



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

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE DIGESTÃO
EMPREGANDO ÁCIDO DILUÍDO E DE ANÁLISE QUÍMICA
POR EDXRF PARA A BATATA-DOCE**

Thaís Barreto Mendes de Andrade

RECIFE

2019

Thaís Barreto Mendes de Andrade

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE DIGESTÃO
EMPREGANDO ÁCIDO DILUÍDO E DE ANÁLISE QUÍMICA
POR EDXRF PARA A BATATA-DOCE**

Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do Curso de Licenciatura Plena em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, tendo como orientadora a Profa. Dra. Maria José de Filgueiras Gomes e Coorientador Prof. Dr. Elvis Joacir De França.

RECIFE

2019

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

A553d Andrade, Thais Barreto Mendes de.

Desenvolvimento de métodos de digestão empregando ácido nítrico diluído e de análise química por EDXRF para batata doce / Thais Barreto Mendes de Andrade. - Recife, 2019.

50 f.: il.

Orientador(a): Maria José de Filgueiras Gomes.

Coorientador(a): Elvis Joacir de França.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife, BR-PE, 2019.

Inclui referências.

1. Ácidos diluídos 2. Batata doce - Digestão 3. Metais I. Gomes, Maria José de Filgueiras, orient. II. França, Elvis Joacir de, coorient. III. Título

CDD 540

Thaís Barreto Mendes de Andrade

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE DIGESTÃO
EMPREGANDO ÁCIDO DILUÍDO E DE ANÁLISE QUÍMICA
POR EDXRF PARA A BATATA-DOCE**

APROVADO EM ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Maria José de Filgueiras Gomes – UFRPE
Orientadora

Dra. Waleska de Araújo Siqueira Bento – UFPE
Primeiro Examinador

Dr. Thiago Oliveira dos Santos
Segundo Examinador

RECIFE

2019

Dedico este trabalho aos meus pais, Roberto e Ana Célia, a João e a minha família, por sempre acreditarem em mim e me incentivarem a nunca desistir. E ao Seu Eduardo, que guardarei na memória e no coração para sempre.

RESUMO

A batata doce, *Ipomoea batatas* L. (Lam.), é uma das plantas de raiz tuberosa mais cultivada nas regiões tropicais e subtropicais, ocupando o sexto lugar na cultura alimentar mundial e o quarto, em países tropicais. Sua raiz é caracterizada pelos seguintes aspectos: facilidade de cultivo, ampla adaptação a diferentes tipos de clima e solo, tolerância à seca, capacidade de adaptação às condições adversas, além de possuir baixo custo de produção. Neste trabalho, foram utilizadas duas técnicas analíticas complementares a fim de avaliar as concentrações dos elementos químicos, a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) e fluorescência de raios-x por dispersão de energia (EDXRF). Foi desenvolvido um método de digestão em micro-ondas para a batata doce usando uma mistura de ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio para determinação de metais (Ca, Cu, Fe, K, Mg, P, Zn, Cl e S). Na digestão, realizou-se teste preliminar com diferentes concentrações de HNO_3 (0,5; 1,0; 2,0 e 14,0 mol.L^{-1}), em que foi definida a concentração de 1 mol.L^{-1} de HNO_3 , considerando aspectos visuais e a determinação de carbono residual nas amostras. Em seguida, foi elaborado um planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para avaliar a influência de dois fatores na digestão da amostra: tempo e volume de peróxido de hidrogênio adicionado. Após as digestões, foram realizadas as análises de DQO das amostras, objetivando quantificar o teor de carbono residual (RC) com relação à fração de carbono presente na massa da amostra. O ensaio que apresentou menor teor de carbono residual (%RC) e maior eficiência na digestão foi a digestão com HNO_3 1 mol L^{-1} e 2,5 mL de H_2O_2 e o tempo de 15 min. As figuras de mérito analíticas linearidade, exatidão, limites de quantificação e detecção foram usadas para avaliar o desempenho do método analítico, apresentando resultados satisfatórios. A exatidão foi verificada digerindo o material de referência certificado (CRM) do NIST, *Rice Flour* (SRM 1568a). A aplicação da técnica multivariada de Análise por Componente Principal (PCA) demonstrou dois agrupamentos para as amostras de batata-doce orgânicas e convencional, comprovando a variância de 81% (PC1) e existência de similaridades entre as amostras que, por sua vez, correspondem às semelhanças na composição química.

Palavras chaves: Ácidos diluídos, batata doce, digestão, metais.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 OBJETIVOS.....	12
1.1.1 Objetivo Geral.....	12
1.1.2 Objetivos específicos	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
2.1 A BATATA DOCE.....	13
2.1.1 Características, produção e consumo.....	13
2.1.2 Composição nutricional da batata doce.....	13
2.1.3 Importância da análise nutricional e mineral dos alimentos.....	15
2.2 TRATAMENTOS PRELIMINARES DAS AMOSTRAS	17
2.2.1 Moagem.....	18
2.2.2 Peneiramento	18
2.2.3 Digestão por via úmida assistida de micro-ondas em sistema fechado.....	19
2.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL PELA DQO.....	21
2.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF).....	21
2.5 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES).....	23
2.6 QUIMIOMETRIA.....	23
2.7 VALIDAÇÃO DE MÉTODO.....	24
3 METODOLOGIA.....	25
3.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	25
3.1.1 Limpeza do material	25
3.2 REAGENTE E PADRÕES	26
3.3 EQUIPAMENTOS	26
3.4 AMOSTRAS DE BATATA DOCE.....	29
3.5 DIGESTÃO DAS AMOSTRAS E QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS	30
3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL POR DQO.....	32
3.7 VALIDAÇÃO DE MÉTODO.....	33
3.8 QUALIDADE DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO.....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34

4.1 QUIMIOMETRIA.....	34
4.2 MACRONUTRIENTES.....	37
4.2.1 Qualidade do procedimento analítico.....	37
4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL (RCC).....	41
4.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO.....	42
4.3.1 Linearidade.....	42
4.3.2 Limites de detecção e quantificação.....	43
4.3.3 Exatidão.....	43
5 CONCLUSÕES.....	44
REFERÊNCIAS.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de um espectrômetro EDXRF	22
Figura 2 - Equipamento de fluorescência de raios-X por energia dispersiva – EDXRF.....	27
Figura 3 - Forno de micro-ondas utilizado nas digestões (à esquerda) e frascos de PFA e o corpo externo que protege o frasco de reação (à direita).	27
Figura 4 - Equipamento de ICP OES usado na quantificação multielementar.....	28
Figura 5 – Gráfico de dispersão para os resultados das componentes principais 1 (PC-1) e 2 (PC-2). O = orgânica. C = convencional. Os números indicam, respectivamente, as amostras analisadas e as replicatas.	36
Figura 6 – Dendrograma (método de distância = Ward’s method; algoritmo de ligação = City-Block Manhattan) obtido a partir dos resultados das componentes principais 1 (PC-1) e 2 (PC-2). O = orgânica. C = convencional. Os números indicam, respectivamente, as amostras analisadas e as replicatas.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - A composição média mineral da batata doce.	14
Tabela 2 - Ingestão diária de minerais recomendada para adultos (60kg).	17
Tabela 3 – Condições analíticas para determinação de elementos químicos por EDXRF.....	26
Tabela 4 – Parâmetros operacionais utilizados nas determinações multielementares por ICP-OES.....	29
Tabela 5 – Matriz do planejamento fatorial 2 ² para a digestão com ponto central.....	31
Tabela 6 – Rampa de aquecimento utilizada na digestão das amostras de batata doce.	31
Tabela 7 - Valores obtidos e certificados (mg kg ⁻¹) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência certificado IAIE V8 Rye Flour analisado por EDXRF.	39
Tabela 8 - Valores obtidos e certificados (mg kg ⁻¹) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência certificado SRM 1567a Wheat Flour analisado por EDXRF.....	39
Tabela 9 - Médias das concentrações das amostras de batata doce sob cultivo convencional em mg.kg ⁻¹	40
Tabela 10 - Médias das concentrações das amostras de batata doce sob cultivo orgânico em mg.kg ⁻¹	40
Tabela 11 - Valores obtidos de %RCC de cada triplicata.	41
Tabela 12 - Valores obtidos de % RCC para os ensaios, em triplicata.	42
Tabela 13 - Valores do coeficiente de correlação e equações das curvas analíticas dos elementos estudados.	42
Tabela 14 – Limites de detecção e quantificação do método e instrumental.	43
Tabela 15 - Análise do material de referência certificado do NIST SRM 1568a por ICP OES. Valor obtido, valor certificado e Número de En.	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

AOAC – Association of Official Analytical Chemists (Associação Oficial dos Químicos Analíticos);

DQO – Demanda Química de Oxigênio;

EDXRF – Fluorescência de raios-x por dispersão de energia;

FAAS – Espectroscopia de absorção atômica de chama;

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente;

IDR – Ingestão Diária Recomendada;

INMETRO – Instituto Nacional De Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial;

LD – Limite de detecção;

LQ – Limite de quantificação;

OMS – Organização Mundial de Saúde;

PCA – Principal Components Analysis (Análise de Componentes Principais);

PPB – Partes por Bilhão;

RC – Residual carbon (carbono residual);

RCC – Residual carbon content (teor de carbono residual);

S – Desvio padrão;

TACO – Tabela Brasileira de Composição de Alimentos.

1 INTRODUÇÃO

A batata doce, *Ipomoea batatas* L. (Lam.), é uma das plantas de raiz tuberosa mais cultivada nas regiões tropicais e subtropicais, ocupa o sexto lugar na cultura alimentar mundial e o quarto, em países tropicais (FAO, 2017). É uma espécie dicotiledônea pertencente à família botânica *Convolvulaceae*, que agrupa aproximadamente 50 gêneros e mais de 1000 espécies. É uma raiz que se caracteriza pelos seguintes aspectos: facilidade de cultivo, ampla adaptação a diferentes tipos de clima e solo, tolerância à seca, capacidade de adaptação às condições adversas, além de possuir baixo custo de produção (CARDOSO *et al.*, 2005).

No Brasil, a batata-doce é bastante disseminada e de forma geral, cultivada principalmente, por pequenos produtores rurais, em sistemas agrícolas com reduzida entrada de insumos. Em virtude de apresentar elevada rusticidade e amplo aspecto de potencialidade de uso, apresenta-se como espécie de interesse econômico, principalmente, para países em desenvolvimento e com escassez de alimentos para a população (SOUZA, 2015).

Na alimentação humana, especificamente, é comumente consumida cozida, assada ou frita, podendo ser utilizada como matéria-prima na obtenção de doces, farinhas, flocos e féculas. Possui alto valor nutritivo, por ter na sua composição carboidratos, vitaminas do complexo B, vitamina A, e minerais, como ferro, cálcio, potássio, enxofre e magnésio, entre outros (LOW *et al.*, 2007). Apesar da batata-doce com casca roxa e polpa branca ser o tipo mais comercializado no Brasil, há outras variações do tubérculo, como as cultivares com polpas coloridas, que são mais ricas em antioxidantes e polifenóis.

No Brasil, seu consumo vem crescendo de maneira significativa, por ser um carboidrato de baixo índice glicêmico que traz benefícios como o controle da diabetes, devido a liberação lenta do açúcar na corrente sanguínea, não estimulando assim a produção de insulina. Outra propriedade relevante é o fortalecimento do sistema imunológico, atuando como agente antioxidante, e na redução da pressão arterial (devido a presença do potássio). Contribui também para o bom funcionamento do sistema nervoso e auxilia na preservação dos nossos ossos, devido à presença de fósforo e cálcio, que estão entre os elementos mais abundantes na batata-doce.

