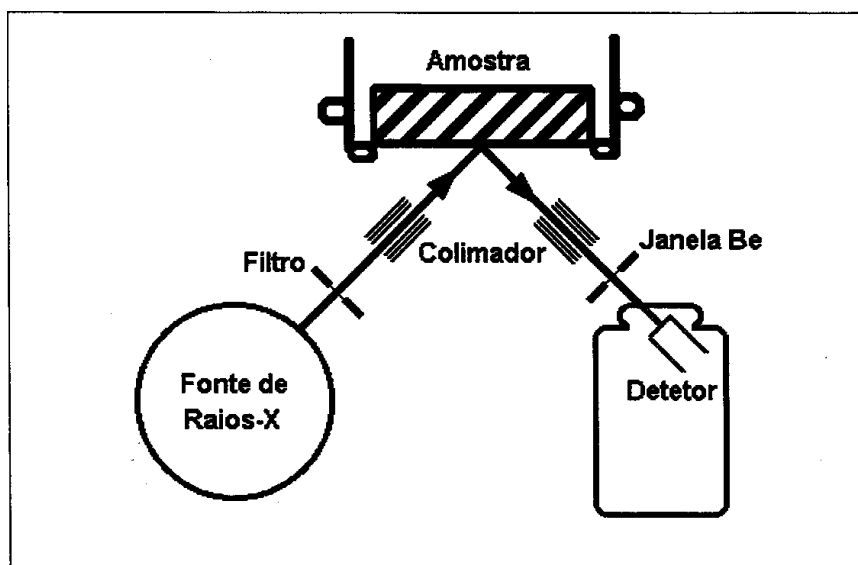
Neste trabalho foi utilizada a espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF) que é uma técnica não destrutiva com detectabilidade multielementar e simultânea, que vai de sódio ($Z=11$) até urânio ($Z=92$).

Embora apresente a desvantagem de não atingir limites de detecção comparáveis aos das técnicas de espectrometria atômica, possui grandes vantagens como baixo custo de análise, baixo consumo de reagentes e vidraria e gera pouco ou nenhum resíduo (PATACA et al., 2005).

Tem alta versatilidade, pois pode ser aplicada diretamente a amostras sólidas em amplas variedades de formas (pó, sólidos compactados, materiais fundidos, filmes) e a amostras líquidas sem exigir preparações

complexas, o que tem propiciado sua vasta aceitação na metalurgia, geologia, arqueologia, análises clínicas e ambientais (NAGATA, 1997; SCHIMIDT et al., 2002; GRIEKEN e MARKOWICZ, 2002).

A maioria dos instrumentos de energia dispersiva é multicanal consistindo basicamente de duas unidades básicas: fonte de excitação e sistema de detecção conforme mostrado na Figura 6.



Fonte: Adaptado de Nagata, 2001

Figura 6 - Esquema básico dos espectrômetros de fluorescência de raios X de energia dispersiva

A radiação X proveniente do tubo excita a amostra, raios X característicos de cada elemento que a compõe são emitidos e essa emissão é determinada e quantificada por um detector semicondutor de Si (Li).

A aquisição do espectro é obtida a partir do estabelecimento dos seguintes parâmetros:

- Voltagem no tubo de raios X: Estabelecida a depender do filtro selecionado e elemento a ser analisado. A condição definida no equipamento EDX-900 Shimadzu é de 15 kV nas varreduras de Na a Sc e de 50 kV nas determinações de Ti a U. Tensões muito elevadas ocasionam um aumento proporcional do background.
- Corrente no tubo de raios X: No equipamento é definida como 1000 μA . Aumentando-se a corrente obtém-se uma maior sensibilidade para os elementos mais leves.

- Filtro: Seu estabelecimento é recomendado em função da voltagem aplicada ao tubo e dos elementos. É responsável pela otimização das condições de excitação para cada elemento.
- Tempo de irradiação: Corresponde ao tempo de irradiação da amostra.
- Atmosfera: Depende dos elementos a serem analisados. O ar é mais frequentemente utilizado e o vácuo é necessário para análise de elementos leves (número atômico inferior a 19) em amostras sólidas.

1.3.2 Interferências

A técnica FRX se diferencia bastante de outras técnicas espectroscópicas devido a ausência de interferências químicas uma vez que ela envolve a participação de elétrons das camadas mais internas sendo portanto insensíveis à forma química em que o elemento se encontra. Mas, em geral a técnica é susceptível a três tipos de interferência.

Interferência física de matriz: é resultante de amostras pouco homogêneas. A diferença de granulometria dificulta a irradiação homogênea, o que gera um sombreamento nas partículas menores, quando estas se encontram nas proximidades de partículas significativamente maiores. Esse tipo de interferência é minimizada realizando-se processos de trituração, peneiramento e homogeneização da amostra.

Interferência espectral: os problemas derivados deste tipo de interferência não costumam ser numerosos em função da relativa simplicidade do espectro de emissão de raios X e das características do sistema instrumental. Várias alternativas podem ser utilizadas para contornar os seus efeitos, tais como escolher uma linha espectral alternativa, realizar processos de separação química, aplicar métodos matemáticos.

Efeitos de matriz: causada basicamente por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão por parte dos outros elementos que compõem a matriz amostral. Como consequência é comum que a medida de intensidade de emissão de raios X característicos de um elemento químico não se correlacione linearmente com a sua concentração. As metodologias propostas para correção são adição e diluição de padrão, métodos baseados

no espalhamento da radiação, métodos matemáticos e calibração com padrões certificados de composição similar às amostras [NAGATA et al., 2001].

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

Propor procedimento validado alternativo para determinar elementos essenciais em amostras de arroz na forma de pastilhas empregando a espectrometria de fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF).

1.4.2 Objetivos Específicos

- Propor procedimento analítico para determinação multielementar em amostras de arroz empregando espectrometria de fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF).
- Produzir amostras padrões para construção das curvas de calibração de composição similar às amostras.
- Caracterizar as amostras padrões em termos de composição mineral por métodos convencionais.
- Aplicar o procedimento proposto segundo critérios pré-definidos (custo, simplicidade, precisão, exatidão) nas amostras de arroz comercializadas em Salvador, Bahia.
- Elaborar tabela de composição mineral do arroz consumido em Salvador, Bahia.

Capítulo II

Parte Experimental

2.1 DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS

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. A solução foi preparada a partir de HNO₃ concentrado (Fmaia, Brasil). Posteriormente, os materiais foram lavados abundantemente com água destilada e enxaguados com água deionizada.

Os frascos do moinho e suportes da prensa foram lavados com água da torneira e detergente utilizando uma esponja macia e enxaguados com água deionizada sendo imediatamente secos com papel toalha.

2.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de grau analítico e água ultrapura, com resistividade específica de 18,2 MΩ cm⁻¹, de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA).

Para a digestão em forno de micro-ondas com cavidade foi utilizado ácido nítrico concentrado (Merck, Alemanha) e peróxido de hidrogênio 30 % v/v (Merck, Alemanha).

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

2.3 AMOSTRAS E MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

Foram adquiridas amostras de arroz polido, parboilizado polido, parboilizado integral e integral (*Oriza sativa*) comercializadas na cidade de Salvador, Bahia. A identificação destas amostras está apresentada no Apêndice A.

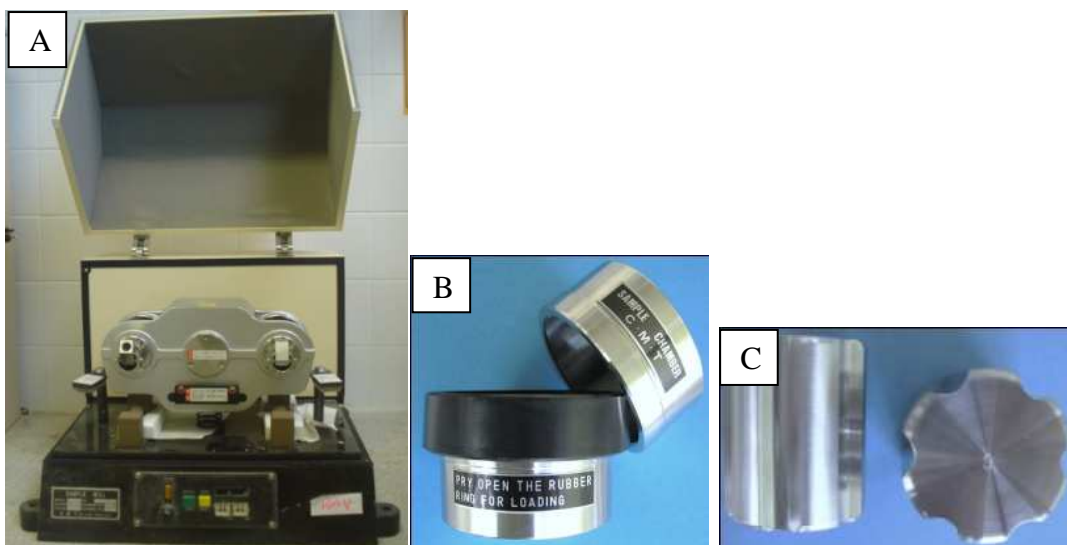
Foi utilizado o material de referência certificado de farinha de arroz 1568a adquirido do NIST (National Institute of Standards and Technology).

