



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
CAMPUS: TERESINA-CENTRAL
DEPARTAMENTO DE INFORMAÇÃO, AMBIENTE, SAÚDE E PRODUÇÃO
ALIMENTÍCIA
CURSO: TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Luiz Henrique Mendes da Silva Lima

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF) NA
ÁREA DE ANÁLISE DE ALIMENTOS

TERESINA

2019

Luiz Henrique Mendes da Silva Lima

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE FLUORESCENCIA DE RAIOS X (XRF) NA
ÁREA DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalho de Conclusão de Curso
(Monografia) apresentado como exigência
parcial para obtenção do diploma do Curso
de Tecnologia de Alimentos do Instituto
Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
do Piauí. Campus Teresina-central.

Orientador: Prof. MSc. Ronaldo Cunha
Coelho

TERESINA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Lima , Luiz Henrique Mendes da Silva

L732a Aplicação do método de fluorescência de raios-x (XRF) na área de tecnologia de alimentos : uma revisão bibliográfica / Luiz Henrique Mendes da Silva Lima . - 2019.
71 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia de Alimentos) - Instituto Federal do Piauí, Campus Teresina Central, 2019.

Orientador : Prof. Me. Ronaldo Cunha Coelho.

1. Tecnologia de alimentos. 2. Fluorescência de raios-X. 3. Análise de alimentos. I. Título.

CDD - 664

Elaborado por Sindya Santos Melo CRB 3/1085

Luiz Henrique Mendes da Silva Lima

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE FLUORESCENCIA DE RAIOS X (XRF) NA
ÁREA DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalho de Conclusão de Curso
(Monografia) apresentado como exigência
parcial para obtenção do diploma do Curso
de Tecnologia de Alimentos do Instituto
Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
do Piauí. Campus Teresina-central.

Orientador: Prof. MSc. Ronaldo Cunha
Coelho

Aprovada em: 17/07/2019.

BANCA EXAMINADORA

MSc. Ronaldo Cunha Coelho
(Orientador)
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

DSc. Luan Ícaro Freitas Pinto
Técnico em alimentos e laticínio
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

MSc. Poliana Brito de Sousa
Técnico em alimentos e laticínio
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia, a minha mãe Rozilda Mendes Silva por me ouvir e me aconselhar, ao meu pai Diógenes de Jesus Lima por enxergar meu potencial e aos meus irmãos.”

“Aos meus pais, irmãos, minha filha e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.”

“Dedico este trabalho aos meus avós paternos e maternos, pela existência de meus pais, pois sem eles este trabalho e muitos dos meus sonhos não se realizariam.”

“Ao Curso de Tecnologia de alimentos e toda a parte acadêmica (Professores, Técnicos e Coordenação) que compõe esse lindo curso, e aos amigos com quem convivi intimamente nesses espaços ao longo desses anos. A experiência única de uma produção compartilhada com amigos e professores no Instituto Federal do Piauí - IFPI foram a melhor experiência da minha formação acadêmica. Meu muitíssimo obrigado!”

“Sem sonhos, a vida não tem brilho. Sem metas, os sonhos não têm alicerces. Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais”. Augusto Cury

RESUMO

A área de tecnologia de alimentos é um campo multidisciplinar que envolve conhecimentos de química, bioquímica, nutrição, farmácia, sendo uma área bastante precursora para o desenvolvimento de produtos ou controle da qualidade inerente aos alimentos. Em análise de alimentos, os objetivos se resumem em determinar um componente específico do alimento, ou vários componentes, como no caso da determinação da composição centesimal. A fluorescência de raios X – XRF, por exemplo, tem despertado o interesse da comunidade científica. Por ser um método de análise de alta sensibilidade e reprodutividade contribuindo para o desenvolvimento tecnológico. A realização deste estudo se deu através da pesquisa em literatura, utilizando artigos científicos publicados no Portal de Periódicos da Capes, Scielo, Science Direct e Google Acadêmico. A busca se deu entre os meses de Junho de 2018 a Março de 2019, utilizando de forma isolada e/ou conjugada os seguintes descritores: Fluorescência de raios-X, Aplicação do método de Fluorescência de raios-X em alimentos, Fluorescência de raios-X em alimentos funcionais, Metodologia de Fluorescência de raios-X. Com base na crescente utilização do método Fluorescência de raios-X (XRF) nos diferentes campos de pesquisa e a falta de informações concretas sobre o método na área de Tecnologia de Alimentos, este trabalho tem como objetivo buscar mais informações do método na área da Tecnologia de Alimentos e revisar as pesquisas que já foram realizadas.

Palavras-chave: Tecnologia de alimentos, Fluorescência de raios-X, análise de alimentos.

ABSTRACT

The area of technology is a multidisciplinary field that involves knowledge of chemistry, biochemistry, nutrition, pharmacy, being a very precursory area for the development of products or quality control inherent in food. The food analysis, the objectives to be taken in relation to a specific component of the food, or to some components, like no case of the centesimal sample. X - ray fluorescence, for example, has aroused the interest of the scientific community. Because it is a method of analysis of high sensitivity and reproducibility contributing to technological development. This study was carried out through research in literature, supporting scientific articles published in the Capes, Scielo, Science Direct and Google Scholar Portal of Periodicals. The search is separated between June 2018 and March 2019, using isolated and / or conjugated variables: X-ray fluorescence, X-ray fluorescence, X-ray fluorescence X in foods, Methodology of X-ray Fluorescence. Based on the increasing use of the X-ray Fluorescence (XRF) method in the different fields of research and lack of concrete information about the method in the area of Food Technology, this work aims to find more information about the method in the area of Food Technology. Food and reviews like surveys that were conducted.

Keywords: Food Technology, X-Ray Fluorescence, Food Analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação dos fenômenos Compton e Rayleigh.....	23
Figura 2 - Espectro típico de uma amostra de solo medida com um espectrômetro EDXRF.....	25
Figura 3 - Espectro eletromagnético.....	26
Figura 4 - Três principais interações de raios X com a matéria.....	26
Figura 5 - Desenhos básicos dos espectrômetros EDXRF (ao topo) e WDXRF (inferior).....	27
Figura 6 - Gráfico Representativo das Concentrações Minerais de Quatro Amostras de Maca; MN=maca negra; MV=maca vermelha; MA=maca amarela; MX=maca xpresso.....	33
Figura 7 - Gráfico Representativo das Concentrações Minerais de Bagas de Goji Biológicas (Gb) e Não Biológicas (Gnb).....	34
Figura 8 - Gráfico Representativo das Concentrações Minerais do Cacau com Diferentes Formas. CPa=cacau em pasta; CPe=cacau em pepita; Cpo=cacau em pó.....	36
Figura 9 - Gráfico representativo das concentrações minerais da moringa com diferentes origens. MM=Moringa de Moçambique; ME=Moringa do Egito.....	38
Figura 10 - Gráfico representativo das concentrações minerais da proteína de cânhamo com diferentes origens. C=Cânhamo genérico; CCHN=Cânhamo da China; CL=Cânhamo da Lituânia.....	40
Figura 11 - Gráfico representativo das concentrações minerais da Ashwagandha Biológica (Ab) e Não Biológica (Anb).....	42
Figura 12 - Gráfico representativo das concentrações minerais de Camu Camu Premium (CamuP) e Certificado (CamuC).....	44
Figura 13 - Comparativo entre os teores para os minerais determinados na polpa e semente.....	54

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Composição química do sal de cozinha e do sal rosa do Himalaia Concentração (% massa).....	30
Quadro 1 - Teor de arsénio total e arsénio inorgânico presente nas diferentes macas expresso em μg , considerando uma razão de 0,7 de As inorgânico em relação ao As orgânico.....	33
Quadro 2 - Concentrações de vários elementos minerais das bagas de goji biológicas (Gb) e não biológicas (Gnb). Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão ou em %, caso do K; $n=3$	35
Quadro 3 - Concentrações de vários elementos minerais do cacau. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão ou em %, caso do K; $n=3$	37
Quadro 4 - Concentrações de vários elementos minerais da moringa com diferentes proveniências. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão, ou em %, caso do Cl, K e do Ca; $n=3$	39
Quadro 5 - Concentrações de vários elementos minerais da ashwagandha biológica e não biológica. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão ou em % (K e Ca); $n=3$	41
Quadro 6 - Concentrações de vários elementos minerais da ashwagandha biológica e não biológica. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão ou em % (K e Ca); $n=3$	43
Tabela 2 - Concentrações macro e microelementares (média $\pm$ erro padrão) em frutas tropicais exóticas brasileiras, analisadas em triplicata.....	46
Tabela 3 - Resultados Obtidos no Material Fígado Bovino Comercial, pelos Métodos de AANI e WD- XRF.....	47
Tabela 4 - Faixa de concentração dos elementos detectados nas amostras de leite em pó e composto lácteo a partir da XRF e do método dos FP.....	50
Tabela 5 - Faixa de concentração dos elementos detectados nas amostras de feijão a partir da XRF e do método dos FP.....	51
Tabela 6 - Avaliação metodologica.....	52

Tabela 7 - Valores determinados para o tomate.....	53
Tabela 8 - Potencial e aplicação de espectrometria de fluorescência de raios-X para estimar concentração de ferro e zinco em tubérculos de batata.....	56
Quadro 7 – Principais linhas de pesquisa utilizando o método de fluorescência de raios X – XRF.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

Ab	Cultura biológica
AOAC	Official Methods of Analysis of International
Al	Alumínio
As	Arsênio
Br	Bromo
Ca	Cálcio
CamuC	Camu camu certificado
CamuP	Camu camu premium
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
Cu	Cobre
Cr	Cromo
Cpo	Cacau em pó
Cpa	Cacau em pasta
Cpe	Cacau em pepita
Co	Cobalto
°C	Graus Celsius
d	Espessura
DDRF	Dose diária recomendada
EV	Valor energético
EDXRF	Fluorescência de raios x por dispersão de energia
Et al	E outros
En	Erro normalizado
Fe	Ferro
FP	Parâmetros fundamentais
G	Grama
Gnb	Goji não biológica
Gb	Goji biológica
H	HORAS
Há	Hectare
Hg	Mercúrio
I	Iodo

ICPOES	Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
Kg	Quilograma
K	Potássio
KeV	Quilo elétron-volt
Mg	Miligrama
Mn	Manganês
N°	Número
Na	Sódio
Ni	Níquel
MA	Maca amarela
ME	Moringa do egipto
MN	Maca negra
MV	Maca vermelha
MX	Maca xpresso
NaCl	Cloreto de sódio
nm	Nanômetro
P	Fósforo
ppm	Partes por milhão
Pb	Chumbo
Pi	Fósforo Inorgânico
Rb	Rubídio
RDC	Legislação
K	Potássio
LQ	Limite de quantificação
S	Enxofre
Se	Selênio
Si	Silício
Sr	Estrôncio
Ti	Titânio
ton	Tonelada
µg	Micrograma
Y	Gama

WDXRF	Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Comprimento de
Onda	
WHO	World Health Organization
Xcer	Valores certificados
Xdet	Valores determinados
XRF	Fluorescência de raios x
Zn	Zinco
%	Porcentagem ou percentagem

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3 METODOLOGIA.....	20
4 REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
4.1 IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE DE ALIMENTOS.....	21
4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1 VIABILIDADE DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X EM PESQUISAS COM ALIMENTOS E SEUS RESULTADOS.....	30
5.1.1 Comparação de nutrientes em sal de cozinha e sal rosa do himalaia	30
5.1.2 Suplementos alimentares.....	31
5.1.2.1 Composição mineral da maca.....	32
5.1.2.2 Composição mineral das bagas de Goji.....	34
5.1.2.3 Composição mineral do cacau.....	35
5.1.2.4 Composição mineral da moringa.....	38
5.1.2.5 Composição Mineral da Proteína de Cânhamo.....	40
5.1.2.6 Composição Mineral da Ashwagandha.....	41
5.1.2.7 Composição Mineral de Camu Camu.....	43
5.1.3 Estudo de agrotóxicos usados em agricultura através da técnica de difração de raios X.....	45
5.1.4 Composição mineral de frutos exóticos tropicais Brasileiros.....	45
5.1.5 Aplicação da técnica de análise em amostra de fígado	

bovino.....	46
5.1.6 Avaliação da Composição Mineral de Alimentos Funcionais (Algas e Fungo) Por Fluorescência de Raios-X.....	48
5.1.7 Um método verde, rápido e simples para determinar o valor energético de farinhas e cereais matinais.....	49
5.1.8 Utilização do método de fluorescência de raios X para diferenciar a concentração mineral de leite em pó e composto lácteo e feijão.....	50
5.1.9 Análise quali-quantitativa de minerais essenciais em amostras de tomate (Lycopersicon Esculentum Mill).....	52
5.1.10 Potencial e aplicação de espectrometria de fluorescência de raios-X para estimar concentração de ferro e zinco em tubérculos de batata.....	55
5.1.11 Determinação direta de minerais em dietas humanas por infravermelho espectroscopia e fluorescência de raios X.....	57
5.2 SÍNTESE DAS PESQUISAS UTILIZANDO O MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	58
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

O mundo atual tem se integrado e acompanhado o desenvolvimento das ciências e das tecnologias em todas as áreas. Essa integração tem apontado à necessidade de comunicação técnico-científica, e consequentemente, uma maior clarificação conceitual frente à explosão de novas tecnologias. A fluorescência de raios X – XRF, por exemplo, tem despertado o interesse da comunidade científica. Por ser um método de análise de alta sensibilidade e reprodutividade contribuindo para o desenvolvimento tecnológico (PAZINATO, 2014).

A área de tecnologia de alimentos é um campo multidisciplinar que envolve conhecimentos de química, bioquímica, nutrição, farmácia e que refere-se a um conjunto de técnicas relativas aos processos de industrialização dos produtos de origem vegetal e animal. Sendo uma área bastante precursora para o desenvolvimento de produtos ou controle da qualidade inerente aos alimentos (PAZINATO, 2014).

As carreiras ligadas à indústria alimentícia são promissoras, já que o Brasil é um dos principais produtores de alimentos do mundo. E o país ainda tem muitas possibilidades para aumentar essa oferta. A valorização do consumo de comidas mais saudáveis pelos brasileiros faz com que novas descobertas tecnológicas seja cada vez mais requisitado nas indústrias alimentícias (PALERMO, 2008).

Hoje em dia, o brasileiro preocupa-se não apenas com a praticidade e o sabor dos alimentos, mas também com a qualidade do ponto de vista sanitário de sua produção, seu valor nutricional, sua segurança e, também, com aspectos de sustentabilidade no sistema de produção (PAZINATO, 2014).

A utilização das aplicações tecnológicas baseadas nos princípios científicos em raios X durante muito tempo foram utilizadas apenas como ferramentas de diagnósticos médicos. Contudo, a espectroscopia de fluorescência de raios X tem demonstrado possuir uma grande relevância multidisciplinar em inúmeros campos de investigação tais como: meteorítica, química, biologia, meio ambiente, geociências, arqueometria e ciência dos materiais (NASCIMENTO-DIAS et al, 2017). Porém, a espectroscopia de fluorescência de raios X na área da ciência dos alimentos ainda é pouco

utilizado, mas nos últimos anos tem despertado o interesse de vários cientistas pelo mundo.

Podemos dizer, por exemplo, que a técnica de fluorescência de raios X (XRF, sigla em inglês) passou a chamar a atenção de diferentes áreas em virtude do alto potencial que esta técnica possui de fornecer informações de maneira não invasiva, ou seja, por ser uma técnica não destrutiva (WASTOWSKI et al., 2010).

