

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

DAVID JUNIOR FALKOWSKI

**DETERMINAÇÃO DE TEORES DE METAIS PESADOS
EM AÇÚCARES COM DIFERENTES SOLVENTES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CAMPO MOURÃO
2019**

DAVID JUNIOR FALKOWSKI

**DETERMINAÇÃO DE TEORES DE METAIS PESADOS
EM AÇÚCARES COM DIFERENTES SOLVENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

Co-orientadora: Profa. Dra. Marcilene Ferrari Barriquello Consolin

CAMPO MOURÃO

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

DETERMINAÇÃO DE TEORES DE METAIS PESADOS EM AÇÚCARES COM DIFERENTES SOLVENTES

por

David Junior Falkowski

Este trabalho foi apresentado em 08 de julho de 2019 como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof^a. Dr^a. Morgana Suszek Gonçalves

(UTFPR)

Prof^a. Dr^a. Estela dos Reis Crespan

(UTFPR)

Prof^a. Dr. Nelson Consolin Filho

(UTFPR)

Orientador

Prof^a. Dr^a. Marcilene Ferrari Barriquello

Consolin

(UTFPR)

“O saber se aprende com os mestres. A sabedoria, só com o corriqueiro da vida.”

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e todas as oportunidades que aparecem ao longo da Graduação sempre em momentos oportunos.

Agradeço imensamente meus pais pelo incentivo e por terem ajudado com tudo o que estava ao alcance, possibilitando condições mesmo nos momentos difíceis, pela preocupação em me ajudar a me formar e a torcida pelo meu sucesso.

Aos professores do Curso de Licenciatura em Química por contribuírem com a minha formação.

Ao meu orientador, professor Dr. Nelson Consolin Filho, por ter me chamado para o projeto de iniciação científica que originou este trabalho e por estar sempre à disposição me orientando com seu bom humor.

À professora Dr. Marcilene Ferrari Barriquello Consolin, pela Coorientação.

À professora Dr. Leticia Ledo Maciniuk, por suas considerações no pré-projeto.

Aos membros que aceitaram fazer parte da banca, Dra. Estela dos Reis Crespan e a Dra. Morgana Suszek Gonçalves pela disposição.

Ao professor Dr. Paulo Henrique Março por sua contribuição com as análises dos dados de espectroscopia de infravermelho e demais considerações, e a sua orientanda Marcela Zangirolami pela obtenção dos espectros.

À minha namorada Alessandra Mayra de Lima, pelo valioso companheirismo que se iniciou e se estendeu durante toda graduação, pela paciência com meus maus humores e insistência em me ajudar com todas minhas dificuldades. Atenção insubstituível para que este trabalho pudesse ser elaborado.

A Fundação Araucária pela concessão da bolsa de fomento pelo Programa de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação.

E a todos que contribuíram para a conclusão deste trabalho, pois sua elaboração só foi possível graças a várias pessoas que estiveram presentes durante esta etapa tão importante na minha vida.

RESUMO

Nove amostras de açúcares ou adoçantes classificados em cristal, demerara, mascavo, aspartame e sucralose foram adquiridas em supermercados da região de Campo Mourão – Paraná e submetidas a análises de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) para determinação do teor de metais pesados e por Espectroscopia de Infravermelho (IV-NIR) para avaliar possíveis diferenciações entre os açúcares. Para as análises em FAAS os açúcares foram preparados em quatro tipos de água como solvente, sendo: água deionizada, deionizada com ácido nítrico, da estação de tratamento de água da cidade de Campo Mourão e da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Campo Mourão. Para critério de comparação, as amostras foram submetidas a um processo de digestão por incineração em forno mufla. As soluções obtidas em ambas as etapas foram analisadas em busca dos metais pesados chumbo, cobre, alumínio e ferro. Os resultados foram negativos para chumbo e cobre em todas as condições, enquanto para o alumínio e ferro houve variação dos teores de acordo com as amostras de açúcares e solventes utilizados. A espectroscopia de infravermelho foi empregada como uma possível alternativa mais rápida para caracterização dos açúcares, onde as amostras foram preparadas e acondicionadas em sacos plásticos transparentes para obtenção dos espectros que por sua vez passaram por tratamentos de dados. Os resultados sugerem que ligações presentes em comprimentos de onda específicos são responsáveis pela diferenciação dos açúcares e que dessa forma podem ser monitorados a fim de investigar o efeito da composição mineral.

Palavras-Chaves: Açúcares; Metais Pesados; Água; FAAS, IV-NIR.

ABSTRACT

Nine samples of sugars or sweeteners classified as crystal, demerara, brown, aspartame and sucralose were obtained from supermarkets in the Campo Mourão - Paraná region and subjected to analysis of Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) for determination of heavy metal content and by Near-Infrared Spectroscopy (IV-NIR) for to evaluate possible differentiations between sugars. For the FAAS analysis, the sugars were prepared in four types of water as solvent, being: deionized water, deionized with nitric acid, the water treatment plant of the city of Campo Mourão and the Federal Technological University of Paraná Campo Mourão campus. For comparison criteria, the samples were submitted to a digestion process by incineration in a muffle oven. The solutions obtained in both steps were analyzed for heavy metals lead, copper, aluminum and iron. The results were negative for lead and copper in all conditions, whereas for aluminum and iron the contents varied according to the samples of sugars and solvents used. Infrared spectroscopy was used as a possible faster alternative for the characterization of sugars, where the samples were prepared and conditioned in transparent plastic bags to obtain the spectra which in turn were processed by data. The results suggest that bonds present at specific wavelengths are responsible for the differentiation of sugars and that in this way they can be monitored in order to investigate the effect of the mineral composition.

Keywords: Sugars; Heavy Metals; Water; FAAS; IV-NIR.

LISTA DE SIGLAS

DNA	Ácido Desoxirribonucleico – do inglês DeoxyriboNucleic Acid
AC	Açúcar Cristal
ACO	Açúcar Cristal Orgânico
AD	Açúcar Demerara
ADO	Açúcar Demerara Orgânico
AM	Açúcar Mascavo
AR	Açúcar Refinado Granulado
ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária
PCA	Análise de Componentes Principais – do inglês Principal Components Analysis
AS	Aspartame
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
R^2	Coefficiente de Linearidade
SVD	Decomposição em Vetores Singulares – do inglês singular value decomposition
Al	Elemento químico alumínio
Pb	Elemento químico chumbo
Cu	Elemento químico cobre
Fe	Elemento químico ferro
AAS	Espectrometria de absorção atômica – do inglês Atomic Absorption Spepctrometry
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama – do inglês Flame Atomic Absotption Spectrometry
NIR	Espectroscopia de Infravermelho – do inglês Near-Infrared Spectroscopy

ETA-CM	Estação de tratamento de água de Campo Mourão – Paraná
C ₂ H ₂	Gás Acetileno
N ₂ O	Gás Oxido Nitroso
g	Gramas
g/cm ⁻³	Gramas por centímetro cúbico
° C	Graus celsius
IDR	Ingestão Diária Recomendada
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
µg	Micrograma
µg/L	Micrograma por Litro
µg/kg	Micrograma por quilo
µm	Micrômetro – correspondente a 0,000001 metro
mA	Miliampere
mg	Miligrama
mg/L	Miligrama por Litro
mg/kg	Miligrama por quilo
mol/L	Mol por litro
nm	Nanômetro – correspondente a 0,000000001 metro
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação – do inglês Food and Agriculture Organization of the United Nations
OMS	Organização Mundial de Saúde
WHO	Organização Mundial de Saúde – do inglês World Health Organization
PPB	Parte por bilhão (µg/L; µg/kg)
PPM	Parte por Milhão (mg/L; mg/kg)
Kg	Quilograma
RCD	Resolução da Diretoria Colegiada
SU	Sucralose

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da sacarose.....	16
Figura 2 – Estruturas moleculares do aspartame e da sucralose.....	19
Figura 3 – Forno mufla com controlador automático de tempo e temperatura para programas de rampas e patamares.	26
Figura 4 – Aparelho de Absorção atômica com chama (FAAS).	27
Figura 5 – Curva de calibração obtida para o elemento chumbo, fornecida pelo software do aparelho.	31
Figura 6 – Curva de calibração obtida para o elemento cobre, fornecida pelo software do aparelho.	33
Figura 7 – Curva de calibração obtida para o elemento Alumínio, fornecida pelo software do aparelho.	35
Figura 8 – Curva de calibração obtida para o elemento Ferro, fornecida pelo software do aparelho.	41
Figura 9 – Espectros brutos em triplicata das nove amostras de açúcares submetidas a espectroscopia de Infravermelho.	46
Figura 10 – Espectros ajustados após o cálculo da média, centralização na média e tratamento de espalhamento multiplicativo.	47
Figura 11 – Análise de componentes principais das nove amostras de açúcares submetidos a espectroscopia de infravermelho após tratamento de dados.	48
Figura 12 – Loadings para PC1 e PC2.....	49

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Teor de Alumínio em diferentes açúcares preparados em água deionizada.....	36
Gráfico 2 – Teor de Alumínio em diferentes açúcares preparados em água de diferentes fontes.....	39
Gráfico 3 – Teor de Ferro em diferentes açúcares preparados em água deionizada.	42
Gráfico 4 – Teor de Ferro em diferentes açúcares preparados em água de diferentes fontes.	44
Gráfico 5 – Teor de Alumínio e Ferro em diferentes açúcares submetidos a digestão.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Preparo dos açúcares em águas de diferentes fontes.	25
Tabela 2 – Padrão analítico de diluição da solução estoque para construção da curva de calibração para análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica.	28
Tabela 3 – Parâmetros de operação para análise por Espectrometria de Absorção Atômica.	28
Tabela 4 – Parâmetros obtidos nas curvas de calibração para cada elemento.	30
Tabela 5 – Teores de Alumínio ingerido semanalmente em mg para cada tipo de açúcar de acordo com o consumo recomendado pela OMS e o consumo real relatado pela POF.	40
Tabela 6 – Porcentagem de ingestão de ferro ao dia atingida com consumo de cada açúcar comparado com a referência de Ingestão Diária Recomendada.	43
Tabela 7 – Regiões do espectro mais importantes para avaliação dos açúcares de acordo com loadings de PC1 versus PC2.	50

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO TEÓRICA	14
2.1 Cultivo da cana-de-açúcar no Brasil e importância econômica	14
2.2 Preparação do solo para o cultivo e presença de contaminantes no açúcar proveniente da cana-de-açúcar	14
2.3 Composição nutricional do caldo de cana e metais pesados	16
2.4 Tipos de açúcares	18
2.5 Métodos instrumentais	20
2.5.1 Espectrometria de absorção atômica	20
2.5.2 Espectroscopia de infravermelho (NIR)	21
3 OBJETIVOS	23
3.1 Objetivo Geral	23
3.2 Objetivos Específicos	23
4 METODOLOGIA	24
4.1 Solventes e Reagentes	24
4.2 Limpeza de vidrarias	24
4.3 Coleta de amostras e preparo das soluções de açúcar	24
4.4 Digestão das amostras	26
4.5 Equipamentos	27
4.5.1 Espectrometria de absorção atômica	27
4.5.2 Espectroscopia de infravermelho (IV-NIR)	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Concentração de metais pesados em açúcares preparados em diferentes soluções aquosas e submetido a digestão	30
5.1.1 Concentração de chumbo (Pb)	31
5.1.2 Concentração de Cobre (Cu)	33
5.1.3 Concentração de Alumínio (Al)	35
5.1.4 Concentração de Ferro (Fe)	41
5.1.5 Concentração de metais pesados em açúcares submetidos a digestão	45
5.2 Diferenciação dos açúcares por Espectroscopia de Infravermelho (IV-NIR)	46
6 CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é a matéria prima para produção de uma abundante gama de produtos alimentícios dentre os quais o de maior destaque é o açúcar. O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo onde os períodos de safra variam nas regiões do país de modo com que a produção ocorra o ano todo. O açúcar é caracterizado como ingrediente alimentar atestado como seguro para o consumo e a cada ano tem sua demanda aumentada (TFOUNI, 2007).

Porém, acredita-se que podem ocorrer inserções de contaminantes inorgânicos por uma série de fatores naturais que podem ser desde o tipo de solo plantado, presença de irrigação e uso de fertilizantes orgânicos como fatores que contribuem para gerar resquícios de contaminantes. Outro aspecto de grande importância é o processo de produção do açúcar que conta com uma série de etapas envolvendo procedimentos de moagem e adição de produtos químicos que podem acabar incorporando na composição natural a presença de metais pesados (CAMILOTTI, 2007).

A preparação da cana-de-açúcar segue diversas etapas, onde o processo é constituído por: 1) Recepção da matéria prima; 2) Extração da sacarose ou moagem; 3) Tratamento do caldo; 4) Evaporação de água; 5) Cristalização; 6) Supersaturação; 7) Centrifugação; 8) Secagem; 9) Armazenamento. A forma de preparação dos açúcares normalmente difere no processo de clarificação que o caldo passa na etapa de tratamento e o tipo de matéria prima selecionada para a extração do caldo. Normalmente variando um desses fatores é possível se obter diferentes tipos de açúcares como: orgânico ausente de ingredientes artificiais, mascavo que não recebe refino e conserva minerais e nutrientes, demerara que passa por um leve refino sem receber aditivos, cristal que passa por um refinamento mais intenso onde perde maiores quantidades de minerais e o refinado, conhecido por açúcar branco que recebe aditivos como enxofre. Existem ainda outros tipos de adoçantes que podem substituir os açúcares, como sucralose e aspartame, que são sintéticos, derivados da cana-de-açúcar ou ainda produzidos a partir de combinações químicas (MACHADO, 2012).

Traços de contaminação podem ser derivados da mecanização das indústrias açucareiras, tendo em vista que grande parte do processo é feito majoritariamente por máquinas que são construídas com diversos componentes metálicos. Outro fator

que pode contribuir para a contaminação dos açúcares diz respeito ao tempo de uso dos maquinários, que podem ser antigos e conseqüentemente possibilitar contaminações (PRADO, 2014).