2.4 INSTRUMENTAÇÃO

2.4.1 Trituração e compactação das amostras

Para moagem das amostras de arroz em grãos foi empregado moinho C.M.T. Company LTD Modelo TI-100 com frascos e barras em aço inoxidável. A Figura 7 representa o equipamento e acessórios utilizados.

O peneiramento das amostras foi realizado em malhas de nylon de 200 μm (Sefar Tenyl).



Fonte: adaptado de <http://cmt-ltd.co.jp/mill-en.html#>

Figura 7 - Moinho C.M.T. Company LTD modelo TI-100. (A) equipamento; (B) frasco; (C) barra

Para o preparo das pastilhas as amostras foram pesadas em uma balança semi-analítica Shimadzu (Modelo BL 3200 H) e compactadas utilizando-se uma prensa Shimadzu (Modelo MP-35) conforme representado na Figura 8.

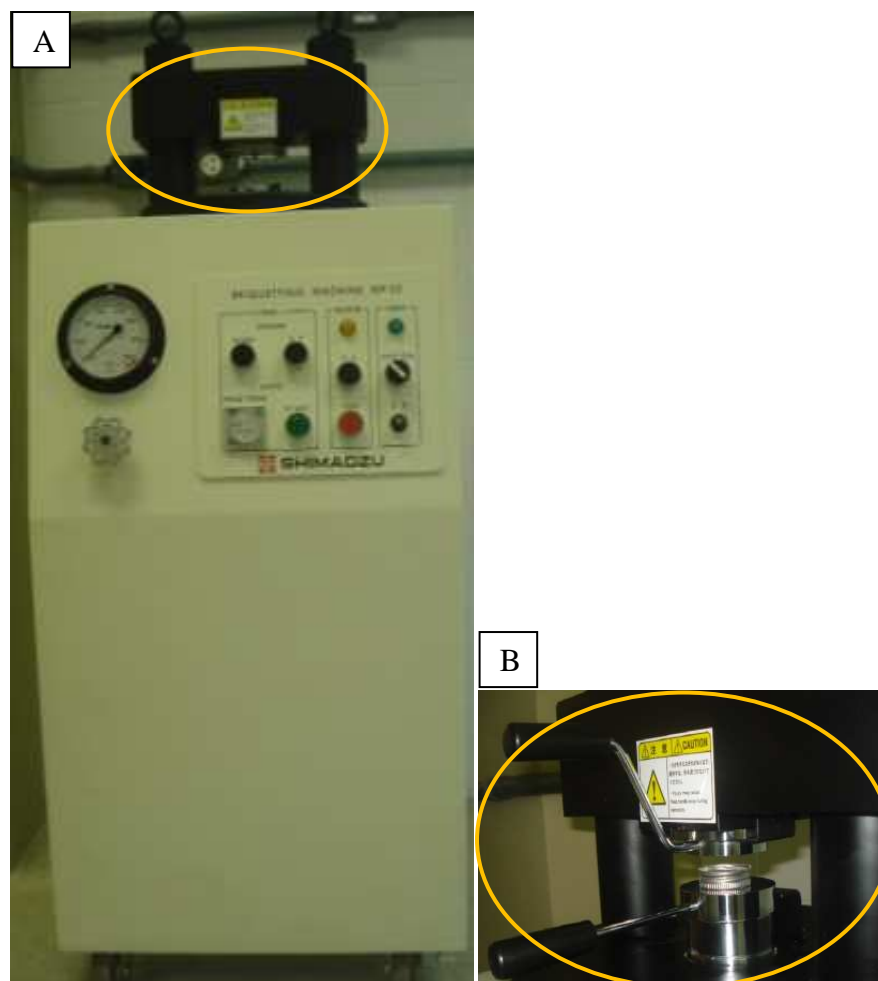


Figura 8 - Prensa Shimadzu modelo MP-35. (A) equipamento; (B) suportes e molde

2.4.2 Preparo e quantificação dos padrões

A calibração com padrões de composição similar às amostras foi a metodologia escolhida para este trabalho conforme adotado por BONA et al., 2007. Entretanto considerando que havia disponível no laboratório apenas uma amostra certificada de arroz escolheu-se amostras de arroz de diferentes marcas e submetidas a diferentes beneficiamentos e determinou-se as concentrações dos elementos de interesse por outras técnicas.

Todas as amostras foram pesadas com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$ em balança analítica BL 210S SARTORIUS (Alemanha).

O procedimento de digestão das amostras foi conduzido em forno de micro-ondas com cavidade em um equipamento modelo Ethos EZ (Milestone, Sorisole, Itália). Esse sistema possui rotor para 10 frascos de TFM® (PTFE modificado) com capacidade de 100 mL, opera sob altas

pressões e temperaturas e permite o acoplamento de sensores de temperatura e pressão que possibilitam o acompanhamento do processo de digestão promovendo assim maior segurança operacional.

Para a determinação dos elementos de interesse, foi empregado inicialmente o espectrômetro de absorção atômica com chama GBC SensAA (Malásia), único equipamento com disponibilidade de uso, em funcionamento no Laboratório de Química da UNEB. Após liberação do Instituto de Química, interdito por 7 meses devido a incêndio que ocorreu em 21 de março de 2009, os outros equipamentos empregados foram: espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado ICP-MS Xseries II (Thermo, Germany) e espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado simultâneo com visão axial VISTA PRO (Varian, Mulgrave, Austrália).

2.4.3 Determinação dos analitos

A determinação dos analitos foi feita empregando espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva Shimadzu (Modelo EDX-900) através da análise de amostras na forma de pastilhas compactadas. A Figura 9 representa o equipamento utilizado. Conforme informação do fabricante, este instrumento possui um mecanismo de segurança para evitar que usuários sejam expostos a raios X em operação normal.



Figura 9 - Espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva Shimadzu EDX-900

2.5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Todos os procedimentos experimentais realizados estão sumarizados no fluxograma mostrado na Figura 10.

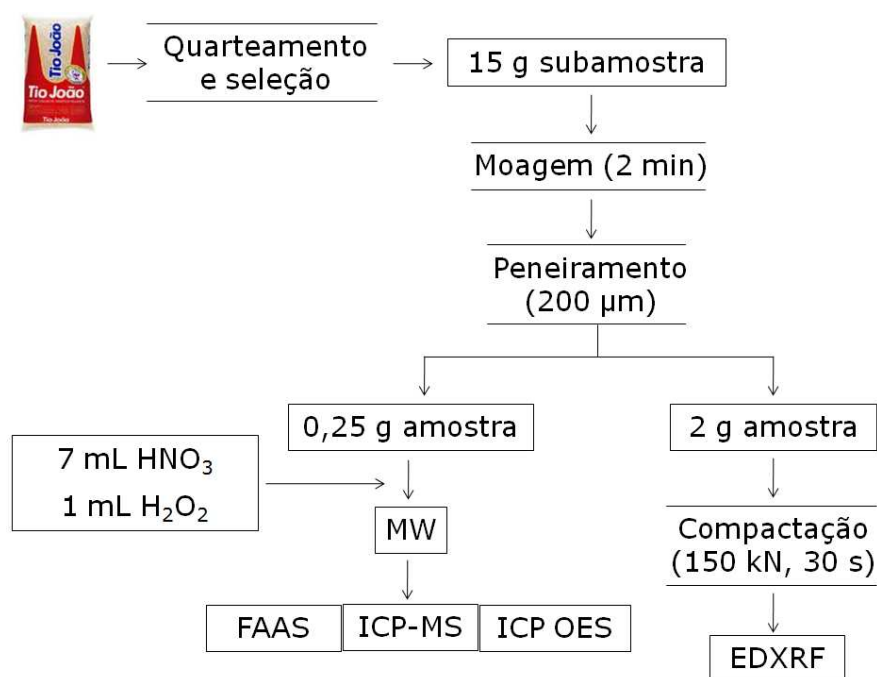


Figura 10 - Fluxograma dos procedimentos experimentais

2.5.1 Pré-tratamento das amostras

As amostras foram quarteadas e uma sub-amostra pré-tratada. O pré-tratamento constou de seleção, moagem, peneiramento, compactação e acondicionamento. Na Figura 11 são mostradas amostras de arroz polido, parboilizado polido, parboilizado integral e integral na forma de grão, pó e pastilha.