A XRF é capaz de detectar e quantificar as concentrações químicas dos elementos presentes na amostra analisada, pois a radiação de fluorescência que é emitida proveniente de cada átomo é característica da espécie química, ou seja, não existe similaridade entre as radiações de radiofrequência emitidas por diferentes átomos da Tabela Periódica. Além disso, a XRF também pode fornecer a informações sobre a localização superficial de onde o elemento emissor se encontra na amostra de maneira bastante precisa em termos de análises quantitativas. Assim, a técnica de XRF pode ser usada para quantificar a concentrações dos elementos presentes na amostra analisada de forma eficaz, sem contaminar ou descaracterizá-la (WASTOWSKI et al., 2010).

Com base na crescente utilização do método Fluorescência de raios-X (XRF) nos diferentes campos de pesquisa e a falta de informações concretas sobre o método na área de Tecnologia de Alimentos, esta revisão sumariza a técnica de FRX incluindo princípios e as principais aplicações desse método, destacando seu potencial de uso na Tecnologia de Alimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Discorrer sobre pesquisas que utilizam o método de fluorescência de raios X em alimentos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Apresentar pesquisas na área de Tecnologia em Alimentos utilizando o método de fluorescência de raios X.
- Esclarecer o método e sua aplicabilidade.
- Mostrar a viabilidade da técnica de Fluorescência de raios X e seus resultados.

3 METODOLOGIA

A realização deste estudo se deu através da pesquisa em literatura, utilizando artigos científicos publicados no Portal de Periódicos da Capes, Scielo, Science Direct e Google Acadêmico. A busca se deu entre os meses de Junho de 2018 a Março de 2019, utilizando de forma isolada e/ou conjugada os seguintes descritores: Análise de alimentos, Fluorescência de raios-X, Aplicação do método de Fluorescência de raios-X em alimentos, Fluorescência de raios-X em alimentos funcionais, Metodologia de Fluorescência de raios-X. O critério de seleção das publicações dos pesquisadores foram somente estes que tratam do conhecimento da sociedade sobre aplicação da fluorescência de raios-X em alimentos, e que foram publicados nos últimos 20 anos entre 2000 a 2018.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE DE ALIMENTOS

A análise de alimentos é uma área muito importante no ensino das ciências que estudam alimentos, pois ela atua em vários segmentos do controle de qualidade, do processamento e do armazenamento dos alimentos processados. Muitas vezes, o termo análise de alimentos é substituído por outros termos como “química de alimentos” e bromatologia, que se consagraram na literatura (EEEP, 2013; IAL, 2008).

A análise bromatológica, dentro do contexto da química analítica aplicada, desempenha importante papel avaliador da qualidade e segurança dos alimentos. Em determinados momentos, a sua utilização torna-se decisiva para equacionar e resolver problemas de saúde pública e também para definir e complementar ações de vigilância sanitária. Atua, também, como coadjuvante nas inovações tecnológicas de alimentos (EEEP, 2013; IAL, 2008).

Devido à complexidade da sua constituição orgânica, os alimentos muitas vezes são considerados matrizes difíceis de serem manipuladas; o analista deverá estar devidamente treinado, e somente a experiência aprendida ao longo dos anos poderá fornecer segurança analítica. Dentre os requisitos essenciais para evidenciar a qualidade de um trabalho laboratorial e fornecer confiabilidade aos resultados emitidos, a escolha adequada de metodologia analítica é, sem dúvida nenhuma, de grande relevância. De nada adianta um laboratório dispor de instalação e equipamentos de ponta, se o método analítico selecionado não for apropriado (EEEP, 2013; IAL, 2008).

O conhecimento da composição dos alimentos consumidos no Brasil é fundamental para se alcançar a segurança alimentar e nutricional. As informações de uma tabela de composição de alimentos são pilares básicos para a educação nutricional, o controle da qualidade dos alimentos e a avaliação da ingestão de nutrientes de indivíduos ou populações (EEEP, 2013; IAL, 2008).

Em razão dos avanços tecnológicos na ciência dos alimentos, tanto nos aspectos toxicológico como de identidade e qualidade, tornam-se imperativas a necessidade da modernização e a contínua atualização dos métodos analíticos. Novas técnicas instrumentais, baseadas em determinados princípios

físicos e químicos, freqüentemente são desenvolvidas; assim como, também, a utilização da biologia molecular, para cada vez mais quantificar analitos em concentrações muito baixas (IAL, 2008).

Em análise de alimentos, os objetivos se resumem em determinar um componente específico do alimento, ou vários componentes, como no caso da determinação da composição centesimal. A determinação do componente deve ser através da medida de alguma propriedade física, como: medida de massa ou volume, medida de absorção de radiação, medida do potencial elétrico, etc (EEEP, 2013; IAL, 2008).

Em alimentos, a escolha do melhor método de análise é um passo muito importante, pois o alimento é, geralmente, uma amostra muito complexa, em que os vários componentes da matriz podem estar interferindo entre si. Por isso, em muitos casos, um determinado método pode ser apropriado para um tipo de alimento e não fornecer bons resultados para outro. Portanto a escolha do método vai depender do produto a ser analisado (EEEP, 2013; IAL, 2008).

Existem dois tipos básicos de métodos em análise de alimentos: métodos convencionais e métodos instrumentais. Os primeiros são aqueles que não necessitam de nenhum equipamento sofisticado, isto é, utilizam apenas a vidraria e reagentes, e geralmente são utilizados em gravimetria e volumetria. Os métodos instrumentais, como o próprio nome diz, são realizados em equipamentos eletrônicos mais sofisticados. São utilizados, sempre que possível os métodos instrumentais no lugar dos convencionas (EEEP, 2013; IAL, 2008). A fluorescência de raios-X, por exemplo, é um método análise multielementar instrumental que se baseia na medida de raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada.

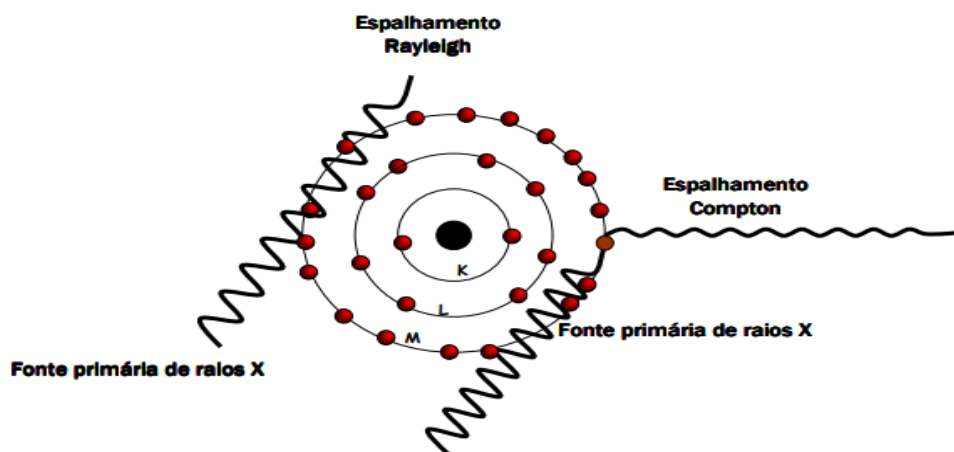
4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A técnica de fluorescência de raios X foi descoberta por volta de 1912, com as pesquisas apresentadas por Henry Moseley embora, somente a partir de 1948, a técnica ganhou força com um trabalho apresentado por Freidman & Birks (JENKINS, 1999; BORTOLETO, 2007).

A XRF é classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se de uma fonte de raios X (tubos de raios X, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc.), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas do átomo. Para estabilização deste estado de excitação, elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam rapidamente as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia; a radiação emitida para cada transição é característica para cada elemento presente na amostra (JENKINS, 1970; EWING, 1987; NAGATA, 2001).

O fenômeno está representado na Figura 1. Desta maneira, a energia ou comprimento de onda da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na determinação qualitativa de um elemento, assim como a intensidade da radiação emitida pode ser empregada na quantificação de tal espécie (JENKINS, 1999; SKOOG et al., 2009).

Figura 1 - Representação dos fenômenos Compton e Rayleigh



Fonte: BUENO, 1998.

A Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDXRF) é uma variante das técnicas de espectrometria de raios-X e é comumente usada para a determinação de espécies inorgânicas, como por exemplo, metais pesados em cogumelos selvagens comestíveis, teor de arsênio em arroz do tipo branco, parboilizado e integral (CARVALHO, 2005; BUENO, 1998; SCHIMIDT, 2003; ALEXANDRE, 2007).

XRF é um método analítico para determinar a composição química de todos os tipos de materiais. Os materiais podem ser sólidos, líquidos, em pó, filtrados ou outra forma. A XRF também pode, às vezes, ser usada para determinar a espessura e a composição de camadas e revestimentos. O método é rápido, preciso e não destrutivo, e geralmente requer apenas um mínimo de preparação da amostra (PANALYTICAL, 2017; AIGINGER; 1985; BOHLEN; 1987).

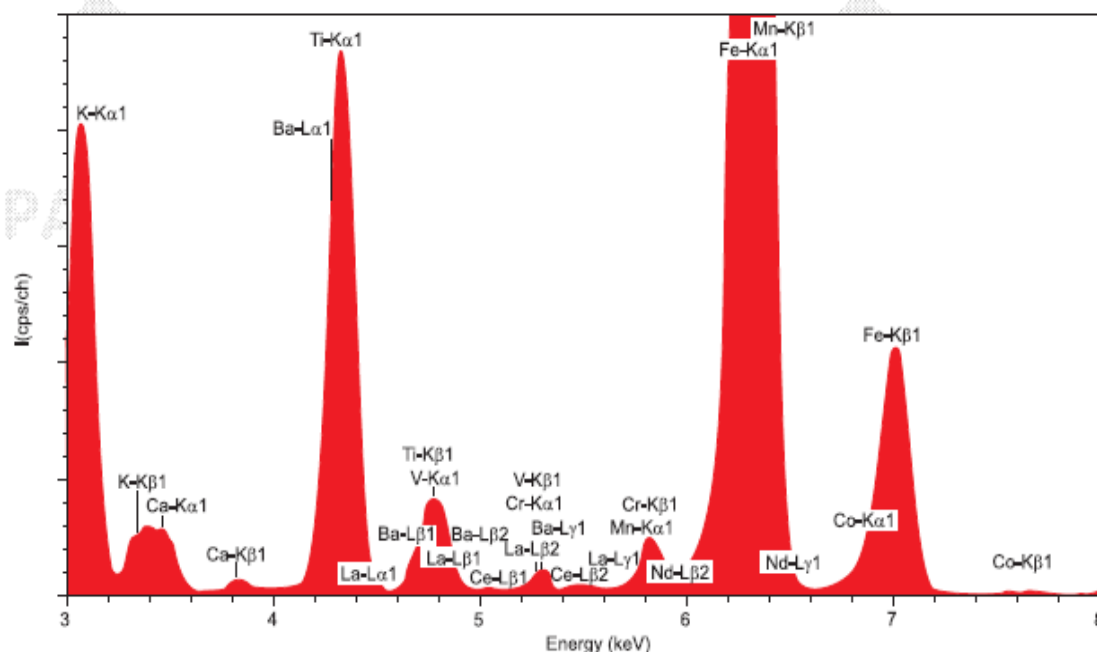
A XRF também uma técnica de análise muito útil para pesquisa e farmácia. Os sistemas de espectrômetros podem ser divididos em dois grupos principais: energia dispersiva (EDXRF) e sistemas dispersivos de comprimento de onda (WDXRF). O intervalo de concentração vai dos níveis de (sub) ppm para 100%. De um modo geral, os elementos com altos números atômicos têm melhor detecção limites que os elementos mais leves (PANALYTICAL, 2017; BOER, 1991; BERNEIKE, 1993).

A precisão e reprodutibilidade da análise de XRF é muito alta. Resultados muito precisos são possíveis quando bons exemplares estão disponíveis, mas também em aplicações onde nenhum padrão específico pode ser encontrado (PANALYTICAL, 2017).

Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico. Para amostras líquidas pode-se recorrer a uma pré-concentração, empregando-se troca iônica, precipitação, quelação, etc (FILHO, 1999; PANALYTICAL, 2017).

O tempo de medição depende do número de elementos a serem determinados e a precisão necessária e varia entre segundos e 30 minutos. O tempo de análise após a medição é de apenas alguns segundos. A figura 2 mostra o resultado da análise da composição minerais de solos em um espectro típico de medida com EDXRF – o picos são claramente visíveis mostrando maior concentração de determinado mineral. As posições dos picos determinam os elementos presentes na amostra, enquanto as alturas dos picos determinam as concentrações (PANALYTICAL, 2017).

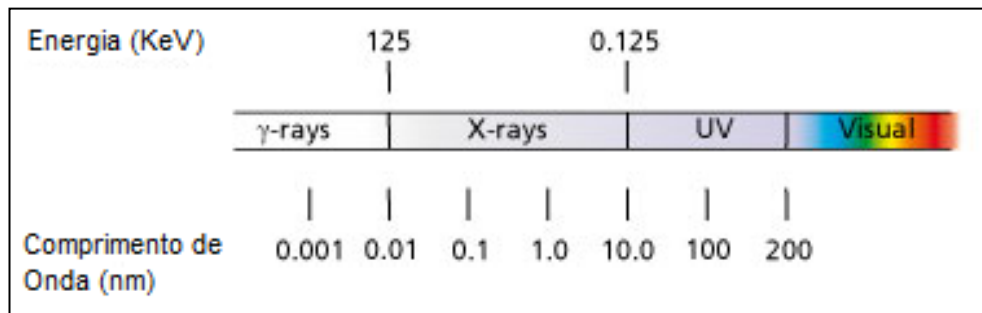
Figura 2 - Espectro típico de uma amostra de solo medida com um espectrômetro EDXRF



Fonte: PANALYTICAL, 2017.

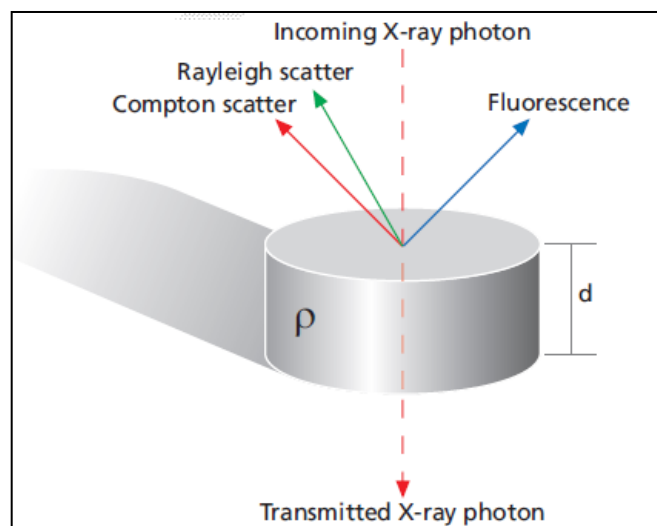
A fluorescência de raios X (XRF), mais especificamente é uma técnica de análise relacionada com a medida de energia e intensidade características da radiação X emitida por uma amostra irradiada com partículas ou fótons de energia (INCZÉDY et al., 1998). E pelo fato das intensidades das energias emitidas serem proporcionais às quantidades dos elementos químicos presentes na amostra, suas concentrações podem ser determinadas. Por esse fato, a XRF é amplamente aplicada em diversas áreas de estudos analíticos, seja em medicina, geologia, biologia, arqueologia ou monitoramento ambiental (FARQUHARSON, 2004; SCHIMIDT, 2002; BODE, 2008; CALZA, 2007; DACOL, 2013).