Nesse sentido, a batata doce é considerada um alimento promissor também para erradicação de carências nutricionais em grupos populacionais que vivem em condições precárias, com uma alimentação inadequada, pobre em nutrientes. Além disso, a batata-doce tem um papel importante na alimentação de pessoas que necessitam de mais energia, como

crianças, mulheres em idade fértil e gestantes, inclusive pessoas esportistas, por ser uma fonte rica em nutrientes, como Fe, K, Mg, Na, Mn, Zn e Cu (KEHOE *et al.*, 2013). Entretanto, apesar da batata-doce ser considerada um dos tubérculos mais consumidos no Brasil, estudos são escassos sobre novos métodos de digestão para a determinação da sua composição mineral nas diferentes regiões do Brasil, existindo poucos trabalhos na literatura.

Assim sendo, para que se tenha um maior conhecimento dos teores de nutrientes e contaminantes presentes na batata doce, é indispensável o desenvolvimento de métodos de análise confiáveis para a quantificação desses elementos, podendo, desta forma, avaliar a qualidade nutricional e a segurança daqueles que consomem esse alimento.

Em geral, a maioria das amostras de alimentos necessitam de um pré-tratamento para a quantificação de metais, sendo considerada uma das etapas mais críticas do processo analítico global e determinante para a exatidão da análise. Atualmente vários métodos de digestão são utilizados para essa finalidade, mas levando-se em consideração que o tubérculo é uma matriz orgânica complexa, de difícil decomposição da matéria orgânica, muitas vezes se faz necessário o uso de sistemas de digestão mais eficientes. O método por via úmida em sistemas fechados, consiste no aquecimento com a presença de ácidos oxidantes e tem se destacado por utilizar menores temperaturas para a decomposição da matéria orgânica e diminuir os riscos por volatilização e contaminação. Os sistemas analíticos modernos, desenvolvidos especificamente para digestões assistidas por micro-ondas, apresentam facilidades para medir a temperatura e a pressão do sistema amostra-ácido(s) durante o período reacional por meio da aplicação da tecnologia baseada em termometria com sensores de fibras óticas e outros transdutores. É possível medir tanto a temperatura no meio reacional *in situ* ou externamente. Além disso, o desenvolvimento de materiais de alta resistência mecânica, como Teflon, PFA e TFM permite que se trabalhe com recipientes fechados a pressões elevadas e, conseqüentemente, temperaturas mais elevadas, que podem ser monitoradas continuamente (KRUG, 2006).

A digestão das amostras orgânicas com micro-ondas e na presença de ácidos oxidantes permite que seja obtida uma solução líquida ao final da etapa de decomposição da matéria orgânica, que é a forma ideal que a amostra deve se apresentar antes da etapa de determinação dos minerais. A possibilidade de diminuir a concentração de reagentes adicionados durante a decomposição da amostra é interessante por vários fatores: maior segurança no manuseio, menor geração de resíduos, menor custo de análise e aumento da vida útil dos equipamentos, por exemplo. Neste trabalho, foram utilizadas duas técnicas analíticas complementares, a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) para

determinar as concentrações de Ca, Cu, Fe, K, Mg, P e Zn e a Fluorescência de Raios-x por Dispersão de Energia (EDXRF) para determinar S e Cl na batata-doce.

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) tem sido amplamente utilizada devido a uma série de vantagens que oferece, tais como: análise multielementar simultânea, sensibilidade e precisões altas, rapidez, bem como ampla faixa dinâmica linear (MORGANO *et al*, 1999). Por sua vez, a técnica Fluorescência de Raios-x de Dispersão de Energia (EDXRF) é também muito empregada para determinar a composição química de amostras sólidas, sendo considerada uma técnica precisa e não destrutiva (BROWER, 2010).

Diante disso, propõem-se o desenvolvimento de um método analítico que será validado para metais analisados no ICP OES, a partir da digestão por via úmida com ácido HNO_3 e H_2O_2 em sistema fechado, visando a otimização do processo de digestão e quantificação dos metais de interesse. Para auxiliar a discriminação das amostras quanto à composição química de nutrientes, foi aplicada EDXRF e técnicas de análise multivariadas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um método de digestão de amostras de batata doce, empregando soluções de ácidos diluídos, visando a eficiência de decomposição para a determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, P e Zn, Cl, S, Cl.

1.1.2 Objetivos específicos

- Investigar a influência de três diferentes variáveis (concentração de HNO_3 , volume de H_2O_2 e tempo de reação) no processo de digestão de amostras de batata doce;
- Realizar um planejamento fatorial a fim de estabelecer a melhor condição para a digestão da batata doce, considerando alguns princípios da Química Verde;
- Validar o método através das figuras de mérito precisão, exatidão, linearidade, limite de quantificação e detecção;
- Verificar se há similaridades (reconhecimento de padrões) entre a composição mineral das amostras de batata-doce convencional e orgânica;
- Aplicar quimiometria para a discriminação das amostras de batata-doce cultivadas em diferentes manejos (orgânico e convencional).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A BATATA DOCE

2.1.1 Características, produção e consumo

A espécie *Ipomoea batatas*, pertence à família *Convolvulaceae* e ao gênero *Ipomoea*, popularmente conhecida como “Camote” no México, Chile, América Central e Filipinas, “Boniato” na Espanha e Uruguai, “Kumara” na Polinésia e outros países da Oceania e “Batata doce” no Brasil (LEBOT, 2009).

A batata doce originou-se no continente americano (LEBOT, 2009), mas a origem botânica, o período e a localização geográfica de sua domesticação permanecem desconhecidos (ROULLIER *et al.*, 2013b).

É a sétima cultura alimentar mais importante em todo o mundo, depois do trigo, arroz, milho, batata, cevada e mandioca, sendo cultivada em 111 países. Aproximadamente 80% são produzidos na Ásia, 14% na África e 4% no restante do mundo. A China é a maior produtora de batata doce, atribui-se a este país cerca de 64% da produção mundial. O Brasil ocupa a 16ª posição, com uma produção de 776.285 toneladas em 2017, sendo o principal produtor da América do Sul (FAO, 2017).

No Brasil, é de grande valor socioeconômico para a Região Sul, responsável por 44,41% da safra nacional, seguida pelo Nordeste (28,6%) e pelo Sudeste (22,9%). O estado que se destaca na produção dessas cultivares é o Rio Grande do Sul, com 23,9% da produção nacional, seguido de São Paulo com 21,0%, Paraná com 7,4%, Rio Grande do Norte com 6,7% e Minas Gerais com 6,1%. O estado de Pernambuco aparece na 10ª colocação com 4,1% da produção nacional. Estima-se que o consumo médio mundial per capita é 7,97 kg/hab/ano e no Brasil é 3,6 kg/hab/ano, superada apenas pela batata inglesa, pelo tomate e pela abóbora (CARDOSO *et al.*, 2007).

2.1.2 Composição nutricional da batata doce

A batata doce apresenta cerca de 30% de matéria seca, em que 85%, em média, é carboidratos, cujo componente principal é o amido. Comparada com outras estruturas vegetais amiláceas, como a batata inglesa, possui maior teor de matéria seca, carboidratos, lipídios, cálcio e fibras, bem como mais carboidratos e lipídios que o inhame e mais proteína que a mandioca (EMBRAPA, 2018).

Aliado ao suprimento de vitaminas, principalmente as do grupo A e B, torna-se um importante complemento alimentar para famílias de baixa renda, quando se compara com a composição do arroz, que é a base alimentar dessa classe social. A composição média mineral da batata doce consumida no Brasil pode ser encontrada na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011), descrita na Tabela 1 para alguns nutrientes minerais.

Tabela 1 - A composição média mineral da batata doce.

Concentração Média Mineral da Batata Doce (mg/kg)						
K	Fe	Mg	P	Zn	Ca	Cu
34	0,04	1,7	3,6	0,02	2,1	0,011

Fonte: Adaptado de TACO - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011).

Os dados da Tabela 1 foram obtidos a partir da coleta do tubérculo pela equipe do projeto na Central de Abastecimento de Campinas S.A. (CEASA – Campinas). A CEASA – Campinas comercializa cerca de 50.000 toneladas de produtos hortifrutigranjeiros, provenientes das principais regiões produtoras do país. Como ponto de coleta, foram considerados apenas os fornecedores com maior volume e condições legais de venda, totalizando 5 produtores. Em cada um dos produtores, a menor unidade comercial disponível (3 – 20 kg) foi coletada aleatoriamente para cada alimento. Na falta de determinado produto (sazonalidade da produção) destes produtores, o mesmo foi coletado na Central de Abastecimento Geral de São Paulo – CEAGESP, no Mercado Municipal da Cidade de São Paulo ou, ainda, em super/hipermercados. Os teores de minerais foram determinados por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado – ICP OES, segundo *Association of Official Analytical Chemists (AOAC)*, com mineralização por via seca ou úmida, de acordo com a amostra a ser analisada (TACO, 2011).

A batata doce é considerada uma excelente fonte de compostos naturais que trazem muitos benefícios à saúde conhecidos como betacaroteno e antocianina. O betacaroteno é conhecido por reduzir o risco de várias doenças crônicas, incluindo câncer, doenças cardiovasculares, degeneração da retina relacionada à idade, e catarata. As cascas com tons roxo, amarelo e alaranjado das diferentes espécies de batata doce indicam a presença do betacaroteno, que se transforma em vitamina A ao ser absorvido na corrente sanguínea. A antocianina é um pigmento natural que fornece benefícios anti-inflamatórios para a pele (OMS, 2017).

Este tubérculo destaca-se, ainda, por ser uma grande fonte de vitaminas B6, que entre outras funções, reduz a homocisteína no nosso organismo, um aminoácido que se encontrado

em quantidades elevadas no plasma sanguíneo, indica a propensão a doenças degenerativas vasculares como o infarto. Também possui magnésio na sua constituição, o qual promove o relaxamento e bom humor, assim como traz benefícios às artérias, do sangue, os ossos, músculos e nervos, entre outros (SCHARGRODSKY, 2013).

Potantiolo *et al.* (2014) destacou que a cenoura crua e a batata-doce são fontes alimentares importantes de vitamina A, e devido a sua ação antioxidante, pacientes com câncer de mama atendidas pelo SUS, necessitam de uma dieta voltada para alimentos populares, fontes da vitamina, que possam ser facilmente inseridos na rotina alimentar. Neste estudo, foi comprovada sua ação antioxidante, que contribui para neutralizar o perfil pró-oxidativo da doença e do tratamento, garantindo o auxílio no tratamento e melhora o estado nutricional dessas pacientes.

A batata doce está entre os alimentos preferidos dos atletas e fisiculturistas juntamente com o arroz, a batata inglesa e a aveia, por serem ricos em carboidratos e fontes de energia para potencializar o treino. Contém também fibras e potássio, essenciais para ajudar a controlar o apetite, queimar gorduras, manter uma digestão saudável e reconstruir os músculos. Fisiculturistas geralmente preferem ingerir batata doce ao invés da batata inglesa, porque seus carboidratos são consumidos de forma mais lenta durante a digestão, mantendo o nível de energia por mais tempo (PRAZERES, 2004).

2.1.3 Importância da análise nutricional e mineral dos alimentos

Os alimentos têm sido objeto de diversos estudos devido a sua característica de essencialidade à vida. A composição química dos produtos alimentícios é uma informação importante para o controle de qualidade dos alimentos, in natura ou processados, consumidos em um país. Tal conhecimento é um elemento básico para ações de orientação nutricional baseadas em princípios de desenvolvimento local e diversificação da alimentação (VALLS *et al.*, 2010).