Figura 11 - Amostras de arroz polido, parboilizado polido, parboilizado integral e integral respectivamente. (A) grão; (B) pó; (C) pastilha

Uma massa de 15 g de cada amostra foi moída durante 2 minutos, peneirada em malhas de nylon de 200 μm (JAYASEKERA e FREITAS, 2005) e acondicionada em frascos plásticos. Verificou-se que todas as partículas das amostras de arroz polido, parboilizado polido, integral e parboilizado integral ultrapassavam a abertura da malha, portanto dispensou-se a etapa de peneiramento.

Parte das amostras moídas foi reservada para o preparo dos padrões de calibração e a outra parte foi utilizada para a produção de pastilhas para análise por EDXRF.

As pastilhas foram preparadas com massa aproximada de 2,00 g (JAYASEKERA e FREITAS, 2005), pressão de 150 kN e tempo de compactação de 30 s.

O molde da prensa, mostrado na Figura 12, foi adaptado através da remoção da parte do fundo para evitar que as pastilhas se quebrassem no momento que eram desenformadas.



Figura 12 - Molde da prensa. (A) original; (B) adaptado

2.5.2 Preparo e quantificação dos padrões

O sistema de calibração com padrões certificados de composição similar às amostras é uma das metodologias utilizadas para corrigir efeitos de matriz. Quando não são aplicados métodos para correção desses efeitos é comumente verificado que a medida de intensidade de emissão de raios X característicos de um elemento químico não se correlaciona linearmente com a sua concentração (NAGATA et al., 2001).

Portanto para realização deste trabalho foram escolhidas seis amostras de arroz de diferentes marcas e uma amostra certificada (MRC) conforme apresentado na Tabela 4 para a construção da curva analítica e para avaliação da exatidão do método proposto, visto que no laboratório só havia disponível uma amostra certificada de arroz. O critério de escolha das amostras foi possibilitar a obtenção de uma curva com ampla faixa de concentração dos analitos.

Tabela 4 - Amostras de arroz escolhidas como padrões para a curva de calibração

Padrão	Subgrupo	Marca
MRC	-	-
P1	Polido	Tio João
P18	Polido	Saman
PR9	Polido (especial para Risoto)*	Emoções
PE4	Polido (Enriquecido)	Tio João
PP2	Parboilizado Polido	Tio João
PI3	Parboilizado Integral	Tio João

MRC – Material de referência certificado farinha de arroz 1568a NIST

*Os grãos são curtos

A grande maioria das técnicas analíticas utilizadas para quantificação de elementos requer que a amostra esteja na forma de uma solução aquosa (KRUG, 2006). Para a determinação da concentração dos elementos de interesse o método de preparo das amostras escolhido foi a digestão em forno de micro-ondas com base em trabalhos já desenvolvidos no Grupo de Pesquisa em Química Analítica.

2.5.2.1 Procedimento de digestão assistido por radiação micro-ondas

Pesou-se diretamente nos frascos reacionais massas aproximadas de 250 mg das amostras em pó e do material de referência certificado. Adicionou-se 7,0 mL de HNO₃ concentrado e 1,0 mL de H₂O₂ concentrado. Fecharam-se os frascos e executou-se o programa de aquecimento conforme apresentado na Tabela 5. As etapas 1 e 2 correspondem ao processo de aquecimento e a etapa de ventilação ao resfriamento.

Tabela 5 - Programa de aquecimento para o procedimento de digestão assistida por micro-ondas (MW)

Etapa	Rampa (min)	Permanência (min)	Potência máxima (W)	T (°C)	Pressão (bar)
1	4	2	500	90	35
2	8	15	750	180	35
Ventilação	-	10	0	-	-

Após resfriamento os frascos reacionais foram abertos na capela, os digeridos e brancos analíticos foram transferidos para frascos volumétricos e os volumes ajustados a 20,0 mL com água ultrapura. Os métodos utilizados para quantificar os analitos estão descritos a seguir na sequência em que os equipamentos foram disponibilizados para a análise.

2.5.2.2 Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)

Foi empregado espectrômetro de absorção atômica com chama GBC SensAA (Malásia). Esse instrumento é equipado com queimador de

pré-mistura, sistema de nebulização pneumática e lâmpada de deutério para correção do sinal de fundo.

As lâmpadas que estavam disponíveis para uso foram lâmpadas de cátodo oco monoelementar para Mg, Cu, Fe e Zn fornecidas pela própria GBC.

As condições operacionais do espectrômetro e os comprimentos de onda dos analitos estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Características e parâmetros operacionais do FAAS

Parâmetros	Condições
Corrente da lâmpada monoelementar (mA)	Mg (3), Cu (3), Fe (7), Zn (5)
Altura do queimador (mm)	Variável de acordo com o analito
Vazão de acetileno	2 L min ⁻¹
Vazão de ar	10 L min ⁻¹
Taxa de aspiração	7 L min ⁻¹
Elementos e comprimentos de onda (nm)	Mg (202,6), Cu (324,7), Fe (248,3), Zn (213,9)

A partir de soluções estoque individuais de 10000 mg L⁻¹ de Mg e 1000 mg L⁻¹ de Cu, Fe, Mn e Zn preparou-se uma solução estoque multielementar contendo 100 mg L⁻¹ dos analitos e dela foram preparadas soluções de referência nas concentrações de 0; 0,02; 0,04; 0,08; 0,10; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0 mg L⁻¹ sendo os volumes ajustados com solução de HNO₃ 1% (v v⁻¹).

2.5.2.3 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Um ICP-MS quadrupolo série XII (Thermo, Germany) foi empregado para quantificação de Ca, Mg, P, K, Fe, Mn e Zn. A configuração do instrumento utilizou um nebulizador concêntrico padrão acoplado a uma

câmara de nebulização Peltier com pérola de impacto e tocha de quartzo de parte única com injetor de 1,5 mm e interface de cones Xs. Os parâmetros operacionais utilizados estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros operacionais para o ICP-MS

Parâmetros	ICP-MS série XII – Thermo Electron
Potência incidente (W)	1300
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	13
Vazão do gás do nebulizador (L min ⁻¹)	0,89
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,80
Tempo por isótopo (ms)	20
Tempo de leitura e da lavagem (s)	40
Isótopos	⁴⁴ Ca, ²⁴ Mg, ³¹ P, ³⁹ K, ⁵⁶ Fe, ⁵⁵ Mn, ⁶⁶ Zn

A partir de soluções estoque individuais de 1000 mg L⁻¹ de Ca, Mg, P, K, Fe, Mn e Zn preparou-se uma solução estoque multielementar contendo 100 µg L⁻¹ dos analitos e dela foram preparadas soluções de referência nas concentrações de 0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 µg L⁻¹ sendo os volumes ajustados com solução de HNO₃ 2% (v v⁻¹). Foi adicionado 50 µg L⁻¹ de ⁴⁵Sc, ⁷²Ge, ¹⁰³Rh e ²⁰⁵Tl como padrão interno.

As amostras digeridas foram diluídas 18 vezes para a realização da análise.

2.5.2.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Também foi empregado o espectrômetro simultâneo de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado com visão axial VISTA PRO (Varian, Mulgrave, Austrália). Este instrumento é equipado com detector de estado sólido com arranjo CCD (dispositivo de carga acoplada) e opera em comprimentos de onda na faixa de 167 a 785 nm. Possui interface end-on gas, que com o fluxo frontal contra-corrente de gás, protege a região pré-óptica de superaquecimento e remove a zona mais fria do plasma. O sistema óptico do ICP OES foi calibrado com solução de referência

multielementar e o alinhamento da tocha foi realizado com uma solução de Mn $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. As linhas espectrais foram selecionadas considerando-se as intensidades dos sinais de emissão dos analitos e do sinal de fundo, o desvio padrão das medidas, a sensibilidade adequada para a determinação dos elementos presentes em altas e baixas concentrações nas matrizes, bem como, o perfil dos espectros e a possibilidade de interferências conforme condições já definidas em outros trabalhos realizados no laboratório. Na Tabela 8 são listados os parâmetros operacionais utilizados para determinação dos analitos.

Tabela 8 - Parâmetros operacionais para o ICP OES

Parâmetros	
Rádio-frequência do gerador (MHz)	40
Potência (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma (L min^{-1})	15
Vazão do gás auxiliar (L min^{-1})	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min^{-1})	0,9
Replicatas	3
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,4
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	SeaSpray
Linhas espectrais (nm)	P I 178,222 Cu I 327,395

A partir de solução estoque individual de 1000 mg L^{-1} de P foram preparadas soluções de referência nas concentrações de 0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e $50,0 \text{ mg L}^{-1}$. Preparou-se uma solução estoque contendo 50 mg L^{-1} de Cu e dela foram preparadas soluções de referência nas concentrações de 0; 0,08; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,0; 4,0 e $8,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Os volumes foram ajustados com solução de HNO_3 4 mol L^{-1} e água ultrapura.