Os raios-X fazem parte do espectro eletromagnético (Figura 3) e são caracterizados por energias que se situam entre a radiação ultravioleta e a radiação gama (γ), no intervalo entre os 0,1 nm e os 10 nm, que são equivalentes a energias entre os 125 KeV e 0,125KeV (PANanalytical, 2017).

Figura 3 - Espectro eletromagnético

Fonte: PANALYTICAL, 2017.

Existem três interações principais quando o contato com os raios-X: Fluorescência, Compton scatter e Rayleigh scatter (Figura 4). Se um feixe de fótons de raios-X é direcionado para uma laje de material, uma fração será transmitida, uma fração é absorvida (produzindo radiação fluorescente) e uma fração é dispersa. A dispersão pode ocorrer com perda de energia e sem perda de energia. O Primeiro é conhecido como a dispersão de Compton e a segunda dispersão de Rayleigh. A fluorescência e a dispersão depende da espessura (d), da densidade (ρ) e da composição do material e da energia dos raios-X (PANALYTICAL, 2017).

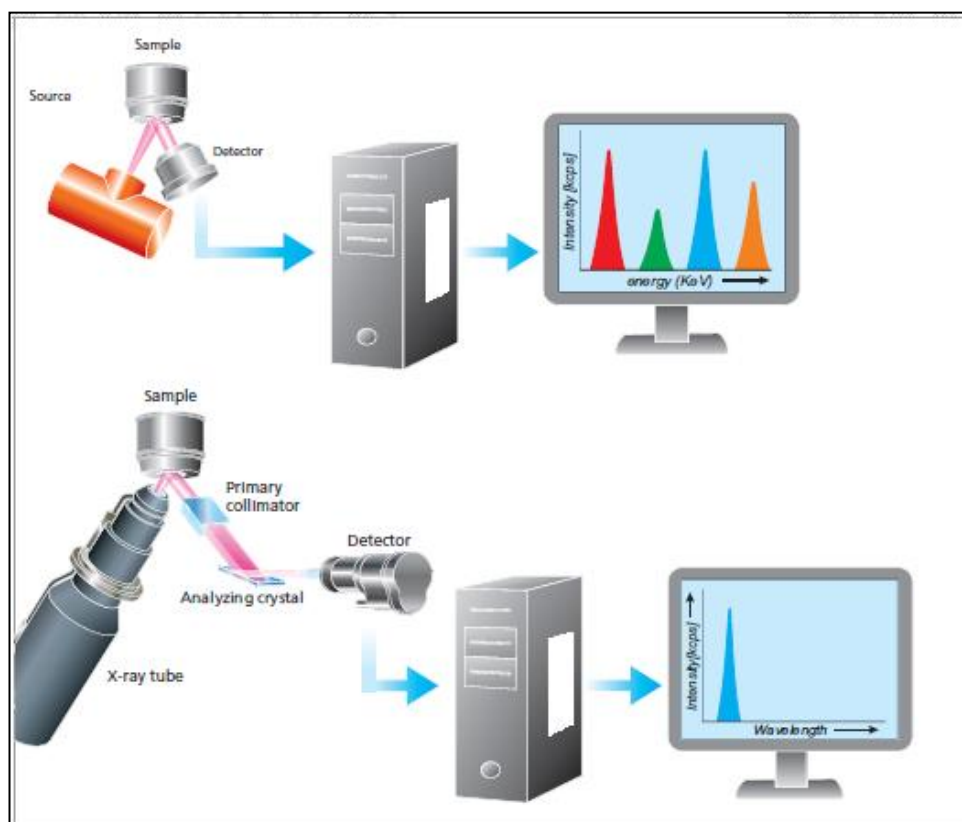
Figura 4 - Três principais interações de raios X com a matéria

Fonte: PANALYTICAL, 2017.

O conceito básico para todos os espectrômetros é uma fonte, uma amostra e um sistema de detecção. A fonte irradia uma amostra, e um detector mede a radiação vindo da amostra (Figura 5) (PANALYTICAL, 2017).

Na maioria dos casos, a fonte é um tubo de raios-X, existindo de dois tipos de espectrômetros (usam fonte radioativa ou sincrotrona). Os sistemas de espectrômetros geralmente são divididos em dois grupos principais: energia sistemas dispersivos (EDXRF) e sistemas dispersivos de comprimento de onda (WDXRF) (PANALYTICAL, 2017). A diferença entre os dois sistemas é encontrada no sistema de detecção.

Figura 5 - Desenhos básicos dos espectrômetros EDXRF (ao topo) e WDXRF (inferior)



Fonte: PANALYTICAL, 2017.

Os espectrômetros EDXRF possuem um detector capaz de medir as diferentes energias da radiação característica que vem diretamente da amostra. O detector pode separar a radiação da amostra para a radiação dos

elementos na amostra. Esta separação é chamada de dispersão (PANALYTICAL, 2017).

Os espectrômetros WDXRF usam um cristal de análise para dispersar as diferentes energias. Toda a radiação proveniente da amostra cai no cristal. O cristal difere as diferentes energias em diferentes direções, semelhante a um prisma que dispersa diferentes cores em diferentes direções (PANALYTICAL, 2017).

As técnicas de quantificação de compostos inorgânicos mais utilizadas, por exemplo, para determinação de minerais, exige prévia destruição total ou parcial da matéria orgânica presente na amostra por calcinação em mufla sendo calculado pela diferença de massa antes e após a calcinação pelo método AOAC (1997). Esta técnica, porém, determina o resíduo mineral inorgânico total (cinzas), impossibilitando determinar e quantificar individualmente cada componente inorgânico, requerendo um tempo relativamente longo para sua execução, além de propiciar perdas dos elementos voláteis, o que tem levado à busca de alternativas mais rápidas (AOAC, 1997; OKADA, 2007; SANTOS, 2008).

Em contrapartida, a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF – X-Ray Fluorescence) surgiu como uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra. A XRF é uma técnica espectroscópica de análise multielementar muito versátil, podendo ser aplicada a amostras sólidas e líquidas, sem a necessidade de uma preparação complexa (SCHIMIDT, 2002).

A metodologia baseia-se na produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com uma fonte de energia apropriada. Possibilitando a realização de análise quali-quantitativa sem a prévia separação química dos constituintes da amostra e possibilidade de detecção simultânea de elementos numa ampla faixa de número atômico e de concentração (SCHIMIDT, 2002; PANALYTICAL, 2017; WEST, 2007).

Segundo a empresa Panalytical (2017), a XRF é utilizada para quantificação de compostos inorgânicos, na produção de vidros, estudo

forense, produtos farmacêuticos, nas áreas da saúde, análises ambientais, produção de cosméticos e alimentos.

Um exemplo de aplicação onde o XRF é de grande valor é o monitoramento dos principais nutrientes e minerais, incluindo sal, cálcio e ferro durante a produção de alimentos processados. A própria empresa Panalytical informa, ainda, a viabilidade do método XRF no rastreamento de metais pesados; nas análises de Na, Mg, P, Cl, K, Ca, Mn, Fe e Zn em cereais infantis, bem como na avaliação da presença de chumbos em macarrão de trigo realizado em espectrômetro Epsilon 3^{XLE} (PANALYTICAL, 2017).

O interesse crescente no método XRF devido a sensibilidade na análise de componentes inorgânicos, é evidenciado em alguns trabalhos recentes. Por exemplo, a microfluorescência de raios X usada para obter o mapeamento de macro e micronutrientes em trigos biofortificados (RAMOS et al.; 2016).

Os autores Mihucz et al. (2009), verificaram a concentração de elementos minerais e metais pesados removidos pela lavagem de arroz e cozimento realizados em espectrometria de massa por plasma acoplado e síncrotron de microfluorescência de raios-X. Do mesmo modo, outro trabalho foi realizado sobre a análise de metais pesados em arroz produzidos em solos próximos as zonas industriais de Jiangsu, China (CAO et al.; 2010).

Nesse sentido, Lu et al. (2017), utilizaram a microfluorescência de raios X com a finalidade de conhecer os mecanismos de acumulação de cobre em grãos de arroz cultivados em solos contaminados. Em outro trabalho usaram a técnica de espectrometria de emissão atômica para análise de composição de minerais Ca, Cu, K, Mn, Zn, Fe, Mg, Na e P em produtos de farinha de trigo, fubá de milho e multimistura (BARBOSA et al., 2006).

Dessa forma, no contexto das pesquisas que já foram realizadas, a espectrometria de fluorescência de raios-X está progredindo. Pode-se dizer hoje, que a técnica está sendo disseminada na comunidade científica, por sua habilidade em determinar elementos químicos em até sub-ppm, de forma rápida, confiável, sem destruir a matriz; dando agilidade principalmente em rotinas laboratoriais de aplicação industrial e pesquisas científicas (PANALYTICAL, 2017; NAGATA et al., 2001; NEIVA et al., 2006).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VIABILIDADE DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X EM PESQUISAS COM ALIMENTOS E SEUS RESULTADOS

5.1.1 Comparação de nutrientes em sal de cozinha e sal rosa do himalaia

Bastos et al. (2017), comparou a composição química do sal de cozinha com a o sal rosa do himalaia pelo método de fluorescência de raios X por dispersão de ondas. Como o sal rosa do himalaia é um produto que está ganhando destaque entre os adeptos de uma vida saudável em função de suas características nutricionais (maior quantidade de minerais) e baixo teor de sódio comparado com o sal comum, o autor buscou mostrar na pesquisa a validade dessa premissa por não existir pesquisas científicas que comprovem essa informação.

Com a técnica XRF pode-se mostrar os elementos e suas respectivas concentrações de acordo com a tabela 1 abaixo:

Tabela 1 - Composição química do sal de cozinha e do sal rosa do Himalaia Concentração (% massa)

Elementos	Sal de Cozinha	Sal Rosa do Himalaia
Na	65,96	63,35
Cl	33,85	34,39
Mg	-	0,74
Al	0,06	0,10
Si	0,03	0,19
S	0,03	0,72
K	0,05	0,28
Ca	0,02	0,15
Fe	0,01	0,01
Br	0,01	0,01
Mn	-	0,01
Cd	-	0,03
I	0,01	-
P	0,02	-

Fonte: BASTOS et al., (2017).

A análise qualitativa e quantitativa da composição entre o sal rosa e o sal comum mostrou resultados semelhantes entre as amostras, principalmente no que diz respeito as concentrações de cloro e de sódio com diferenças de 0,54% e 2,61%, respectivamente, entre o sal rosa e o comum. Os elementos traços apresentaram-se em maior concentração no sal rosa, consequência da diferente forma de origem e preparação. A composição do sal rosa se deve a minérios presentes em solo himalaio e a ausência do processo de refino. Já o sal comum possui quantidades menores de minerais, sendo alguns ainda acrescentados para a conservação do produto, como Al, Si e Fe, e a adição de elementos definida por lei, no caso do iodo (BASTOS et al., 2017).

Essas diferenças entre os sais, por sua vez, foram avaliadas pela análise HCA que apresentou dois grupos distintos, sendo, aproximadamente, 40% a diferença entre as amostras de sal comum e do Himalaia. Assim, é fato que o sal rosa apresenta maior quantidade de nutrientes que o sal comum, porém, maiores análises exploratórias, como a análise de componentes principais (PCA) que permite predizer, classificar e facilitar a interpretação dos resultados, uma vez que a composição e os teores de metais variam muito de uma região de extração para outra. Além de estimar a influência de cada variável como forma de determinar se o sal do Himalaia pode servir como alternativa de condimento para redução de sódio (BASTOS et al., 2017).

5.1.2 Suplementos alimentares

Barbosa (2018) avaliou a concentração de minerais e a contaminação por metais pesados em suplementos alimentares disponíveis no mercado português, utilizando a técnica de fluorescência de raios-X, o que serviu de alerta para as autoridades competentes de forma a agirem em conformidade e evitarem possíveis riscos para a saúde pública.

O estudo teve como objetivo analisar a composição mineral de 18 amostras de suplementos alimentares na forma de pó desidratado que são comercializados em Portugal. A pesquisa utilizou a espectrometria de fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDXRF) para a determinação rápida e não destrutiva de macro e microelementos dominantes e/ou contaminantes em suplementos alimentares (BARBOSA, 2018).

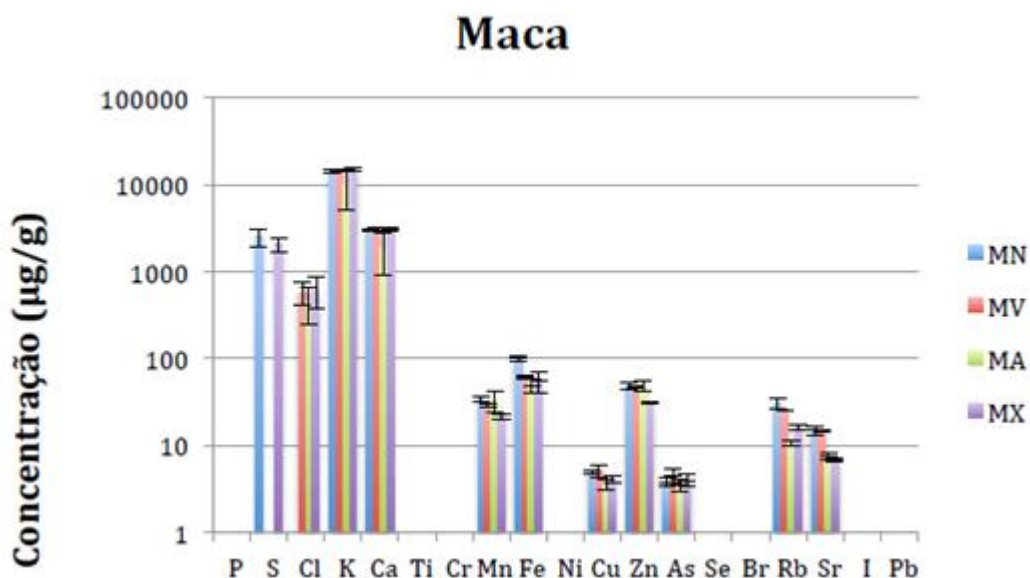
Sendo observado que os minerais presentes na maioria dos suplementos alimentares não excedem a dose diária recomendada ou valor de referência de nutrientes, contudo o Cr (cromo) presente na proteína de cânhamo excedeu a dose diária recomendada. Foi igualmente observado contaminações por As (astato) em muitas amostras (maca negra, maca xpresso, cacau em pepitas, moringa do Egito e proteínas de cânhamo) e Pb - chumbo (bagas de gogi biológicas e não biológicas e no cacau em pasta). Dada a ausência de qualquer indicação nos rótulos dos suplementos estudados, foram analisados estas implicações para o risco de saúde pública (BARBOSA, 2018).

Nos próximos tópicos estão apresentados os suplementos analisados e seus respectivos resultados utilizando a técnica de Fluorescência de Raios – X Utilizado por Barbosa (2018).

5.1.2.1 Composição mineral da maca

Os elementos mais abundantes presentes nas 4 amostras foram de uma maneira geral o K (potássio), Ca (cálcio) e Fe (ferro). Na figura 6 está representada a concentração dos diferentes minerais, nos diferentes tipos de maca (negra, vermelha, amarela e expresso). Com a observação do gráfico é possível perceber visualmente as diferenças de concentração entre as amostras.

Figura 6 - Gráfico Representativo das Concentrações Minerais de Quatro Amostras de Maca; MN=maca negra; MV=maca vermelha; MA=maca amarela; MX=maca xpresso



Fonte: BARBOSA, 2018.

De facto, as macas analisadas neste trabalho (figura 6 e quadro 1) contêm concentrações relevantes de Ca e Fe, contudo o P (fósforo) não foi detetado, o que pode estar relacionado com o elevado limite de deteção do espectrómetro para o P que será certamente superior à concentração considerada adequada para tecidos vegetais que está fixada em 2000 µg/g em peso seco (RAVEN et al., 2005; BARBOSA, 2018).