Os nutrientes carboidratos, proteínas, gorduras, lipídios e minerais estão distribuídos nos alimentos e devem ser ingeridos diariamente para assegurar uma alimentação saudável. Embora, como regra geral, seja estabelecido pela Anvisa, um percentual diário de cada macronutrientes e micronutrientes, as pessoas exercem diferentes atividades e possuem também metabolismos distintos, podendo requerer demandas alimentares diversas e por vezes até suplementares. No entanto, para atingir as recomendações de consumo desses nutrientes, o

seu fornecimento através dos alimentos deve ser diário e a partir de diferentes fontes (ALVAREZ, 2009).

Os minerais com função biológica conhecida são classificados em dois grupos: os macronutrientes (Ca, Mg, P, Na, K) e os micronutrientes (Fe, Mn, Cu, Zn). As pesquisas em torno da importância e essencialidades dos minerais na nutrição iniciaram principalmente devido a relação entre a deficiência e o surgimento de problemas nas funções vitais do organismo. Estes minerais atuam em uma ampla variedade de funções fisiológicas, de estrutura de tecidos e no metabolismo de diversas enzimas: eles regulam a pressão osmótica, equilíbrio ácido básico, e a atividade de nervos e músculos (BELITZ *et al.*, 1997). A OMS (Organização Mundial da Saúde) reconhece a importância de 18 minerais para o bom funcionamento do organismo. Contudo, cada elemento possui funções específicas na qual podemos destacar:

O sódio ajuda o corpo a manter os líquidos em equilíbrio normal e desempenha um papel importante na função normal de nervos e músculos. O potássio é um mineral muito importante para o funcionamento adequado de todas as células, tecidos e órgãos do corpo humano. É uma substância que conduz a eletricidade no corpo, juntamente com o sódio, cloreto, cálcio e magnésio, crucial para a função cardíaca, além de desempenhar um papel fundamental na contração do músculo esquelético, o que beneficia uma digestão normal e função musculares. O magnésio, assim como o cálcio, desempenha importantes funções para o desenvolvimento do nosso corpo, principalmente em relação ao fortalecimento ósseo. O consumo adequado de cálcio previne problemas como hipertensão arterial, obesidade, câncer de cólon e osteoporose. Já o fósforo participa de muitas funções bioquímicas das células, faz parte das membranas celulares, age na contração dos músculos, na formação de ossos e dentes, está presente no DNA e RNA, participa da absorção de carboidratos e do metabolismo de proteínas e minerais (FANI, 2015; TEIXEIRA, 2003).

Com relação aos micronutrientes, o ferro é indispensável para a produção de hemoglobinas, o aumento das defesas do organismo, atuando no fornecimento de oxigênio para as células e no correto desenvolvimento de diversas funções fisiológicas. O cobre ajuda na absorção do ferro, necessário para a produção de energia, é um ótimo antioxidante e regulador do colesterol, sendo o componente de diversas enzimas envolvidas na produção de energia celular, na formação de tecidos conectivos e na produção de melanina. O zinco tem papel importante, por exemplo, no crescimento, na resposta imune do organismo, na função neurológica e na reprodução. Também atua na estrutura das proteínas e membranas celulares e também está envolvido na expressão dos genes, na síntese de hormônios e na transmissão do

impulso nervoso. O manganês é parte constituinte de diversas enzimas, funciona como antioxidante, ativa enzimas que participam do metabolismo dos carboidratos, aminoácidos e colesterol, e colabora na formação da cartilagem e ossos (FANI, 2015; ARAÚJO *et al.* 2013; SCHMITZ, 2007). O enxofre participa do processo de oxigenação do cérebro, auxilia o transporte e equilíbrio de outros minerais no organismo, entre outras funções (PEIXOTO, 2002). E o cloro é um dos mais importantes minerais na regulação da distribuição de água no organismo, além de desempenhar papel importante no equilíbrio ácido base, contribuindo na manutenção do pH sanguíneo (FREITAS *et al.*; 2010).

Segundo a Anvisa, resolução RDC nº 269, é regulamentada a ingestão diária recomendada de minerais para adultos de 60 kg para atender às necessidades nutricionais dos indivíduos de uma população sadia, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Ingestão diária de minerais recomendada para adultos (60kg).

Nutrientes	mg
Cálcio (Ca)	1000
Ferro (Fe)	14
Magnésio (Mg)	260
Zinco (Zn)	7
Fósforo (P)	700
Cobre (Cu)	9
Manganês (Mn)	2,3

Fonte: Adaptado de ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005).

Do ponto de vista das aplicações, a imensa variabilidade genética da batata doce permite seleções para os mais variados objetivos, como a obtenção de materiais mais resistentes a pragas e doenças, com melhor qualidade nutricional (maior teor de vitamina A), com maior teor de matéria seca (importante para a produção de biomassa), com maior produção de ramas para nutrição animal, para maior rendimento agroindustrial, e para obtenção de produtos com uso ainda não tradicional no país, e, principalmente, álcool como biocombustível, e bioplásticos (MOMENTÉ *et al.*, 2004).

2.2 TRATAMENTOS PRELIMINARES DAS AMOSTRAS

Uma das técnicas analíticas mais usadas para quantificação de minerais em batata doce e em outros alimentos é a ICP OES, exige a prévia decomposição total ou parcial da matéria orgânica presente na amostra. Uma vez destruída a matéria orgânica, os minerais ficam livres

e podem ser quantificados mais facilmente (OKADA *et al.*, 2007). Em alguns casos, há necessidade de um pré-tratamento na amostra, antes de realizar a digestão.

A maioria dos tratamentos preliminares envolve processos físicos, como lavagem, secagem, moagem, peneiramento, refrigeração, agitação mecânica, ou simples polimento, dependendo do tipo de amostra (KRUG, 2008). Os principais tratamentos preliminares aplicáveis às amostras de batata doce, e que foram utilizados no presente trabalho, são a secagem, moagem e o peneiramento.

2.2.1 Moagem

O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista que o aumento da área superficial promove um aumento na velocidade de reação na etapa de digestão em meio ácido, facilitando os processos de dissolução, decomposição e extração. Também tem como objetivo deixar a amostra mais uniforme, na forma de um pó mais homogêneo, de maneira que uma pequena quantidade da amostra represente uma população.

O processo de moagem é realizado por intermédio de moinhos, que operam, em geral, pelo choque entre a amostra e o material que o compõe. Existem diferentes tipos de moinhos, que têm seu emprego definido pelo tamanho final de partículas que se deseja. Alguns deles são: moinho de facas, de disco, de bolas, vibracional, de jato de ar e criogênico. Além desses, há outros dispositivos mais simples que também podem ser utilizados com o fim de moagem, como: almofariz e pistilo, liquidificador de titânio e processador caseiro. O presente trabalho fez uso do liquidificador de titânio e moinho de bolas para garantir a moagem eficiente das amostras.

2.2.2 Peneiramento

O peneiramento das amostras in natura ou oriundas do processo de moagem é um método comumente usado para classificação da distribuição do tamanho das partículas da amostra. Após esta classificação, pode-se verificar se há homogeneidade na amostra e se o processo de moagem foi eficiente. Em técnicas analíticas, obtém-se melhor precisão e exatidão nos resultados para distribuições homogêneas de tamanho de partículas.

Para realizar a separação da amostra nos seus diferentes tamanhos de partículas são utilizadas peneiras padrões ou peneiras granulométricas. Alternativamente, pode-se utilizar peneiras finas, de uso doméstico, que são mais baratas que as peneiras granulométricas e

produzem bons resultados. Isso permite o uso de uma peneira para cada tipo de amostra, diminuindo os riscos de contaminação cruzada.

Uma vez realizados os tratamentos preliminares, a amostra segue para o processo de preparo da amostra de fato. O método oficial de decomposição da matéria orgânica de amostras como arroz, batata inglesa, entre outros é por via seca ou calcinação, sendo realizado em forno mufla (AOAC, 2012). Entretanto, apesar da simplicidade do método e baixo custo, ele apresenta uma série de desvantagens, como: perda de voláteis, alto risco de contaminação, baixa frequência analítica e formação de algumas cinzas de difícil dissolução. Tendo em vista essas dificuldades do método oficial, buscas por alternativas têm sido promovidas, que vão desde métodos convencionais de digestão por via úmida na presença de ácidos e oxidantes com uso de chapa ou blocos digestores, aos mais sofisticados, com utilização de radiação de micro-ondas. (KRUG, 2008; TARANTINO, 2012).

2.2.3 Digestão por via úmida assistida de micro-ondas em sistema fechado

A digestão da amostra por via úmida assistida de micro-ondas em sistema fechado é vastamente empregada, visto que em sistema fechado há um maior controle da temperatura e pressão, em comparação ao sistema aberto, o que garante maior eficiência na decomposição da matéria orgânica, menor risco de contaminação, menor tempo de digestão e evita a perda de analito por volatilização (IVANOVA, *et al.*, 2001). O uso da radiação micro-ondas proporciona decomposições mais rápidas e seguras, temperaturas e pressões mais elevadas, menor volume de ácidos concentrados e menor tempo em comparação com o aquecimento convencional (PICOLOTO, 2011).

O uso de ácidos diluídos e H_2O_2 têm demonstrado bons resultados relacionados à decomposição de matéria orgânica, permitindo maior disponibilidade de íons metálicos para a sua quantificação, e menor impacto ambiental, tendo em vista que podem ser empregadas soluções diluídas para a digestão, diminuindo a geração de resíduos quando comparado com reagentes concentrados (SILVA, 2016; CORREIA, 2014).

A diminuição na concentração de reagentes adicionados durante a digestão é interessante por vários fatores, como por exemplo, maior segurança no manuseio, menor geração de resíduos, menor custo de análise e diminuição da magnitude do sinal do branco analítico. Este último é importante porque permite a obtenção de limites de quantificação e detecção menores para o método usado (KRUG, 2008).

Na literatura, o uso de ácidos orgânicos diluídos nos procedimentos de preparo de amostra não é usual, mas nos últimos anos esse número vem crescendo, devido à necessidade por métodos mais limpos e sustentáveis e que minimizem os impactos negativos no meio ambiente, através da redução do volume e toxicidade dos reagentes empregados e resíduos gerados. Alguns trabalhos reportam a eficiência do emprego de ácidos diluídos para o preparo de amostras biológicas.

Estudos realizados por Araújo *et al.* (2002) avaliaram a decomposição de amostras de plantas utilizando a combinação H_2O_2 e HNO_3 diluído e concluíram que concentrações baixas quanto 2 mol L^{-1} de HNO_3 mostraram-se apropriadas para este fim.

Martinez *et al.* (2013) avaliaram a eficiência da solubilização com ácidos orgânicos diluídos no preparo de amostras em matrizes consideradas complexas, determinando os elementos: Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn em três materiais de referência certificados (CRM): *Bovine liver* (NIST 1577b), *Apple leaves* (NIST 1515) e *Whole milk powder* (NIST 8435). Foi utilizado ácido fórmico 50% (v/v), peróxido de hidrogênio e bloco digestor.

A literatura não reporta o uso de ácidos diluídos no preparo de amostras de batata doce, mas podemos encontrar alguns trabalhos sobre a composição mineral. Kumar *et al.* (2007) analisaram Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Níquel (Ni), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn), utilizando Analisador de Plasma Acoplado Indutivo (ICPA) em 21 hortaliças coletadas do mercado vegetal da cidade de Anand, Gujarat. A etapa de digestão das amostras foi realizada pesando 0,5 g de pó seco, digerida com ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4), ácido nítrico P.A. (HNO_3) e Peróxido de Hidrogênio 30% (H_2O_2) (2: 6: 6).