Nesse contexto é importante avaliar os efeitos do processamento da cana-de-açúcar que podem levar a contaminação do produto disponibilizado para o uso, já que o açúcar é um dos alimentos mais consumidos. Tal estudo tem como objetivo proporcionar mais informações e, conseqüentemente, maior segurança alimentar para os consumidores, uma vez que metais mesmo em pequenas concentrações apresentam efeitos cumulativos no organismo humano, podendo ser prejudiciais para a saúde e acarretar danos quando a exposição acontece a longo prazo (OLIVEIRA, 2016).

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 Cultivo da cana-de-açúcar no Brasil e importância econômica

As agroindústrias canavieiras, também chamadas de sucroalcooleiras pela produção do etanol, são muito importantes no Brasil por ser um setor moderno e competitivo que gera empregos, renda, produtos e subprodutos de grande importância não só no Brasil, mas no mundo (SILVA, 2009). A cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) é uma das maiores e mais antigas culturas exploradas nos solos brasileiros, de fácil cultivo por causa das ótimas condições climáticas (SILVA, 2017), pois necessitam de chuva (ou irrigação), radiação solar e períodos mais secos para germinação e maturação (LIMA, 2012). O Brasil é líder na produção mundial da cana-de-açúcar, mesmo tendo recentemente um balanço negativo nas safras de 2017 e 2018 em relação aos anos anteriores, o setor é um dos que continua contribuindo fortemente para a economia (CONAB, 2018).

O açúcar é o termo empregado para designar a sacarose e pode ser extraído não somente da cana-de-açúcar, mas em razão do seu elevado teor de sacarose que pode chegar a 70%, a cana é escolhida por ser mais vantajosa em comparação a beterraba utilizada em outros países, por exemplo, que possui o percentual de 15 a 20%. O açúcar é feito a partir da extração do caldo com o esmagamento da cana-de-açúcar que passa por vários processos até chegar ao destino, seja o consumidor ou a indústria (SALLES, 2015).

Atualmente, dentre os maiores produtores de cana-de-açúcar no Brasil por estado, estão: São Paulo correspondendo a 365 mil toneladas, Goiás 67 mil toneladas, Minas Gerais 63 mil toneladas, Mato Grosso do Sul 50 mil toneladas e Paraná 40 mil toneladas. Esses estados juntos fazem com que a região centro-sul seja líder na produção nacional de cana-de-açúcar, além de serem também os maiores estados exportadores de açúcar e etanol (UNICA, 2018).

2.2 Preparação do solo para o cultivo e presença de contaminantes no açúcar proveniente da cana-de-açúcar

A produção de cana-de-açúcar está exposta a diversas variáveis que podem exercer mudanças na característica do produto, e um desses fatores é a fertilidade

do solo que pode aumentar ou diminuir a produção agrícola ou modificar a composição de nutrientes presentes (GOMES, 2011). Solos de baixa fertilidade que necessitam de constante manutenção acabam recebendo fertilizantes, na sua grande maioria fosfatados, além da água de irrigação proveniente de rios poluídos. Alguns desses fatores podem contribuir para a poluição do solo por conterem em sua composição pequenas impurezas que acabam elevando os níveis de contaminação por metais pesados, mesmo que em formas químicas não disponíveis para as plantas ou sem atingir níveis críticos (RAMALHO, 1999).

Os metais pesados são elementos químicos que apresentam massa específica elevada, que pode variar de 3,5 e 7,0 g/cm³ dependendo da referência, mas que de modo geral são aqueles classificados com massa maior que 5 g/cm³ (LIMA, 2011). Alguns podem ser utilizados nos organismos dos seres vivos para desempenhar algumas funções específicas e vitais como no caso do ferro, cobre e zinco ou, em contrapartida, podem não representar importância alguma, podendo em alguns casos configurar riscos de intoxicação como os elementos cádmio e chumbo. Os metais pesados precisam estar em sua forma disponível no solo para que a planta seja capaz de absorvê-los. Na cana-de-açúcar, mesmo depois de absorvidos podem se apresentar de forma limitada por conta dos mecanismos de proteção das plantas que impedem a mobilidade, bloqueando o elemento no solo ou nas raízes, mas, dependendo das condições podem apresentar ações tóxicas (CAMILOTTI, 2007).

Estudos mais recentes têm em vista a aplicação de técnicas que permitam o reaproveitamento de resíduos obtidos do processamento da cana-de-açúcar. Em sua grande maioria, os resíduos gerados são empregados pelas próprias usinas na forma de biomassa na produção de energia elétrica, térmica ou na indústria servindo de matéria prima para outros produtos como papel e ração, por exemplo. Podem ainda servir como fonte de matéria orgânica para o solo em adubos, vindo a ser um substituto viável dos fertilizantes e contribuir para a menor contaminação do solo, ainda que não substituam totalmente os fertilizantes (GOMES, 2011).

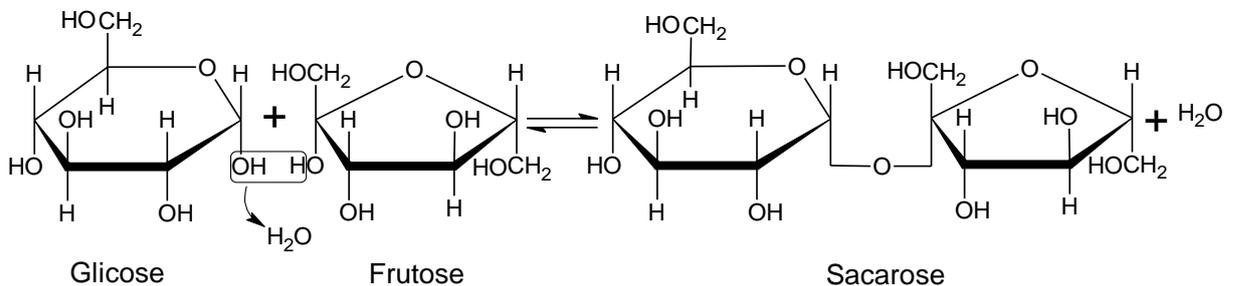
Durante a clarificação do açúcar em uma das etapas de purificação do caldo, é comum a adição de hidróxido de sódio para promover floculação e precipitação de aglomerados orgânicos, sais de cálcio e fosfato, que juntos formam uma solução que sofre decantação e torna-se uma borra que é misturada ao bagaço da cana moída transformando-se na torta de filtro (GOMES, 2011). A composição dessa torta

pode variar em função de inúmeras condições, mas no geral possui muitos elementos indispensáveis para as plantas, podendo ter potencial de substituir fertilizantes minerais que promovem degradação e acidificação do solo, pois, tem capacidade de causar o aumento de nitrogênio, fósforo e cálcio, desempenhando correção na fertilidade de solos (ALMEIDA, 2011). Outros resíduos que são gerados passíveis de reaproveitamento são: água da lavagem da cana, vinhaça e vinhoto que necessitam de tratamento adequado para não gerar riscos ao meio ambiente e que podem acabar se transformando em insumos novamente, sendo que pesquisas têm buscado formas mais eficientes de produção mais limpa a partir desses componentes (SILVA, 2009).

2.3 Composição nutricional do caldo de cana e metais pesados

No caldo de aparência opaca amarela esverdeada extraído do colmo da cana-de-açúcar estão presentes água (80%) e sólidos dissolvidos (20%) dos quais o de maior destaque é o açúcar composto pela sacarose (17%), além de glicose (0,4%), frutose (0,2%) e variada composição nutricional. A sacarose é um dissacarídeo formado pela união dos açúcares invertidos glicose e frutose através da junção pela ligação α (1,2), que une os carbonos 1 da glicose e 2 da frutose liberando água (LIMA, 2012). A representação da ligação entre glicose e frutose que forma a sacarose é representada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura molecular da sacarose.



Fonte: Autoria própria, 2019.¹

¹ As estruturas foram criadas utilizando a versão gratuita do software *ACD/Chemsketch*.

Os metais pesados podem se encontrar normalmente distribuídos no solo pela ação da natureza, de origem geoquímica ou antrópica, mas a principal contaminação tem sido através das tentativas de correção, adubação e uso de resíduos, podendo elevar o teor desses elementos no solo, passar para a planta e a partir daí serem introduzidos na cadeia alimentar da nutrição humana (GRANJA, 2009). A espécie química desses metais também afeta seu potencial de toxicidade e não somente da quantidade na qual o elemento se encontra, pois, dependendo da biodisponibilidade do elemento químico pode haver maior ou menor absorção tanto na biota quanto nos organismos vivos (LUCHINI, 2014).

Os sais minerais junto com as vitaminas são responsáveis por processos metabólicos vitais para a manutenção dos organismos vivos e são encontrados na terra, vegetais e animais. Alguns elementos são vistos como essências para os seres vivos, como é caso do iodo, zinco, selênio, cobre, molibdênio, cromo, ferro e cobalto, e outros mesmo em pequenas quantidades podem apresentar potencial de toxicidade como no caso dos elementos flúor, chumbo, mercúrio, arsênio, alumínio, lítio (LUCHINI, 2014). Em ocasiões em que produtos destinados ao consumo humano, como no caso do açúcar, possam vir a sofrer contaminações que representam riscos, é interessante regulamentar a presença desses elementos. A Resolução RCD nº 42 de agosto de 2013 é o documento principal que estipula valores sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos, incluindo o açúcar, onde estabelecem 0,1 mg kg⁻¹ de arsênio e chumbo como limite máximo de contaminação, embora não haja citação a respeito de outros contaminantes (ANVISA, 2013).

Recomendações da Organização das Nações Unidas disponibilizadas através da OMS estimam que o consumo saudável de açúcar esteja compreendido em 50 g por dia para diminuição de riscos envolvendo doenças relacionadas a obesidade, o equivalente a 18,25 kg por ano. A classificação de açúcares livres como monossacarídeos e dissacarídeos presente nos alimentos são vistos como principais causadores de problemas de saúde, pois muitos desses alimentos levam adições de açúcares obtidos da cana-de-açúcar. Nessa perspectiva, os alimentos que recebem açúcares acabam por adquirir contaminantes já existentes na sua composição, como por exemplo os metais/minerais. O consumo de açúcar no Brasil com base nas Pesquisas de Orçamento Familiares realizada entre os anos de 2008 e 2009 pelo IBGE (2011), mostra que o consumo de açúcar vem diminuindo com o passar dos

anos, mas que ainda assim anualmente uma pessoa ingere o equivalente a 30,07 kg, levando em conta o açúcar domiciliar e de outros alimentos processados, correspondendo a cerca de 11,8 kg a mais que o recomendado OMS.

A ingestão diária recomendada (IDR) de minerais é preconizada pela ANVISA na Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005, estipula para adultos a ingestão de 14 mg de ferro, 0,9 mg de cobre, 7 mg de zinco e entre outros metais que possuem funções minerais ao mesmo tempo que são considerados metais pesados. Apesar disso, a legislação brasileira não determina com clareza valores específicos que podem ser permitidos para metais como chumbo e alumínio, tendo discrepâncias entre órgãos de referência como a organização mundial de saúde (OMS) e resoluções que passaram por atualizações somente em alguns elementos.

2.4 Tipos de açúcares

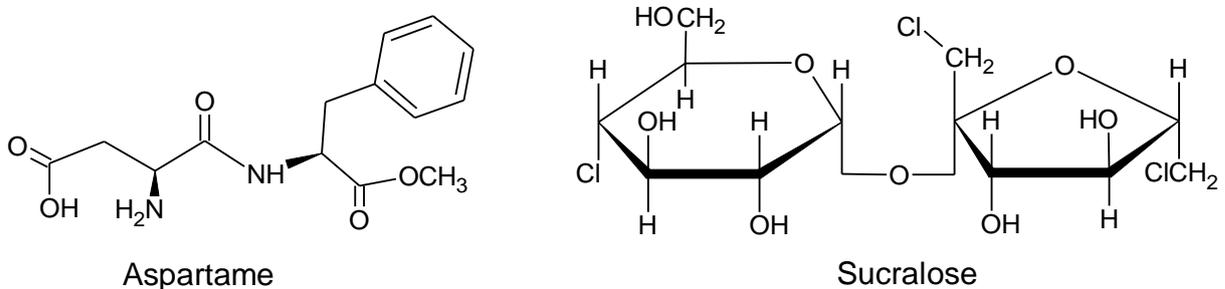
O ministério da saúde por meio da Resolução nº 12, de março de 1978 da comissão de Normas e Padrões para Alimentos define que o açúcar é a sacarose obtida da cana (*Saccharum officinarum*) por meio de processos apropriados que tornem o produto seguro para consumo (ANVISA, 1978). A Resolução RDC nº 271 de 22 setembro de 2005 estipula também que a sacarose pode ser obtida da beterraba (*Beta alba L.*) que quimicamente continuará sendo igual à da cana-de-açúcar, classificados em monossacarídeos e dissacarídeos e por isso não necessita de indicação no rótulo de qual planta foi usada como matéria-prima para originar o açúcar (PRADO, 2014).

Os açúcares disponíveis no mercado partem da mesma matéria prima e o que faz com que realmente sejam diferentes é seu tipo de processamento. O mais comum e utilizado na confeitaria é o açúcar refinado dividido em granulado e amargo, onde o primeiro não recebe adição de corantes e possui cristais definidos e uniformes, enquanto o segundo de grão finos é utilizado no consumo doméstico e confeitaria. O açúcar cristal denomina todo açúcar branco produzido pelo caldo sulfitado na usina que recebe filtração e secagem. O demerara por sua vez não sulfita seu caldo e nem passa pelo refinamento ou lavagem, o que mantém a cor escura e aparência similar ao mascavo que é extraído somente com o cozimento do caldo da cana, processo que permite manter maiores concentrações de micronutrientes. O que difere o açúcar orgânico dos demais é a não adição de

aditivos químicos e agrícolas. Outros açúcares que podem surgir são o de confeitiro (glaçúcar) parecido com o refinado, invertido por apresentar glucose e frutose e VHP (Very High Polarization) utilizado como matéria prima para outros processos (FARIA, 2012).