QUADRO 1 - Teor de arsénio total e arsénio inorgânico presente nas diferentes macas expresso em µg, considerando uma razão de 0,7 de As inorgânico em relação ao As orgânico

	Arsénio Total*	Arsénio Inorgânico
MN	18,9 µg	13,2 µg
MV	13,5 µg	9,5 µg
MA	10,5 µg	7,4 µg
MX	47,6 µg	33,3 µg

(*) Valor obtido seguindo as recomendações de ingestão diária do fornecedor e tendo em atenção as concentrações do elemento, por nós determinadas.

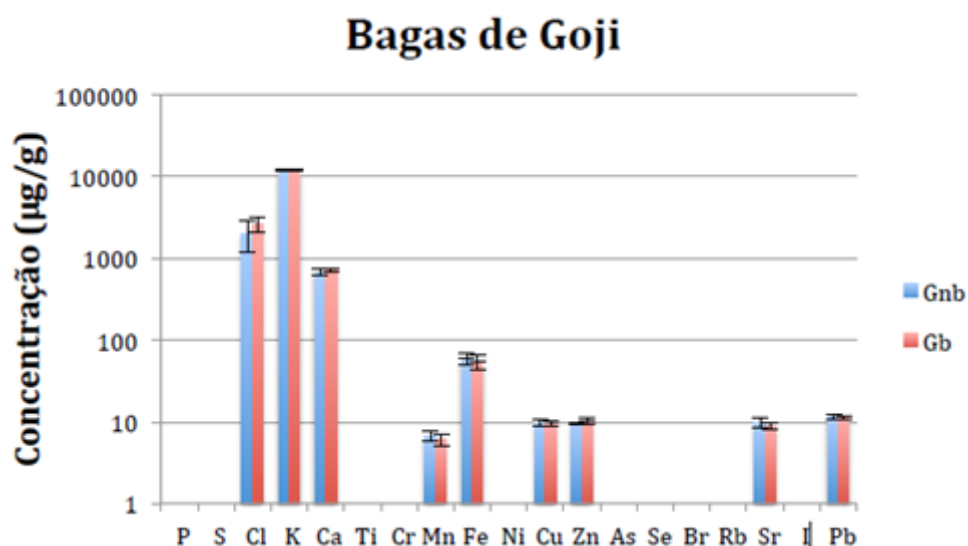
Fonte: BARBOSA, 2018.

Considerando a média de 70% de As inorgânico nos alimentos terrestres e as DDRF (Dose Diária Recomendada), a maca negra apresentaria então um teor de As total de 18,9 µg, sendo que 13,2 µg sob a forma de As inorgânico. A maca xpresso por sua vez apresentaria um teor de As total de 47,6 µg, sendo 33,3 µg de As inorgânico, como observado na tabela 2 (BARBOSA, 2018).

5.1.2.2 Composição mineral das bagas de Goji

Na figura 7 está representado a concentração dos diferentes minerais, onde são visíveis as diferenças entre as amostras e o respectivo desvio padrão.

Figura 7 - Gráfico Representativo das Concentrações Minerais de Bagas de Goji Biológicas (Gb) e Não Biológicas (Gnb)



Fonte: BARBOSA, 2018.

Quanto à composição mineral das bagas de goji é possível observar através do gráfico da figura 7 e da quadro 2 que as bagas de goji biológicas (Gb) apresentam maior concentração de Cl, K, Ca e Zn em relação às bagas de goji não biológicas (Gnb), embora não existam diferenças significativas para um nível de significância de 95% (BARBOSA, 2018).

QUADRO 2 - Concentrações de vários elementos minerais das bagas de goji biológicas (Gb) e não biológicas (Gnb). Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão ou em %, caso do K; n=3

	Gnb	Gb
Cl	$2044 \pm 86,1a$	$2600 \pm 53,4a$
K	$1,18 \pm 0,03a$	$1,19 \pm 0,02a$
Ca	$688 \pm 76,0a$	$722 \pm 37,0a$
Mn	$6,6 \pm 0,9a$	$6,0 \pm 0,9a$
Fe	$59,6 \pm 9,6a$	$54,8 \pm 12,1a$
Cu	$9,6 \pm 0,8a$	$9,5 \pm 0,7a$
Zn	$9,7 \pm 0,3a$	$10,3 \pm 0,9a$
Sr	$9,7 \pm 1,3a$	$8,9 \pm 0,8a$
Pb	$11,6 \pm 0,8a$	$11,3 \pm 0,6a$

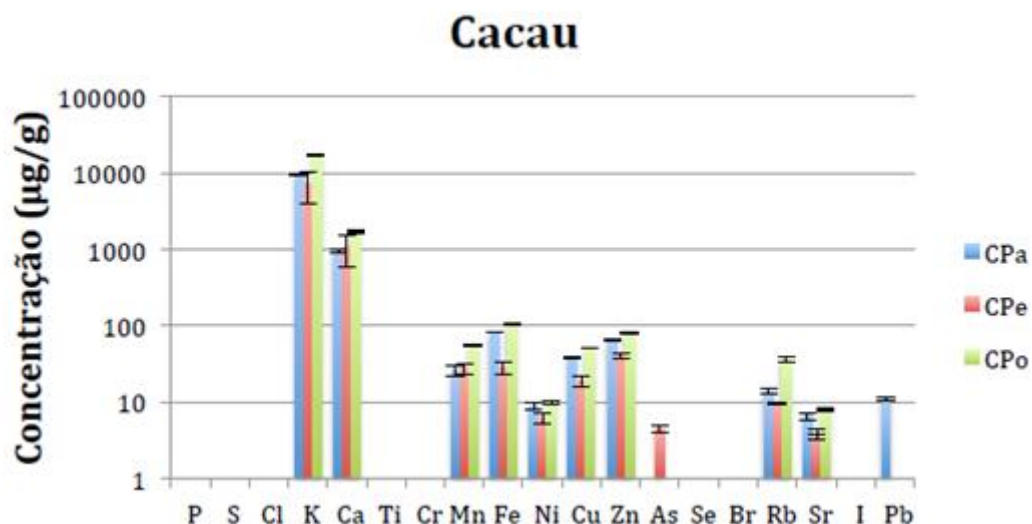
Fonte: BARBOSA, 2018.

Concentrações médias na mesma linha, seguidas de uma letra não-comum são significativamente diferentes para um nível de significância de 95%. Os elementos não referidos na Tabela, a existir, estão abaixo do limite de detecção (BARBOSA, 2018).

5.1.2.3 Composição mineral do cacau

Na figura 8 está representada a concentração dos minerais nas diferentes amostras de cacau, sendo possível observar ainda as barras de incerteza, ou seja, o desvio padrão.

Figura 8 - Gráfico Representativo das Concentrações Minerais do Cacau com Diferentes Formas. CPa=cacau em pasta; CPe=cacau em pepita; Cpo=cacau em pó



Fonte: BARBOSA, 2018.

Quanto à composição mineral das diferentes formas de cacau, é possível observar através do gráfico da figura 8 e da quadro 3 que o cacau em pó (CPO) apresenta as concentrações mais elevadas para todos os minerais, comparativamente com as outras formas estudadas. O As e o Pb apenas foi observado no cacau em pepitas e pasta, respetivamente (BARBOSA, 2018).

QUADRO 3 - Concentrações de vários elementos minerais do cacau. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão ou em %, caso do K; n=3

	CPa	CPe	CPo
K	$0,97 \pm 0,02\text{b}$	$0,71 \pm 0,03\text{b}$	$1,73 \pm 0,06\text{a}$
Ca	$957 \pm 62,7\text{b}$	$1051 \pm 45,3\text{b}$	$1722 \pm 84,1\text{a}$
Mn	$26,1 \pm 3,8\text{b}$	$27,8 \pm 4,4\text{b}$	$54,6 \pm 1,5\text{a}$
Fe	$81 \pm 1,0\text{b}$	$27,9 \pm 5,3\text{c}$	$104 \pm 1,7\text{a}$
Ni	$9,1 \pm 1,0\text{a}$	$6,2 \pm 0,9\text{b}$	$10,1 \pm 0,6\text{a}$
Cu	$38,3 \pm 1,9\text{b}$	$19 \pm 3,4\text{c}$	$51,1 \pm 1,1\text{a}$
Zn	$64,1 \pm 1,7\text{b}$	$40,2 \pm 3,5\text{c}$	$79,0 \pm 2,8\text{a}$
As	—	$4,5 \pm 0,6$	—
Rb	$13,9 \pm 1,1\text{b}$	$9,5 \pm 0,3\text{c}$	$36,1 \pm 2,7\text{a}$
Sr	$6,7 \pm 0,7\text{a}$	$3,8 \pm 0,5\text{b}$	$8,1 \pm 0,6\text{a}$
Pb	$10,9 \pm 0,8$	—	—

Fonte: BARBOSA, 2018.

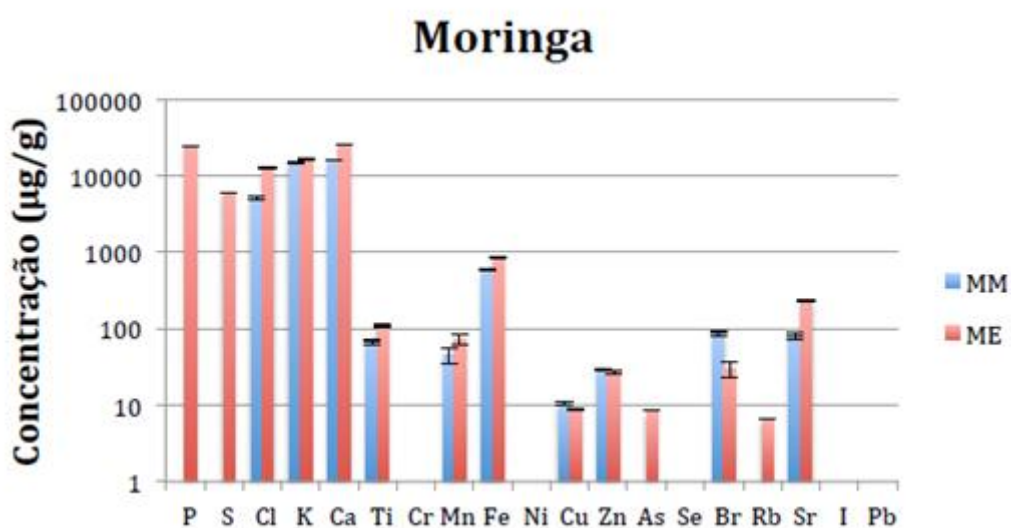
Concentrações médias na mesma linha, seguidas de uma letra não-comum são significativamente diferentes para um nível de significância de 95%. Os elementos não referidos na Tabela, a existir, estão abaixo do limite de detecção.

Os níveis de As e Pb detetados nas amostras são reduzidos pois referem-se a cada grama de produto testado. A dose de As calculada utilizando a DDRF para o CPe foi de $45,3 \mu\text{g}$, enquanto A dose de Pb calculada utilizando a DDRF para o CPa foi de $109,3 \mu\text{g}$, significando que o As e o Pb excedem em 202% e 2086% em relação à Exposição Diária Permitida para o CPe e o CPa respetivamente (BARBOSA, 2018).

5.1.2.4 Composição mineral da moringa

Na figura 9 está representada a concentração dos minerais analisados nas diferentes amostras da moringa, sendo possível observar ainda o desvio padrão.

Figura 9 - Gráfico representativo das concentrações minerais da moringa com diferentes origens. MM=Moringa de Moçambique; ME=Moringa do Egito



Fonte: BARBOSA, 2018.

Quanto à composição mineral das moringas com diferentes origens, é possível observar através do gráfico da figura 9 e da quadro 4 que o P, S e Rb estão apenas presentes na moringa do Egito (ME). A dose de ingestão diária recomendada pelo fornecedor (DDRF) é de 6 g tanto para a ME como para a MM. Quer as concentrações de P, quer de S, conjugadas com as DDRF não excedem as Doses Diárias Recomendadas (DDR) pelo Decreto-Lei nº54/2010 de 700 mg/dia (BARBOSA, 2018).

As concentrações de Cl, Ca, Ti, Mn, Fe e Sr na Moringa do Egito eram superiores às observadas na MM, existindo diferenças significativas entre os teores médios para um nível de significância de 95%. Apenas as concentrações de K não eram significativamente diferentes, embora a concentração mais elevada fosse ainda observada na Moringa do Egito (Figura 12 e quadro 4) (BARBOSA, 2018).

QUADRO 4 - Concentrações de vários elementos minerais da moringa com diferentes proveniências. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão, ou em %, caso do Cl, K e do Ca; n=3

	MM	ME
P	—	$2,5 \pm 0,05$
S	—	6058 ± 254
Cl	$0,52 \pm 0,02\text{b}$	$1,29 \pm 0,13\text{a}$
K	$1,5 \pm 0,05\text{a}$	$1,6 \pm 0,08\text{a}$
Ca	$1,6 \pm 0,02\text{b}$	$2,6 \pm 0,08\text{a}$
Ti	$67,5 \pm 6,3\text{b}$	$109 \pm 9,4\text{a}$
Mn	$45,4 \pm 9,6\text{b}$	$73,2 \pm 2,8\text{a}$
Fe	$584 \pm 18,9\text{b}$	$840 \pm 20,4\text{a}$
Cu	$10,5 \pm 0,4\text{a}$	$8,9 \pm 0,5\text{a}$
Zn	$29,0 \pm 2,3\text{a}$	$26,4 \pm 0,6\text{a}$
As	—	$8,5 \pm 1,0$
Br	$87,7 \pm 6,7\text{a}$	$30 \pm 2,1\text{b}$
Rb	—	$6,6 \pm 1,0$
Sr	$80,9 \pm 6,5\text{b}$	$237 \pm 21,6\text{a}$

Fonte: BARBOSA, 2018.

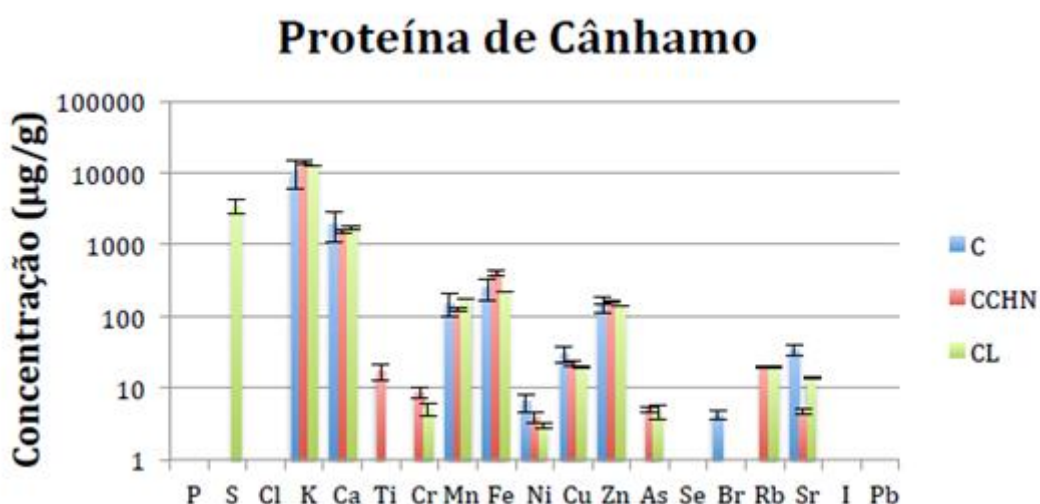
Concentrações médias na mesma linha, seguidas de uma letra não-comum são significativamente diferentes para um nível de significância de 95%. Os elementos não referidos na quadro 4, a existir, estão abaixo do limite de deteção (BARBOSA, 2018).