Em 2012, Mohamed e Khairia determinaram a concentração de alguns metais Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd e Hg em vários vegetais (raízes, caules, folhas, frutos, cereais e leguminosas) cultivados em quatro grandes cidades industriais e urbanas no Reino da Arábia Saudita, foi avaliada usando espectrofotômetro de absorção atômica. A digestão foi realizada utilizando-se uma mistura tri-ácida (15 mL HNO_3 a 70% de alta pureza, HClO_4 a 65% e H_2SO_4 a 70%; 5: 1: 1) com 1 g de amostra vegetal seca.

Santos *et al.* (2017) investigaram a composição centesimal em batata-doce de cultivares orgânicas e convencionais, empregando bloco digestor e ácidos concentrados. A quantificação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn nas amostras foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a eficiência de digestão foi avaliada pelo teor de carbono residual.

Vizzotto *et al.* (2018) estudaram a influência que o genótipo de batata-doce exerce sobre a concentração dos minerais Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, Mg, K e P. Os genótipos de batata-

doce de polpa colorida selecionados foram cultivados pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), no Rio Grande do Sul. A etapa da digestão para os micronutrientes e macronutrientes foi realizada com ácido nítrico, perclórico e ácido sulfúrico concentrados e peróxido de hidrogênio, sendo colocados em blocos de digestão.

Em geral, observa-se o uso frequente de reagentes concentrados e etapas que demandam muito tempo, não atendendo aos preceitos da Química Sustentável ou Química Verde, que visa à criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente (CORREA; ZUIN, 2009; LENARDÃO, 2003; PRADO, 2003).

2.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL PELA DQO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação química de compostos orgânicos e pode ser determinada através da presença de um oxidante forte, como o dicromato de potássio, em meio ácido, empregando o método colorimétrico. Desse modo, considerando que em geral, a fração orgânica supera a fração inorgânica reduzida nas amostras, como em amostras biológicas e de alimentos, a DQO pode ser utilizada, sem maiores problemas, para quantificar diretamente a matéria orgânica oxidável (KRUSHEVSKA *et al.*, 1992).

Vale ressaltar que o teor de carbono residual é um parâmetro importante, tendo em vista que a eficiência da decomposição da matéria orgânica está diretamente relacionada com a fração orgânica residual. Estudos mostram que o teor de carbono residual acima de 13% pode comprometer a quantificação de metais, por apresentar possíveis interferências na análise (ARAÚJO *et al.*, 2002). As vantagens em se determinar o teor de carbono residual a partir da DQO estão na simplicidade do método, considerado de baixo custo, pois não requer equipamentos que demandam de ar sintético e argônio, além do processo não estar sujeito a tantas variáveis.

2.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)

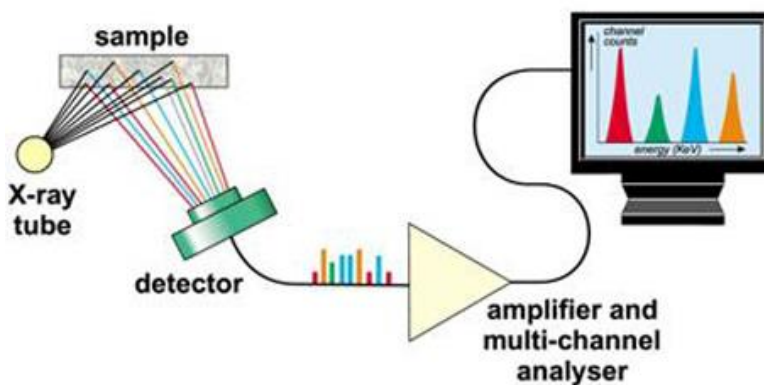
XRF é um método analítico para determinar a composição química dos diferentes tipos de materiais. Os materiais podem ser sólidos, líquidos, e podem ser analisados em diferentes períodos de tempo, precisa e não destrutiva, (BROWER, 2010).

EDXRF consiste na exposição de amostras a um feixe de raios-X propiciando a excitação dos elétrons dos elementos químicos das amostras a partir da absorção do feixe de raios-X primário, produzido no tubo de Ródio - Rh. Esta excitação resulta na emissão de raios-X característicos que são medidos pelo detector semicondutor. Desta maneira, é possível realizar análises qualitativas e quantitativas a partir de curvas de calibração (ANJOS *et al.*, 2002; MARGUÍ *et al.*, 2005).

Os raios-X secundários incidem simultaneamente no detector, de geometria simplificada, sem a necessidade de cristais para discriminar essa radiação secundária, nem a prévia discriminação dos diversos comprimentos de onda para informar a composição química da amostra em estudo (ANJOS *et al.*, 2002; MARGUÍ *et al.*, 2005).

A Figura 1 mostra o esquema geral de um EDXRF, composto, basicamente, pela fonte geradora de radiação eletromagnética, filtros para a radiação primária, a irradiação da amostra com conseqüente geração de raios-X característicos incidindo diretamente sobre a superfície do detector, seguido pelos sistemas eletrônico e de interpretação de dados.

Figura 1 - Esquema de um espectrômetro EDXRF



Fonte: Malvern Analytical, 2019.

Quando comparadas com outras técnicas analíticas multielementares, esta técnica destaca-se pelo baixo custo e rapidez de análise, além da preservação das amostras, por tratar-se de uma técnica não destrutiva (SKOOG *et al.*, 2006).

2.5 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

O plasma indutivamente acoplado (ICP) é a fonte energética de excitação de átomos e íons mais comumente utilizada na emissão óptica e na espectrometria de massas. Isso se dá por sua grande eficiência de atomização e ionização dos elementos, fazendo com que praticamente todos os constituintes da amostra estejam excitados. A alta eficiência é consequência das elevadas temperaturas atingidas pelo plasma, podendo atingir uma temperatura de 10.000 K (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; SNEDDON; VINCENT, 2008). O fenômeno da emissão óptica ocorre em uma tocha formada por três tubos de quartzo concêntricos que são circundados por uma bobina acoplada a um gerador de potência de rádio frequência (RF). Normalmente, o plasma é formado a partir de um gás parcialmente ionizado, geralmente argônio, que passa através da tocha, onde uma potência de RF é aplicada à bobina, produzindo um intenso campo magnético. Uma faísca é produzida na bobina Tesla para iniciar a produção de elétrons no gás, que por sua vez, colidem e ionizam outros átomos de argônio formando, finalmente, o plasma constituído de átomos, íons e elétrons (BOSS; FREDEEN, 1997; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A técnica de ICP OES se caracteriza por ser multielementar, além de possibilitar a obtenção de curvas analíticas lineares em até cinco ordens de grandeza, tornando-a mais vantajosa frente às técnicas de absorção atômica, por apresentar principalmente maior sensibilidade, podendo quantificar concentrações em Partes por Bilhão (ppb) (BOA MORTE *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2002).

2.6 QUIMIOMETRIA

A quimiometria é o campo da química que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para a extração de informação química relevante de dados químicos multivariados e para o planejamento e otimização das condições experimentais. Neste contexto, sua aplicação facilita a interpretação de forma mais rápida e eficiente de dados originados de um sistema (BEEBE, 1998).

A Análise de componentes principais (PCA) é uma ferramenta estatística que visa principalmente à redução do número de variáveis, eliminação de dados redundantes e facilitar a interpretação dos mesmos, com o mínimo de perda de informação. Permite também a detecção de amostras anômalas (ou “outliers”), seleção de variáveis importantes, classificação e análise exploratória de dados (GORAIEB, 2009).

O planejamento fatorial é uma importante ferramenta estatística e, devido a sua simplicidade, vem sendo cada vez mais utilizada pelos químicos analíticos para diferentes amostras e propósitos, pois possibilita a interpretação dos resultados considerando todos os parâmetros experimentais envolvidos, além de fornecer o efeito das possíveis interações entre as variáveis selecionadas (TEÓFILO *et al.*, 2006). Neste trabalho, fez-se uso do planejamento fatorial com ponto central e a Análise de componentes principais (PCA).

2.7 VALIDAÇÃO DE MÉTODO

O desenvolvimento de um método analítico envolve um processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório, esse processo costuma ser denominado de validação. Várias definições estão descritas na literatura para validação, tratando-se portanto de termo não-específico. Determinado método é considerado validado se suas características estiverem de acordo com os pré-requisitos estabelecidos.

O objetivo da validação consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito. A validação deve ser considerada quando se desenvolve ou efetua adaptações em metodologias já validadas, inclusão de novas técnicas ou uso de diferentes equipamentos.

Os parâmetros de validação de métodos analíticos envolvidos nesse trabalho são Linearidade, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Exatidão.

2.7.1 Linearidade

A linearidade, ou a capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração de analito na amostra foi avaliada por meio do coeficiente de correlação (r). A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual ou superior a 0,99 para que fique evidenciado o ajuste dos dados à linha de regressão (ANVISA, 2003).

2.7.2 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada com exatidão. Já limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito presente em uma amostra que pode ser determinada com nível aceitável de exatidão e precisão (ANVISA, 2003). Os limites de detecção e de quantificação foram calculados conforme as equações abaixo (RIBANI *et al.*, 2014):

$$LD = 3 x \frac{s}{a}$$

(Equação 1)

$$LQ = 10x \frac{s}{a}$$

(Equação 2)

em que,

s – desvio padrão da resposta analítica dos brancos (absorbância)

a – coeficiente angular as curvas analíticas de cada metal

2.7.3 Exatidão

A exatidão, definida como a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico (FRANCOTTE *et al.*, 1996), constitui a chave para o propósito da validação. Os principais métodos propostos para o estudo da exatidão são baseados no uso de material de referência certificado (MRC), na comparação do método proposto com um método de referência, no uso de ensaios de recuperação na matriz e em estudos colaborativos (GONZÁLEZ *et al.*, 1999). Os MRC são os materiais de controle preferidos, pois estão diretamente relacionados com padrões internacionais. O processo de avaliação por meio de MRC consiste em analisar número suficiente de replicatas desse material e comparar os resultados obtidos com o valor certificado.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

As soluções foram preparadas utilizando reagentes analíticos com alto grau de pureza e água ultrapura de um sistema de purificação Milli-Q, da marca Millipore.

3.1.1 Limpeza do material

Antes de iniciar o procedimento para o preparo da amostra, toda a vidraria e materiais em geral foram lavados com detergente neutro. Em seguida, foram submersos em solução de HNO₃ 10% (v/v), por no mínimo 12 h para descontaminação. Posteriormente, os materiais

foram lavados com água ultrapura por três vezes. Os tubos de digestão foram descontaminados em HNO₃ 10% por 24h.

3.2 REAGENTE E PADRÕES

Para a análise da demanda química de oxigênio em mg O₂/L (DQO), foi preparada uma solução padrão estoque de biftalato de potássio (C₈H₅O₄K), da marca Merck, e as respectivas concentrações dos padrões foram 120, 300, 600, 900, 1200 e 1500 mg O₂/L. Também foram usados ácido sulfúrico (da marca Dinâmica) e dicromato de potássio (da marca Fmaia) para esse estudo. A determinação de carbono residual (RCC) foi realizada pela relação entre a quantidade de O₂ (mg/L) e o teor de carbono na amostra, empregando uma constante K igual a 0,4, relacionada com a quantidade de carbono presente no biftalato de potássio (Massa molar = 204,22 g/mol).

Nas digestões em forno de micro-ondas foram utilizados ácido nítrico 65% (m/m) ou 14 mol L⁻¹ e peróxido de hidrogênio 30% (m/v), ambos da marca Merck.