2.5.3 Determinação dos analitos por EDXRF

A metodologia utilizada para a quantificação dos analitos foi a análise de amostras na forma de pastilhas empregando espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva.

Os parâmetros de operação do espectrômetro para construção da curva de calibração e posterior quantificação dos analitos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros operacionais para o EDXRF

Parâmetros	
Modo de Aquisição	Quantitativo
Colimador	10 mm
Atmosfera	ar
Filtro	nenhum
Tubo de raios X de Ródio	
Voltagem (KV)	P (15), Cu (50), Fe (50) Mn (50), Zn (50)
Corrente máxima (μ A)	1000
Tempo de irradiação (s)	100
Replicatas	5
Análises por replicata	3
Resfriamento	Termoelétrico

Capítulo III

Resultados e Discussão

3.1 PREPARO E QUANTIFICAÇÃO DOS PADRÕES

Com o intuito de quantificar os analitos nas amostras selecionadas para padrões de calibração e para avaliação da exatidão do método proposto foram feitas análises das amostras digeridas em forno de micro-ondas por FAAS, ICP-MS e ICP OES.

3.1.1 Resultados obtidos empregando FAAS

A partir das soluções-padrão multielementares utilizadas para quantificação de Cu, Fe, Zn e Mg verificou-se a linearidade do método empregando FAAS dentro das faixas de trabalho, através da construção das curvas analíticas de calibração para cada elemento em seu respectivo comprimento de onda (λ) de emissão. Os valores dos coeficientes de correlação e das sensibilidades encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros de validação para a técnica FAAS

Elemento	λ (nm)	R^2	LOD	LOQ	Concentração no digerido do MRC
					mg L ⁻¹
Cu	324,7	0,9999	0,017	0,058	0,030
Fe	248,3	0,9992	0,050	0,166	0,095
Zn	213,9	0,9993	0,008	0,027	0,240
Mg	202,6	0,9994	0,080	0,265	7,05

MRC – Material de referência certificado farinha de arroz 1568a NIST

As concentrações das soluções-padrão multielementares utilizadas se situaram na faixa de 0 a 5,0 mg L⁻¹. Visto que os coeficientes de correlação obtidos são superiores a 0,999 pode-se considerar que houve um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram obtidos considerando o desvio padrão relativo das intensidades de 10 ensaios do branco analítico e estão apresentados na Tabela 9. Também são mostrados os valores aproximados das concentrações dos elementos na amostra digerida que foram calculados por regra de três considerando-se os valores certificados de concentração, a massa aproximada

de amostra pesada (250 mg) e o volume final do digerido após ajuste com água ultrapura (20 mL).

Os resultados obtidos por FAAS não puderam ser utilizados para construção das curvas no EDXRF, pois as concentrações dos elementos no digerido da amostra certificada estavam abaixo do limite de quantificação para Cu e Fe, abaixo do limite de detecção para Pb e fora da faixa de trabalho estudada para Mg. Para o Zn, deu-se preferência à utilização dos resultados obtidos por ICP-MS visto que outros analitos também foram determinados por essa técnica.

3.1.2 Resultados obtidos empregando ICP-MS

Os valores médios e a estimativa do desvio padrão obtidos das triplicatas da amostra certificada foram concordantes com os valores certificados. Os resultados são mostrados na Tabela 11. O t-teste pareado revelou que não há diferença significativa entre os valores certificados e obtidos ao nível da confiança de 95%.

Portanto os resultados obtidos por ICP-MS para Fe, Mn e Zn foram utilizados na construção da curva de calibração para as análises em EDXRF.

As concentrações determinadas no digerido da amostra certificada para Ca, Mg, P e K ficaram fora da faixa de trabalho estudada, portanto os resultados obtidos para esses elementos não foram registrados para os padrões.

Tabela 11 - Comparação dos resultados obtidos para Fe, Mn e Zn por ICP-MS

Elemento	Valor certificado	Valor encontrado
	mg Kg ⁻¹	
Fe	7,4 ± 0,9	7,9 ± 2,1
Mn	20,0 ± 1,6	18,4 ± 0,3
Zn	19,4 ± 0,5	20,5 ± 3,6

3.1.3 Resultados obtidos empregando ICP OES

Na Tabela 12 são comparados os valores médios e a estimativa do desvio padrão obtidos pela análise das triplicatas da amostra certificada por ICP OES com os valores certificados. O t-teste pareado revelou que não há diferença significativa entre os valores certificados e obtidos ao nível da confiança de 95%. Portanto, os resultados obtidos para P e Cu foram utilizados na construção da curva de calibração para as análises em EDXRF.

Tabela 12 - Comparação dos resultados obtidos para P e Cu por ICP OES

Elemento	Valor certificado	Valor encontrado
P (g 100g ⁻¹)	0,153 ± 0,008	0,155 ± 0,003
Cu (mg Kg ⁻¹)	2,4 ± 0,3	2,3 ± 0,1

As concentrações e os desvios padrão obtidos para os padrões de calibração são mostrados na Tabela 13. A quantificação de P e Cu foi feita por ICP OES e os elementos Fe, Mn e Zn foram determinados por ICP-MS.

Tabela 13 - Padrões de calibração

Padrão	P (g 100g ⁻¹)	Cu	Fe	Mn	Zn
		(mg Kg ⁻¹)			
MRC*	0,153 ± 0,008	2,4 ± 0,3	7,4 ± 0,9	20,0 ± 1,6	19,4 ± 0,5
P1	0,092 ± 0,001	1,69 ± 0,04	7,5 ± 2,8	8,6 ± 0,1	19,7 ± 5,6
P18	0,119 ± 0,003	1,6 ± 0,2	12,7 ± 1,2	8,3 ± 0,3	19,0 ± 3,7
PR9	0,150 ± 0,003	3,0 ± 0,1	16,7 ± 2,2	10,8 ± 0,4	22,5 ± 0,2
PE4	0,121 ± 0,004	3,3 ± 0,1	144,2 ± 0,7	18,4 ± 0,4	104,2 ± 2,7
PP2	0,143 ± 0,002	1,8 ± 0,1	6,8 ± 0,6	4,2 ± 0,1	9,9 ± 2,2
PI3	0,37 ± 0,01	2,40 ± 0,02	26,2 ± 2,3	33,1 ± 1,1	26,2 ± 4,8

*valores certificados; P-polido; PR-Polido (especial para Risoto / grãos curtos); PE-Polido (enriquecido); PP-Parboilizado Polido; PI-Parboilizado Integral

3.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO

O processo de validação consiste no desenvolvimento de um conjunto de operações visando assegurar a aplicabilidade do método em uma análise (RIBANI et al., 2004).

Para validar o método proposto neste trabalho, empregando a técnica EDXRF, foram feitas comparações com análises de amostras digeridas em forno de micro-ondas e quantificação dos analitos por ICP-MS e ICP OES. Também utilizou-se uma amostra de referência certificada. As figuras de mérito avaliadas foram limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, precisão e exatidão.

3.2.1 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LOD) representa a concentração mínima detectável e o limite de quantificação (LOQ) a menor concentração que pode ser medida com níveis aceitáveis de precisão e exatidão (RIBANI et al., 2004).

Escolheram-se padrões de calibração com menor concentração de cada analito para determinação dos limites de detecção e de quantificação do método proposto em virtude da ausência do branco (OKADA et al., 2007).

Foram realizadas 11 análises (medidas de intensidade – cps μA^{-1}) dos padrões correspondentes às menores concentrações. Os valores foram calculados pelas Equações (I) e (II), onde s representa o desvio padrão e S a inclinação da curva analítica. Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

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

$$\text{LOQ} = 10 \frac{s}{S} \quad \text{Equação (II)}$$

Tabela 14 - Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) da análise de pastilhas por EDXRF

Elementos		LOD	LOQ
P	(g 100g ⁻¹)	0,037	0,12
Cu	(mg Kg ⁻¹)	1,2	3,9
Fe		3,9	12,9
Mn		5,1	17,1
Zn		2,2	7,4

As concentrações de Cu e Fe se encontram abaixo do limite de quantificação do método para a amostra certificada e para a maioria dos padrões (ver Tabela 13), portanto a aplicação do procedimento proposto será feita apenas para P, Mn e Zn.

3.2.2 Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade de um método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito. A estimativa dos coeficientes de uma curva analítica pode ser efetuada usando o método matemático de regressão linear. A partir dos pontos experimentais calcula-se o coeficiente de correlação R^2 . Esse parâmetro permite estimar a qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais. Para satisfazer as condições de linearidade a ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90 (RIBANI et al., 2004).

Os resultados das curvas analíticas estão apresentados resumidamente na Tabela 15. Os coeficientes de correlação são superiores a 0,99, o que implica na linearidade das curvas conforme condições recomendadas pela ANVISA e INMETRO (RIBANI et al., 2004).