Existem ainda, adoçantes classificados como não-nutritivos, sendo que os mais comuns de serem encontrados são sucralose e aspartame, ambos com maior poder adoçante que o açúcar propriamente dito e diferenças nas estruturas moleculares que os constituem. A sucralose é derivada da sacarose ocorrendo substituição de grupos hidroxilas por cloro, quando consumida libera pouca energia no organismo humano por não ser facilmente metabolizada, além de possuir potencial adoçante variável entre 400 a 800 vezes mais doce que a própria sacarose. O aspartame por sua vez, pode ser até 200 vezes mais doce que sacarose, mas sua estrutura é diferenciada por ser um metil éster com junção dos aminoácidos L-aspartato e L-fenilalanina (BARREIROS, 2012). As estruturas moleculares da sucralose e do aspartame são mostradas na Figura 2.

Figura 2 – Estruturas moleculares do aspartame e da sucralose.



Fonte: Autoria própria, 2019.

2.5 Métodos instrumentais

2.5.1 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS – do inglês Atomic Absorption Spectrometry) pode ser usada com chama (FAAS – do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) com chama em forno de grafite (GFAAS – do inglês Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry) ou com atomização eletrotérmica em forno de grafite (ETAAS – do inglês Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry). Ambas são medidas de absorção de radiação do espectro eletromagnético, e diferem-se no modo com que os átomos ou moléculas são excitados (KRUG, 2004). Essa técnica possui limites de detecção de concentração considerados muito bons, onde a primeira (FAAS) encontra concentrações na faixa dos mg/L (ppm), enquanto as outras (GFAAS e ETAAS) podem ser utilizadas para concentrações mais baixas como $\mu\text{g/L}$ (ppb) e conseguem detectar elementos traço em ínfimas concentrações (SKOOG, 2006).

De forma teórica, a técnica pode ser definida pelo estudo das interações que acontecem entre a radiação eletromagnética absorvida pelos elementos presentes em uma amostra de interesse. Isso ocorre devido a capacidade de um átomo com os elétrons no estado de menor energia poder ser excitado por uma fonte externa de energia térmica, ocorrendo o que é chamado de transição eletrônica, ou estado excitado do átomo que ocorre principalmente na camada de valência. Como os átomos tendem a permanecer no estado fundamental de menor energia, o elétron acaba retornando para o nível anterior e devolve a energia absorvida em forma de radiação eletromagnética, que pode interagir absorvendo um comprimento de onda específico criado pela lâmpada do aparelho, podendo assim ser medido. Quanto maior for a quantidade de átomos na amostra, maior será a quantidade de luz absorvida, que ao ser medida de acordo com a lei de Beer, possibilita encontrar a quantidade do elemento presente na mesma (KRUG, 2004).

Esta técnica permite estipular quantitativamente uma extensa diversidade de amostras sólidas, gasosas e principalmente na forma líquida, possuindo capacidade de detecção para mais de 60 elementos com sensibilidade dentro dos limites baixos de detecção e com certa rapidez de análise. Por esse motivo é considerada uma técnica analítica bem-sucedida e largamente utilizada, principalmente na

determinação de metais em componentes biológicos, onde a maior desvantagem é a impossibilidade de realizar a análise simultânea de mais de 6 elementos em alguns equipamentos disponíveis (MUSTRA, 2009).

2.5.2 Espectroscopia de infravermelho (NIR)

Diferentemente da espectrometria de absorção atômica, a espectroscopia de infravermelho não precisa necessariamente causar excitação eletrônica para possibilitar medidas analíticas, embora seu princípio também esteja pautado nas interações eletromagnéticas que ocorrem no analito de interesse. A energia da radiação infravermelha não é capaz de promover transição eletrônica, mas pode causar outro tipo de transição: as vibracionais e rotacionais. Essas vibrações podem acontecer devido a ligação entre dois átomos na molécula envolver diferentes tipos de energia, essencialmente em moléculas que possuem momentos dipolares, especialmente aquelas que possuem abundantes ligações envolvendo C-N, C-H, N-H e OH (SKOOG, 2006).

O espectro eletromagnético pode ser dividido em muitas regiões espectrais de interesse analítico, mas no infravermelho, localizado logo após a região do visível, é dividido em três partes principais: Infravermelho próximo NIR (região das harmônicas; 0,8 – 2,5 μm ; 800 – 2500 nm), médio MIR (região de vibração e rotação; 2,5 – 50 μm ; 2500 – 50000 nm) e distante FarIR (região de rotação; 50 – 100 μm ; 50000 – 1000000 nm). Ainda que bem definidas, essas regiões podem variar dependendo da instrumentação. A região do NIR possui menor comprimento de onda e conseqüentemente menos energia, cerca de 10 a 100 vezes menor intensidade comparado ao infravermelho médio, e por isso nos espectros de NIR frequentemente ocorrem sobreposições de bandas que geram dados de difícil interpretação e que acabaram sendo fatores que fizeram a técnica ficar esquecida na aplicação analítica (ALMEIDA, 2009).

Porém, nos últimos anos a técnica tem despertado interesse por apresentar versatilidade e vantagens por ser um método não destrutivo de medições analíticas qualitativas e quantitativas, não necessitando de preparo da amostra além de apresentar economia de tempo nas análises se comparado a outras técnicas já estabelecidas, pois a obtenção de dados em uma amostra requer normalmente menos que um minuto (MAGALHÃES, 2014). Apresentam ainda capacidade de

gerar informações de estruturas amorfas e utilidade na caracterização molecular de espécies inorgânicas (FERRARESI, 2012), exige menos mão de obra, menor custo e não é poluente por dispensar o uso de reagentes químicos (SANTOS, 2009).

Por conta das numerosas transições vibracionais que originam mudança do momento dipolo das moléculas, os espectros de amostras submetidas ao infravermelho podem possuir informações abundantes a respeito da composição de muitos compostos, mas podem gerar combinações de difíceis distinção, os chamados *overtones*. Por isso, embora seja simples submeter uma amostra a esta técnica, a situação muda no momento da análise dos dados obtidos, pois na grande maioria das vezes é necessário aplicação de interpretação dos dados espectrais a partir da implementação de métodos quimiométricos, que é a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos utilizados para otimizar e selecionar experimentos ou extrair dados químicos relevantes (SANTOS, 2017; MAGALHÃES, 2014).

Por ser uma técnica rápida e não destrutiva, diversos trabalhos têm buscado aprimorar com sucesso sua utilização em diferentes gêneros alimentícios, obtendo variadas informações a respeito da constituição das amostras. A aplicabilidade não se restringe as condições do físicas do material de interesse analítico, permitindo assim que em alimentos em grãos, folhas, frutos, pós e líquidos sejam analisados (Dong, Ni e Kokot, 2014; Dykes et al, 2014; Frizon et al, 2015; Lu et al, 2011; Rodriguez-Saona et al, 2001; Sinelli et al., 2009).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Determinar quantitativamente os teores de metais pesados chumbo, cobre, alumínio e ferro por meio da espectrometria de absorção em chama em diferentes tipos de açúcares ou adoçantes disponibilizados em supermercados, utilizando solvente água de fontes distintas para preparo das amostras.

3.2 Objetivos Específicos

- Medir a presença dos metais pesados de interesse em açúcares ou adoçantes preparados em água coletada em diferentes locais a fim de avaliar se a água como solvente influencia no resultado do teor de metais;
- Acrescentar ácido nítrico nas amostras preparadas em soluções aquosas para investigar se ocorre maior disponibilidade de metais;
- Realizar um método de digestão com os açúcares para comparar os resultados obtidos pela diluição diretamente em água;
- Utilizar a técnica de espectroscopia de infravermelho correlacionando os dados obtidos com espectrometria de absorção atômica e comparar os resultados;
- Investigar se técnica de espectroscopia de infravermelho pode vir a ser uma substituta viável e não destrutiva para análise de componentes minerais;

4 METODOLOGIA

4.1 Solventes e Reagentes

Foram utilizadas soluções-padrão com reagentes de grau analítico para os elementos (Fe, Pb, Cu e Al) de interesse da análise. Os solventes utilizados foram: água deionizada; água deionizada com HNO₃; amostra de água da estação de tratamento fornecida pela cidade; amostra de água da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Campo Mourão.

4.2 Limpeza de vidrarias

Para eliminar possíveis contaminações residuais todo material de vidro ou plástico (polipropileno) utilizados para preparo ou armazenamento das amostras foram previamente lavados e armazenados em temperatura ambiente até a secagem. Posteriormente foram submetidos ao enxague ácido em uma solução de limpeza preparada com ácido nítrico e água deionizada em uma fração de 500 mL de ácido em 4500 mL de água (HNO₃ aproximadamente 1,1 mol/L), onde foram mantidos por 24 horas e em seguida lavados com água destilada.

A limpeza dos cadinhos utilizados para a digestão sucedeu-se com a mesma solução de limpeza, onde realizou-se o enxague ácido três vezes passando em seguida quatro vezes o volume do cadinho de água deionizada. Logo após, os cadinhos foram colocados na mufla a 550° C por 24 horas.

4.3 Coleta de amostras e preparo das soluções de açúcar

Foram coletadas diferentes amostras sólidas de açúcar ou adoçantes disponíveis em estabelecimentos comerciais da cidade de Campo Mourão e região. Os açúcares facilmente encontrados foram do tipo: açúcar cristal (AC), açúcar cristal orgânico (ACO), açúcar mascavo (AM), açúcar mascavo orgânico (AMO), sucralose (SU), açúcar refinado granulado (AR), açúcar demerara (AD), açúcar demerara orgânico (ADO) e aspartame (AS). Informações como local do cultivo da cana-de-açúcar utilizada como matéria prima, do processamento bem como produção e origem vegetal não foram considerados.

As soluções de açúcar foram preparadas com massa de 2 g pesadas em balança analítica de quatro casas ($\pm 0,1$ mg de precisão), transferidas para um balão volumétrico de 100 mL completando até o menisco para diluição em cada solvente, totalizando 36 amostras conforme apresentado na Tabela 1. Não foram realizadas repetições por conta da geração de muitas soluções, que inviabilizaria as medições.

Tabela 1 – Preparo dos açúcares em águas de diferentes fontes.

Tipos de açúcar	Tipos de água como solvente			
AC	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
ACO	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
AM	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
AMO	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
AD	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
ADO	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
AR	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
SU	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
AS	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM

Fonte: Autoria própria, 2019.

A água da estação de tratamento foi coletada em uma residência de Campo Mourão e a da UTFPR-CM foi coletada no próprio laboratório de pesquisa. A água deionizada foi a mesma da UTFPR-CM, submetida primeiramente ao processo de destilação e em seguida colocada no Deionizador.

4.4 Digestão das amostras

O processo de digestão se deu por meio de incineração das amostras, adotando a metodologia relatada por Cumont et al. (2000) com algumas alterações metodológicas. Foi utilizado massa de 2,5 g de cada açúcar pesado diretamente no cadinho limpo e em seguida colocados na mufla com controlador automático de temperatura como mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Forno mufla com controlador automático de tempo e temperatura para programas de rampas e patamares.



Fonte: Autoria própria, 2019.

A temperatura inicial adotada foi de 50° C onde se incorporou uma taxa de acréscimo de temperatura de 50° C a cada hora até que se alcançasse a temperatura de incineração de 450° C, onde as amostras permaneceram por mais 8 horas. Após a incineração das amostras, os cadinhos foram preservados em dessecador de vidro contendo sílica gel até que atingissem temperatura ambiente. Posteriormente, acrescentou-se diretamente ao cadinho 5 mL de ácido clorídrico 6 M para embeber o meio em ácido e evaporou-se aos poucos em chapa de aquecimento a uma temperatura média de 100° C ($\pm 10^{\circ}$ C). O resíduo restante foi diluído em 12,5 mL de ácido nítrico 0,1 mol/L e 12,5 mL de água deionizada. A

solução obtida foi diluída na proporção 5:1 e em seguida armazenada em refrigeração até a realização da análise em espectrofotômetro de absorção atômica.

4.5 Equipamentos

4.5.1 Espectrometria de absorção atômica

As análises de chumbo (Pb), cobre (Cu), alumínio (Al) e ferro (Fe) foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica com chama marca Analytik Jena, modelo NOVAA300 como mostrado na Figura 4. O software é fornecido juntamente com o aparelho pela marca e nesse caso é a versão utilizada foi a nº 4.7.8.0.

Figura 4 – Aparelho de Absorção atômica com chama (FAAS).



Fonte: Autoria própria, 2019.

As soluções analíticas contendo Fe, Pb, Cu e Al foram preparados a partir de soluções-padrão comerciais com concentração de 1000 ± 2 mg/L (SpecSol) dos respectivos íons, com diluição rigorosa em água deionizada. Essas diluições foram utilizadas para construção da curva de calibração no equipamento como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Padrão analítico de diluição da solução estoque para construção da curva de calibração para análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Elementos	Diluição para curva de calibração em mg/L								
Chumbo	0,0	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0
Cobre	0,0	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0
Alumínio	0,0	n/a	n/a	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0
Ferro	0,0	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0

Abreviações: n/a: não aplicável. Adotou-se n/a pelas seguintes situações: a) por apresentar variação de concentração na curva de calibração, impossibilitando o software de plotar a curva com r próximo de 0,99; b) valores pequenos frente a concentrações encontradas nos açúcares analisados, não representando importância para o limite mínimo de detecção.

Fonte: Autoria própria, 2019.

As condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica foram pré-definidas no comprimento de onda característico para cada elemento químico com lâmpada específica, largura de fenda, intensidade da lâmpada e correção de ruído, o tipo de chama utilizado foi de ar/acetileno para os elementos Fe, Pb e Cu, e para o Al utilizou-se chama N₂O/acetileno. Os parâmetros foram ajustados a cada medida e estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de operação para análise por Espectrometria de Absorção Atômica.

	Parâmetros			
	Ferro	Chumbo	Cobre	Alumínio
Combustível/Oxidante	C ₂ H ₂ /Ar sintético	C ₂ H ₂ /Ar sintético	C ₂ H ₂ /Ar sintético	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Comprimento de onda (nm)	248,3	283,3	324,8	309,3
Espessura da Fenda (nm)	0,2	1,2	1,2	1,2
Corrente da lâmpada (mA)	6,0	3,0	3,0	6,0

Fonte: Autoria própria, 2019.