Para o ensaio de validação, foi usada uma solução padrão multielementar da marca Merck contendo todos os elementos de interesse (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Zn, P) na concentração de 1000 mg L⁻¹. Após diluição, obteve-se as seguintes concentrações: 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 20; 25 mg L⁻¹, as quais foram utilizadas para a obtenção das curvas analíticas de cada metal.

3.3 EQUIPAMENTOS

Para a técnica de EDXRF, foram empregados os materiais de referência certificados, IAIE V8 *Rye Flour* e SRM 1567a *Wheat Flour*. Porções-teste de 1,0 g de cada amostra e dos materiais de referência foram transferidos para anéis de polietileno, vedados com filme de polipropileno. O arranjo é apropriado para leitura em vácuo por EDXRF. As condições analíticas estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições analíticas para determinação de elementos químicos por EDXRF.

ANALITO	VOLTAGEM (kV)	CORRENTE ELÉTRICA (μA)	ENERGIA DO FOTOPICO (keV)	FILTRO*
Ca	15	288	3,67	Nenhum

Cl	15	1000	2,62	Alumínio
P	15	300	2,01	Nenhum
S	15	418	2,31	Nenhum

*A utilização de filtro reduz possíveis interferências espectrais durante a análise.

Fonte: A autora.

A análise de Cl, Ca, P e S foi realizada em triplicata no equipamento EDX 720 da Shimadzu Scientific Instruments, INC (Figura 2). Para a técnica de EDXRF, em análises de caráter quantitativo, foram empregados os materiais de referência certificados, IAEA V8 *Rye Flour* e SRM 1567a *Wheat Flour*.

Figura 2 - Equipamento de fluorescência de raios-X por energia dispersiva – EDXRF.



Fonte: A autora.

As digestões das amostras foram realizadas em forno de micro-ondas com cavidade, de rotor com 48 posições, modelo MarsXpress, da marca CEM, em frascos de perfluoralcoxi (PFA) (Figura 3).

Figura 3 - Forno de micro-ondas utilizado nas digestões (à esquerda) e frascos de PFA e o corpo externo que protege o frasco de reação (à direita).



Fonte: Lima, 2016.

A quantificação dos elementos K, Fe, Mg, P, Zn, Ca e Cu foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), da marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6000 (Figura 4).

Figura 4 - Equipamento de ICP OES usado na quantificação multielementar.



Fonte: Silva, 2016.

Os comprimentos de onda foram selecionados considerando trabalhos da literatura, buscando as linhas espectrais que apresentam maior sensibilidade e ausência de interferências (ANDRADE, 2014; TREVIZAN, 2007). As condições operacionais utilizadas no ICP OES, bem como os comprimentos de onda empregados na determinação multielementar estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros operacionais utilizados nas determinações multielementares por ICP-OES.

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES
Potência de radiofrequência (kW)	1,2
Vazão do gás auxiliar (L.min ⁻¹)	1,0
Vazão de Nebulização do gás (L.min ⁻¹)	0,7
Tempo de Leitura (s)	20
Número de Replicatas	3
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica
Vista de observação do plasma	Axial
Leitura Multielementar	Simultânea
	K – 767,897
	Fe – 238,204
	Mg -285,213
	P – 213,618
Comprimento de onda de detecção (nm)	Zn – 213,857
	Ca – 315,887
	Cu – 324,754

Fonte: A autora.

3.4 AMOSTRAS DE BATATA DOCE

As amostras de batata doce convencionais foram adquiridas em supermercados da Região Metropolitana do Recife, Olinda e Abreu e Lima, provenientes de diferentes cidades e estados do Brasil, como Vitória de Santo Antão, Bezerros, Surubim, Rio Grande do Norte, Paraíba e São Paulo. As amostras de batata doce orgânicas foram obtidas em Feiras Orgânicas e Agroecológica, fiscalizadas pela Agência de Defesa e Fiscalização Agropecuária de Pernambuco (Adagro), realizadas nas cidades de Olinda e Recife, procedente de Cueiras, Feira Nova, Gravatá, Goiana, Pombos e Vitória de Santo Antão. No total, foram adquiridas 20 amostras, sendo 10 amostras de batata doce convencionais e 10 amostras de batata doce orgânicas. A batata doce orgânica de Cueiras foi a empregada no planejamento fatorial para a determinação de carbono total e residual a partir da análise espectrofotométrica de DQO.

Como pré-tratamento das amostras, todas foram moídas em moinho do tipo rotor com hélice de titânio, peneiradas com uma peneira simples, quarteada e em seguida moídas novamente em moinho de bolas e armazenadas em sacos plásticos selados para evitar entrada de ar e possíveis contaminantes.

3.5 DIGESTÃO DAS AMOSTRAS E QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Foi realizado um teste preliminar com o objetivo de avaliar a eficiência das digestões, utilizando diferentes concentrações de ácido nítrico. Mantendo-se o tempo de digestão de 15 minutos e o volume de 2,5 mL de peróxido de hidrogênio 30 %, utilizou-se das concentrações de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} , 2 mol L^{-1} e HNO_3 PA. Considerando aspectos visuais e a determinação de carbono residual nas amostras, foi possível selecionar o método mais eficiente.

Em seguida, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 (2 fatores e 2 níveis) com ponto central para avaliar a influência de dois fatores na digestão da amostra: tempo e volume de peróxido de hidrogênio adicionado, considerando a concentração 1 mol L^{-1} de ácido nítrico. Porções analíticas de 500 mg de batata doce (moída e peneirada) foram transferidas diretamente no frasco de digestão (PFA), sendo adicionados 5 mL de ácido nítrico 1 mol L^{-1} , volumes variáveis (1,5 mL; 2,0 mL e 2,5 mL) de peróxido de hidrogênio (30%), sendo adicionado água quando necessário, até o volume final de 7,5mL, a fim de garantir o mesmo volume nas digestões, sendo então a amostra submetida a um aquecimento em um forno micro-ondas durante tempos variáveis (5 minutos, 10 minutos e 15 minutos).

Cada um dos 5 ensaios foi realizado em triplicata, resultando em 15 experimentos, conforme demonstrado na Tabela 5. Para realizar esse planejamento apenas uma amostra foi selecionada. Após a digestão, a amostra foi diluída com água ultrapura até o volume final de 25 mL, sendo em seguida analisado o teor de carbono residual utilizando a DQO por espectrofotometria.

Tabela 5 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 para a digestão com ponto central

Fatores	(-)	(0)	(+)
A: Tempo de digestão no topo da rampa de aquecimento (min)	5	10	15
B: Volume de H ₂ O ₂ (ml)	1,5*	2**	2,5
Ensaio	A	B	
1	-	-	
2	+	+	
3	+	-	
4	-	+	
5	0	0	

Fonte: A autora.

A Tabela 6 apresenta a programação da rampa de aquecimento para as digestões no forno de micro-ondas utilizadas nos ensaios de métodos de digestão para as amostras de batata doce.

Tabela 6 – Rampa de aquecimento utilizada na digestão das amostras de batata doce.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	3	30 – 85
2	9	85 – 145
3	4	145 – 160
4	Variável 5, 10, 15	160
5	5	160 – 30

Fonte: A autora.

3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL POR DQO

Para a determinação do teor de carbono residual nas amostras, foi empregado o método de análise de demanda química de oxigênio mg O₂/l (DQO) por análise espectrofotométrica nas amostras digeridas previamente, que permitiu a quantificação de matéria orgânica presente na amostra. Para os padrões de biftalato de potássio, os brancos e as amostras, foram adicionados em um tubo 2 mL da solução padrão, 0,5 mL de dicromato de potássio 1 N e 2,5 ml de ácido sulfúrico P.A. Em seguida a mistura foi homogeneizada em agitador vortex e colocada em bloco digestor à 150°C por 2 horas. Após o resfriamento dos tubos, foi realizada a leitura dos padrões de DQO no espectrofotômetro no comprimento de onda 620 nm. Em seguida, foi determinada a concentração de O₂ (mg/L) presente na amostra após a oxidação da matéria orgânica.

As variáveis independentes escolhidas para o planejamento fatorial foram adotadas de acordo com trabalhos da literatura, com a finalidade de encontrar um método de digestão que fosse rápido, econômico e com menor geração de resíduos (ARAÚJO *et al.*, 2002; TARANTINO, 2012). A variável dependente, ou resposta, do planejamento fatorial foi o teor de carbono residual (residual carbon – RC) obtido na amostra após as digestões. Na avaliação da melhor condição de digestão das amostras de batata doce foi selecionado o teor de RC como parâmetro indicativo da condição em que houve melhor eficiência na digestão. Quanto menor o RC, mais eficiente será a decomposição da matéria orgânica da amostra e, conseqüentemente, maior a disponibilidade dos metais em solução (GOUVEIA *et al.*, 2001).

Equação utilizada para amostras sólidas (SILVA, 2019):

$$RCC (\% \text{ m/m}) = \frac{((DQO \times 0,4 \times v) / 1000) \times 100}{m \times p}$$

(Equação 3)

Em que:

DQO – demanda química de oxigênio (mg O₂/L);

v – volume final para o qual se aferiu o digerido (mL);

m – massa de amostra usada na digestão (mg);

p – percentual de carbono na amostra, na forma decimal.

Equação utilizada para amostras líquidas (SILVA, 2019):

$$\text{RCC (\% m/m)} = \frac{((\text{DQO} \times 0,4 \times v1) / 1000) \times 100}{\frac{(v2 \times \text{CT})}{1000}}$$

(Equação 4)

Em que:**DQO** – demanda química de oxigênio (mg O₂/L);**v1** – volume final para o qual se aferiu o digerido (mL);**v2** – volume de amostra usado na digestão (mL);**CT** – concentração de carbono na amostra original (mg C/L).

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é uma grandeza que se refere a quantidade de oxigênio consumido por materiais orgânicos que se oxidam em determinadas condições. Esse parâmetro é particularmente importante para determinar o potencial poluidor de efluentes domésticos e industriais. Sabendo-se que é possível determinar a concentração de carbono na amostra indiretamente a partir da concentração de mg O₂/L, as amostras previamente digeridas por via úmida empregando o micro-ondas foram submetidas à adição de oxidantes a fim de obter sua completa oxidação. A curva analítica para a DQO (mg O₂/L) apresentou um coeficiente de determinação R² igual a 0,9987, sendo em seguida determinado o teor de carbono residual nas amostras através da conversão por um fator de 0,4.

O resultado obtido a partir da DQO é convertido em concentração de carbono da seguinte forma:

$$\text{CT (mg C L}^{-1}\text{)} = \text{DQO (mg O}_2\text{ L}^{-1}\text{)} \times 0,4$$

(Equação 5)

Em que,

CT - é a concentração de carbono total**0,4** - é o fator de correção entre estes dois parâmetros (DQO e CT).

3.7 VALIDAÇÃO DE MÉTODO

O procedimento foi validado por meio da obtenção de alguns parâmetros de desempenho como: linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão (repetitividade) e exatidão. A validação do método foi avaliada a partir de porções-teste do material de referência certificado (CRM) SRM 1568a *Rice Flour* produzido pelo NIST e analisados por ICP-OES conforme a Seção 3.3.