Tabela 15 - Curvas analíticas das amostras padrão empregando EDXRF

Analito	Linha analítica	Faixa analítica	Equação da reta	R^2
P (g 100g ⁻¹)	K α	0,092 - 0,369	$I = -0,0017 + 3,4164 \times 10^{-6} [P]$	0,9954
Mn (mg Kg ⁻¹)	K α	4,2 - 33,1	$I = 0,0053 + 8,1938 \times 10^{-4} [Mn]$	0,9947
Zn	K α	9,9 - 104,2	$I = -0,0226 + 0,0029 [Zn]$	0,9975

3.2.3 Exatidão e precisão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados encontrados pelo método proposto e um valor de referência aceito como verdadeiro. A utilização de materiais de referência e a comparação de métodos são processos bastante utilizados para avaliar a exatidão de um método (RIBANI et al., 2004).

Para avaliar a exatidão do procedimento proposto foi utilizada uma amostra de material de referência de arroz (SRM NIST 1568a farinha de arroz) e quatro amostras padrões preparadas por digestão em forno de micro-ondas e quantificados por ICP OES e ICP-MS. Os resultados são mostrados na Tabela 16. O t-teste pareado revelou que não há diferença significativa entre os valores certificados e obtidos ao nível da confiança de 95%.

Tabela 16 - Valores obtidos para os padrões e o material de referência certificado

Analito	Padrão	X_v	X_{lab}
P*	MRC	$0,1530 \pm 0,008$	$0,14 \pm 0,02$
P (g 100g ⁻¹)	PP2	$0,143 \pm 0,002$	$0,13 \pm 0,01$
P	PR9	$0,150 \pm 0,003$	$0,14 \pm 0,01$
Mn	P1	$8,6 \pm 0,1$	$7,4 \pm 1,8$
Mn	P18	$8,3 \pm 0,3$	$10,4 \pm 2,0$
Mn* (mg Kg ⁻¹)	MRC	$20,0 \pm 1,6$	$22,1 \pm 1,6$
Zn	PR9	$22,5 \pm 0,2$	$21,1 \pm 0,9$
Zn*	MRC	$19,4 \pm 0,5$	$21,5 \pm 1,6$

X_v Valores médios referente aos padrões

X_{lab} Valores médios obtidos pelo método de preparo proposto

* Referente ao MRC (valor certificado)

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.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições da mesma amostra em diferentes preparações, efetuadas sob as mesmas condições (procedimento, analista, instrumento, mesmo local) em um curto intervalo de tempo. Esse mesmo conceito é utilizado para o termo repetibilidade pela ANVISA (RIBANI et al., 2004).

Foram preparadas onze pastilhas da amostra certificada e efetuadas três medições em cada pastilha. Conforme mostrado na Tabela 17, uma boa precisão foi alcançada, com desvio padrão relativo entre 3,5 e 5,0 (%).

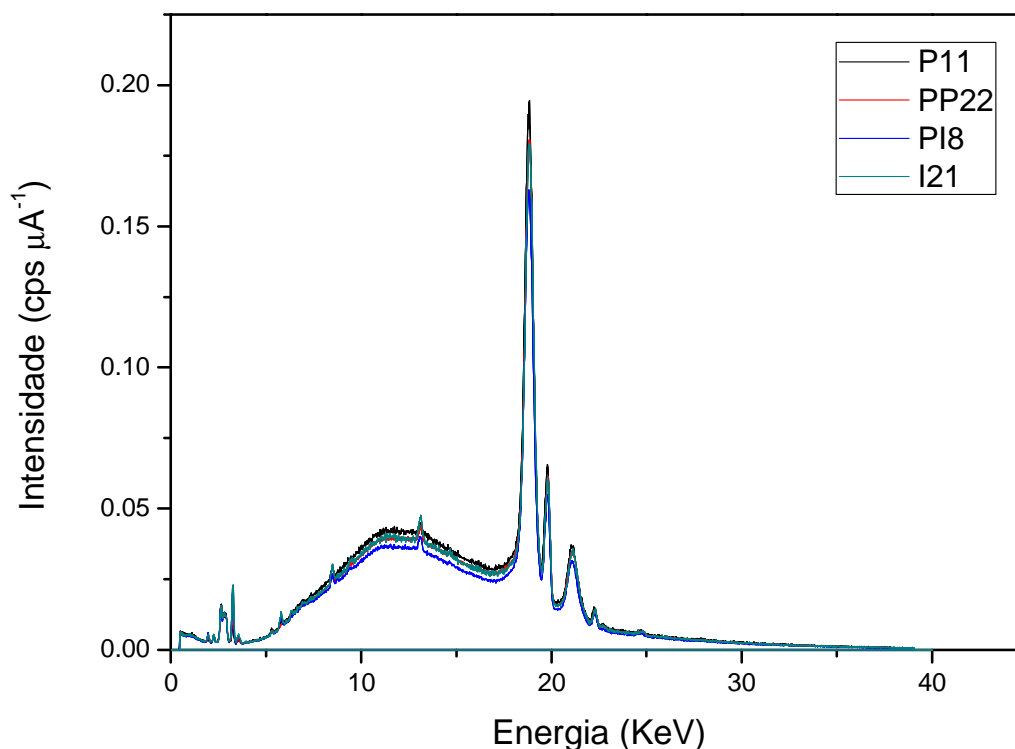
Tabela 17 - Teste de repetibilidade

Analito		RSD (%)	Exatidão			
			Certificado	Encontrado	Valor mínimo	Valor máximo
P	(g 100 g ⁻¹)	3,8	0,153 ± 0,008	0,14 ± 0,01	0,14	0,16
Mn	(mg Kg ⁻¹)	5,0	20,0 ± 1,6	21,3 ± 1,1	19,0	22,4
Zn		3,5	19,4 ± 0,5	21,7 ± 0,8	20,5	22,6

3.4 APLICAÇÃO DO MÉTODO

O método proposto, análise de amostras na forma de pastilhas empregando EDXRF, foi aplicado para determinação de P, Mn e Zn em amostras de arroz adquiridas em supermercados da cidade de Salvador – BA.

Foram analisadas dezoito amostras. Na Figura 13 são mostrados os espectros de fluorescência de raios X de amostras de arroz polido, parboilizado polido, parboilizado integral e integral, com as linhas e/ou bandas de emissão característica e as linhas e/ou bandas de espalhamento da fonte.



P - polido; PP - Parboilizado Polido; PI - Parboilizado Integral; I - Integral

Figura 13 - Espectros superpostos das amostras P11, PP22, PI8 e I21

Os valores de concentração obtidos estão apresentados na Tabela 18. Os desvios Os teores médios dos analitos investigados, considerando todas as amostras coletadas variaram da seguinte forma: P (0,13 – 0,34) g 100g⁻¹; Mn (6 – 44,5 mg Kg⁻¹; Zn (12,7 – 24,7) mg Kg⁻¹. padrão absolutos e relativos obtidos foram inferiores a 2,5 e 9,0 respectivamente. Outras informações conforme indicado nas embalagens são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 18 - Concentrações médias e desvios dos resultados obtidos por EDXRF

Amostra	P (g 100g ⁻¹)	RSD (%)	Mn (mg Kg ⁻¹)	RSD (%)	Zn (mg Kg ⁻¹)	RSD (%)
P6	0,13 ± 0,01	4,5	9,4 ± 0,3	3,0	19,6 ± 0,5	2,6
P11	0,13 ± 0,01	5,6	6,7 ± 0,4	6,4	19,9 ± 1,1	5,5
P13	0,13 ± 0,01	7,3	14,1 ± 1,1	7,8	21,5 ± 0,5	2,2
P20	0,13 ± 0,01	5,1	14,1 ± 1,1	8,1	19,4 ± 0,7	3,4
P24	0,13 ± 0,01	7,4	13,4 ± 0,8	6,2	21,1 ± 1,0	4,6
PP7	0,16 ± 0,01	7,9	6,8 ± 1,9	8,7	12,7 ± 1,1	8,8
PP10	0,18 ± 0,01	4,5	6,0 ± 0,5	8,4	13,3 ± 0,7	5,1
PP12	0,20 ± 0,01	4,8	7,3 ± 0,6	8,8	14,2 ± 1,0	6,9
PP14	0,13 ± 0,01	5,7	6,3 ± 0,7	6,9	14,7 ± 0,7	5,0
PP15	0,17 ± 0,01	5,7	7,4 ± 0,5	6,8	14,7 ± 0,6	3,7
PP16	0,17 ± 0,01	3,7	8,0 ± 0,7	8,5	14,0 ± 0,4	2,9
PP17	0,16 ± 0,01	5,1	6,1 ± 0,3	5,1	14,3 ± 0,4	3,1
PP19	0,17 ± 0,01	3,6	7,2 ± 0,6	8,9	14,7 ± 1,3	8,6
PP22	0,16 ± 0,01	3,8	6,1 ± 0,4	6,5	15,2 ± 0,8	5,4
PP23	0,18 ± 0,01	5,1	7,4 ± 0,6	7,6	13,0 ± 0,8	6,1
PI8	0,34 ± 0,02	5,8	31,2 ± 2,4	7,5	20,3 ± 0,8	4,1
I5	0,30 ± 0,02	5,4	26,8 ± 1,7	6,2	18,9 ± 1,1	5,9
I21	0,31 ± 0,01	3,0	44,5 ± 1,8	4,1	24,7 ± 0,7	2,8

P - polido; PP - Parboilizado Polido; PI - Parboilizado Integral; I - Integral

Observa-se também que o arroz integral e o parboilizado integral apresentam conteúdo mineral similar. O polimento afeta os teores de P e Mn, porém o zinco não sofre alterações significativas conforme relatado por Heinemann et al. devido à sua distribuição uniforme no grão.