4.5.2 Espectroscopia de infravermelho (IV-NIR)

O equipamento utilizado para a análise das amostras no infravermelho foi um espectrofotômetro (MicroNIR™ 1700 JDSU) com resolução de 6 nm. A calibração do equipamento foi realizada utilizando-se o saco plástico transparente utilizado para acondicionar a amostra com o equipamento na temperatura de 50 °C. Para a realização das análises foi feita a homogeneização dos açúcares por meio da utilização de gral (almofariz) com pistilo, de forma a evitar que as possíveis diferenciações fossem causadas por conta da granulometria característica em cada açúcar. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos transparentes e então submetidas ao espectrofotômetro NIR, de forma que as medidas das amostras foram adquiridas focalizando-se o feixe de radiação do equipamento na parte superior do saco plástico contendo a amostra, com todas as leituras sendo realizadas em triplicata para posterior aferição da média.

Os dados de infravermelho e composição mineral foram processados através do software Matlab (R2019a) utilizando-se o método quimiométrico PCA (análise de componentes principais) pelo algoritmo SVD (Decomposição em vetores singulares) do pacote de ferramentas computacionais PLS-Toolbox®, fornecido pela EMBRAPA Solos, do Rio de Janeiro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Concentração de metais pesados em açúcares preparados em diferentes soluções aquosas e submetido a digestão

As curvas de calibração obtidas a partir das diluições dos metais de padrão analítico de interesse atenderam a verificação de linearidade, apresentando coeficiente de correlação (R^2) maiores que 0,99. Os valores apresentados pelas equações de regressões lineares e faixas dinâmicas são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos nas curvas de calibração para cada elemento.

Elementos	Parâmetros		
	Regressão	R^2	Faixa dinâmica (mg/L)
Chumbo	$y = 0,005711 x - 0,000747$	0,9987	0,1 – 10,0
Cobre	$y = 0,040097 x + 0,000266$	0,9984	0,1 – 10,0
Alumínio	$y = 0,000816 x - 0,000245$	0,9984	0,1 – 10,0
Ferro	$y = 0,024417 x + 0,000825$	0,9989	0,1 – 10,0

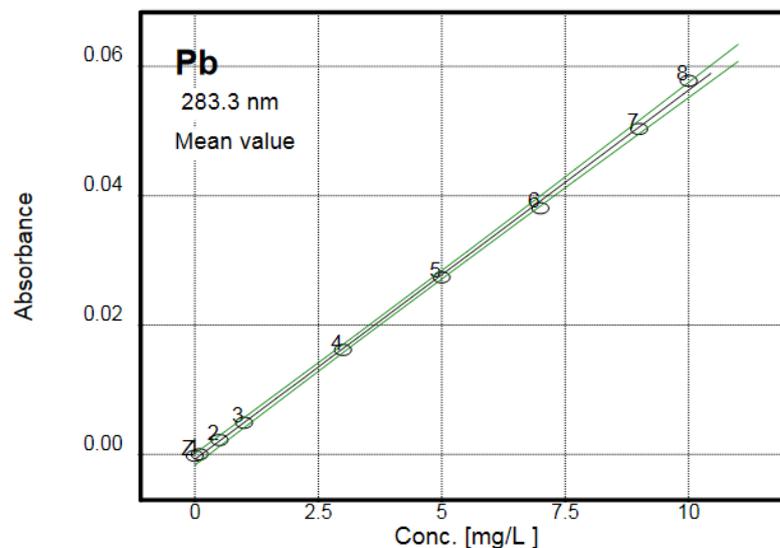
Fonte: Autoria própria, 2019.

Os resultados para os teores de metais apresentados nos gráficos foram obtidos respeitando a razão entre a massa utilizada e volume de diluição. Os números foram arredondados seguindo metodologia da regra de arredondamento na numeração decimal proposta pela ABNT (NBR 5891, 2014) a fim de facilitar a interpretação dos resultados.

5.1.1 Concentração de chumbo (Pb)

Os açúcares preparados por solução em diferentes tipos de água não demonstraram valores detectáveis de contaminação para chumbo. De acordo com a curva de calibração obtida para o elemento chumbo (Pb) mostrada na Figura 5, pode-se notar um coeficiente de linearidade (R^2) crescente, que atendeu aos critérios de verificação como mostrado anteriormente. Cabe salientar que para o espectrofotômetro de absorção atômica a unidade de medida é mg/L, ou seja, miligrama de metal por litro de solução, considerando a densidade da água de 1 g/mL, a medida para sólidos será de mg/Kg, no caso dos açúcares, miligrama de metal por quilograma de açúcar.

Figura 5 – Curva de calibração obtida para o elemento chumbo, fornecida pelo software do aparelho.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Os valores de concentração utilizados em ordem crescente de 0,1 mg/L a 10,0 mg/L na construção da curva são relativamente baixos e indicam que no caso de ocorrência de contaminação dessa natureza nas amostras, haveria detecção. Isso seria possível em quantidades menores que 0,1 mg/L, pois como pode ser observado a curva suporta ser extrapolada para limites próximos de 0,01 mg/L, o que tornaria capaz de ao menos constatar a presença de chumbo, ou ainda, construir outra curva de calibração com valores menores que 0,1 mg/L ao identificar essa necessidade.

A legislação brasileira atual que determina o limite máximo de contaminantes inorgânicos em diversos gêneros alimentícios é a Resolução – RCD Nº- 42, de 29 de agosto de 2013 (BRASIL, 2013), onde na categoria açúcares define um valor máximo de 0,1 mg/kg para o chumbo. Antes dessa lei ser atualizada em 2013, a determinação desses valores estava descrita na portaria nº16 de 13 de março de 1990 (BRASIL, 1990), que permitia um valor exagerado de 2 mg de chumbo para cada quilograma de açúcar, ou seja, vinte vezes o valor atualmente permitido, mostrando que a atual legislação é mais benéfica que a anterior na perspectiva de segurança alimentar. O chumbo não participa de nenhuma função nas atividades do organismo e sua ingestão pode vir atrapalhar seu bom funcionamento, fazendo assim com que seja considerado um elemento tóxico para os seres vivos. De acordo com Capitani (2009) existe uma dose de ingestão provisória aceitável para o chumbo, nos adultos cerca de 25 µg/kg de massa corporal por semana, o que corresponde a 0,002 g desse contaminante ingerido através da dieta para uma pessoa com massa corpórea de 80 kg, ou no máximo 0,00025 g/dia. A maior preocupação, no entanto, é com crianças de até seis anos por apresentarem maior vulnerabilidade pela capacidade de absorver até metade da quantidade consumida que pode vir a gerar efeitos a longo prazo. Outra estimativa é de que crianças não devem ultrapassar limites superiores a 0,00006 g/dia, podendo ser ainda menor se levar em consideração o fator de segurança (10) que estabelece limite de 0,000006 g/dia. Entretanto, Jordan (2003) relatou em estudos anteriores envolvendo crianças com índice de contaminação abaixo do tolerável que não existem níveis seguros para o consumo de chumbo, apresentando potencial de provocar prejuízos e afetar diretamente o desenvolvimento infantil como também constatado em outro estudo desenvolvido por Pereira (2013). Não obstante, substâncias classificadas como tóxicas igual ao chumbo apresentam efeito cumulativo no organismo humano, e, uma vez ingeridos conseguem permear com facilidade membranas celulares e permanecem estáveis no tecido adiposo onde possuem afinidade, dificultando organismo de degradar ou eliminar, facilitando assim o acúmulo em órgãos como rins e fígado (KECK, 2002).

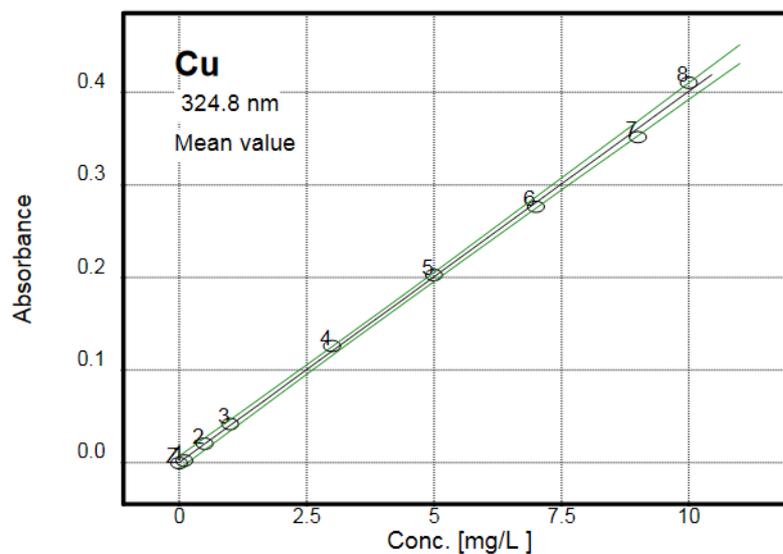
Como não foram encontrados valores representativos bem como possíveis indícios de contaminação nessas amostras, assume-se que todos os açúcares testados atendem a legislação em vigor, estando em concentrações substancialmente baixas na ordem de ppb (µg/kg) não detectáveis por FAAS,

existindo ainda, a possibilidade de estarem livres de contaminação desse elemento. O chumbo pode ser mais facilmente encontrado em amostras de açúcar mascavo como mostraram estudos anteriores desenvolvidos por diversos autores (Wilwerth et al. (2009); Faria (2012) e Oliveira (2016)), isso ocorre pela forma diferenciada da sua produção frente aos demais açúcares, já que o caldo da cana não passa por uma etapa de refino capaz de remover esse tipo de contaminante. Ainda assim, no presente trabalho os dois açúcares do tipo mascavo (AM e AMO) mantiveram o resultado negativo para chumbo igualmente aos demais. A contaminação por esse tipo de metal deve ser analisada constantemente para investigar se seus níveis permanecerão constantemente seguros, haja vista que é um tipo de contaminação comum do ambiente e pode ser proveniente de diferentes fontes.

5.1.2 Concentração de Cobre (Cu)

Igualmente ao chumbo, não foram encontrados teores de cobre (Cu) nas amostras analisadas. A curva de calibração para o elemento é mostrada na Figura 6, atendendo aos padrões de verificação por apresentar boa linearidade.

Figura 6 – Curva de calibração obtida para o elemento cobre, fornecida pelo software do aparelho.



Fonte: Autoria própria, 2019.

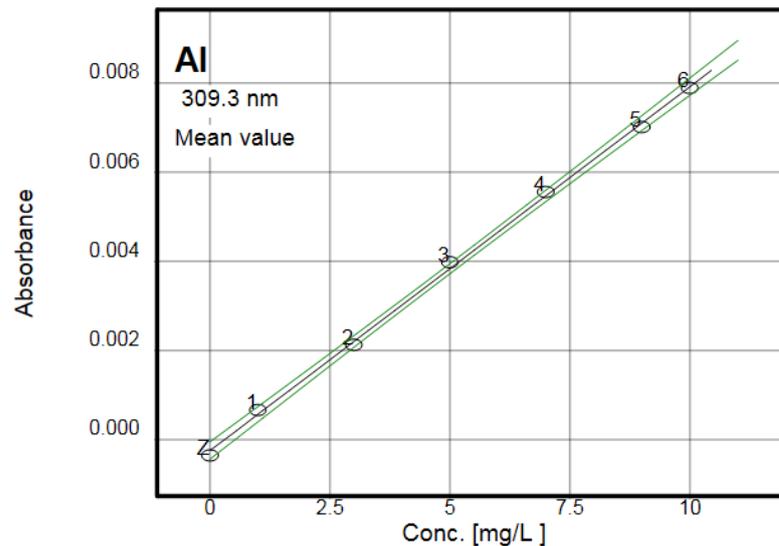
No entanto, diferentemente do chumbo, o cobre não está descrito na resolução citada acima (BRASIL, 2013) utilizada como parâmetro para a legislação brasileira que atende à categoria açúcares. A ausência desse dado pode estar ligada ao caráter atribuído ao elemento cobre, que é um mineral essencial para os seres humanos, apesar de ser considerado um metal pesado e tóxico em concentrações elevadas. Dessa forma, o cobre apresenta valor nutritivo e é facilmente encontrado no caldo da cana-de-açúcar além de estar distribuído em uma ampla variedade de alimentos. Os níveis máximos de cobre em diferentes alimentos são estabelecidos na antiga portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998 (BRASIL, 1998) que não recebeu atualização da atual resolução RCD nº 42 de 2013, tal como pode ser constatado no seu Art. 3º: “Art. 3º Revogam-se os limites máximos de arsênio, cádmio, chumbo estanho e mercúrio que constam no Anexo da Portaria SVS nº 685, de 27 de agosto de 1998” (BRASIL, 2013, p. 1). Assim, como prevalecente na antiga portaria, os teores de cobre presente em diversos alimentos variam de acordo com suas categorias, situando-se em torno de 0,1 e 10 mg/kg. Já a ANVISA (2005), atribui por meio da ingestão diária recomendada de minerais cerca de 0,9 mg de cobre para adultos, podendo variar entre 0,2 a 0,44 para crianças nas idades de 0 a 10 anos. A Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011), também atribui a presença de cobre em três diferentes tipos de açúcar, mas não determina valores relevantes em dois açúcares que recebem algum tipo de tratamento, sendo o açúcar mascavo o único que possui quantidades consideráveis de cobre.

Dentre as amostras testadas nenhuma apresentou níveis detectáveis de cobre, induzindo a admitir como ponto positivo atender a legislação brasileira e em contra partida apresentar baixos valores nutricionais. O esperado era que os valores pudessem estar localizados abaixo do que é sugerido na legislação, mas que também contribuíssem para a ingestão desse nutriente através da dieta, advindos do consumo de açúcar.

5.1.3 Concentração de Alumínio (Al)

A curva de calibração embora não possua valores menores que 1,0 mg/L atendeu as necessidades de medição, uma vez que os açúcares testados apresentaram teores de alumínio. A curva obtida está representada na Figura 7.