Estudos elaborados por Aslam et al., (2005) demonstraram que a moringa do Paquistão apresenta concentrações de Cu, K e Mn superiores às observadas neste trabalho, embora a moringa do Egito tenha teores de Ca e Fe superiores aos encontrados na moringa de Moçambique e do Paquistão. No que diz respeito ao Zn, as concentrações por nós observadas que variavam entre 26,4 e 29 $\mu\text{g/g}$, são claramente superiores ao valor médio verificado por Aslam et al., (2005) de 20.9 $\mu\text{g/g}$ (BARBOSA, 2018).

5.1.2.5 Composição Mineral da Proteína de Cânhamo

Na figura 10 está representada a concentração dos minerais analisados nas diferentes amostras, sendo possível observar ainda as barras de incerteza, ou seja, o desvio padrão. Quanto à composição mineral da proteína de cânhamo com diferentes origens, é possível observar através do gráfico da figura 10 e da quadro 5 que o S apenas está presente na proteína da Lituânia (CL), o Ti apenas na proteína da China (CCHN) e o Br apenas na proteína genérica (C). A Dose Diária Recomendada pelo Fornecedor (DDRF) é de 30 g, independentemente da origem (BARBOSA, 2018).

Figura 10 - Gráfico representativo das concentrações minerais da proteína de cânhamo com diferentes origens. C=Cânhamo genérico; CCHN=Cânhamo da China; CL=Cânhamo da Lituânia



Fonte: BARBOSA, 2018.

Concentrações médias na mesma linha, seguidas de uma letra não-comum são significativamente diferentes para um nível de significância de 95%. Os elementos não referidos na quadro 5, a existir, estão abaixo do limite de detecção.

QUADRO 5 - Concentrações de vários elementos minerais da proteína de cânhamo com diferentes proveniências. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão ou em %, caso do K; n=3

	C	CCHN	CL
S	—	—	$3462 \pm 69,5$
K	$1,04 \pm 0,04\text{b}$	$1,43 \pm 0,10\text{a}$	$1,26 \pm 0,15\text{a}$
Ca	$1934 \pm 84,9\text{a}$	$1544 \pm 122\text{b}$	$1760 \pm 91,5\text{ab}$
Ti	—	$16,9 \pm 4,0$	—
Cr	—	$8,8 \pm 1,6\text{a}$	$5,2 \pm 1,0\text{b}$
Mn	$152 \pm 5,5\text{b}$	$127 \pm 9,8\text{c}$	$176 \pm 2,9\text{a}$
Fe	$246 \pm 83,2\text{b}$	$404 \pm 25,3\text{a}$	$221 \pm 4,7\text{b}$
Ni	$6,4 \pm 1,9\text{a}$	$3,9 \pm 0,6\text{b}$	$3,0 \pm 0,3\text{b}$
Cu	$30,7 \pm 8,2\text{a}$	$22,0 \pm 1,5\text{b}$	$19,3 \pm 0,4\text{b}$
Zn	$147 \pm 3,8\text{b}$	$163,4 \pm 7,8\text{a}$	$140 \pm 2,7\text{b}$
As	—	$5,0 \pm 0,5\text{a}$	$4,6 \pm 1,1\text{a}$
Br	$4,2 \pm 0,6$	—	—
Rb	—	$19,3 \pm 0,7\text{a}$	$19,1 \pm 0,6\text{a}$
Sr	$34,6 \pm 6,0\text{a}$	$4,7 \pm 0,5\text{c}$	$13,9 \pm 0,5\text{b}$

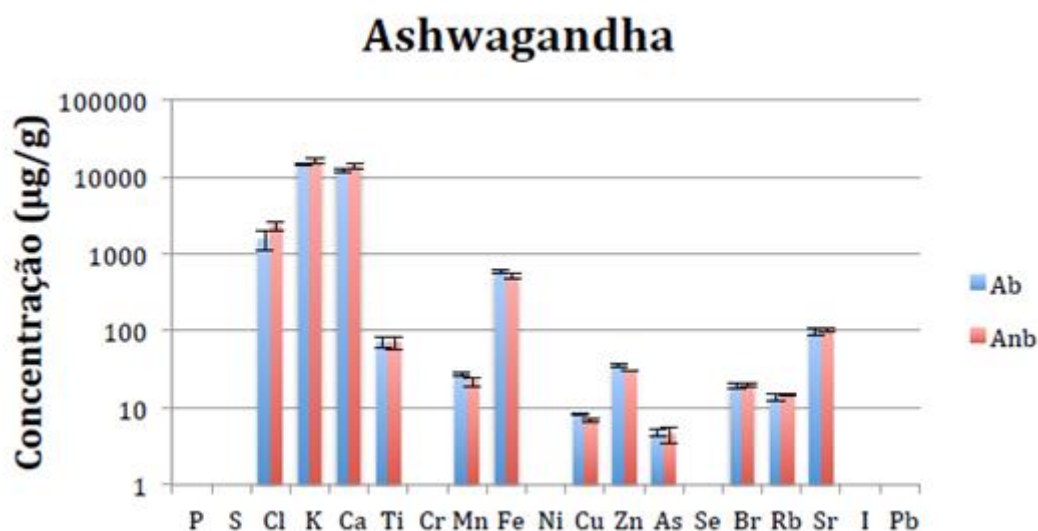
Fonte: BARBOSA, 2018.

5.1.2.6 Composição Mineral da Ashwagandha

Na figura 11 está representada a concentração dos diferentes minerais de Ashwagandha, onde são visíveis as diferenças entre as amostras, sendo possível observar ainda o desvio padrão. A ashwagandha não biológica (Anb) apresenta uma concentração mais elevada de Cl, K, Ca, Br, Rb e Sr em relação à ashwagandha biológica (Ab) - figura 14 e do quadro 6 (BARBOSA, 2018).

As concentrações de Cl, K, Ca, Br, Rb e Sr, presentes na ashwagandha proveniente de cultura não-biológica (Anb) eram superiores às verificadas na ashwagandha proveniente de cultura biológica (Ab), apesar das diferenças entre as concentrações de K, Ca, Br, Rb e Sr, não serem significativamente diferentes para um nível de significância de 95%. No caso do Cl, a concentração observada na Anb era cerca de 1,5 vezes mais elevada (BARBOSA, 2018).

Figura 11 - Gráfico representativo das concentrações minerais da Ashwagandha Biológica (Ab) e Não Biológica (Anb)



Fonte: BARBOSA, 2018.

As concentrações de Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e As, presentes na Ab eram superiores às verificadas na Anb, apesar das diferenças entre as concentrações não serem significativamente diferentes para um nível de significância de 95% (BARBOSA, 2018).

Concentrações médias na mesma linha, seguidas de uma letra não-comum são significativamente diferentes para um nível de significância de 95%. Os elementos não referidos na quadro 6, a existir, estão abaixo do limite de detecção (BARBOSA, 2018).

QUADRO 6 - Concentrações de vários elementos minerais da ashwagandha biológica e não biológica. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g} \pm$ desvio padrão ou em % (K e Ca); n=3

	Ab	Anb
Cl	$1549 \pm 43,2b$	$2284 \pm 35,6a$
K	$1,49 \pm 0,04a$	$1,59 \pm 0,11a$
Ca	$1,19 \pm 0,05b$	$1,35 \pm 0,11a$
Ti	$71,9 \pm 12,0a$	$69,6 \pm 11,9a$
Mn	$26,7 \pm 2,4a$	$21,5 \pm 2,8a$
Fe	$588 \pm 27,4a$	$507 \pm 40,6a$
Cu	$8,3 \pm 0,3a$	$7,0 \pm 0,4a$
Zn	$35,3 \pm 1,7a$	$30,0 \pm 2,4a$
As	$4,8 \pm 0,5a$	$4,6 \pm 1,1a$
Br	$19,4 \pm 1,6a$	$20,1 \pm 0,8a$
Rb	$13,7 \pm 1,2a$	$15,1 \pm 0,6a$
Sr	$97,9 \pm 8,8a$	$101 \pm 4,4a$

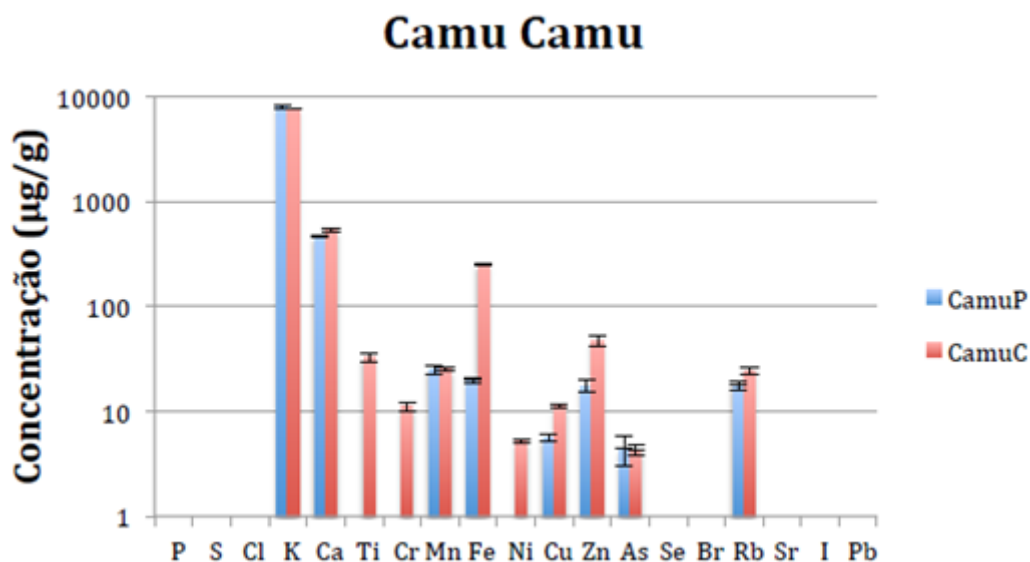
Fonte: BARBOSA, 2018.

5.1.2.7 Composição Mineral de Camu Camu

Na figura 12 está representada a concentração dos diferentes minerais de Camu Camu, onde são visíveis as diferenças entre as amostras, sendo possível observar ainda o desvio padrão.

Quanto à composição mineral das diferentes amostras, é possível observar através do gráfico da figura 12 que o Ti, Cr e Ni apenas estão presentes no Camu Camu Certificado (CamuC). A Dose Diária Recomendada pelo Fornecedor (DDRF) é de 3 g tanto para o CamuC como para o CamuP (BARBOSA, 2018).

Figura 12 - Gráfico representativo das concentrações minerais de Camu Camu Premium (CamuP) e Certificado (CamuC)



Fonte: BARBOSA, 2018.

Quanto à composição mineral das diferentes amostras, é possível observar através do gráfico da figura 11 que o Ti, Cr e Ni apenas estão presentes no Camu Camu Certificado (CamuC). A Dose Diária Recomendada pelo Fornecedor (DDRF) é de 3 g tanto para o CamuC como para o CamuP (BARBOSA, 2018).

A concentração do Ti, Cr e Ni no CamuC é de 33,1 µg/g, 11,2 µg/g e 5,2 µg/g, respectivamente. Neste contexto, e seguindo as DDRF, o CamuC não excede a Dose Diária Recomendada (DDR) de Cr e Ni referidas pelo Decreto-Lei nº54/2010 de 40 µg/dia e 50 mg/dia respectivamente. Quanto ao Ti, não existem valores de referência para DDR pois não existe evidência de toxicidade e a sua ingestão através da comida não constitui um risco para a saúde pública (BARBOSA, 2018).

5.1.3 Estudo de agrotóxicos usados em agricultura através da técnica de difração de raios X

Rodrigues (2012), utilizou a técnica de difração de raios X para identificar cinco marcas comerciais de agrotóxicos utilizadas no feijão. Entre os ingredientes ativos que compõem os agrotóxicos estudados estão o imidacloprido, a ciromazina, o dimetomorfe, o diafentiurom, a famoxadona e o mancozebe. Estes ingredientes são utilizados em várias formulações de agrotóxicos e, portanto, a caracterização destes compostos servirá como material de referência no caso de alterações em suas estruturas moleculares devido à mistura com outros componentes tóxicos.

Estas substâncias podem ser usadas em diferentes formulações de agrotóxicos ou misturadas a outros produtos ativos. Portanto, mudanças na estrutura molecular devido à adição de outras substâncias poderão ser identificadas por meio de comparações entre os perfis de difração pelo método de fluorescência de raios X. Além disso, o trabalho mostrou ser o primeiro passo para resolução da estrutura cristalina destes materiais (RODRIGUES, 2012).

Os resultados apontaram que os agrotóxicos analisados são materiais com características cristalinas e que a técnica de difração de raios X foi capaz de caracterizar os diferentes tipos de ingredientes ativos. Além disso, picos encontrados nos perfis de difração das cascas e polpas de feijão contaminados com 10 e 15% de agrotóxico apresentaram flutuações estatisticamente significativas na posição dos picos e FWHM em relação as amostras não contaminadas (RODRIGUES, 2012).

5.1.4 Composição mineral de frutos exóticos tropicais Brasileiros

Oliveira et al. (2006), determinou a composição mineral por XRF dispersiva de energia de frutos exóticos tropicais Brasileiros. Mais especificamente contribuiu com a determinação da concentração de macro (K e Ca) e microelementos (Mn, Fe, Cu, Zn e Br) em oito frutos tropicais exóticos brasileiros: abiu (*Lucuma caimito* Ruiz & Pav.), jenipapo (*Genipa americana* L.), jambo rosa (rose apple, *Eugenia jambos* L.), jambo vermelho (*Syzygium*

malaccence L., Merr & Perry), macaúba (*Acrocomia aculeata* Jacq. Lood. Ex Mart.); mangaba (*Hancornia speciosa*), pitanga (Brazilian Cherry, *Eugenia uniflora* L.) e tamarindo (*Tamarindus indica* L.) através da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia.

A caracterização de macro e microminerais nas frutas exóticas brasileiras pode ser visualizado na tabela 2.

Tabela 2 - Concentrações macro e microelementares (média $\pm$ erro padrão) em frutas tropicais exóticas brasileiras, analisadas em triplicata

Elements	"mangaba"	"menipapo"	"pitanga" (Brazilian cherry)	"tamarindo" (tamarind)	"abiu"	"jambo rosa" (rose apple)	"jambo vermelho"	"macaúba"
----- mg 100 g ⁻¹ (edible dry fruit) -----								
K	1.030 $\pm$ 10	1.003 $\pm$ 47	806 $\pm$ 12	691 $\pm$ 13	731 $\pm$ 86	803 $\pm$ 26	1.588 $\pm$ 56	1.725 $\pm$ 80
Ca	130 $\pm$ 12	341 $\pm$ 33	191 $\pm$ 14	111 $\pm$ 16	107 $\pm$ 18	199 $\pm$ 42	263 $\pm$ 40	680 $\pm$ 69
Mn	1.5 $\pm$ 0.8	1.0 $\pm$ 0.8	0.9 $\pm$ 0.4	1.4 $\pm$ 0.4	1.2 $\pm$ 0.6	1.5 $\pm$ 0.6	10.0 $\pm$ 5.0	20.0 $\pm$ 2.0
Fe	7.9 $\pm$ 2.6	7.1 $\pm$ 0.3	5.2 $\pm$ 0.1	3.9 $\pm$ 0.5	5.5 $\pm$ 0.7	11.4 $\pm$ 0.4	86.0 $\pm$ 14.0	101.0 $\pm$ 14.0
Cu	0.6 $\pm$ 0.0	0.5 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.1	0.5 $\pm$ 0.1	8.0 $\pm$ 0.0	10.0 $\pm$ 3.0
Zn	0.9 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.0	1.2 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.1	0.8 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.2	15.0 $\pm$ 1.0	15.0 $\pm$ 2.0
Br	0.4 $\pm$ 0.1	nd	nd	nd	1.0 $\pm$ 0.1	1.3 $\pm$ 0.1	3.0 $\pm$ 1.0	8.0 $\pm$ 1.0

Fonte: OLIVEIRA, 2006.