Tabela 19 - Identificação das amostras conforme informações da embalagem

Amostra	Marca	Subgrupo	Classe	Tipo	Lote	Outros
P1	Tio João	Polido	Longo fino	1	02C64	-
PP2	Tio João	Parboilizado Polido	Longo fino	1	01C03	-
PI3	Tio João	Parboilizado Integral	Longo fino	1	01A15	-
PE4	Tio João	*	-	-	03B46	Enriquecido
I5	Mais Vita	Integral	Longo fino	2	F1L-E9G2	-
P6	Emoções	Polido	Longo fino	1	ME	-
PP7	Emoções	Parboilizado Polido	Longo fino	2	LP	-
PI8	Emoções	Parboilizado Integral	Longo fino	1	LC	-
PR9	Emoções	*	-	-	C 179	para Risoto
PP10	Bom Preço	Parboilizado Polido	Longo fino	1	117HM	-
P11	Blue Ville	Polido	Longo fino	1	021 J9CAM4	-
PP12	Blue Ville	Parboilizado Polido	Longo fino	1	112 J9CAM2	-
P13	Maravilha	Polido	Longo fino	1	315	-
PP14	Maravilha	Parboilizado Polido	Longo fino	2	313	-
PP15	Uncle Ben's	Parboilizado Polido	Longo fino	1	L05	-
PP16	Tio Mingote	Parboilizado Polido	Longo fino	2	7:00 AM	-
PP17	Camil	Parboilizado Polido	Longo fino	1	150710 CAM	-
P18	Saman	Polido	Longo fino	1	557 02:41	-
PP19	Pr1mus	Parboilizado Polido	Longo fino	-	1A	-
P20	Tio Urbano	Polido	Longo fino	1	L11M28101209C	-
I21	Vitão	Integral	Longo fino	2	-	-
PP22	Efegê	Parboilizado Polido	Longo fino	1	LOT0938RY	-
PP23	Pop	Parboilizado Polido	Longo fino	2	-	-
P24	KiBaião	Polido	Longo fino	2	L2909EP	-

*Na embalagem não é informado o subgrupo, mas pelo aspecto pode-se concluir que é polido

Na Tabela 20 são apresentados os valores médios de concentração das amostras analisadas, incluindo os padrões (com exceção do arroz polido enriquecido e do arroz especial para risoto) totalizando onze amostras de arroz parboilizado polido, sete de arroz polido e duas de arroz parboilizado integral e integral. Observa-se que os resultados estão concordantes com as faixas de concentração descritas na literatura conforme mostrado na Tabela 21.

Tabela 20 - Composição mineral de amostras de arroz submetidas a diferentes processos de beneficiamento

Analitos		Polido	Parboilizado polido	Parboilizado Integral	Integral
P	(g 100g ⁻¹)	0,12 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,36 ± 0,02	0,31 ± 0,01
Mn	(mg Kg ⁻¹)	10,7 ± 3,1	6,6 ± 1,0	32,2 ± 1,3	35,7 ± 12,5
Zn		20,0 ± 0,9	13,7 ± 1,5	23,3 ± 4,2	21,8 ± 4,1

Nas Figuras 14 e 15 e na Tabela 21 são apresentados valores reportados pelas diferentes tabelas de composição. Dentre elas três são nacionais, designadas como “Philippi”, “TACO” e “Franco”, além dos resultados do estudo realizado por Heinemann et al. envolvendo arroz polido oriundo dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. Pode-se observar que existem variações significativas. Visto que essas tabelas são importantes instrumentos para nutricionistas e profissionais de áreas afins, evidencia-se a necessidade da ampliação dos estudos para construção de tabelas próprias nas diferentes localidades do país para determinação da composição dos alimentos em geral devido às diferenças de clima, solo, modos de cultivo, etc.

Outro detalhe observado na Tabela 21 é que as concentrações encontradas para o Mn nas amostras de arroz polido geralmente são inferiores a 17 mg Kg⁻¹, que é o limite de quantificação do método proposto neste trabalho. Entretanto, foram obtidos resultados concordantes para Mn nos padrões 1 e 6 (ver Tabela 16) cujas concentrações determinadas por ICP-MS se situaram em torno de 8 mg Kg⁻¹.

O procedimento se mostrou simples, de baixo custo, preciso e exato quando aplicado à CRM e aos resultados obtidos para as amostras digeridas em forno de micro-ondas e quantificadas por ICP-MS e ICP OES.

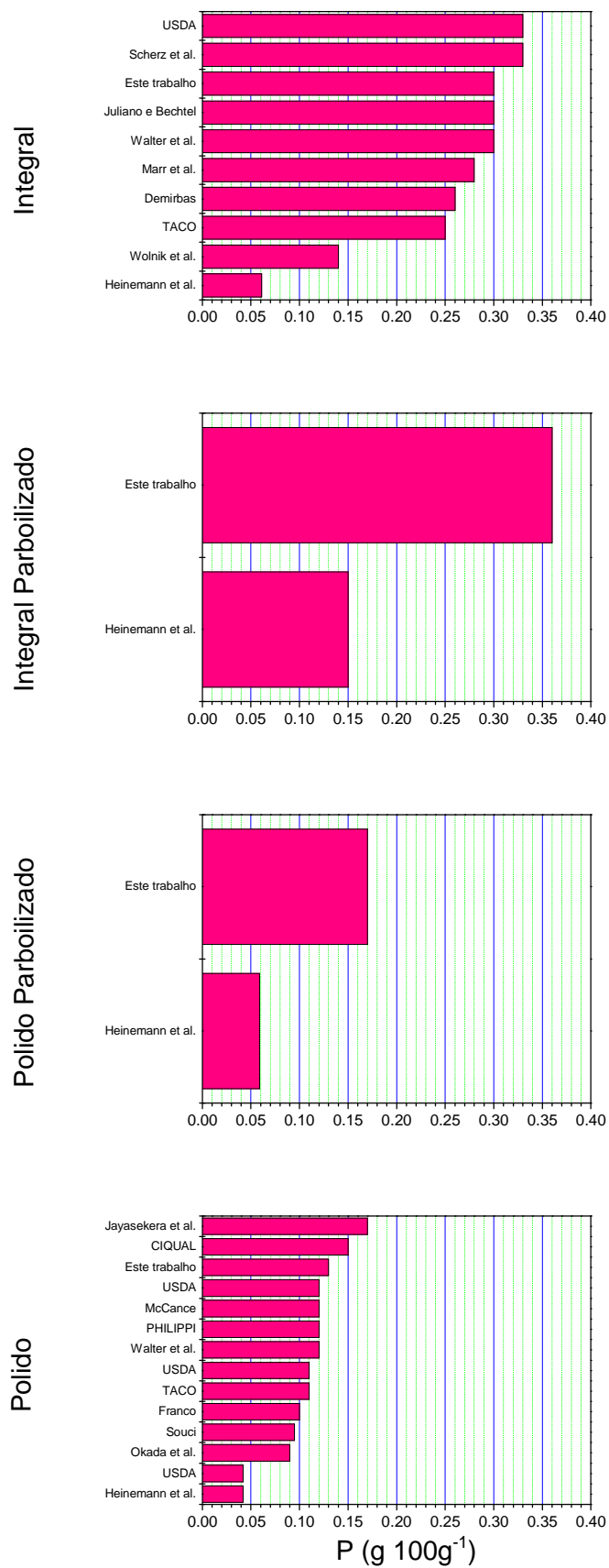


Figura 14 - Concentração média de P (g 100g⁻¹) em amostras arroz declarados em tabelas de alimentos e/ou artigos