Figura 7 – Curva de calibração obtida para o elemento Alumínio, fornecida pelo software do aparelho.

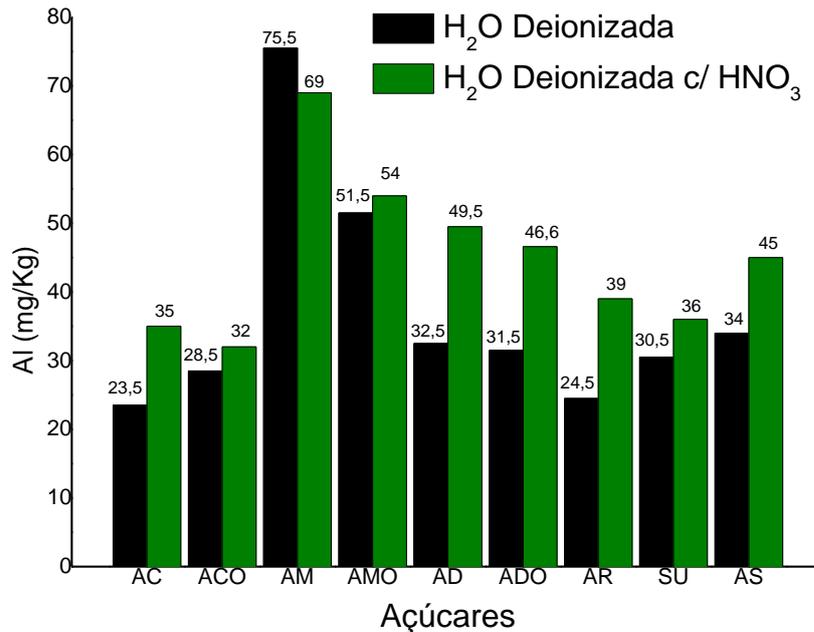


Fonte: Autoria própria, 2019.

Por apresentar massa específica de $2,7 \text{ g/cm}^3$ o alumínio não se encaixa na definição de metal pesado, e, por conta disso não é considerado tão tóxico quando comparado aos metais que se enquadram nesta categoria. Como consequência, a legislação brasileira não estipula por meio de portarias ou resoluções como visto anteriormente, quais seriam os limites máximos de alumínio permitidos em alimentos ou outros gêneros alimentícios como o açúcar, indicando a deficiência de normas abrangentes acerca de contaminantes desse gênero. O descaso com normas mais completas por parte da legislação não reflete no impacto que o consumo desse metal pode causar a saúde humana, pois o alumínio pode provocar problemas de saúde por conta do seu potencial toxicológico em ocasiões de exposição a altas concentração ou períodos prolongados.

Os valores encontrados de alumínio nas amostras diluídas em água destilada e água destilada com HNO₃ variaram entre 23,5 a 75,5 e 32 a 69 mg/kg, como mostrado nas informações do Gráfico 1.

Gráfico 1 – Teor de Alumínio em diferentes açúcares preparados em água deionizada.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Inicialmente, pode ser constatado que as amostras solubilizadas somente em água deionizada apresentaram valores consideravelmente menores que aquelas que contavam com a presença de ácido nítrico. Logo, se entende que os açúcares possuem quantidades maiores de alumínio quando submetidos a condições capazes de disponibilizar o metal, como no caso do ácido nítrico, ou até mesmo do próprio aparelho digestivo humano, que conta com suco gástrico no estômago rico em ácido clorídrico. A única amostra que manifestou restrição quanto ao fenômeno observado foi o açúcar mascavo (AM) que teve uma diminuição de alumínio em 6,5 mg/kg na presença do ácido, mas que permaneceu sendo o de maior teor frente às outras amostras. Isso pode ser explicado devido a ampla variedade de constituintes presente nesse tipo de açúcar como por exemplo, sódio, potássio, fósforo, magnésico, cálcio e entre outros que por sua vez podem vir a ser substituídos pelo alumínio por decorrência de maior afinidade, uma vez que o ácido pode favorecer a remoção de metais já estabelecidos na estrutura.

O alumínio é um metal muito bem distribuído pela crosta terrestre sendo o terceiro mais abundante, o que facilita a manipulação e conseqüentemente a exposição que pode acontecer pelo ar, alimentação e consumo de água. Ao contrário de outros elementos que podem ser considerados metais pesados e ao mesmo tempo terem função de nutrientes essenciais para o organismo humano em quantidades adequadas, como por exemplo zinco, cromo, cobre etc. O alumínio não tem atribuição nutricional por não participar de atividades biológicas nos seres humanos, e, seu consumo não confere qualquer benefício para quem o consome. Contudo, existem valores de dose de ingestão provisória tolerável de alumínio descrito pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) juntamente com a Organização Mundial de Saúde (OMS) em um relatório conjunto que declara medidas de ingestão por semana, sendo de 2 mg por kg de massa corporal por semana. Em vista disso uma pessoa de 80 kg poderia consumir 160 mg por semana, cerca de 22,9 mg/dia em valores aproximados (FAO/WHO, 2011).

No Brasil, apesar de não haver uma legislação voltada em particular para os níveis seguros de alumínio em alimentos, ainda podem ser encontradas informações dessa natureza no documento que trata de limites máximos para aditivos alimentares, a Resolução RCD N°46 de 03 de novembro de 2010 da Anvisa, formulada com base nos dados disponibilizados pelo relatório da FAO/OMS, a qual considera como instrução que a dose tolerável por semana não ultrapasse limites entre 1 e 7 mg/kg por peso corporal, tal como pode ser destacado:

Que tal como consta no relatório da 67ª Reunião do Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – JECFA (junho de 2006), foi reduzido o PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake) para alumínio de 7 a 1 mg/kg de peso corpóreo, aplicável a todos os compostos de alumínio nos alimentos, incluindo aditivos (ANVISA, 2010, p. 2).

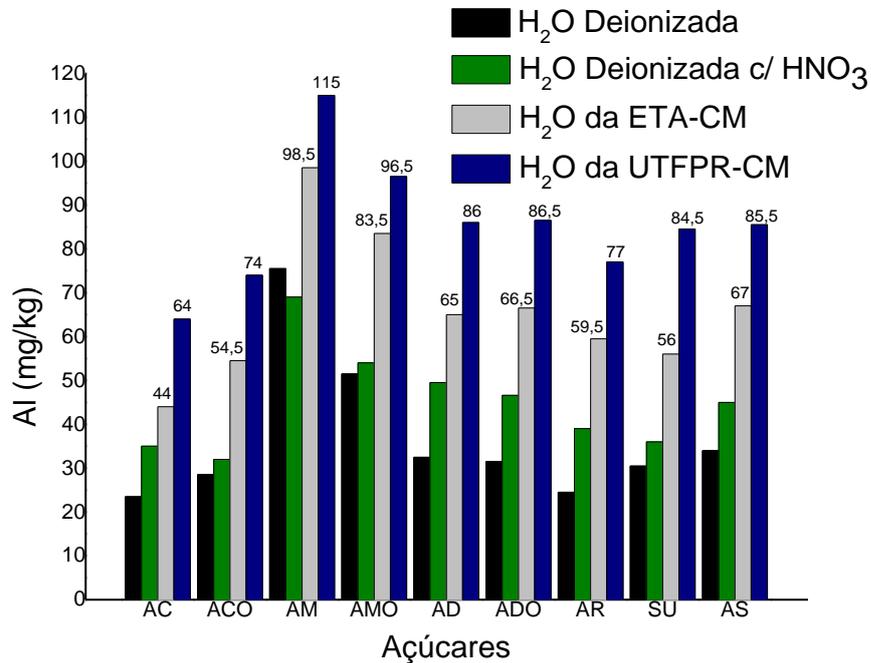
Atenção maior deveria ser voltada aos valores estabelecidos que assumem uma ampla faixa sem critérios precisos, tolerando limites bem maiores que o estipulado no documento em que foi baseado, pois se levado em consideração uma pessoa com a mesma massa de 80 kg e o maior valor possível, de 7 mg/kg, a quantidade máxima por semana que essa pessoa poderia consumir seria 560 mg por semana, ou 80 mg por dia, que por sua vez ultrapassa em 3,5 vezes o valor máximo recomendado por semana pela FAO/WHO ao dia.

Mesmo que os alimentos sejam apontados como a principal fonte de entrada de alumínio no corpo humano, existem ainda preocupações acerca da quantidade que pode ser ingerida através da água disponibilizada pelas estações de tratamento (ETA's) para o uso da população em geral. Essa preocupação é sustentada por conta de o tipo de alumínio encontrado na água ser absorvido pelo organismo com maior facilidade por apresentar forma mais biodisponível, já que nos alimentos uma grande quantidade é removida através da urina ou fezes, mas que podem contribuir para elevação dos níveis totais (ATSDR, 2008; WHO, 2010).

A água utilizada como solvente no preparo das soluções pode interferir nos resultados já que pode estar sujeita a contaminação pelo metal analisado em consequência de vários fatores, tornando necessário investigar separadamente água e açúcar para que não ocorram equívocos acerca dos resultados encontrados. Logo, a água deionizada deve ser livre de interferentes para servir como um padrão de comparação entre águas provenientes de outras fontes. A presença de ácido nítrico é outro parâmetro importante que pode servir de comparação, tendo em vista que o ácido é capaz de disponibilizar em solução metais como o alumínio que poderiam estar ligados ou complexados a estrutura molecular dos açúcares, que nessas condições podem não se apresentar como elementos, mas sim como moléculas que podem não ser ionizadas em chama. Contudo, diferentemente do que se esperava, a água deionizada pura sem e com ácido apresentaram praticamente os mesmos teores de alumínio, 0,47 e 0,48 mg/L, enquanto a água da ETA-CM e UTFPR-CM apresentaram 0,35 e 0,51 mg/L, respectivamente. Por conta disso os valores foram omitidos dos gráficos, pois somente a água não é capaz de explicar o comportamento de maiores teores de alumínio.

As mostras solubilizadas em água com elevado grau de purificação, como é o caso da água deionizada, não condizem com uma situação real já que diferentes fontes podem possuir níveis de contaminação. Assim, é possível observar um considerável aumento no teor de alumínio com a mudança da água utilizada conforme apresentado no Gráfico 2.

Gráfico 2 – Teor de Alumínio em diferentes açúcares preparados em água de diferentes fontes.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Entre as amostras houve aumento no teor de alumínio frente a água deionizada, mas esse aumento não ocorreu de forma proporcional sendo notório disparidades entre açúcares e água, mostrando que a disposição de alumínio muda conforme a natureza do açúcar.

Utilizando as recomendações de consumo de açúcar disponibilizadas pela OMS, de 18,25 kg ao ano e confrontados com dados reais de consumo recolhidos pela pesquisa POF do IBGE (2011) de 30,07 kg ao ano, construiu-se uma simulação com os açúcares testados para facilitar a comparação de dados, onde os teores de alumínio encontrados nas amostras solubilizadas com água deionizada na presença de HNO₃, ETA-CM e da UTFPR-CM foram multiplicados pelos valores recomendados e reais para obtenção da quantidade de alumínio que seria ingerida por pessoa de acordo com a quantidade de açúcar consumido anualmente. Os valores semanais em mg aproximados são dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Teores de Alumínio ingerido semanalmente em mg para cada tipo de açúcar de acordo com o consumo recomendado pela OMS e o consumo real relatado pela POF.

Tipos de Açúcares	H ₂ O deionizada + HNO ₃		H ₂ O da estação de tratamento CM		H ₂ O da UTFPR-CM	
	OMS	POF	OMS	POF	OMS	POF
AC	12	20	15	25	22	37
ACO	11	18	19	31	26	43
AM	24	40	34	57	40	66
AMO	19	31	29	48	33	56
AD	17	28	23	37	30	49
ADO	16	27	23	38	30	50
AR	14	22	21	34	27	44
SU	13	21	20	32	30	49
AS	16	26	23	37	30	49

Adotou-se o valor recomendado pela OMS de 18,25 kg e o descrito pela pesquisa POF do IBGE (2011), de cerca de 30,07 kg de açúcar consumido ao ano por pessoa. Os valores foram multiplicados pelo teor de Alumínio obtido em água deionizada com HNO₃, ETA-CM e da UTFPR-CM e em seguida dividiu-se o resultado por 365 dias de um ano para só então multiplicar por 7 dias semanais e alcançar ao valor apresentado.

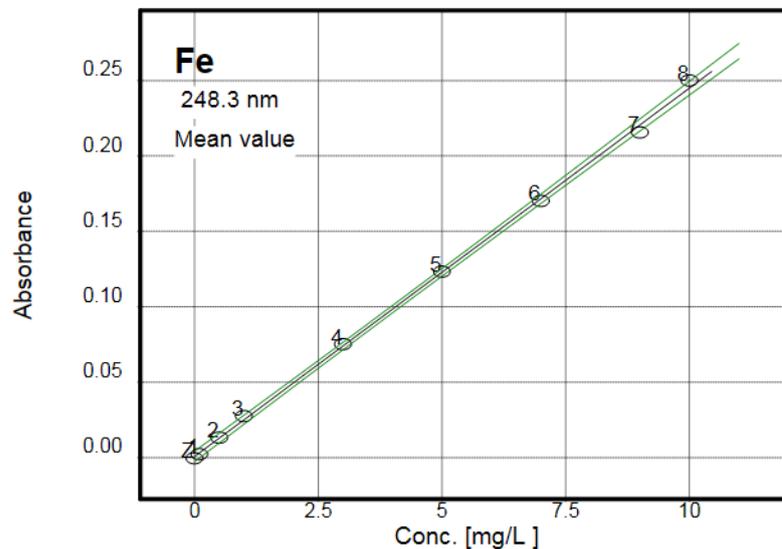
Fonte: Autoria própria, 2019.