Jambo vermelho e macaúba apresentaram altas concentrações de K, 1.558 e 1.725 mg 100 g⁻¹, respectivamente. Por outro lado, as concentrações de Ca foram maiores na macaúba (680 mg 100 g⁻¹) e jenipapo (341 mg 100 g⁻¹). As concentrações em microelementos nestes oito frutos variaram: de 0,9 a 2,0 mg 100 g⁻¹ para Mn, de 3,9 a 11,4 mg 100 g⁻¹ para o Fe, de 0,6 a 1,5 mg 100 g⁻¹ para o Zn e de 0,3 a 1,3 mg 100 g⁻¹ para o Br. As quantidades destes elementos nos oito frutos analisados foram comparadas com outros frutos tropicais e pode-se constatar que alguns deles podem ser classificados como fontes ricas em minerais (OLIVEIRA, 2006).

5.1.5 Aplicação da técnica de análise em amostra de fígado bovino

Maihara et al. (2013), apresentou os resultados preliminares das análises efetuadas pelas técnicas AANI e WD-XRF em uma amostra de fígado bovino, preparada para servir como um possível material de referência nacional, para um grupo de laboratórios participantes de um projeto de pesquisa FAPESP.

Diversos laboratórios estabeleceram metodologias analíticas específicas para a análise de amostra de fígado bovino. Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares deste estudo, onde as concentrações dos elementos constituintes Cl, K, Na, P e S e dos elementos traço Br, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Rb, Se e Zn foram determinadas por AANI e WD-XRF (Tabela 3).

Tabela 3 - Resultados Obtidos no Material Fígado Bovino Comercial, pelos Métodos de AANI e WD-XRF

Elemento (concentração)	Métodos Analíticos		Conclusão
	AANI	FRX-WD	Teste t Student
	Média $\pm$ DP (n)	Média $\pm$ DP (n)	
Br ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	4,7 $\pm$ 0,5 (12)	nd	
Ca ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	nd	154 $\pm$ 2 (9)	
Cl (%)	0,297 $\pm$ 0,030 (12)	0,297 $\pm$ 0,005 (9)	+
Co ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,30 $\pm$ 0,02 (12)	nd	
Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	197 $\pm$ 5 (12)	203 $\pm$ 4 (9)	+
Fe ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	237 $\pm$ 13 (12)	240 $\pm$ 2(9)	+
K (%)	1,18 $\pm$ 0,09 (12)	1,12 $\pm$ 0,09 (9)	+
Mg ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	646 $\pm$ 45 (12)	600 $\pm$ 21 (9)	-
Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	9,4 $\pm$ 0,7 (12)	9,0 $\pm$ 0,5 (9)	+
Mo ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	3,77 $\pm$ 0,17 (12)	nd	
Na (%)	0,27 $\pm$ 0,02 (12)	0,26 $\pm$ 0,01 (9)	+
P (%)	nd	1,17 $\pm$ 0,02 (9)	
Rb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	37 $\pm$ 3 (12)	38,0 $\pm$ 0,5 (9)	+
S (%)	nd	0,77 $\pm$ 0,01 (5)	
Se ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,31 $\pm$ 0,01 (12)	nd	
Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	131 $\pm$ 5 (12)	136 $\pm$ 4 (9)	+

n: número de determinações

nd: elemento não determinado

+ : as médias podem ser consideradas iguais

- : as médias não podem ser consideradas iguais

Fonte: MAIHARA, 2013.

A técnica de AANI se mostrou uma ferramenta poderosa na análise de amostra de fígado bovino, permitindo a quantificação de cerca de 13

elementos, em diferentes níveis de concentração (de % a ng g^{-1}), numa análise puramente instrumental. A técnica de WD-XRF permitiu, igualmente, a determinação simultânea de 12 elementos. Verificou-se a concordância dos resultados obtidos por ambas as técnicas analíticas, por meio do teste t de Student. A validação das metodologias foi realizada pela análise do material de referência certificado Bovine Liver (NIST SRM 1577b).

5.1.6 Avaliação da Composição Mineral de Alimentos Funcionais (Algas e Fungo) Por Fluorescência de Raios-X

Neste estudo realizado Junior (2018), foi investigado através da espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXF) vários elementos minerais em alimentos funcionais. Foram analisadas 16 amostras, secas e trituradas, de produtos à base de algas que são comercializadas em Portugal para preparação de sushi's: 4 algas Kelp (*Fucus vesiculosus*), 1 alga Clorela (*Chlorella pyrenoidosa*), 1 alga Espirulina (*Arthrospira platensis*), 3 algas Nori (*Ulva* spp, *Porphyria* spp), 1 alga Wakame (*Undaria pinnatifida*), 1 alga Arame (*Eisenia bisyclis*), 1 alga Esparguete do Mar (*Himanthalia elongata*), 1 alga Hijiki (*Hizikia fusiformis*), 1 alga Agar Agar (*Gracilaria verrucosa*), 1 alga Kombu (*Laminaria japonica*) e 1 fungo (*Auricularia polytricha*). Observou-se contaminação por arsénio, em todas as amostras, com concentrações que variavam entre $3 \mu\text{g/g}$ (*Auricularia*) e $65 \mu\text{g/g}$ (*Hijiki*) e chumbo, na maioria das amostras, com concentrações detetáveis variando entre $10 \mu\text{g/g}$ (*Wakame*) e $19 \mu\text{g/g}$ (*Arame*), o que não estava indicado em nenhum dos rótulos dos produtos analisados (JUNIOR, 2018).

Apesar dos elementos minerais essenciais em sua maioria estarem em conformidade com as dose diárias recomendadas, os alimentos à base de algas, principalmente as Kelp, Nori, Arame e Hijiki normalmente apresentaram elevadas concentrações de Iodo que chegaram a ultrapassar a DDR em múltiplas vezes (JUNIOR, 2018).

5.1.7 Um método verde, rápido e simples para determinar o valor energético de farinhas e cereais matinais

Os alimentos derivados de cereais contribuem em grande parte para a ingestão calórica da população em geral, uma vez que são consumidos em todo o mundo, por todas as faixas etárias, além de serem frequentemente usados como matéria-prima para a indústria alimentícia.

O Valor Energético (EV) corresponde à soma das contribuições energéticas dos macronutrientes alimentares (proteínas, carboidratos e gorduras) e é exigido nos rótulos dos alimentos pré-embalados. As determinações destes parâmetros baseiam-se em procedimentos analíticos distintos, cada um sendo demorado, trabalhoso e produzindo resíduos (TERRA et al., 2010).

Terra et al. (2010) apresentou modelos multivariados para determinar o conteúdo de EV de alimentos industrializados para consumo humano (100 amostras comerciais de farinhas e cereais matinais de marcas variadas, obtidas em supermercados da região de Campinas/SP.), utilizando espectros de fluorescência de raios X de amostras com parâmetros conhecidos, determinados através de métodos convencionais. O método proposto é uma alternativa aos métodos analíticos convencionais e não requer nenhum reagente, dadas as exigências da “química verde”.

Os resultados permitiram verificar a potencialidade da aplicação da técnica de fluorescência de raios X aliada à quimiometria para se determinar o valor energético em amostras de farinhas e cereais matinais para consumo humano (TERRA et al., 2010).

O tempo reduzido de análise (0,2% do tempo necessário para a aplicação do método convencional) e a não necessidade de uso de solventes tornam o método proposto uma alternativa a ser considerada em substituição ao método convencional de análise empregado atualmente, principalmente em laboratórios industriais e de rotina. Além disso, os erros de previsão externa foram inferiores ao permitido atualmente (20%) pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, o que reforça a aplicação da proposta (TERRA et al., 2010).

5.1.8 Utilização do método de fluorescência de raios X para diferenciar a concentração mineral de leite em pó e composto lácteo e feijão

Um trabalho realizado por Shimamoto (2013), consistiu em utiliza o método de XRF para diferenciar o conteúdo mineral do leite em pó e composto lácteo. É importante destacar que o composto lácteo (uma das amostras testadas), que consiste em uma mistura de gordura vegetal e soro de leite em pó, apresentou as menores concentrações para fósforo, enxofre, potássio e cálcio Tabela 4.

Tabela 4 - Faixa de concentração dos elementos detectados nas amostras de leite em pó e composto lácteo a partir da XRF e do método dos FP

Elemento	K α (keV)	Faixa (10^{-3} g kg $^{-1}$)
P	2,01	(33,2 a 157,7) x 10^2
S	2,31	(16,2 a 24,3) x 10^2
K	3,31	(135,7 a 298,1) x 10^2
Ca	3,69	(49,3 a 280,3) x 10^2
Fe	6,40	ND a 308
Cu	8,04	ND a 60
Zn	8,63	ND a 75
Br	11,9	ND a 65
Rb	13,4	ND a 60

ND = Não detectado.

Fonte: SHINAMOTO, 2013.

Além disso, nessas amostras não foram detectados os elementos ferro, cobre, zinco, bromo e rubídio. Isso é um indicativo da expressiva diferença de composição nutricional mineral entre o leite em pó (seja integral ou desnatado) e esse composto lácteo (SHIMAMOTO, 2013).

O leite é um produto natural composto por água, gordura, vitaminas, proteínas, enzimas e lactose, sendo um dos alimentos que apresenta o elemento cálcio com a maior biodisponibilidade (CQUALI, 2013; BUZINARO et al., 2006; SHIMAMOTO, 2013). Já o composto lácteo não pode ser chamado de leite porque apresenta outros ingredientes em sua composição, é feito a partir de leite, leite reconstituído e/ou derivados de leite, com ou sem outros ingredientes. A base láctea do composto deve ser de no mínimo 51% m/m do total do produto (CQUALI, 2013; SHIMAMOTO, 2013).

No mesmo trabalho o autor quantificou os elementos presentes no feijão. Que pode ser visualizado na tabela 5.

Tabela 5 - Faixa de concentração dos elementos detectados nas amostras de feijão a partir da XRF e do método dos FP

Elemento	K α (keV)	Faixa (g kg ⁻¹)	Elemento	K α (keV)	Faixa (g kg ⁻¹)
Al	1,49	0,86 a 5,42	Ca	3,69	4,06 a 15,54
Si	1,74	0,333 a 2,14	Fe	6,40	0,137 a 0,320
S	2,31	0,166 a 0,990	Cu	8,04	0,029 a 0,045
K	3,31	4,05 a 10,87	Zn	8,63	0,056 a 0,074

Fonte: SHINAMOTO, 2013.

A Tabela 5 apresenta a identificação dos elementos obtidos, principalmente pela energia K α , assim como a faixa de concentração no conjunto amostral obtida para esses elementos, usando-se quantificação pelo método dos FP.

Dentre os metais detectados no feijão, o mais preocupante é o Al. Isso porque, de acordo com a literatura internacional (WHO 2013), o limite aceitável de consumo semanal de alumínio é de no máximo 7 mg por kg de massa corporal. O excesso de alumínio no organismo pode estar associado a diversos problemas de saúde, com fortes indícios de relações com câncer de pulmão, eventos inflamatórios e até com o mal de Alzheimer (QUINTAES, 2000; FIMREITE et al., 1997; GREGER et al., 1985).

FERREIRA et al. (2008) realizaram uma revisão sistemática de literatura produzida entre 1990 e 2005 em trabalhos relacionando a exposição ao alumínio e o risco para desenvolvimento da doença de Alzheimer; dos 34 trabalhos selecionados, 68% apontaram relação entre esse metal e o mal de Alzheimer, 23,5% não apresentaram dados conclusivos e 8,5% não estabeleceram nenhuma relação

Além desse panorama, pesquisas comprovaram que a concentração desse metal tende a aumentar significativamente no alimento preparado em panela de alumínio. Nesse contexto, recomendam-se as panelas de teflon para evitar a transferência de alumínio para os alimentos, assim como a adição de

sal somente após o cozimento nas panelas de alumínio, pois o NaCl acentua ainda mais essa lixiviação (QUINTAES, 2000; SHIMAMOTO, 2013).

5.1.9 Análise quali-quantitativa de minerais essenciais em amostras de tomate (*Lycopersicon Esculentum* Mill)

Santos (2013), analisou amostras comerciais de tomate orgânico e convencional (*Solanum lycopersicum*), comercializados região metropolitana de São Paulo, a partir da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) avaliando os teores dos principais minerais essenciais presentes nesse alimento.

As amostras foram fragmentadas em polpa-casca e sementes, e drenadas em estufa sob temperatura de 60 ± 5 °C por 120 h. As amostras drenadas foram homogeneizadas por moagem a cerca de 200mesh em moinho de ágata, prensadas a 20 MPa sobre base de H₃BO₃, com posterior análise no espectrômetro EDXRF. Os elementos foram quantizados pelo método da calibração multivariada e parâmetros fundamentais (FP), aplicados na correção de efeitos de matriz. A avaliação estatística considerou material de referência certificado NIST 1573a “Tomato Leaves”, sendo a conformidade e aceitabilidade avaliadas pelo índice Z-score e HORRAT (SANTOS, 2013).

Valores certificados ($X_{cert} \pm s$), determinados ($X_{det} \pm s$), limites de quantificação (LQ) e erro normalizado (E_n) referente ao MRC 1573a podem ser vistos na Tabela 6:

Tabela 6 - Avaliação metodologica

Elementos	$X_{cert} \pm s$ (%)	$X_{det} \pm s$ (%)	LQ (%)	E_n
*Mg	(1,20)	$1,01 \pm 0,02$	0,04	***
P	$0,216 \pm 0,004$	$0,24 \pm 0,03$	0,01	0,8
*S	(0,96)	$0,92 \pm 0,01$	0,02	***
K	$2,70 \pm 0,05$	$2,72 \pm 0,01$	0,2	0,4
Ca	$1,526 \pm 0,015$	$1,44 \pm 0,09$	0,3	0,9
	$X_{cert} \pm s$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$X_{det} \pm s$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	E_n
*Cl	(6600)	6458 ± 354	708	***
Mn	246 ± 8	227 ± 19	42	0,9
Fe	368 ± 7	349 ± 17	27	1,0

*Não certificado

Fonte: SANTOS, 2013.

Os resultados mostram que a metodologia estabelecida, de acordo com INMETRO (Orientação sobre validação de métodos analíticos, INMETRO, 2010) permite determinar com exatidão adequada os teores dos elementos P, K, Ca, Mn e Fe em material botânico, visto que, os valores do erro normalizado (En) são $\leq 1,0$. Além disso, fornecer resultados indicativos para Mg, S e Cl, tal qual no MCR. Os limites de quantificação (LQ) demonstram que a metodologia apresenta uma boa sensibilidade, permitindo a determinação de maiores e menores constituintes em materiais botânicos (SANTOS, 2013).