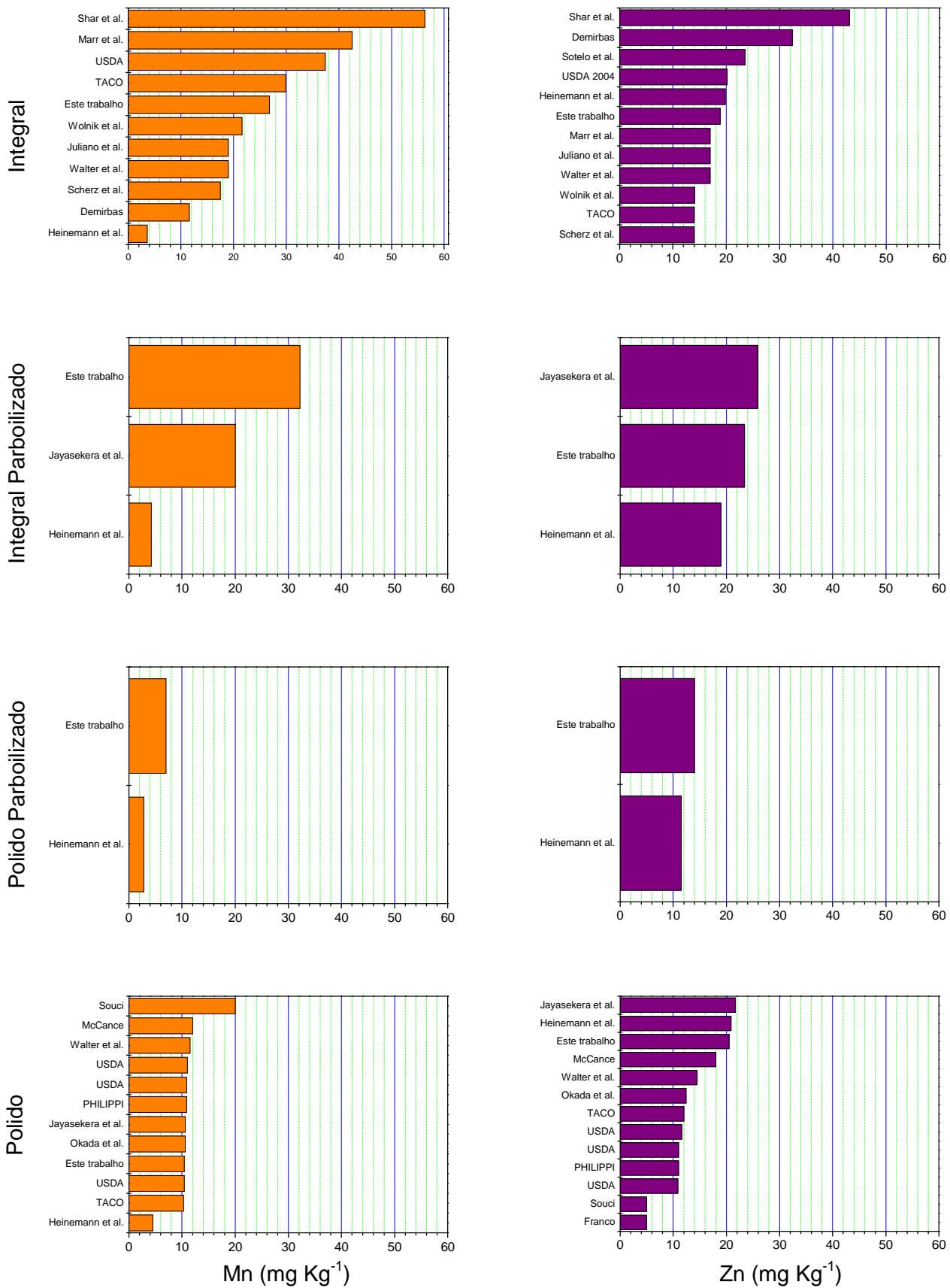


Figura 15 - Concentração média de Mn e Zn (mg Kg⁻¹) em amostras arroz declarados em tabelas de alimentos e/ou artigos

Tabela 21 - Teor de nutrientes inorgânicos (g 100g⁻¹ para P e mg Kg⁻¹ para Mn e Zn) em amostras arroz declarados em tabelas de alimentos e/ou artigos

Integral			Parboilizado integral			Parboilizado polido			Polido			Referência
P	Mn	Zn	P	Mn	Zn	P	Mn	Zn	P	Mn	Zn	
0,17-0,43	2-36	6-28	-	-	-	-	-	-	0,08-0,15	6-17	6-23	WALTER et al. 2008
0,061	3,6	19,8	0,15	4,2	19,0	0,059	2,8	11,5	0,042	4,5	20,9	HEINEMANN et al. 2005
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	10,6	12,4	OKADA et al. 2007
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	10,9	11,0	PHILIPPI*
0,25	29,9	14	-	-	-	-	-	-	0,11	10,3	12	TACO
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-	5,0	FRANCO*
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	-	-	CIQUAL*
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	12	18	MCCANCE*
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,095	20	5,0	SOUCI*
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11	10,4	11,0	USDA ^{*a}
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	11,0	11,6	USDA ^{*b}
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,042	10,9	10,9	USDA ^{*c}
0,17-0,43	2-36	6-28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	JULIANO e BECHTEL 1985 ^{#d}
0,048-0,230	4,1-39	7,2-21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	WOLNIK et al. 1985 [#]
-	-	16-31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	SOTELO et al. 1990 [#]
0,24-0,31	25-60	13-21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	MARR et al. 1995 [#]
0,25-0,38	11-24	8-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	SCHERZ et al. 2000 [#]
0,33	37,4	20,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	USDA 2004 [#]

Tabela 21 (Continuação) – Teor de nutrientes inorgânicos (g 100g⁻¹ para P e mg Kg⁻¹ para Mn e Zn) em amostras arroz declarados em tabelas de alimentos e/ou artigos

Integral			Parboilizado integral			Parboilizado polido			Polido			Referência
P	Mn	Zn	P	Mn	Zn	P	Mn	Zn	P	Mn	Zn	
-	56,31	43,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	SHAR et al. 2003
-	-	-	-	19,4 e 20,6	25,8 e 26,0	-	-	-	0,15 e 0,18	8,74 e 12,4	21,1 e 22,3	JAYASEKERA e FREITAS 2004
0,26	11,6	32,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	DEMIRBAS 2005
0,30 e 0,31	26,8 e 44,5	18,9 e 24,7	0,34	31,2	20,3	0,13-0,20	6,0-8,0	12,7-15,2	0,13	6,7-14,1	19,4 - 21,5	Este trabalho

- não declarado; *dados obtidos de Okada et al. 2007; ^ateor para arroz de grãos curtos; ^bteor para arroz de grãos médios; ^cteor para arroz de grãos longos; ^dmesma fonte consultada por Walter et al. 2008; [#]dados obtidos de Heinemann et al. 2005

Capítulo IV

Considerações Finais

Neste trabalho foi proposto um método alternativo para determinação de fósforo, manganês e zinco em amostras de arroz na forma de pastilhas empregando a espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF).

Avaliou-se a calibração com amostras de arroz tornadas padrões após digestão em forno de micro-ondas e quantificação dos analitos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). As curvas analíticas obtidas foram lineares com coeficientes de correlação superiores a 0,99.

As estimativas do desvio padrão relativo foram inferiores a 5% para as comparações com os valores certificados em nível de repetibilidade.

A exatidão foi verificada com um material de referência certificado e com quatro amostras padrões obtendo-se resultados concordantes entre si.

O método proposto por EDXRF apresenta vantagens tais como simplicidade, segurança, baixo custo, redução do tempo de análise, a eliminação do uso de reagentes e geração de resíduos e a eliminação da etapa de decomposição da amostra além de apresentar parâmetros de desempenho satisfatórios.

A desvantagem do método é o maior LOD que poderá limitar a sua aplicação em amostras de arroz polido ou outras, que a depender dos fatores como diferenças de clima, solo, modos de cultivo, etc. apresentam concentrações muito baixas para o Mn.

A composição mineral do arroz consumido em Salvador, Bahia para P, Mn e Zn situa-se nas faixas de concentração descritas na literatura.