Quando comparados os diferentes tipos de açúcares e quantidade máxima de ingestão de alumínio permitida semanalmente pela FAO/WHO e ANVISA, entende-se que as amostras analisadas não oferecem risco por situar-se muito abaixo das sugestões em ambos os casos. Nas situações descritas, a amostra de maior quantidade do elemento disponível (AMO) não ultrapassa 57 mg por semana atendendo aos requisitos mais criteriosos da OMS. Se levarmos em consideração que todo açúcar ingerido através da dieta não vem somente da cana-de-açúcar, já que em alguns alimentos possuem açúcar naturalmente em sua composição e que também são contabilizados, entende-se que o alumínio presente nas amostras analisadas nos diferentes tipos de água não são capazes de representar sozinhas um potencial risco toxicológico para os seres humanos.

5.1.4 Concentração de Ferro (Fe)

Igualmente aos demais metais testados, a curva de calibração para o ferro mostrada na Figura 8, atendeu aos teores do elemento contido nas amostras analisadas. Os valores variaram frente aos tipos de água utilizados e condições intrínsecas de cada açúcar, reforçando o comportamento visto para o alumínio anteriormente.

Figura 8 – Curva de calibração obtida para o elemento Ferro, fornecida pelo software do aparelho.



Fonte: Autoria própria, 2019.

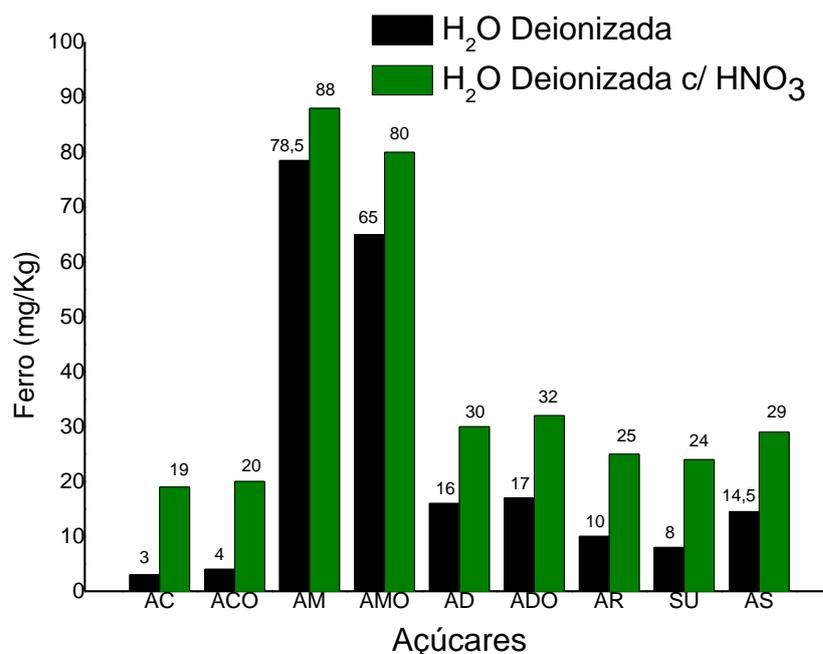
O ferro é considerado um metal pesado e um mineral essencial para a manutenção de atividades do organismo humano, simultaneamente. A importância do consumo de ferro está ligada diretamente com os papéis que ele pode desempenhar nas atividades químicas e biológicas vitais para manutenção do corpo, tais como sua presença na molécula heme, formação de várias proteínas, transporte de oxigênio, geração de energia e ajuda na eliminação de substâncias nocivas ao organismo. Entretanto, o excesso de ferro pode reagir com oxigênio e gerar radicais hidroxil e ânions superóxidos que por sua vez tem capacidade de reagir com proteínas, lipídeos e o ácido desoxirribonucleico (DNA) ocasionando lesões celulares (GROTTO, 2010).

No entanto, a preocupação é maior quanto a deficiência de ferro por representar maiores riscos à saúde, sendo o principal problema a anemia ferropriva,

caracterizada pela ausência de ferro em estoque no corpo juntamente com quantidades ingeridas insuficientes na alimentação. Tal condição faz com que a concentração sanguínea de hemoglobina abaixe a níveis considerados deficientes, podendo gerar diversos sintomas, inclusive a incapacidade de o sangue transportar oxigênio para células, tarefa essa atribuída especificamente a moléculas de hemoglobina. Esse tipo de anemia por deficiência de ferro é o mais comum, representando a maioria dos casos não só no Brasil, mas no mundo, sendo assim caracterizado como um problema de saúde público mundial descrito pela OMS, tendo no Brasil despertado atenção do ministério da agricultura para a fortificação de alimentos com ferro para prevenção do déficit desse mineral, principalmente em grupos específicos como mulheres e crianças. (WHO, 2001; FAO/OMS, 2001; BRASIL, 2009).

Ressaltando a importância do consumo de ferro, a ANVISA (2005) recomenda a ingestão diária de 14 mg para adultos, enquanto para crianças os valores são diferentes de acordo com a idade, podendo variar entre 0,27 e 9 mg ao dia. Os valores extremos para concentração de ferro em água deionizada foram 3,0 e 88,0 mg/kg, estando detalhadamente apresentados no Gráfico 3.

Gráfico 3 – Teor de Ferro em diferentes açúcares preparados em água deionizada.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Da mesma forma, somente o teor de ferro na água pura não explica a elevada variação, pois a água deionizada com e sem ácido nítrico não apresentaram ferro, e a água da ETA-CM e UTFPR-CM foram de 0,15 e 0,20 mg/L, sendo omitidas do gráfico por serem valores irrelevantes.

Nos resultados observados houve maiores concentrações de ferro em água com ácido nítrico, tornando o meio mais rico no elemento analisado. Levando em consideração que o teor de ferro detectado em meio ácido é o teor total que os açúcares podem disponibilizar, mesmo que não seja encontrado livre inicialmente, compreende-se que o açúcar utilizado no ambiente doméstico pode contribuir para o consumo diário de ferro. Por outro lado, vale ressaltar que dentre as amostras analisadas todas não oferecem do risco de intoxicação por excesso, tendo em vista que os valores permanecem baixos sendo incapazes de ultrapassar os limites recomendados por si só. Da perspectiva nutricional, se utilizados os valores obtidos dentre as amostras analisadas e transformados no consumido diário por pessoa acordo a partir dos dados da pesquisa POF do IBGE (2011), pode-se deduzir que os açúcares do tipo mascavo (AM e AMO) são os mais indicados para o consumo se tratando do alcance de ingestão diária de ferro, tendo se aproximado do recomendado pela ANVISA (2005), uma vez que a concentração nessas amostras superou os demais açúcares analisados, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Porcentagem de ingestão de ferro ao dia atingida com consumo de cada açúcar comparado com a referência de Ingestão Diária Recomendada.

Tipos de açúcar	% IDR de Ferro
AC	11
ACO	12
AM	52
AMO	47
AD	18
ADO	19
AR	15
SU	14
AS	17

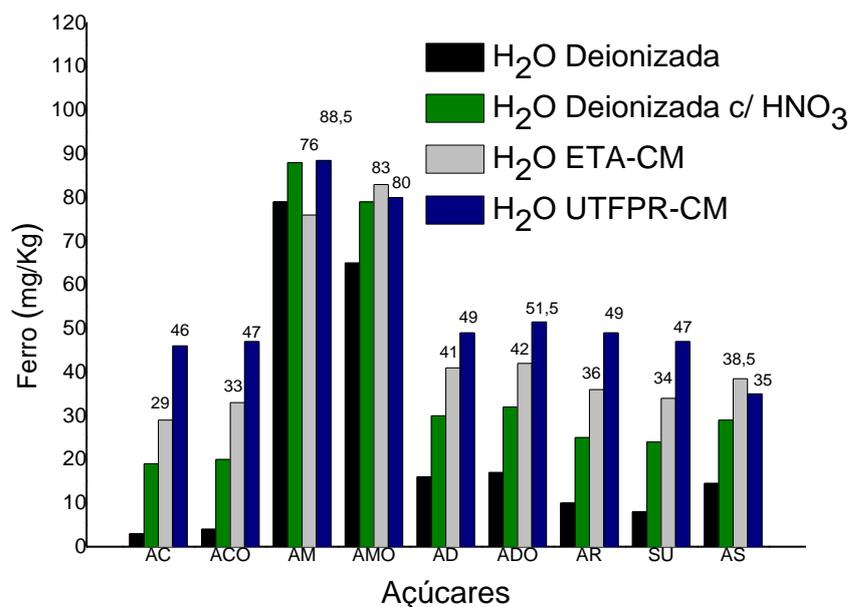
Adotou-se o valor descrito pela pesquisa POF do IBGE (2011) de cerca de 30,07 kg de açúcar consumido ao ano por pessoa, multiplicado pelo valor de ferro obtido em água deionizada com HNO₃ e em seguida dividiu-se o resultado por 365 dias de um ano para chegar ao valor apresentado em dias.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Quanto aos demais açúcares não houve diferenças significativas, com exceção dos açúcares cristais (AC e ACO) que apresentaram as menores concentrações de ferro. Em geral, admite-se que pequenas porcentagens, embora venham a colaborar para a quantidade de ferro total ingerida a partir da alimentação, não são capazes de atingir sozinhas níveis satisfatórios de consumo de ferro.

Já quando comparados os mesmos açúcares em diferentes tipos de águas não é possível observar um comportamento padrão de aumento de ferro disponível, tal como já constatado anteriormente com o alumínio. Os valores em água deionizada, deionizada com HNO₃, ETA-CM e da UTFPR-CM estão expressos no Gráfico 4.

Gráfico 4 – Teor de Ferro em diferentes açúcares preparados em água de diferentes fontes.



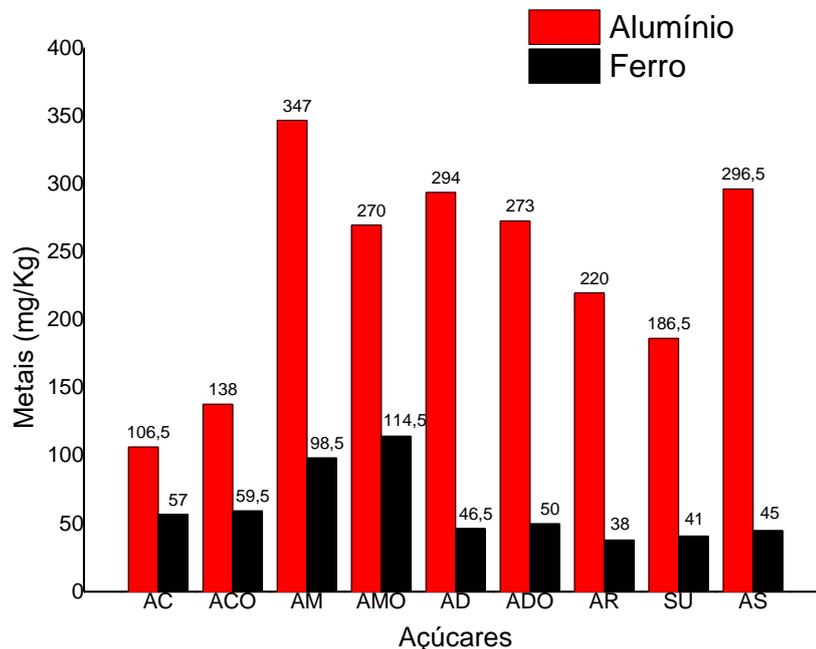
Fonte: Autoria própria, 2019.

As amostras de açúcar mascavo (AM e AMO) apresentaram valores similares de ferro em água deionizada com HNO₃ e da UTFPR-CM, em oposição as demais, que tiveram um crescimento crescente nessas águas. A água da ETA-CM foi capaz de disponibilizar maior quantidade de ferro somente nas amostras de açúcar AMO e AS, permanecendo abaixo quando comparada a água da UTFPR-CM.

5.1.5 Concentração de metais pesados em açúcares submetidos a digestão

As amostras de açúcares submetidos a digestão por incineração apresentaram valores mínimo e máximo entre 106,5 e 347 mg/kg para o alumínio e 38 e 98,5 mg/kg para o ferro, seguindo a tendência do maior valor ser referente aos açúcares mascavos (AM e AMO). De modo geral, a digestão ampliou os teores de metais em relação a diluição nos diferentes tipos de água, indicando que em solução preparada somente dissolvendo açúcar em água o comportamento dos metais presentes pode ser diferente. Os resultados são preocupantes por mostrarem maiores quantidade de alumínio em um mesmo tipo de açúcar, metal este que não possui função para o organismo humano, diferentemente do ferro que poderia ser consumido para auxiliar no IDR pela alimentação, mas, encontra-se em menor quantidade, como pode ser visto no Gráfico 5.

Gráfico 5 – Teor de Alumínio e Ferro em diferentes açúcares submetidos a digestão.



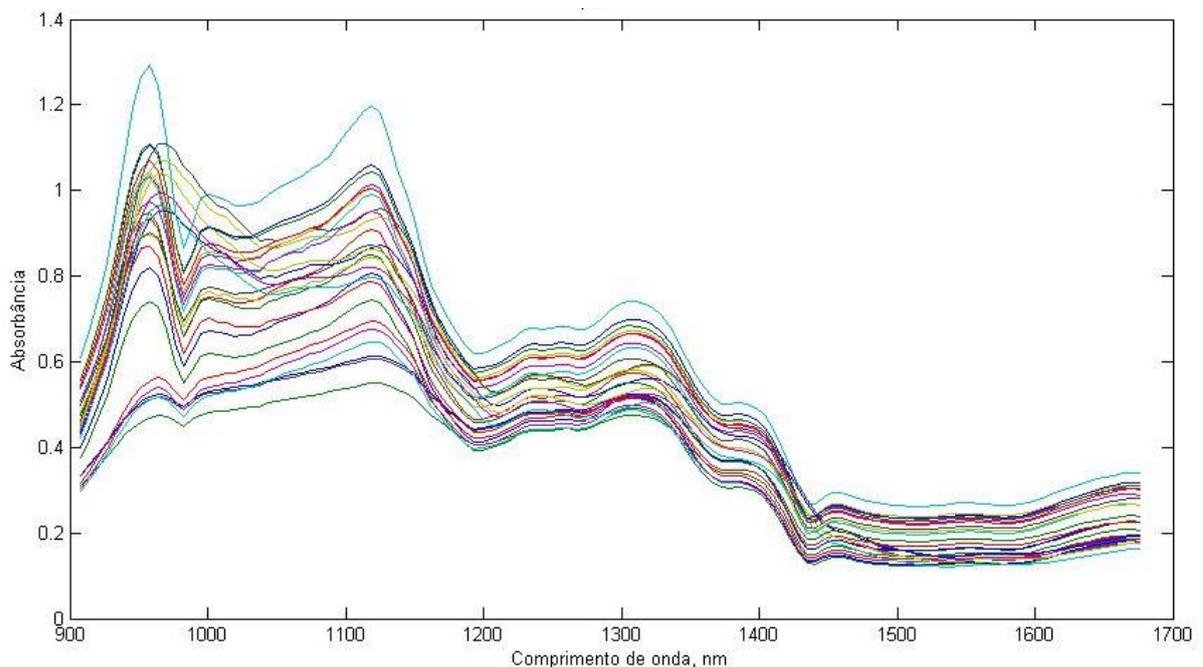
Fonte: Autoria própria, 2019

Apesar de serem detectados altos teores de alumínio, as amostras não representam riscos para o consumo, pois seriam necessárias quantidades elevadas tanto de consumo quanto de concentração para ultrapassar os limites estabelecidos.