Tabela 7 - Valores determinados para o tomate

		Polpa						Semente					
		Comum			Orgânico			Comum			Orgânico		
		Média	Dev.	DPR%	Média	Dev.	DPR%	Média	Dev.	DPR%	Média	Dev.	DPR%
$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Fe	74	7	9,9	44	6	12,5	111	9	8,0	260	2	0,7
	Cu	**	**	**	**	**	**	42	2	5,4	38	2	4,2
	Zn	**	**	**	**	**	**	35	2	5,4	29	1	2,8
%	K	6,32	0,04	0,7	3,27	0,08	2,5	5,60	0,10	1,6	4,27	0,03	0,6
	Cl*	1,30	0,12	9,5	0,39	0,09	23,3	0,40	0,03	8,7	0,18	0,02	14,0
	P	0,54	0,01	0,7	0,37	0,00	1,0	1,03	0,01	1,0	0,97	0,01	1,1
	S*	0,24	0,01	0,2	0,15	0,00	1,1	0,21	0,01	0,7	0,24	0,00	1,1
	Ca	0,22	0,01	3,1	0,21	0,02	9,3	0,15	0,02	10,2	0,08	0,01	11,2
	Mg*	0,14	0,01	6,3	0,14	0,02	11,4	0,35	0,01	4,1	0,34	0,02	5,3

* Valores indicativos

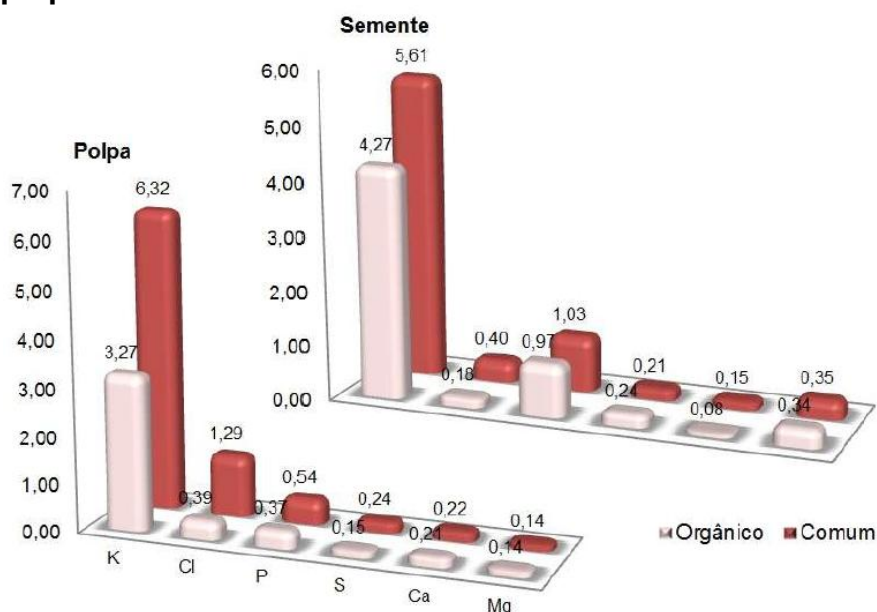
** Não determinado

*** Balanço: CO 93,5 $\pm$ 0,1%

Fonte: SANTOS, 2013.

A Tabela 7 apresenta os valores determinados para polpa e semente analisadas e para uma melhor visualização a Figura 13 mostra o comparativo entre os teores determinados.

Figura 13 - Comparativo entre os teores para os minerais determinados na polpa e semente



Fonte: SANTOS, 2013.

As características para os teores dos minerais observados mostram-se ressaltadas na polpa do tomate comum com destaque para os teores de potássio. Para a semente e polpa, os teores em média são próximos. Destaca-se a concentração de fósforo na semente, porém, apresentam maiores teores de ferro além de apresentar concentrações de cobre e zinco não determinados na polpa.

A técnica de fluorescência de raios x por dispersão de energia, EDXRF, mostrou-se eficiente para o estudo desenvolvido conduzindo a resultados satisfatórios para as amostras analisadas. Dos menores constituintes, foram determinados Fe na polpa $74 \pm 7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $111 \pm 9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para a semente.

A semente ainda mostrou quantidades de $42 \pm 2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Cu e $35 \pm 2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Zn não determinados para a polpa. Dos maiores constituintes, em termos percentuais para a polpa $6,32 \pm 4 \%$ de K, $1,30 \pm 0,12 \%$ de Cl, $0,54 \pm 0,01 \%$ de P, $0,24 \pm 0,01 \%$ de S, $0,22 \pm 0,01 \%$ de Ca e $0,14 \pm 0,01 \%$ de Mg. Na semente os teores para os mesmos minerais são de $5,60 \pm 0,10 \%$ de K, $0,40 \pm 0,03 \%$ de Cl, $1,03 \pm 0,01 \%$ de P, $0,21 \pm 0,01 \%$ de S, $0,15 \pm 0,02 \%$ de Ca e $0,35 \pm 0,01 \%$ de Mg. Apresentam a semente apresenta valores de Mg e P superiores a polpa.

5.1.10 Potencial e aplicação de espectrometria de fluorescência de raios-X para estimar concentração de ferro e zinco em tubérculos de batata

Os esforços de melhoramento para desenvolver altas quantidades de ferro e zinco requerem uma técnica rápida e barata para avaliar concentrações minerais em grande número de amostras. Neste estudo, Sosa et al. (2018) avaliou a viabilidade da aplicação de raios-X espectrometria de fluorescência para estimar ferro e zinco em amostras de tubérculos de batata liofilizados e moídos. Os resultados estão mostrados na Tabela 8.

A calibração, e as validações externas e independentes mostraram altos coeficientes de determinação, 0,93-0,96 para ferro e 0,92-0,97 para zinco, e erros padrão baixos, 1,10–1,44 mg / kg DW para ferro e 0,91–1,06 mg / kg DW para concentrações de zinco, indicando que ferro e zinco podem ser estimados por espectrometria de fluorescência de raios-X precisão.

As calibrações desenvolvidas foram aplicadas para estimar as concentrações de ferro e zinco de centenas de clones de batata biofortificados do programa de melhoramento do International Potato Center, cultivados em 3 locais distintos do Peru. Vinte clones mostrando alta concentração de ferro (acima de 32 mg / kg DW) e 13 clones com alta concentração de zinco (acima de 25 mg / kg DW) foram identificados. A espectrometria de fluorescência de raios X fornece uma custo e ferramenta adequada para os produtores de batatas, em comparação com a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado para filtrar as concentrações de ferro e zinco, especialmente quando um alto número de clones de batata deve ser avaliados em um curto espaço de tempo.

Tabela 8 - Potencial e aplicação de espectrometria de fluorescência de raios-X para estimar concentração de ferro e zinco em tubérculos de batata

Repetition	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn
1	27.57	22.15	21.25	17.64	13.48	14.72
2	27.11	22.68	20.18	17.71	13.65	14.34
3	27.90	23.00	20.60	18.03	13.21	14.97
4	27.58	21.54	20.98	17.42	13.91	14.34
5	27.99	22.73	21.03	17.75	13.64	14.81
6	27.63	23.10	21.09	17.77	13.66	15.22
7	27.33	22.69	20.48	18.84	14.28	15.41
8	28.36	21.63	20.77	18.25	14.55	15.96
Average (mg/kg)	27.68	22.44	20.80	17.93	13.80	14.97
SD	0.39	0.60	0.36	0.45	0.43	0.55
RSD (%)	1.42	2.67	1.72	2.49	3.15	3.67
Recovery (%)	102.53	102.00	103.99	105.45	98.55	99.81
ICP (mg/kg)	27.49	21.79	20.24	17.05	13.59	14.85
Bias	0.68	0.44	0.80	0.93	0.20	0.30

Fonte: SOUSA, 2008.

Um método XRF não destrutivo para estimar a concentração de Fe e Zn em amostras de tubérculos de batata foi desenvolvido e validado. Os resultados mostraram que Fe e Zn podem ser estimados por XRF com muito alta precisão. Estes resultados têm importantes implicações para programas de melhoramento visando o desenvolvimento de batatas biofortificadas com Fe e Zn, uma vez que XRF permite a avaliação de um grande número de amostras de forma rápida e barata método. Vale ressaltar que, embora XRF é um rápido técnica, a preparação de amostras para converter os tubérculos de batata em amostras secas em pó é demorado. Mais pesquisas na CIP na aplicação XRF inclui a estimativa de Fe e Zn em batata doce amostras de tubérculos. Nessa descoberta também pode ser útil para desenvolver XRF métodos para outras culturas de raízes e tubérculos no futuro próximo (SOUSA, 2008).

5.1.11 Determinação direta de minerais em dietas humanas por infravermelho espectroscopia e fluorescência de raios X

O uso de espectroscopia no infravermelho próximo e médio e fluorescência de raios-X (XRF) para determinar a concentração de elementos minerais em dietas humanas espanholas foram investigados por Marques (2014). O autor analisou trinta e cinco comidas infantis comerciais, 6 cardápios de menus de fast foods e 13 amostras de cantinas universitárias foram analisadas por espectroscopia de infravermelho e XRF e espectros avaliada usando dados de referência obtidos por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES).

Modelos para determinação de cálcio, potássio, ferro, magnésio, sódio e zinco foram construídos e validados. Os espectros foram pré-tratados usando diferentes algoritmos de pré-processamento (correção de dispersão multiplicativa, padrão variação normal, primeira derivada, correção de sinal ortogonal, suavização e centro médio) antes de desenvolver a calibração modelos utilizando mínimos quadrados parciais e foram avaliados por validação cruzada e validação externa. o coeficientes de determinação mais altos na validação (R^2 val) e o menor erro relativo médio quadrático de predição foram obtidos para determinação de potássio por MIR (0,86 e 11%), NIR (0,9 e 11%) e FRX (0,9 e 10%) (MARQUES, 2014).

MIR, espectroscopia NIR e técnicas de fluorescência de raios-X alternativas rápidas e verdes para determinar cálcio, potássio, ferro, magnésio e zinco nas dietas humanas, sendo a XRF a melhor escolha nas principais parte dos casos. O teor de potássio e zinco foi facilmente previsto com todos as técnicas, obtendo bons resultados. Para o ferro, o MIR foi a melhor técnica para fazer isso e para o XRF de cálcio foi o melhor (MARQUES, 2014).

Este estudo indica que as espectroscopias XRF, MIR e NIR, combinadas quimiometria, poderia ser aplicado como um método rápido e verde para a determinação dos principais minerais nas dietas humanas. Para sódio, XRF não pode ser usado e para previsão de conteúdo de magnésio usando XRF, NIR e MIR devem ser investigados. Em suma, esses estudos evidenciaram os pontos fortes e fracos dos métodos de espectroscopia direta para a

determinação dos principais minerais presentes nas dietas e oferta procedimentos rápidos para a avaliação dessas amostras (MARQUES, 2014).

5.2 SÍNTESE DAS PESQUISAS UTILIZANDO O MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os resultados das pesquisas verificadas nos tópicos anteriores estão apresentados no Quadro 7 na forma resumida. Bastos et al. (2017), comprovou pela técnica que o sal rosa do himalaia é mais rico em minerais do que o sal comum de mesa. Barbosa (2018) usou a mesma técnica, com o intuito de estimar a concentração de minerais e contaminação por metais pesados em suplementos no mercado português (Maca negra, Maca vermelha, Maca amarela, Maca xpresso, Goji, Cacau em pó, Moringa, Proteína de Cânhamo, Ashwagandha, Camu Camu) de maneira geral foram observados concentrações adequadas de P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, I, e Pb.

QUADRO 7 – Principais linhas de pesquisa utilizando o método de fluorescência de raios X – XRF

AUTOR /ANO	OBJETIVOS	CONCLUSÃO
BASTOS et al. (2017)	Comparar a composição química do sal de cozinha e sal rosa do himalaia.	Pelo método XRF, mostrou que o sal rosa do himalaia possui maior quantidade de minerais essenciais.
BARBOSA (2018)	Avaliou a concentração de minerais e contaminação metais pesados em suplementos do mercado português.	A técnica XRF foi eficaz na caracterização de minerais e metais pesados, alguns suplementos apresentaram elevado teor de chumbo.
RODRIGUES (2012)	Identificar agrotóxicos utilizados em feijão.	A técnica de difração de raios X foi capaz de caracterizar os diferentes tipos de ingredientes ativos de agrotóxicos utilizados em feijão.
OLIVEIRA et al. (2006)	Determinar a composição mineral por XRF dispersiva em frutos exóticos tropicais brasileiros.	Mangaba, Jenipapo, pitanga, tamarindo, abiu, jambo rosa, jambo e macaúba puderam ser caracterizados pelo método de XRF.
MAIHARA Et al. (2013)	Aplicação da técnica XRF na análise de fígado	A técnica mostrou ser uma ferramenta eficaz na

	bovino.	análise de fígado bovino, permitindo a quantificação de 13 elementos minerais.
JUNIOR (2018)	Avaliar a composição mineral de algas utilizadas em sushi's comercializadas em Portugal.	Todas as amostras foram quantificadas em termos de composição mineral, algumas apresentaram elevadas concentrações de iodo sendo prejudicial a saúde.
TERRA et al. (2010)	Determinar o valor energético de cereais e farinhas matinais.	Os resultados permitiram verificar a potencialidade da aplicação da técnica de fluorescência de raios X aliada à quimiometria para se determinar o valor energético em amostras de farinhas e cereais matinais para consumo humano
SHIMAMOTO (2013),	Utilização do método de fluorescência de raios X para diferenciar a concentração mineral de leite em pó e composto lácteo e feijão.	O método XRF foi eficaz na análise de composição mineral do leite em pó, composto lácteo e feijão.
SANTOS (2013)	Análise quali-quantitativa de minerais essenciais em amostras de tomate (<i>Lycopersicon Esculentum</i> Mill).	Os limites de quantificação (LQ) demonstram que a metodologia apresenta uma boa sensibilidade, permitindo a determinação de maiores e menores constituintes em materiais botânicos.
SOSA et al.(2018)	Potencial e aplicação de espectrometria de fluorescência de raios-X para estimar concentração de ferro e zinco em tubérculos de batata.	Os resultados mostraram que Fe e Zn podem ser estimados por XRF com muita alta precisão. Estes resultados têm importantes implicações para programas de melhoramento visando o desenvolvimento de batatas biofortificadas com Fe e Zn, uma vez que XRF permite a avaliação de um grande número de amostras de forma rápida e barata método.
MARQUES (2014)	Determinação direta de minerais em dietas humanas por infravermelho espectroscopia e fluorescência de raios X.	Este estudo indica que as espectroscopias XRF, MIR e NIR, combinadas quimiometria, poderia ser aplicado como um método rápido e verde para a determinação dos

		principais minerais nas dietas humanas.
--	--	---

FONTE: Autoria Própria

Rodrigues (2012) investigou os ingredientes ativos que compõem os agrotóxicos que são o imidacloprido, a ciromazina, o dimetomorfe, o diafentiurom, a famoxadona e o mancozebe, utilizados na cultura do feijão. Os resultados apontaram que os agrotóxicos analisados são materiais com características cristalinas e que a técnica de difração de raios X foi capaz de caracterizar os diferentes tipos de ingredientes ativos.

Já Oliveira et al. (2006), utilizou a técnica XRF para determinar a composição mineral de frutos exóticos brasileiros (Abiu, Jenipapo, Jambo Rosa, Jambo Vermelho, Macaúba, Mangaba, Pitanga e Tamarindo. A técnica assim como os outros trabalhos mostrou ser eficiente na determinação de concentrações de macro e microminerais, sendo eles o K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn e Br.

Maihara et al. (2013), apresentou os resultados preliminares das análises em uma amostra de fígado bovino. O trabalho em estudo apresentou resultados positivos em determinar as concentrações dos elementos constituintes constituintes Cl, K, Na, P e S e dos elementos traço Br, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Rb, Se e Zn. De modo semelhante Junior (2018), investigou pela técnica 16 amostradas de algas utilizadas em prepações de sushi's comercializadas em portugal, mostrando ainda que foi possível detectar concentrações consideráveis de chumbo – Pb, ultrapassando a dose diária recomendada em portugal.