3.8 QUALIDADE DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO

O Número E_n consiste na diferença entre o valor obtido em laboratório do material de referência e o valor certificado, dividido pela raiz quadrada da soma quadrática das incertezas analíticas expandidas, em nível de confiança de 95%, utilizado para garantir a qualidade do procedimento analítico. A faixa adequada para os resultados dos materiais de referência foi considerada entre -1 e 1 conforme recomendação da ISO 13528 (2005).

$$E_n = \frac{X_{obs} - X_{ref}}{\sqrt{U_{obs}^2 + U_{ref}^2}}$$

(Equação 6)

em que,

X_{obs} – valor obtido na análise do material de referência

X_{ref} – valor certificado

U_{obs} – incerteza analítica expandida em nível de confiança de 95% do valor obtido

U_{ref} – incerteza analítica expandida em nível de confiança de 95% do valor certificado

A incerteza expandida U é obtida pela multiplicação da incerteza padrão combinada por um fator k .

$$U = k \times u_c$$

(Equação 7)

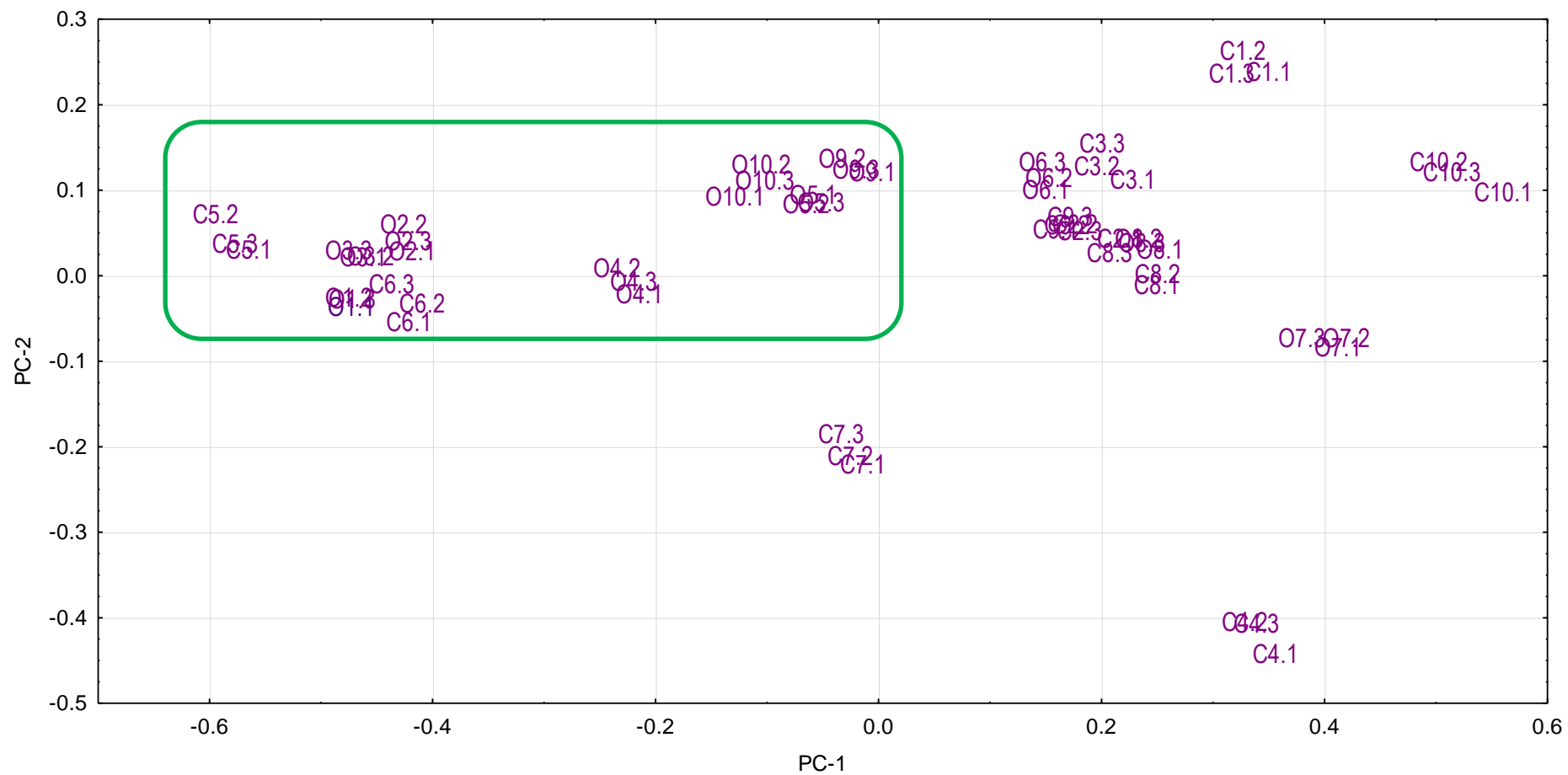
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 QUIMIOMETRIA

A princípio, a Figura 5 mostra o resultado da aplicação da análise multivariada por Componentes Principais – PCA a partir dos espectros raios-X obtidos pelas análises qualitativas das amostras por EDXRF. Ao utilizar-se duas componentes principais, foram computados 97% da variância total do conjunto de dados. De acordo com as cargas (*loadings*) das componentes principais, as energias dos espectros raios-X de 2,05 a 2,74 keV (Cl, possivelmente) e de 3,2 a 3,46 keV (K) foram fortemente correlacionadas com PC-1 e PC-2. É possível observar o agrupamento indicado das triplicatas de cada amostra analisada,

indicando qualidade apreciável para as análises por EDXRF, mesmo sendo realizadas qualitativamente. Percebe-se, ainda, a clara separação em dois grupos principais: batatas doces orgânicas e batatas doces convencionais, indicado na Figura 5.

Figura 5 – Gráfico de dispersão para os resultados das componentes principais 1 (PC-1) e 2 (PC-2). O = orgânica. C = convencional. Os números indicam, respectivamente, as amostras analisadas e as replicatas.



Fonte: A autora.

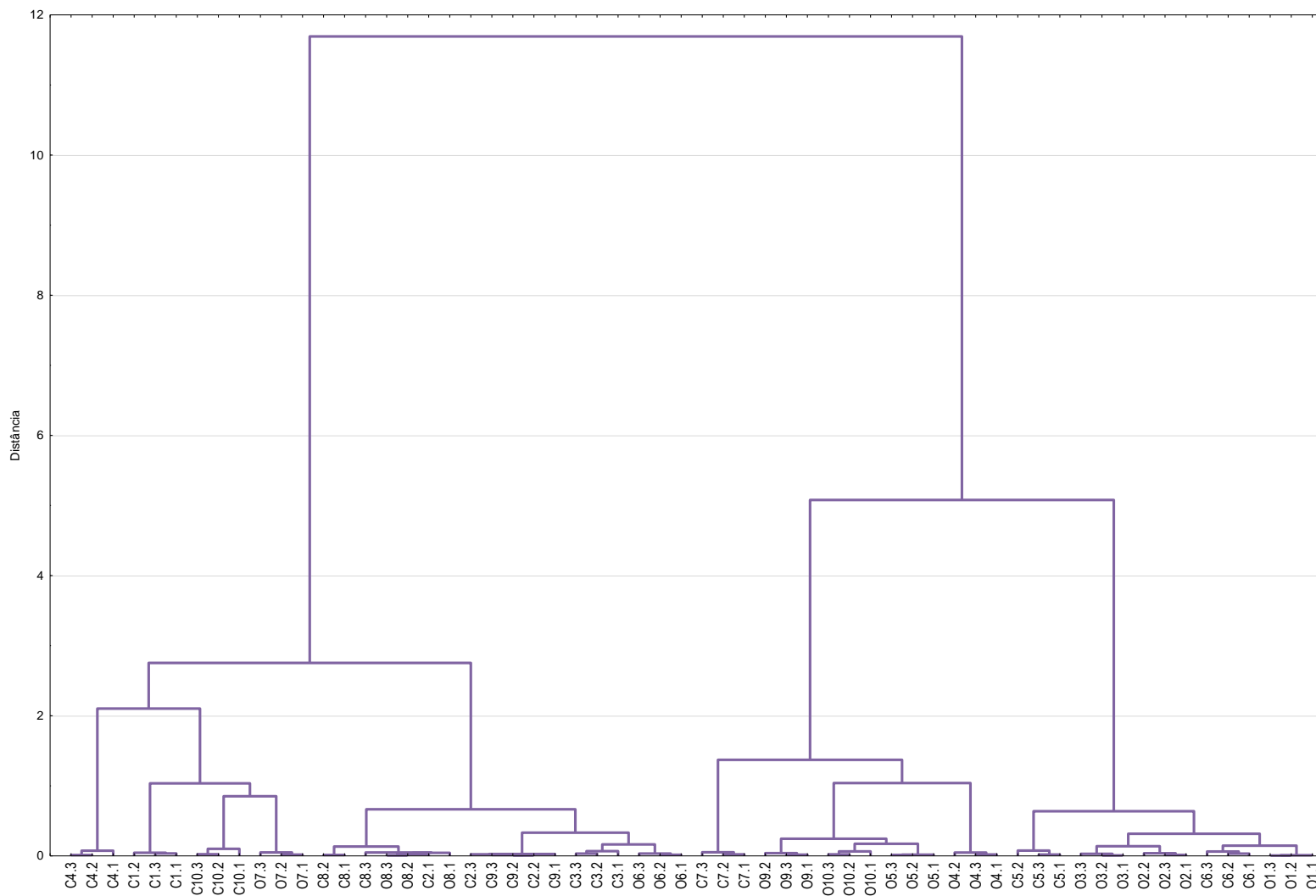
Porém, algumas amostras foram erroneamente classificadas. Por isso, foi empregada a análise de agrupamentos para a construção de um dendrograma, explicitando-se os agrupamentos incoerentes. A Figura 6 confirma a presença de 2 grupos principais nas amostras de batata doce, assim como indica, por exemplo, as amostras convencionais 5, 6 e 7 mal posicionadas no dendrograma. Com isso, possivelmente nem todas as amostras comercializadas como convencional passaram por processos que contém insumos artificiais como adubos químicos e organismos geneticamente modificados. Do lado esquerdo, por sua vez, encontram-se as amostras orgânicas 6, 7 e 8, indicando que amostras comercializadas como orgânicas, podem ter sido submetidas a processos não orgânicos.

4.2 MACRONUTRIENTES

4.2.1 Qualidade do procedimento analítico

Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os resultados das análises por EDXRF do material de referência certificado IAIE V8 *Rye Flour* e do material de referência SRM 1567a *Wheat Flour*, com os valores obtidos, os certificados e os valores calculados de Números E_n . Considerando-se os valores obtidos de Número E_n , foi comprovada a qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança, pois todos os valores estiveram entre -1 e 1.

Figura 6 – Dendrograma (método de distância = *Ward's method*; algoritmo de ligação = *City-Block Manhattan*) obtido a partir dos resultados das componentes principais 1 (PC-1) e 2 (PC-2). O = orgânica. C = convencional. Os números indicam, respectivamente, as amostras analisadas e as replicatas.



Fonte: A autora.

Tabela 7 - Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência certificado IAIE V8 *Rye Flour* analisado por EDXRF.

Analito	Valor obtido		Valor certificado		E_n
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	
Cl	531	$\pm 21,5$	570	± 110	0,32
P	579	$\pm 15,5$	592	± 86	0,14

Fonte: A autora.

Tabela 8 - Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência certificado SRM 1567a *Wheat Flour* analisado por EDXRF.

Analito	Valor obtido		Valor certificado		E_n
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	
Ca	203	$\pm 19,1$	191	± 4	0,22
S	1777	$\pm 9,5$	1650	± 20	0,64

Fonte: A autora.