5.2 Diferenciação dos açúcares por Espectroscopia de Infravermelho (IV-NIR)

As amostras de açúcar foram medidas em triplicata por espectroscopia de infravermelho próximo, e os espectros resultantes estão apresentados na Figura 9. As leituras em triplicata são justificáveis por permitirem a verificação da ocorrência de erros de medição capazes de alterar substancialmente as medidas.

Figura 9 – Espectros brutos em triplicata das nove amostras de açúcares submetidas a espectroscopia de Infravermelho.



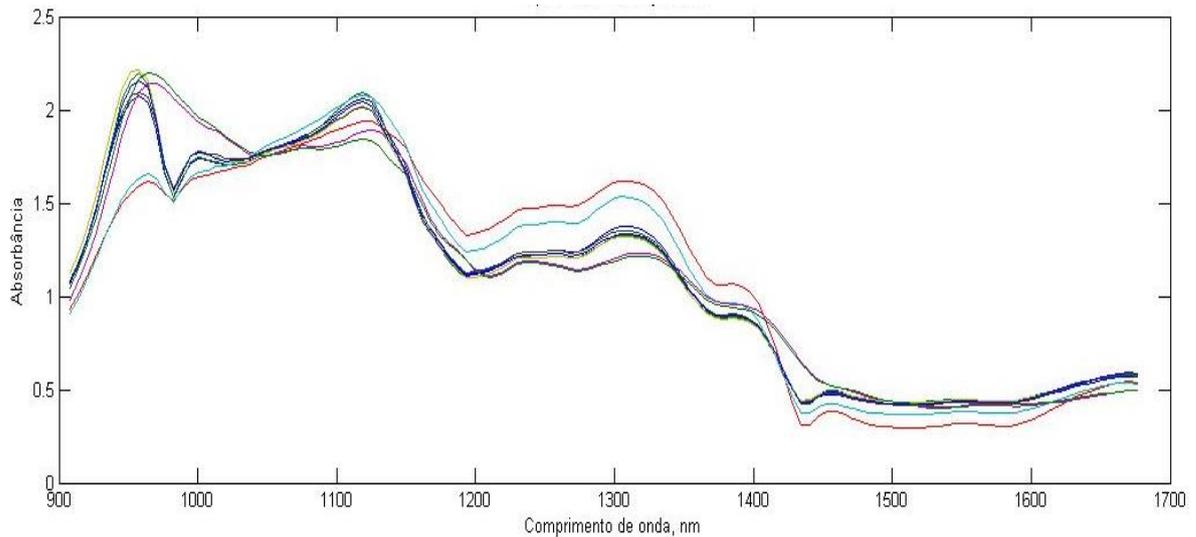
Fonte: Autoria própria, 2019

Embora as amostras tenham mostrado comportamento vibracional semelhante, não é possível fazer inferências sobre os dados obtidos na forma apresentada. Diante disto, utilizou-se a média entre as triplicatas espectrais centrando-se os dados na média, ou seja, calculando-se a média das intensidades para cada comprimento de onda e subtraindo-se cada intensidade do respectivo valor médio. Também foi realizado um ajuste de linha base a partir da correção de espelhamento multiplicativo a fim de se uniformizar as variações espectrais.

O espectro ajustado está apresentado na Figura 10, onde omitiu-se a legenda das linhas referente a cada amostra pela impossibilidade de diferenciação somente a partir dos espectros. Contudo, é notório que as amostras apesar de manifestarem

comportamentos muito similares em virtude da similaridade entre a composição molecular, ainda apresentam regiões específicas de comprimento de onda que permitem diferenciação de composição.

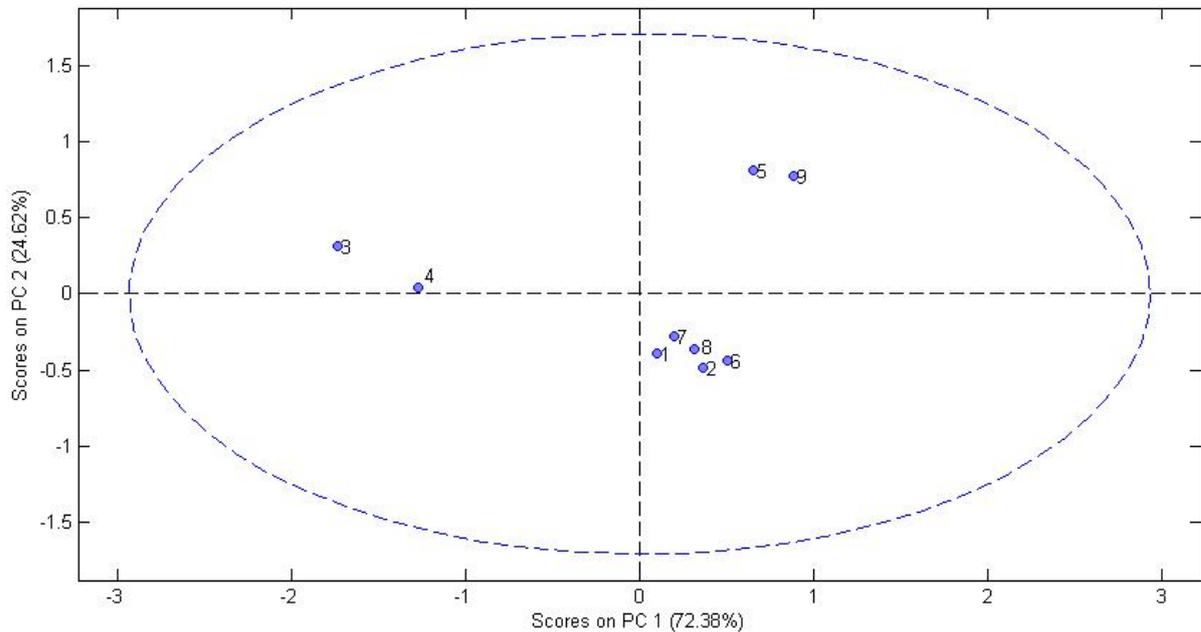
Figura 10 – Espectros ajustados após o cálculo da média, centralização na média e tratamento de espalhamento multiplicativo.



Fonte: Autoria própria, 2019

A partir dos dados espectrais tratados, foi aplicada a metodologia de análise de componentes principais (PCA, do inglês Principal Components Analysis) para verificar as semelhanças e diferenças vibracionais apresentadas. A projeção diferenciadora foi obtida contrapondo-se PC 1 versus PC 2, abrangendo nesta ordem 72,38% e 24,62%, respectivamente, do total da variância explicada, como pode ser visto a seguir na Figura 11.

Figura 11 – Análise de componentes principais das nove amostras de açúcares submetidos a espectroscopia de infravermelho após tratamento de dados.



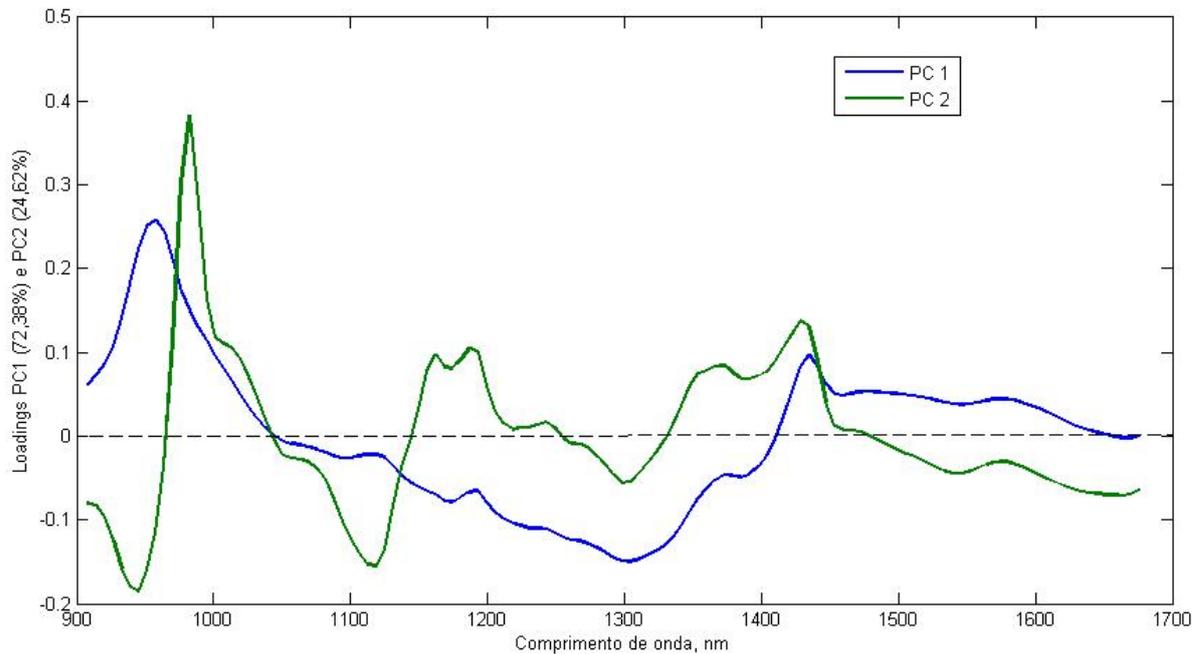
Fonte: Autoria própria, 2019

A PCA tornou possível visualizar as informações espectrais das regiões de vibração que promovem a diferenciação das amostras. Assim, as amostras foram agrupadas de acordo com as semelhanças, sendo os pontos 3 e 4 as amostras de açúcares mascavo, 5 e 9 sucralose e aspartame, enquanto 1, 2, 6, 7 e 8 os demais açúcares.

Ao averiguar o modo de produção e o tipo de processamento destes açúcares, admite-se que o processo de refino é uma etapa sem grande influência na separação, como pode ser constatado pelos açúcares cristal, refinado e demerara (1, 2, 6, 7 e 8), que são diferentes entre si mas aparecem agrupados na mesma região. A lógica da separação pode ser descrita ao se observar a separação promovida para as amostras de aspartame e sucralose (5 e 9), que apresentam estruturas moleculares muito diferentes daquelas que constituem os açúcares, enquanto os açúcares mascavos se diferenciam por possuírem maiores quantidades de componentes capazes de alterar o modo de absorção da radiação incidida.

As regiões do espectro responsáveis pelas separações observadas estão apresentadas na Figura 12, que ilustra o comportamento dos loadings (pesos) de separação.

Figura 12 – Loadings para PC1 e PC2.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Separando as regiões coincidentes de PC1 e PC2 com base no Gráfico 8 e 9, é possível demonstrar que caso seja feita uma seleção das variáveis (comprimentos de onda) a serem monitoradas para o controle de qualidade dos açúcares, pode-se utilizar regiões específicas: caso seja requerido verificar a adulteração por adição de aspartame/sucralose, é necessário avaliar as variáveis que se apresentam com valores de loadings positivos simultaneamente para PC1 e PC2, que neste caso se apresentam entre 960-1050 nm e 1400 – 1450 nm. Embora a espectroscopia de infravermelho não seja capaz de detectar metais/minerais na composição dos açúcares, é sensato suspeitar que avaliando comprimentos de onda específicos, metais complexados às estruturas moleculares possam causar alterações na absorção de radiação e com isso provocar alterações no espectro. Por essa perspectiva, a hipótese de formação de complexos vista anteriormente com os metais analisados por FAAS pode ser novamente retomada, indicando que as regiões de espectro responsáveis por separar os açúcares podem trazer informação acerca da constituição mineral, já que complexos metálicos tem capacidade de contribuir para realçar as diferenças.

As regiões primordiais que devem ser monitoradas para sustentar estes

pressupostos são definidas para cada açúcar ao se avaliar os comprimentos de onda em relação a PC1 e PC2 dos Gráficos 8 e 9. Isso permite definir o comportamento das ligações químicas entre grupos responsáveis pela absorção de radiação, tal como resumido na Tabela 7.

Tabela 7 – Regiões do espectro mais importantes para avaliação dos açúcares de acordo com loadings de PC1 versus PC2.

Amostras e tipos de açúcares	PC1	PC2	Região do espectro (nm)	Comportamento do alongamento de ligação
1, 2, 6, 7 e 8; Cristal, refinado e Demerara	+	-	900 – 950 1150 – 1250 1350 – 1400	Terceiro sobretom C – H Segundo sobretom C – H Alongamento de lig. C – H
3 e 4; Mascavo	-	+	1150 – 1250 1350 – 1450	Segundo sobretom C – H C – H e/ou primeiro sobretom N – H
5 e 9; Aspartame e sucralose	+	+	950 – 1050 1400 – 1450	Segundo sobretom N – H e O – H Primeiro sobretom N – H e O – H

Fonte: Adaptado de Metrohm, 2013.