Em uma perspectiva diferente, Terra et al. (2010), analisou o valor energético (EV) de farinhas e cereais matinais (proteínas, carboidratos e gorduras) pelo método de fluorescência de raios X. O método instrumental XRF, foi descrito pelo autor como uma alternativa mais eficiente do que os métodos analíticos convencionais (método Kjeldahl - proteínas, método Lane-Eynon – carboidratos e Método de Bligh & Dyer – lipídios) que requer solventes e utilização de procedimentos complexos.

Shimamoto (2013), utilizou a técnica para diferenciar a concentração mineral de leite em pó e composto lácteo. O autor pode constatar que o leite é mais rico em P, S, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Br e Rb do que o composto lácteo. Isso é um indicativo da expressiva diferença de composição nutricional mineral entre o leite em pó (seja integral ou desnatado) e esse composto lácteo.

Uma análise quali-quantitativa de minerais essenciais em amostras de tomate foi realizado por Santos (2013). O autor analisou amostras comerciais de tomate orgânico e convencional (*Solanum lycopersicum*), comercializados região metropolitana de São Paulo, a partir da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) avaliando os teores dos principais minerais essenciais presentes nesse alimento). Os resultados encontrados mostram que a técnica de Fluorescência de raios X permitiu determinar com exatidão adequado os teores dos elementos P, K, Ca, Mn e Fe nas amostras botânicas.

Uma outra amostra botânica analisada pelo método, foi a de tubérculos de batata no qual Sosa et al. (2018) utilizou a espectrometria de Fluorescência de raios X para estimar a concentração de ferro e zinco. O ponto positivo encontrado foi que a técnica estimou o teor de Fe e Zn com alta precisão. O que foi avaliado pelo autor como uma importante implicação para programas de melhoramento visando o desenvolvimento de batatas biofortificadas com Fe e Zn, uma vez que XRF permite avaliar um grande número de amostras de forma rápida e barata do que os métodos tradicionais existentes.

De forma diferente Marques (2014), realizou a investigação de minerais em dietas humanas por XRF. O autor analisou 35 comidas infantis comerciais, 6 cardápios de fast foods e 13 amostras de refeições servidas em cantinas universitárias. A técnica avaliou principalmente o teor de Ca, K, Fe e Mg, que puderam ser constatados pelo método porém em baixa concentração.

De forma geral, as pesquisas mostraram a viabilidade da técnica de Fluorescência de raios X, sendo comumente usada para a determinação de espécies inorgânicas, como por exemplo, minerais essenciais e metais pesados.

Na área de alimentos o método mostrou ser viável e apresentou bons resultados para análise de minerais em arroz e seus subprodutos, cereais, farinhas de trigo, milho e farinhas de suplementos alimentares. Bem como identificação de resíduos de agrotóxicos em feijão, no estudo de composição mineral de frutos exóticos, na análise de fígado bovino, em algas utilizadas para preparo de sushi's, em leite em pó e compostos lácteos, em tomates e tubérculos de batata.

Uma das principais vantagens da técnica é a sua alta sensibilidade, capaz de identificar componentes químicos em até sub-ppm. Chamando a atenção de diferentes áreas em virtude do alto potencial que esta técnica possui de fornecer informações de maneira não invasiva, ou seja, por ser uma técnica não destrutiva. Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou seqüencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico.

Uma de suas desvantagens é devido o alto custo de aquisição do equipamento, porém o investimento é compensado devido as análises não precisarem de aquisição de reagentes. Por outro lado a técnica requer habilidade do operador, pois o método é muito sensível, a técnica tem suas limitações intrínsecas, estando entre as mais significativas a espessura do material a ser analisado e reduzir a influência de interferência de outras partículas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Fluorescência de raios X tem sido nos últimos anos utilizada pela comunidade científica por ser um método de análise de alta sensibilidade e reprodutibilidade contribuindo para o desenvolvimento tecnológico. A aplicação desse método na área da Tecnologia de Alimentos é promissor, pois o Brasil é dos principais produtores de alimentos do mundo. Fazendo com que novas descobertas tecnológicas usando o método seja cada vez mais requisitado nas indústrias alimentícias.

O método é rápido, preciso e não destrutivo, e geralmente requer apenas um mínimo de preparação da amostra, descartando também, preparações de análises complexas. A sucessiva procura por métodos cada vez mais seletivos, versáteis, econômicos e robustos é um dos fatores que mantém o desenvolvimento desta área. Esta procura por novas alternativas tem favorecido o desenvolvimento e utilização de muitas técnicas analíticas instrumentais, grande parte das quais, além de representar um avanço consistente da própria área, tem sido fundamental para o desenvolvimento de muitos campos da ciência.

Dessa forma, no contexto das pesquisas que já foram realizadas, a espectrometria de fluorescência de raios-X está progredindo. Pode-se dizer hoje, que a técnica está sendo disseminada na comunidade científica, por sua habilidade em determinar elementos químicos em até sub-ppm, de forma rápida, confiável, sem destruir a matriz; dando agilidade principalmente em rotinas laboratoriais de aplicação industrial e pesquisas científicas.

REFERÊNCIAS

- AIGINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. **A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region**. Nuclear Instruments and Methods, v. 114, n. 1, p. 157-158, 1985.
- AOAC INTERNATIONAL. **Official methods of analysis**. 16^a ed., 3^a rev. Gaithersburg: Published by AOAC International, 1997. v.2, cap. 32, p.1-43.
- ALEXANDRE, T. L. **Espectrometria de Raios-X aliada à Quimiometria no estudo de vegetais**. Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, São Paulo. [s.n], 2007.
- ASLAM, M.; ANWAR, F.; NADEEN R.; RASHID, U.; KAZI, T. G.; NADEEM M. **Mineral Composition of Moringa oleifera Leaves and Pods Different Regions of Punjab, Pakistan**. Asian Journal of Plant Sciences. 4, 417-421. (2005)
- BARBOSA, A. D. **Avaliação da Composição Mineral de Suplementos Alimentares, por Fluorescência de Raios-X**. 2018. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2018.
- BARBOSA, C. O.; LOPES, I. B. M.; MORGANO, M. A.; ARAÚJO, M. A. M.; MOREIRA-ARAÚJO, R. S. R. **Conteúdo de minerais dos ingredientes e da multimistura**. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 26(4): 916-920, out.-dez. 2006.
- BODE, P.; BUENO, M. I. M. S.; BORTOLETO, G. G.; HOFFMANN, G.; VAN DEN INGH, T. S. G. A. M.; Rothuizen, J.; **Anal. Bioanal. Chem.** 2008, 390, 1653.
- BOHLEN, A.; R. ELLER.; KLOCKENKÄMPER, K.; TÖLG, g. **Microanalysis of solid samples by totalreflection X-ray fluorescence spectrometry**. Anal.Chem., 59: 2551, 1987.
- BOER, D. K. G., KLOCKENKÄMPER, W. W. – **Total reflection X-ray fluorescence of single and multiple thin-layer samples**. Spectrochim. Acta, 46B: 1323, 1991.
- BORTOLETO, G. G. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos Usando Espectrometria de Raios-X e Quimiometria**. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.
- BASTOS, R. O. ; BIASI, G. E. V.; PARREIRA, P. S. ; APPOLONI, C. R. . **Granulometry and Moisture Influence for In Situ Soil Analysis by Portable**

EDXRF. AIP Conference Proceedings, v. 1351, p. 317-320 (2017)

BERNEIKE, W. - **Basic features of total-reflection Xray fluorescence analysis on silicon wafers.** Spectrochim. Acta, 48B: 269, 1993.

ESCOLA ESTADUAL DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL - EEEP Ensino Médio Integrado à Educação Profissional. **Curso Técnico em Nutrição e Dietética.** 103 p. Fortaleza - Ceará. 2013

BUENO, M.I.M.S; AMARAL, L.C. **X-ray Fluorescence Determination of Absorbed Copper on Activated Charcoal after Glycerin Complexation.** Química nova. 21 (4): 434-436, 1998.

BUZINARO, E. F.; ALMEIDA, R. N. A.; MAZETO, G. M.F.S.; **Biodisponibilidade do cálcio dietético,** Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia, v. 50, n. 5, p. 852-861, 2006.

CAO, H.; CHEN, J.; ZHANG, J.; ZHANG, H.; QIAO, L.; MEN, Y. **Heavy metals in rice and garden vegetables and their potential health risks to inhabitants in the vicinity of an industrial zone in Jiangsu, China.** Journal of Environmental Sciences 2010, 22(11) 1792–1799.

CARVALHO, M. S. et al. **Preconcentration method for the determination of thorium in natural water by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 253, n. 2, p. 253-256, 2005

CQUALI, L. – **Monitoramento da Qualidade do Leite.** Disponível em:<<http://www.cquali.gov.br>>. Acesso em 07 de mai. 2013.

DA-COL, J. A.; SANCHEZ, R. O.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. **análise exploratória rápida e não destrutiva (screening) da presença de elementos químicos tóxicos em material escolar por fluorescência de raios x.** Quim. Nova, Vol. 36, No. 6, 874-879, 2013

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química;** vol.01; Ed. Edgard Blucher; São Paulo, 1972; cap.09

FERREIRA, P. C.; PIAI, K. A.; TAKAYANAGUI, A. M. M.; SEGURA-MUÑOZ, S. I.; **Alumínio como fator de risco para a doença de Alzheimer,** Revista Latino-Americana de Enfermagem, v. 16, n. 1, p. 151-157, 2008.

FILHO, N. V. **Técnica de fluorescência de raios x e suas variantes.** Apostila. Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

FIMREITE, N.; HANSEN, O. O.; PETTERSEN, H. C.; **Aluminium concentrations in selected foods prepared in aluminium cookware, and its**

implications for human health, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 58, n. 1, p. 1-7, 1997.

GREGER, J. L.; GOETZ, W.; SULLIVAN, D.; **Aluminum levels in foods cooked and stored in aluminum pans, trays and foil**, **Journal of Food Protection**, v. 48, n. 9, p. 772-777, 1985.

INCZÉDY, J.; LENGYEL, T.; URE, A. M.; **Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules**, 3rd ed., International Union of Pure and Applied Chemistry: Oxford, 1998.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ - IAL. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos** - 4ª Edição 1ª Edição Digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008 p. 1020

JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-Ray Spectrometry**. New York, Marcel Dekker, 1981.

JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Second edition. New York: Wiley, 1999.

MAIHARA, V.A.; SATO, I.M.; FÁVARO, D.I.T.; SALVADOR, V. L.; VASCONCELLOS, M.B.A. **APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X EM AMOSTRA DE FÍGADO BOVINO**. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, São Paulo, 2013.

OKADA, I. A.; DURAN, M. C.; BUZZO, M. L.; DOVIDAUSKAS, S.; SAKUMA, A. M.; ZENEBON, O.; **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 2007, 27, 492.

OLIVEIRA, A. L.; ALMEIDA, E.; SILVA, E. FERNANDA, B. R. **ELEMENTAL CONTENTS IN EXOTIC BRAZILIAN TROPICAL FRUITS EVALUATED BY ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE**. Sci. Agric, Piracicaba, v. 63, n. 1, p.82-84, jan. 2006.

PANANALYTICAL (Estados Unidos). **Spectris Company (Org.). Ready for any sample type**. 2017. Disponível em: <<http://www.panalytical.com/Epsilon-3XLE/Applications.htm>>. Acessado em: 29 mar. 2017.

PALERMO, J.R. **Bioquímica da nutrição**. São Paulo: Atheneu, 2008.

PAZINATO, M. S.; BRAIBANTE, M. E. F. **Oficina Temática Composição Química dos Alimentos: Uma Possibilidade para o Ensino de Química**. Quím. nova esc. – São Paulo-SP, BR.Vol. 36, N° 4, p. 289-296, NOVEMBRO 2014

JUNIOR, P. W. **Avaliação da Composição Mineral de Alimentos Funcionais (Algas e Fungo) Por Fluorescência de Raios-X**. 2018. 98 f. Dissertação

(Mestrado) - Curso de Engenharia Eletrônica, Ciências, Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2018.

LU, L.; XIE, R.; LIU, T.; WANG, H.; HOU, D.; DU, Y.; HE, Z.; YANG, X.; SUN, H.; TIAN, S. **Spatial imaging and speciation of Cu in rice (*Oryza sativa* L.) roots using synchrotron-based X-ray microfluorescence and X-ray absorption spectroscopy.** Chemosphere 175, 356-364, 2017.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. **Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X.** Química Nova, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.

NASCIMENTO-DIAS, B. L.; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. **A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X.** Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 39, nº 4. 2017

NEIVA, A. C. ET AL. **Cuidados com picos espúrios no uso de espectroscopia de fluorescência de raios x para a análise de peças metálicas pré-hispânicas do museu de arqueologia e etnologia da usp.** in: iii simpósio de técnicas avançadas em conservação de bens culturais, 2006, olinda. arc - revista brasileira de arqueometria restauração conservação. aerpa, edição especial n. 1, março, 2006.

QUINTAES, K. D. **Utensílios para alimentos e implicações nutricionais,** Revista de Nutrição, v. 13, n. 3, p. 151-156, 2000.

RODRIGUES, L. **ESTUDO DE AGROTÓXICOS USADOS EM AGRICULTURA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.** 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Nuclear, Programa de Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, W. P. C.; GRAMACHO, D. R.; TEIXEIRA, A. P.; COSTA, A. C. S.; KORN, M. G. A.; J. **Braz. Chem. Soc.** 2008, 19, 1.

SANTOS, A. F. **ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA DE MINERAIS ESSENCIAIS EM AMOSTRAS DE TOMATE (LYCOPERSICON ESCULENTUM MILL) APLICANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA EDXRF.** Anais do Conic-Semesp. Volume 1, 2013 - Faculdade Anhanguera de Campinas - Unidade 3. ISSN 2357-8904

SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; POPPI, R. J. **Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-x de energia dispersiva.** Instituto de Química, Universidade Estadual de campinas, CEP 13081-970, Campinas - SP. Quim. Nova, Vol. 25, No. 6, 949-956, 2002

SCHIMIDT, F.; CORNEJO-PONCE, L.; BUENO, M.I.M.S.; **Determination of some rare earth elements by EDXRF and artificial neural networks**. X-ray Spectrometry. 32 (6): 423-427, 2003.

SHIMAMOTO, G. G. **POTENCIALIDADES DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X ALIADA À QUIMIOMETRIA NA ANÁLISE DE COSMÉTICOS E ALIMENTOS**. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química da Unicamp, Unicamp, Campinas, 2013.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 31-36; p. 317-342, 2009

SOSA, P.; GUILD, G.; BURGOS, G.; BONIERBALE, M.; FELDE, T. Z. **Potential and application of X-rayfluorescence spectrometry to estimate iron and zinc concentration in potato tubers**. Journal of Food Composition and Analysis 70 (2018) 22–27.

TERRA, J.; ANTUNES, A. M.; BUENO, M. I. M. S. **Um método verde, rápido e simples para determinar o valor energético de farinhas e cereais matinais**. Quim. Nova, Vol. 33, No. 5, 1098-1103, 2010

WASTOWSKI, A. D.; ROSA, G. M.; CHERUBIN, M. R.; RIGON, J. P. G. **Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF)**. Quim. Nova, Vol. 33, No. 7, 1449-1452, 2010

WEST, M.; ELLIS, A.T.; KREGSANER, P.; POTTS, P.J.; STRELI, C.; VANHOOF, C.; WOBRAUSCHEK, P.; ANAL, J. At. **Spectrom**. 10 1304. 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - **Chemical hazards in drinking-water-aluminium**. Disponível em:

<http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/aluminium/en/>.

Acesso em 14 de maio 2018.