De acordo com os dados, a qualidade do procedimento analítico foi satisfatória para a determinação de Ca, Cl, P e S por EDXRF. Vale ressaltar que EDXRF é uma técnica muito dependente da matriz devido ao número de interferentes durante a análise, por isso a determinação química de alguns elementos químicos não foi satisfatória.

As Tabelas 9 e 10 mostram as respectivas concentrações (mg.kg^{-1}) de Ca, Cl, P e S obtidas por EDXRF das amostras de batata doce sob cultivos convencional e orgânico, assim como a estatística descritiva (média geral, concentrações máximas e mínimas e o número total de amostras analisadas). Tipicamente, as concentrações médias de Cl foram superiores nas batatas doces cultivadas sob sistema convencional, corroborando os resultados obtidos na análise de agrupamento.

Tabela 9 - Médias das concentrações das amostras de batata doce sob cultivo convencional em mg.kg⁻¹.

Amostras	Média (mg.kg ⁻¹)			
	Enxofre	Cálcio	Fósforo	Cloro
C1	520	855	1525	1161
C2	777	975	1141	1797
C3	730	1378	1217	1465
C4	755	1067	809	4155
C5	696	795	879	926
C6	485	755	896	988
C7	751	858	719	2717
C8	598	732	744	2121
C9	518	758	680	1736
C10	680	928	841	1345
Média	651	910	945	1842
Max	777	1378	1525	4155
Min	485	732	719	926
N	10	10	10	10

Fonte: A autora.

Tabela 10 - Médias das concentrações das amostras de batata doce sob cultivo orgânico em mg.kg⁻¹.

Amostras	Média (mg.kg ⁻¹)			
	Enxofre	Cálcio	Fósforo	Cloro
O1	680	886	843	1349
O2	515	687	881	1100
O3	447	1124	735	1232
O4	791	782	872	1558
O5	547	760	902	1411
O6	619	1146	1194	1498
O7	1205	1209	1226	2612
O8	734	865	848	1490
O9	487	541	1051	1233
O10	428	546	921	1216
Média	647	855	949	1470
Max	1205	1209	1226	2612
Min	428	541	735	1100
N	10	10	10	10

Fonte: A autora.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL (RCC)

A Tabela 11 a seguir mostra os valores obtidos de RCC nas amostras digeridas com diferentes concentrações de HNO_3 (0,5; 1,0; 2,0 e 14 mol L^{-1}), considerando os valores médios das concentrações de carbono residual.

Tabela 11 - Valores obtidos de %RCC de cada triplicata.

Concentração de HNO_3 (mol L^{-1})	% RCC 1	% RCC 2	% RCC 3	% RCC Médio	Desvio Padrão (%)
0,5	16,9	16,2	17,3	16,8	0,5
1,0	10,6	11,3	11,2	11,1	0,4
2,0	10,4	10,5	13,0	11,3	1,5
14,0	4,4	4,3	3,6	4,2	0,4

Fonte: A autora.

Após a digestão, percebeu-se que os tubos digeridos com HNO_3 0,5 mol. L^{-1} formaram suspensão, indicando que não houve decomposição total da matéria orgânica, enquanto os demais tubos não. De acordo com Araújo *et al.* (2002), teores de carbono residual de até 13% não causam interferências nos ensaios de recuperação de analito, usando a técnica ICP-OES para determinação de metais. Levando-se em consideração o RCC obtido, percebe-se que ao utilizar HNO_3 0,5 mol. L^{-1} o teor de carbono residual encontra-se em torno de 16,8%, acima do valor sugerido por Araújo *et al.* (2002), considerando a formação de suspensão e o RCC obtido, essa concentração foi descartada.

Analisando os teores de carbono residual com HNO_3 a 1,0 e 2,0 mol. L^{-1} , percebeu-se que não há uma diferença significativa entre eles. Com HNO_3 P.A. o RCC é de 4,2%, o mais baixo entre as demais concentrações testadas, porém como o objetivo era a utilização de ácidos oxidantes diluídos na etapa da digestão, levando-se ainda em consideração o resultado final visualizado nas amostras (se houve ou não formação de suspensão, por exemplo), decidiu-se utilizar a concentração de HNO_3 1 mol. L^{-1} no planejamento fatorial e em todas as seguintes etapas.

A Tabela 12 demonstra os valores de % RCC obtidos para os ensaios dentro do planejamento fatorial 2^2 . Assim, o método que se mostrou mais adequado, entre os avaliados, considerando eficiência de digestão e atendimento aos princípios da Química Verde foi o desenvolvido no ensaio de 2, tendo em vista que foi o único experimento que o teor de

carbono residual não ultrapassou 13%. Portanto, este foi o método de digestão com tempo de digestão de 15 minutos, concentração de HNO_3 de 1 mol L^{-1} e volume de H_2O_2 de 2,5 mL foi utilizado em todos os procedimentos seguintes da validação do método de digestão da batata doce.

Tabela 12 - Valores obtidos de % RCC para os ensaios, em triplicata.

ENSAIOS	Níveis dos Fatores		%RCC	% RCC	% RCC	% RCC	Desvio Padrão (%)
	V	T	1	2	3	Médio	
1	-	-	24,6	32,1	32,2	29,7	4,4
2	+	+	10,8	10,7	9,7	10,4	0,6
3	+	-	23,2	23,9	20,2	22,4	2,0
4	-	+	12,4	11,3	17,3	13,7	3,2
5	0	0	15,5	14,1	16,0	15,2	0,9

Fonte: A autora.

4.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO

4.3.1 Linearidade

Na Tabela 13 são apresentados os valores de r obtidos e as equações das curvas analíticas para cada metal.

Tabela 13 - Valores do coeficiente de correlação e equações das curvas analíticas dos elementos estudados.

Metal	Equação da curva Analítica	Coeficiente de Correlação (r)
K	$y = 99888x + 22408$	0,9996
Fe	$y = 39447x + 823,26$	0,9996
Mg	$y = 39888x + 54744$	0,9951
P	$y = 1466,6x + 08,16$	0,9997
Zn	$y = 34467x + 1901,4$	0,9995
Ca	$y = 41991x + 3075,9$	0,9999
Cu	$y = 47391x - 117,16$	0,9999

Fonte: A autora.

Analisando a Tabela 15, é possível perceber que todos os elementos apresentaram $r > 0,99$, como recomenda a ANVISA, considerando-se o método linear para a quantificação de elementos químicos.

4.3.2 Limites de detecção e quantificação

Foram utilizadas 14 replicatas do branco na determinação do LD e do LQ. Os limites encontrados estão descritos na Tabela 14 para cada metal analisado. Para calcular os limites foram usados os coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas na análise dos brancos analíticos.

Tabela 14 – Limites de detecção e quantificação do método e instrumental.

Metal	Limite de detecção - LD	Limite de quantificação - LQ	Limite de detecção - LD	Limite de quantificação - LQ
	mg.kg ⁻¹		mg.L ⁻¹	
K	1,2	3,7	0,024	0,074
Fe	0,56	1,7	0,011	0,034
Mg	0,60	1,8	0,012	0,037
P	5,2	16	0,10	0,32
Zn	0,91	2,7	0,018	0,055
Ca	122	340	2,2	6,8
Cu	0,05	0,16	0,0011	0,0030

Fonte: A autora.

A partir da Tabela 16, conclui-se que os valores obtidos de LD e LQ para todos os metais determinados foram aceitáveis, considerando o método de digestão e a técnica analítica utilizados (ICP-OES).

4.3.3 Exatidão

A exatidão do método proposto foi verificada digerindo o material de referência certificado (CRM) do NIST, *Rice Flour* (SRM 1568a) em triplicata, submetidos ao mesmo

procedimento de digestão e de quantificação das amostras, sendo em seguida quantificados todos os metais por ICP-OES. A Tabela 15 apresenta os valores das concentrações médias para os valores obtidos e os valores certificados, além das incertezas associadas e o erro normalizado (Número E_n) para os elementos K, Fe, Mg, P, Zn, Ca e Cu, sendo necessários para avaliar a qualidade do procedimento analítico.

Tabela 15 - Análise do material de referência certificado do NIST SRM 1568a por ICP OES. Valor obtido, valor certificado e Número de E_n .

Elementos	Valor Médio		Valor		Número E_n
	Obtido (mg.kg ⁻¹)	Incerteza	certificado (mg.kg ⁻¹)	Incerteza	
K	1217,7	79,3	1280	8	-0,69
Fe	7,2	0,8	7,4	0,9	0,17
Mg	588	75	560	20	0,31
P	1590	180	1530	8	0,35
Zn	20,3	2	19,4	0,5	0,23
Ca	121	7	118	6	0,72
Cu	2,4	0,28	2,4	0,3	-0,05

Fonte: A autora.

Avaliando-se os resultados na tabela acima, é possível observar concordância entre os valores encontrados e certificados. Além disso, com o intuito de avaliar a compatibilidade dos resultados das medições do laboratório com respeito a um valor de referência, foi calculado o valor de Erro normalizado (E_n). Pode-se observar que os valores do Número E_n obtidos para os elementos químicos quantificados nos materiais de referência analisados, estiveram no intervalo entre -1 e 1, faixa considerada adequada conforme a recomendação ISO 13528 (2005).

5 CONCLUSÕES

A partir da análise qualitativa no EDXRF (energias entre 0,01 e 40,96 keV), foi possível realizar um estudo quimiométrico, verificando-se, por meio da Análise de Componente Principal (PCA), que as amostras de batata-doce orgânica e convencional foram agrupadas em classes diferentes. Além disso, a técnica do EDXRF foi adequada para

quantificar os elementos químicos Cl, Ca, S e P, o que torna o método complementar para a determinação de minerais na batata-doce, sem a necessidade de um tratamento prévio da amostra.

O teste preliminar, realizado com diferentes concentrações de HNO_3 , indicou que o método não é adequado quando utilizou-se do HNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ devido a formação de suspensão e o teor de carbono residual de 16,8%. Além disso, demonstrou que não há diferença significativa entre o teor de carbono residual obtido nas digestões realizadas com HNO_3 1,0 (11,1%) e 2,0 (11,3%) mol L^{-1} , propiciando a recuperação de analitos com quantidades de carbono orgânico residual inferiores a 13%. Os resultados obtidos empregando o planejamento fatorial, variando o volume de H_2O_2 (1,5; 2,0 e 2,5 mL) e tempo de digestão (5, 10 e 15 minutos) indicaram que o método de digestão mais adequado para a quantificação dos metais K, Fe, Mg, P, Zn, Ca e Cu foi o ensaio 2, cuja concentração de HNO_3 foi 1 mol.L^{-1} , volume de H_2O_2 de 2,5 mL e tempo de digestão de 15 minutos. Nessas condições a digestão apresentou um baixo teor de carbono residual (10,4%) e por ser menor que 13%, não há interferências na quantificação dos metais, usando a técnica ICP OES.

Vale ressaltar que o uso de ácido nítrico diluído (1 mol.L^{-1}) apresentou resultados satisfatórios e pode ser considerado um método viável do ponto de vista ambiental e econômico, considerando que a maioria dos métodos utiliza ácido nítrico concentrado (14 mol.L^{-1}) na etapa de decomposição da amostra.

No estudo de avaliação das condições de digestão, os resultados obtidos foram concordantes com as amostras de material de referência certificado, mostrando que o emprego de ácidos diluídos comprovou ser uma alternativa viável e recomendável, reduzindo o volume de reagentes e conseqüentemente as variedades de resíduos advindos dos processos de decomposição.