Apesar dos comportamentos não serem bem definidos por conta das bandas de combinação que frequentemente se sobrepõe na região observada em todas as amostras, percebe-se que as ligações químicas envolvendo carbono hidrogênio (C – H) são intrínsecas a natureza dos açúcares cristal, refinado, demerara e mascavo, pois suas moléculas são constituídas predominantemente por esse tipo de ligação. Já para o aspartame e sucralose, ligações entre hidrogênio e oxigênio (H – O) pertencem a sua constituição molecular. Nota-se que foram detectadas ligações que não são naturalmente encontradas as estruturas, tais como ligações entre nitrogênio e hidrogênio (N – H) para os açúcares mascavos e sucralose.

Em virtude de as ligações apresentadas serem permanentemente encontradas nas estruturas moleculares destes açúcares, resta investigar com maior precisão a relação entre os comprimentos de onda apresentados e os teores de metais/minerais para determinar se a espectroscopia NIR pode além de oferecer informações como a diferenciação dos açúcares, trazer dados quantitativos de composição.

6 CONCLUSÕES

Dentre os teores de metais determinados por espectrometria de absorção atômica não foram encontrados traços de contaminação de chumbo e cobre, enquanto alumínio e ferro, mesmo presente em quantidades diferentes para cada amostra de açúcar, não ultrapassaram os valores recomendados pela legislação brasileira. Quanto aos diferentes tipos de água utilizadas como solventes, houve aumento significativo se comparada água deionizada com as demais, além da constatação de comportamentos atribuídos a formação de complexos entre os metais/minerais e as estruturas moleculares dos açúcares. O processo de digestão por incineração mostrou-se fundamental para detecção de metais que permaneceram ocultos em soluções, tendo valores maiores que os observados em relação às amostras solubilizadas em água. De modo geral, ocorreram alterações de concentração de metais dependendo da amostra e do solvente observado, podendo ser encontrados em maior ou menor concentração.

A espectroscopia de infravermelho mostrou-se uma ferramenta com capacidade de analisar açúcares, inclusive em relação aos componentes, pois com poucos tratamentos de dados foi capaz de classificá-los de acordo com suas propriedades e regiões de comprimento de onda de vibrações moleculares, necessitando apenas de aperfeiçoamento para devida aplicabilidade.

REFERÊNCIAS

- ACD/LABS. **ACD/ChemSketch**. 2018. Disponível em: <<http://www.ACD/Labs.com/resources/freeware/chemsketch/>>. Acesso em: jun. 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Comissão Nacional de Normas e Padrões para alimentos. Resolução nº 15, de julho de 1977. Estabelece o padrão de identidade e qualidade para frutas cristalizadas e glaciadas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 15 jul. 1977. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 20 de out. de 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Regulamento Técnico Mercosul sobre limites máximos de contaminantes em alimentos. Resolução nº42, de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico Mercosul sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. **Diário Oficial da União**, 30 de agosto de 2013. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0042_29_08_2013.pdf/c5a17d2d-a415-4330-90db-66b3f35d9fbd. Acesso em: 22 de out. de 2018.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological profile for Aluminum**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2008.
- ALMEIDA JUNIOR. A. B. de. et al. Fertilidade do solo e absorção de nutrientes em cana-de-açúcar fertilizada com torta de filtro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 10, p. 1004-1013, 2011.
- ALMEIDA, F. M. N. **Espectroscopia de Infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de farinhas para Alimentação**, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) – Universidade Técnica de Lisboa, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 5891. **Regras de arredondamento na numeração decimal**. ed. 2, p. 1. Rio de Janeiro, 2014.
- Barreiros, R. C. Adoçantes nutritivos e não-nutritivos. **Revista da Faculdade de Ciências Médicas de Sorocaba**. v. 14, n. 1, p. 5-7, 2012.
- BRASIL. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos. Portaria nº 16, de 13 de março de 1990. Dispõe sobre os limites de tolerância de chumbo (Pb) em alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 15 mar. 1990. Seção 1, p.5436.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 1.793, de 11 de agosto de 2009. Institui a Comissão Interinstitucional para Implementação, Acompanhamento e Monitoramento das Ações de Fortificação de Farinhas de Trigo, de Milho e de seus Subprodutos. **Diário Oficial da União**, 12 de ago. de 2009. Seção 1.

CAMILOTTI, F. et al. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. **Revista engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 1, p. 284-293, abril 2007.

CAPITANI, E. M. Metabolismo do chumbo em crianças e adultos. **Medicina (Ribeirão Preto. Online)**, Ribeirão Preto, v. 42, n. 3, p. 1-9, 2009.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Observatório Agrícola**, v. 4, p. 1-73, abril 2018. ISSN 4. Disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar/item/download/17026_e0504d08aca77ee13e86c2e7e7f43424. Acesso em: 29 de out. de 2018.

CUMONT, G; Dypdahl, H. P; Gadd, K; Havre, G. N; Julshamn, K; Lind, B; Loimaranta, J; Merseburg, M; Olsson, A; Piepponen, S; Uppstad, B. J; Waaler, T. **Journal of AOAC International**, v. 83, n. 5, p. 1204-1211(8), Sep. 2000.

DONG, W; NI, Y; KOKOT, S. A novel near-infrared spectroscopy and chemometrics method for rapid analysis of several chemical components and antioxidant activity of mint (*mentha haplocalyx* briq.) samples. **Applied Spectroscopy**, v. 68, p. 245–254, 2014.

DYKES, L; HOFFMANN JR, L. PORTILLO-RODRIGUEZ, O. ROONEY, W. L; ROONEY, L. W. Prediction of total phenols, condensed tannins, and 3-deoxyanthocyanidins in sorghum grain using near-infrared (NIR) spectroscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 60, p. 138–142, 2014.

FARIA, D. A. M. **Estudo Nutricional e Sensorial de açúcares cristal, refinado demerara e mascavo orgânicos e convencionais**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2012.

FERRARESI, T. M. et al. Espectroscopia de Infravermelho na determinação da textura do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 6, p. 1769-1777, 2012.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS; WORLD HEALTH ORGANIZATION (FAO/WHO). **Join FAO/WHO Expert Committee on Food Additives** (JECFA), 2011. Disponível em: <https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/jecfa/en/>. Acesso em: 10 de jun. de 2019.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS; WORLD HEALTH ORGANIZATION (FAO/WHO). Human Vitamin and Mineral Requirements. In: **Report 7th Joint FAO/OMS Expert Consultation**. Bangkok, Thailand, p. 286, 2001.

FRIZON, C. N. T; OLIVEIRA, G. A; PERUSSELLO, P. G; PERALTA-ZAMORA; CAMLOFSKI, A. M. O; ROSSA, U. B. HOFFMANN-RIBANI, R. Determination of total phenolic compounds in yerba mate (*Ilex paraguariensis*) combining near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate analysis. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, p. 795–801, 2015.

GOMES, T. C. D. A. **Resíduos orgânicos no processo de compostagem e sua influência sobre a matéria orgânica do solo em cultivo de cana-de-açúcar**, 2011. Trabalho de pós-graduação em ciência do solo – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2011.

GRANJA, A. C. R. **Elementos potencialmente tóxicos em caldo de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto**, 2009. Trabalho apresentado na dissertação de mestrado em ciências. Centro de Energia Nuclear na Agricultura – unidade da USP, Piracicaba, 2009.

GROTTO, H. Z. W. Metabolismo do ferro: uma revisão sobre os principais mecanismos envolvidos em sua homeostase. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**, 32(2), p. 08-17, 2010.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de Orçamentos Familiares: Análise do Consumo Alimentar Pessoal no Brasil**. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv50063.pdf>>. Acesso em: 05 de jun. de 2019.

JORDAN, C. M; YUST, B. L; ROBISON, L. L; HANNAN, P; DEINARD, A. S. A randomized trial of education to prevent lead burden in children at high risk for lead exposure: efficacy as measured by blood lead monitoring. **Environ Health Perspect**, Minneapolis, v. 111, n. 16, p. 1947-1951, dez 2003.

KECK, G. Contaminants et résidus chimiques dans les aliments d'origine animale. **Revue Française des Laboratoires**, ed. 348, p. 21-27, dez 2002.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; P.V. **Espectrometria de absorção atômica – fundamentos e atomização com chama**. Apostila CENA, USP, 2004. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>. Acesso em: 29 de out. de 2018.

LIMA, R. B. **Processo de clarificação de caldo de cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados**, 2012. Trabalho apresentado na dissertação de mestrado em ciências – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares autarquia associada à universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

LIMA, V. F; MERCON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Revista Química Nova na Escola** (Impresso), v. 33, p. 199-205, 2011.

LU, X. WANG, J; AL-QADIRI, H. M; ROSS, C. F. POWERS, J. R; TANG, J; RASCO, B. A Determination of total phenolic content and antioxidant capacity of onion (*Allium cepa*) and shallot (*Allium oschaninii*) using infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 129, p. 637–644, 2011.

LUCHINI, P. D. **Teores de nutrientes minerais e metais pesados em açúcar mascavo produzido por diferentes sistemas orgânicos e convencionais**, 2014. Trabalho de dissertação de pós-graduação – Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2014.

MACHADO, S. S. **Tecnologia da Fabricação do Açúcar**. Inhumas: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2012. Disponível em: http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos/ifgo/tecnico_acucar_alcool/tecnologia_fabricacao_acucar.pdf. Acesso em: 20 de out. de 2018.

MAGALHÃES, D. F. **Aplicação da Espectroscopia de Infravermelho Próximo na Monitorização de Processos Farmacêuticos**, 2014. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) – Universidade de Lisboa, 2014.

METROHM. NIR Spectroscopy. A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes. Herisau, Suíça, 2013.

OLIVEIRA, R. S. de. et al. Determinação de chumbo e cádmio em açúcar comercializado na cidade de Recife. **Revista de Engenharia e Pesquisa Aplicada**, Recife, v. 2, n. 1, p. 556-560, 2016.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS/WHO). **Ingestão de açúcares por adultos e crianças**, 2015. Disponível em: https://www.paho.org/bra/images/stories/GCC/ingestao%20de%20acucares%20por%20adultos%20e%20criancas_portugues.pdf?ua=1. Acesso em: 10 de jun. de 2019.

PEREIRA, V. A; Rodrigues, O. M. P. R. Intoxicação Crônica por Chumbo e Implicações no Desempenho Escolar. **Revista Psico**, Porto Alegre, v. 44, n. 4, p. 571-580, dez 2013.

PRADO, S. de. P. T ; STANCARI, R. C. A ; MAZON, E. M. de. A. MARTINI, M. H. **Ocorrência de partículas magnéticas em açúcar produzido e comercializado no Estado de São Paulo/Brasil**. Instituto Adolfo Lutz, Campinas, setembro 2014. Disponível em: http://www.ial.sp.gov.br/resources/insituto-adolfo-lutz/publicacoes/rial/rial73_3_completa/artigos-separados/1617.pdf. Acesso em: de 23 out. de 2018.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO. N. M. B.; VELLOSO. A. C. X. Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 4, p. 971-979, 1999.

RODRIGUEZ-SAONA, L. E; FRY, F. S; MCLAUGHLIN, M. A; CALVEY, E. M. Rapid analysis of sugars in fruit juices by FT-NIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 336, p. 63–74, 2001.

SALLES, P. M. B. de.; MENEZES, M. Â. B. C.; CAMPOS, T. P. R. **Elementos Inorgânicos presentes em açúcares consumidos no Brasil e na Argentina**. 2015. Trabalho apresentado no X Congreso Regional Latinoamericano IRPA de Protección y Seguridad Radiológica, Buenos Aires, abril 2015. Disponível em: <http://www.irpabuenosaires2015.org/Archivos/tr-completos/irpa/PAULASALLESelementosinorganicos.pdf>. Acesso em: 25 de out. de 2018.

SILVA, R. B. D. et al. Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para produção de açúcar. **Revista GEPROS - Gestão da Produção, Operações e Sistemas**, Rio de Janeiro, n. 1, p. 59-71, Jan-Mar 2009.

SILVA, R. D. C. F. da. **Teores de Fe, Mn, Zn e Cu em solos e cana-de-açúcar: reserva, disponibilidade e concentração na planta**, 2017. Dissertação (trabalho de Pós-graduação em Ciência do solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2017.

SINELLI, N; EGIDIO, V. di; CASIRAGHI, E; SPINARDI, A; MIGNANI, I. Evaluation of quality and nutraceutical content in blueberries (*Vaccinium corymbosum*) by near and mid infrared spectroscopy. **Acta Horticulturae**, v. 810, p. 807–816, 2009.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

TACO. Tabela Brasileira de Composição de Alimentos, 4. Ed. Unicamp, Campinas, p. 56-58, 2011.

TFOUNI, S. A. V.; VITORINO, S. H. P.; TOLEDO, M. C. F. de. Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Revista Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 76-82, jan.-mar 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n1/13.pdf>>. Acesso em: 26 de out. de 2018.

UNICA (União da Indústria de Cana-de-açúcar). **Cana-de-açúcar processada pelas usinas brasileiras**. 2010. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/>>. Acesso em: 01 de nov. de 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO. Escola Paulista de Medicina. Departamento de Informática em Saúde. **Tabela de composição Química dos Alimentos (TABNUT)**. Disponível em: Disponível em: <<https://tabnut.dis.epm.br/alimento/19334/acucar-mascavo>>. Acesso em: 10 de jun. 2019.

WILWERTH, M. W; SILVA, C. V. N; SOUZA, G. B; BERNARDI, A. C. C; LOPES, C. H; BORGES, M. T. M. R; VERRUMA-BERNARDI, M. R. **Determinação de minerais e metais pesados em açúcar mascavo**. In: XVII Congresso de Iniciação Científica, 2009, São Carlos. Anais de Eventos da UFSCar, v. 5, p. 94, 2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (OMS/WHO). **Aluminium in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**, 2010. Disponível em: <https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/aluminium/en/>. Acesso em: 11 de jun. de 2019.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (OMS/WHO). **Iron Deficiency Anaemia Assessment, Prevention, and Control: A guide for programme managers**. 2001. Disponível em: <https://www.who.int/nutrition/publications/micronutrients/anaemia_iron_deficiency/WHO_NHD_01.3/en/>. Acesso em: 05 de jun. de 2019.