Capítulo V

Referências Bibliográficas

- BONA, I. A. T.; SARKIS, J. E. S.; SALVADOR, V. L. R.; SOARES, A. L. R.; KLAMT, S. C. Análise arqueométrica de cerâmica tupiguarani da região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios x por dispersão de energia (EDXRF). **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 785-790, 2007.
- BURKHARD, G. K. **Novos caminhos de alimentação**. São Paulo: CLR Balieiro, 1984.
- CAMAQUÃ ALIMENTOS. <http://www.camaqaalimentos.com.br>. Acesso em outubro de 2008.
- CHAMON, A.S.; GERZABEK, M.H.; MONDOL, M.N.; ULLAH, S.M.; RAHMAN, M.; BLUM, W.E.H. Influence of cereal varieties and site conditions on heavy metal accumulations in cereal crops on polluted soils of Bangladesh. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 36, n. 7, p. 889-906, 2005.
- CHAN, S. S. L.; FERGUSON, E. L.; BAILEY, K.; FAHMIDA, U.; HARPER, T. B.; GIBSON, R. S. The concentrations of iron, calcium, zinc and phytate in cereals and legumes habitually consumed by infants living in East Lombok, Indonésia. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 20, p. 609-617, 2007.
- DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**. v.24, n. 6, p. 778-782, 2001.
- DEMIRBAS, A. β -Glucan and mineral nutrient contents of cereals grown in Turkey. **Food Chemistry**. v. 90, p. 773-777, 2005.
- DENDY, D. V.; DOBRASZCZYK, B. J. **Cereales y productos derivados: química y tecnología**. Zaragoza: Editorial Acribia, S. A., 2001.
- DORS, G. C.; PINTO, R. H.; BADIALE-FURLONG. Influência das condições de parboilização na composição química do arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 29, n. 1, p. 219-224, 2009.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Embrapa Arroz e Feijão: Sistemas de Produção**. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozTerrasAltasMattoGrosso/index.htm>>. Acesso em: março de 2010.
- FARIA, O. L. V.; KOETZ, P. R.; SANTOS, M. S. dos; NUNES, W. A. Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada seqüencial (RBS). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 26, n. 2, p. 309-317, 2006.
- FEDDERN, V.; FURLONG, E. B.; SOARES, A. de S. Efeitos da fermentação nas propriedades físico-químicas e nutricionais do farelo de arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, n. 4, p. 800-804, 2007.
- FOLETTI, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL JR, U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**. v. 28, n. 6, 1055-1060, 2005.

- GRIEKEN, R. E. V.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of x-ray spectrometry**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.
- HEINEMANN, R. J. B.; FAGUNDES, P. L.; PINTO, E. A.; PENTEADO, M.V.C.; LANFER-MARQUEZ, U. M. Comparative study of nutrient composition of comercial Brown, parboiled and milled Rice from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 18, p. 287-296, 2005.
- HIROSHI, H. Collaboratory study for determination of inorganic elements in milled Rice measured by ICP-OES. **Bunseki Kagaku**. v. 58, n. 2, p. 107-112, 2009.
- HU, Q.H.; CHEN, L.C.; XU, J.; ZHANG, Y.L.; PAN, G.X. Determination of selenium concentration in rice and the effect of foliar application of Se-enriched fertiliser or sodium selenite on the selenium content of rice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 82, n. 8, p. 869-872, 2002.
- INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ. Regulamento técnico do arroz no Brasil. <http://www.irga.rs.gov.br/>. Acesso em: março de 2010.
- JAYASEKERA, R.; FREITAS, M. C. Concentration levels of major and trace elements in rice from Sri Lanka as determined by the k_0 standardization method. **Biological Trace Element Research**. v. 103, p. 83-96, 2005.
- JENKIS, R. **X-ray fluorescence spectrometry**. 2 ed. New York: Wiley Interscience, 1999.
- JORHEM, L.; ÅSTRAND, C.; SUNDSTRÖM, B.; BAXTER, M.; STOKES, P.; LEWIS, J., PETERSON GRAWÉ, K. Elements in rice from the Swedish market: 1. Cadmium, lead and arsenic (total and inorganic). **Food Additives and Contaminants**. v. 25, n. 3, p. 284-292, 2008.
- KRUG, F. J. **Métodos de Decomposição de Amostras**. São Carlos – SP, 2006.
- LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P. da; EMANUELLI, T.; COMARELA, C. G.; PATIAS, L. D. Modificação química e física do amido de quireira de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**. v. 31, n. 1, p. 84-88, 2008.
- MA, G.; JIN, Y.; PIAO, J.; KOK, F.; GUUSJE, B.; JACOBSEN, E. Phytate, Calcium, Iron, and Zinc Contents and Their Molar Ratios in Foods Commonly Consumed in China. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 53, p. 10285-10290, 2005.
- MARR, K.M.; BATTEN, G.D.; BLAKENEY, A.B. Relationships between minerals in australian brown rice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 68, n. 3, p. 285-291, 1995.
- MATEOS, C. J.; AGUILAR, M. V.; MARTÍNEZ-PARA, M. C. Chromium content in breakfast cereals depending on cereal grains used in their manufacture. **European Food Research and Technology**. v. 220, p. 42-46, 2005.
- MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**. v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MIRA, N. V. M. de; BARROS, R. M. C.; SCHIOCCHET, M. A.; NOLDIN, J. A.; LANFER-MARQUEZ, U. M. Extração, análise e distribuição dos ácidos fenólicos em genótipos pigmentados e não pigmentados de arroz (*Oryza sativa* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 28, n. 4, p. 994-1002, 2008.

NAGATA, N. **Avaliação das propriedades pré-concentradoras de metais das sílicas modificadas para análise por fluorescência de raios-X**. 1997. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

NAGATA, N. **Uso de métodos de calibração multivariada na análise de amostras de interesse industrial e espécies de importância ambiental por fluorescência de raios-X**. 2001. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

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. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.

NARD, E. P.; EVANGELISTA, F. S.; TORMEN, L.; SAINPIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J.; SOUZA, S. S. de; BARBOSA JR, F. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. **Food Chemistry**. v. 112, p. 727-732, 2009.

NEPA. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos - TACO**, versão 1. Disponível em <<http://www.unicamp.br/nepa/taco/tabela.php>>. Acesso em: novembro de 2010.

NUNES, I. L.; MAGAGNIN, G.; BERTOLIN, T. E.; FURLONG, E. B. Arroz comercializado na região Sul do Brasil: aspectos micotoxicológicos e microscópicos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 23, n. 2, p. 190-194, 2003.

OKADA, I. A.; DURAN, M. C.; BUZZO, M. L.; DOVIDAUSKAS, S.; SAKUMA, A. M.; ZENEON, O. Validação e aplicação de metodologia analítica na determinação de nutrientes inorgânicos em arroz polido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 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. **Química Nova**. v. 28, n. 4, p. 579-582, 2005.

POCOJESKI, E. **Estimativa do estado nutricional de arroz irrigado por alagamento**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SALINAS, R. D. **Alimentos e nutrição: introdução à bromatologia**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2002.

SAYGI, K. O.; MELEK, E.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Speciation of selenium(IV) and selenium(VI) in environmental samples by the combination of graphite furnace atomic absorption spectrometric determination and solid phase extraction on Diaion HP-2MG. **Talanta**. v. 71, p. 1375-1381, 2007.

SCHETTINO JR, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**. v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

SCHILLING, M. **Qualidade em nutrição: método de melhorias contínuas ao alcance de indivíduos e coletividade**. 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

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

SCHOOOF, R. A.; YOST, L. J.; EICKHOFF, J.; CRECELIUS, E. A.; CRAGIN, D. W.; MEACHER, D. M.; MENZEL, D. B. A market basket survey of inorganic arsenic in food. **Food and Chemical Toxicology**. v. 37, p. 839-846, 1999.

SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L.; LLOBET, J. M.; CORBELLÀ, J. Cadmium, chromium, copper, and zinc in rice and rice field soil from Southern Catalonia, Spain. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 53, n. 1, p. 54-60, 1994.

SHAR, G. Q.; KAZI, T. G.; SAHITO, S. R.; HAQUE, Q. Comparative study of important macro and micro-nutrient elements between two varieties of rice (*Oryza sativa* L.) and its soil. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**. v. 25, n. 3, p. 233-237, 2003.

STORK, C. R. **Variação na composição química em grãos de arroz submetidos a diferentes beneficiamentos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2004.

VIEIRA, C. R.; LOPES, C. O.; RAMOS, C. S.; CAPOBIANGO, M.; SILVESTRE, M. P. C. Extração enzimática das proteínas da farinha de arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 28, n. 3, p. 599-606, 2008.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. de. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural, Santa Maria**. v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.

ZANÃO, C. F. P.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G.; SARMENTO, S. B. S.; ARTHUR, V. Efeito da irradiação gama nas características físico-químicas e sensoriais do arroz (*Oryza sativa* L.) e no desenvolvimento de *Sitophilus oryzae* L. et al., **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 29, n. 1, p. 46-55, 2009.

ZHANG, Z. W.; MOON, C. S.; WATANABE, T.; SHIMBO, S.; IKEDA, M. Contents of pollutant and nutrient elements in rice and wheat grown on the neighboring fields. **Biological Trace Element Research**. v. 57, n. 1, p. 39-50, 1997.

ZHOU, X. C.; WANG, L. R.; ZENG, Y.; LU, G. H.; ZHEN, P. Determination of magnesium in foods by single-sweep polarography. **Journal of AOAC International**, v. 89, n. 3, p. 782-785, 2006.