REFERÊNCIAS

- ANJOS, M. J.; LOPES, R. T.; JESUSB, E. F. O.; ASSISC, J.T.; CESAREOD, R.; BARROSOA, R. C.; BARRADASE, C. A. **Elemental concentration analysis in soil contaminated with recyclable urban garbage by tube-excited energy-dispersive X-ray fluorescence**. Radiation PhysicS. 2002.
- ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, R. A.; NÓBREGA, J.A. **Effect of acid concentration on closed-vessel microwave assisted digestion of plant materials**. Spectrochimica Acta Part B, v. 57, n. 12, 2002, p. 2121-2132.

ARAÚJO, M. C.; BEZERRA, I. N.; BARBOSA, F., S.; JUNGER, W., L.; YOKOO, E. M.; PEREIRA, R. A.; SICHIERI, R. **Consumo de macronutrientes e ingestão inadequada de micronutrientes em adultos**. Rio de Janeiro, RJ. Rev Saúde Pública 2013;47(1 Supl):177S-89S.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Official methods of analysis**. 19^a ed., Washington, D.C., USA, 2012.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a practical guide**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

BELITZ, H. D.; GROSH, W, **Química de Los Alimentos**, Ed. Zaragaga, Acribia, 1087p., 1997.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Guia alimentar para a população brasileira**. 2. ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2014. 156 p.

BROWER, P. **Theory of XRF**. Pan Analytical B.V., 2010.

BOA MORTE, E. S.; COSTA, L. M.; NÓBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. **Multielement determination in acid-digested soy protein formulations by inductively coupled plasma–optical emission spectrometry**. *Food Additives and Contaminants Part A*, v. 25, n. 5, 2008, p. 616 – 621

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. 2^a ed. The PerkinElmer Corporation, 1997.

CARDOSO, A. D.; VIANA, A. E. S.; RAMOS, P. A. S.; MATSUMOTO, S. N.; AMARAL, C. L. F.; SEDIYAMA, T.; MORAIS, O. M. **Avaliação de clones de batata-doce em Vitória da Conquista**. *Horticultura Brasileira*, v. 23, n. 4, p. 911-914, 2005.

CARDOSO, A. D.; VIANA, A. E. S.; RAMOS, P. A. S.; MATSUMOTO, S. N.; NETO, H. B.; KHOURI, C. R.; MELO, T. L. **Características físicas e sensoriais de clones de batata-doce**. *Ciênc. agrotec.* vol.31 no.6 Lavras Nov./Dec. 2007.

CORREA, A. G.; ZUIN, V. G. **Princípios Fundamentais da Química Verde**. In: CORREA, A. G.; ZUIN, V. G. (Org.). *Química Verde: Fundamentos e Aplicações*. 1^a ed. São Carlos: EDUFSCar, 2009, v. 1, p. 9-22.

CORREIA, F. O. **Otimização de métodos analíticos para determinação de elementos essenciais e não essenciais em farinha de mandioca, trigo e milho**. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Sergipe, 2014.

DOS SANTOS, A.M.P., LIMA, J.S., DOS SANTOS, I.F., SILVA, E.F.R., DE SANTANA, F.A., DE ARAÚJO, D.G.G., DOS SANTOS, L.O., **Mineral and centesimal composition evaluation of conventional and organic cultivars sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam) using chemometric tools**. *Food Chemistry* (2017).

ELISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. **Eurachem/CITAC guide: Quantify Uncertainty in Analytical Measurement**, 3 ed, 2012. Disponível em: <www.eurachem.org>, Acesso em 23 de janeiro de 2016.

FANI, M. **A importância dos minerais na alimentação**. *Aditivos e ingredientes*, n° 117, p. 30-41, 2015. Disponível em <<http://insumos.com.br/>>. Acesso em: 19/05/2019.

FAO. **FAO statistical database**. Disponível em: <http://www.fao.org/brasil/pt/>. Acesso em: 17/05/2019.

FRANCOTTE, E.; DAVATZ, A.; RICHERT, P. **Development and validation of chiral high-performance liquid chromatographic methods for the quantitation of valsartan and of the tosylate of valinebenzyl ester**. *J. Chromatogr. B*, v. 686, p. 77-80, 1996.

FREITAS, M. D.; FERREIRA, M. G.; FERREIRA, P. M.; CARVALHO, A. Ú.; LAGE, A. P.; HEINEMANN, M. B.; FILHO, E. J. F. **Equilíbrio Eletrolítico e Ácido-base em bovinos**. *Ciência Rural*, v. 40, p. 2608-2615, 2010.

GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. A.; ASUERO, A. G. **Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays**. *Talanta*, v. 48, p. 729-736, 1999.

GORAIEB, K. **Uso de Quimiometria aliada a Espectroscopia de Raios-X para caracterização de Al em aluminossilicatos e em sílicas modificadas com Al₂O₃**. Tese de Doutorado, Campinas/SP, 2009.

GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. **Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations**. *Analytica Chimica Acta*, v. 445, 2001, p. 269–275.

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

IVANOVA, J., DJINGOVA, R., KORHAMMER, S., MARKERT, B., **On the microwave digestion of soil and sediment for determination of lanthanides and some toxic and essential elements by inductively coupled plasma source mass spectrometry**, *Talanta*. v.54, p 567-574, 2001.

KEHOE, T.J.; RUHL, K.J. 2013. **How important is the new goods margin in international trade?** *J. Polit. Econ.* 121:358–92.

KRUG, F. J. **VI Workshop sobre Preparo de Amostras**. Santa Maria, 2006.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª ed. Piracicaba - SP: Ed. USP, 2008, 340 p.

KRUSHEVSKA, A., BARNES, R. M., AMARASIRIWARADENA, C. J., FONER, H., & MARTINES, L. **Determination of the Residual Carbon Content by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Decomposition of Biological**, 1992, 845–850.

LEBOT, V. **Tropical roots and tuber crops: cassava, sweet potatoes, yams and aroids**. Wallingford: CAB, 2009. 432 p.

KUMAR, J. I. N.; HIREN, S.; KUMAR, R. N. **Characterization of Heavy Metals in Vegetables Using Inductive Coupled Plasma Analyzer (ICPA)**. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* September, 2007. Vol. 11(3) 75 – 79.

LENARDÃO, E. J. **Green chemistry – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa**. *Química Nova*, v. 26, n. 1, 2003, p. 123-129.

LOPES, W. L.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B.; BEZERRA, M. A. **Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination**

of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP OES using a concomitant metals analyzer as a hydridegenerator. *Talanta*, v. 79, 2009, p.1276-1282.

LOW, J. W.; ARIMOND, M.; OSMAN, N.; CUNGUARA, B.; ZANO, F.; TSCHIRLEY, D. **A food-based approach introducing orange fleshed sweet potatoes increased Vitamin A intake and serum retinol concentrations in young children in rural Mozambique.** *The Journal of Nutrition*, v. 137, n. 5, p. 1320-1327, 2007. PMID:17449599.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; CARVALHO, M. L.; HIDALGO, M. **Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area.** *Analytica Chimica Acta*, v. 549, p. 197-204, 2005.

MOHAMED, H. H. A.; KHAIRIA, M. **Assessment of some heavy metals in vegetables, cereals and fruits in Saudi Arabian markets.** *The Egyptian Journal of Aquatic Research* Volume 38, Issue 1, 2012, Pages 31-37.

MOMENTÉ, V.V.; RODRIGUES, S.C.S.; TAVARES, I.B.; SILVEIRA, M.A.; SANTANA, W.R. **Desenvolvimento de cultivares de batata-doce no estado do Tocantins, visando à produção de álcool, como fonte alternativa de energia para as condições tropicais.** *Horticultura brasileira*, v.22, n.2. Julho 2004.

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M. M. C. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** vol.19 n.3 Campinas, 1999.

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

PRADO, A. G. S. **Química verde, os desafios da química do novo milênio.** *Química Nova*, v. 26, n. 5, 2003, p. 738-744.

PRAZERES, F., Pessoa, D., Bion, F., & Arnauld, T. **Exercício físico, crescimento e desenvolvimento: estudo em ratos jovens desnutridos pela dieta básica regional (DBR) e recuperados nutricionalmente.** *Revista Brasileira De Educação Física E Esporte*, 18(1), 7-16, 2004.

PRODUÇÃO AGRÍCOLA MUNICIPAL. **Culturas temporárias e permanentes.** Rio de Janeiro: IBGE, 2014. v. 41, 100 p.

PEIXOTO, E. M. A. **Elemento Químico Enxofre.** Instituto de Química da USP, São Paulo, 2002.

PICOLOTO, R. S. **Determinação de elementos traço em solo por icp-ms após volatilização empregando combustão iniciada por micro-ondas.** Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Santa Maria, 2011.

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

ROULLIER, C.; DUPUTIÉ, A.; WENNEKES, P.; BENOIT, L.; FERNANDÉZ, B.; LEBOT, V.; ROSSEL, G. **Disentangling the origins of cultivated sweet potatoes (*Ipomoea batatas*).** *PloSone*, San Francisco, v. 8, n. 5, p. e622707, 2013b.

SCHARGRODSKY, H., Escobar E. **Cardiovascular disease prevention.** *Circulation*, 2003;98:2103-4.

SCHMITZ, B. A. S. **Carências de Micronutrientes**. Ministério da Saúde. Unicef. Brasília, 2007. 60 p. - (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

SCRIVER, C.; KAN, M.; WILLIE, S.; SOO, C.; BIRNBOIM, H. **Formic acid solubilization of marine biological tissues for multi-element determination by ETAAS and ICP-AES**. *Anal Bioanal Chem.* 2005, 381, 1460.

SILVA, I. J. S. **Desenvolvimento de método analítico para a determinação de metais em arroz**. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Química – Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2016.

SILVA, I. J. S. **Efeito da cocção na composição mineral do arroz**. Tese (Doutorado em Química). Recife, PE: UFRPE, 2019.

SILVA, M. J.; PAIM, A. P. S.; PIMENTEL, M. F.; CERVERA, M. L.; LA GUARDIA, M. **Determination of mercury in rice by cold vapor atomic fluorescence spectrometry after microwave-assisted digestion**. *Analytica Chimica Acta*, v. 667, 2010, p. 43-48.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. São Paulo - SP: Thomson, 2006, 999 p.

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

SOUZA, D. P. et al. **Influência da fertirrigação por sulco utilizando água residuária e diferentes níveis de adubação na produtividade do feijoeiro**. *Irriga, Botucatu - SP*, v. 20, n. 2, p. 348-362, 2015.

Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. 4ª edição revisada e ampliada, São Paulo, 2011. Disponível em <http://www.cfn.org.br/wp-content/uploads/2017/03/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf>, acesso em: 19/05/2019.

TARANTINO, T. B. 66f. 2012. **Desenvolvimento de um procedimento alternativo para determinação de elementos traço em arroz empregando digestão assistida por micro-ondas com ácido nítrico diluído**. Dissertação (Mestrado em Química). Salvador, BA: UFBA, 2012.

TEÓFILO, R. F.; FEREEIRA, M. M. C. **Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial**. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 2, 338-350, 2006.

TEXEIRA N. F.C. **Desnutrição Nutrição Clínica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003.p. 159-163.

VALLS, R. M.; SOLER, A.; GIRONA, J.; HERAS, M.; ROMERO, M. P.; COVAS, M. I.; SOLÀ, R.; MASANA, L.; MOTILVA, M. J. J. **Pharmaceut. Biomed.**, v.53, p.68-74, 2010.

VIZZOTTO, M.; PEREIRA, E. S.; CASTRO, L. A. S.; RAPHAELLI, C. O.; KROLOW, A. N. **Mineral composition of sweet potato genotypes with coloured pulps and their consumption adequacy for risk groups**. *Braz. J. Food Technol.*, v. 21, e2016175, 2018.