

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

**JAROSLAU ELITON MUDREI
LUCIANO DA SILVA MARTINS**

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO EM AMOSTRAS DE FARINHA DE
MILHO (FUBÁ) POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA**

PONTA GROSSA

2022

**JAROSLAU ELITON MUDREI
LUCIANO DA SILVA MARTINS**

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO EM AMOSTRAS DE FARINHA DE
MILHO (FUBÁ) POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA**

**Determination of iron content in corn flour (fubá) samples by flame atomic
absorption spectrometry**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador (a): Prof. Me. Luiz Alberto Chavez Ayala

Coorientador (a): Prof. Dr. Marcos André Bechlin

PONTA GROSSA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**JAROSLAU ELITON MUDREI
LUCIANO DA SILVA MARTINS**

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO EM AMOSTRAS DE FARINHA DE
MILHO (FUBÁ) POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 11 de novembro de 2022

Prof. Me. Luis Alberto Chavez Ayala
Mestrado em Tecnologia de Alimentos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Ciro Maurício Zimmermann
Doutor em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Me. Simone Bowles
Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**PONTA GROSSA
2022**

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer a todas as pessoas que fizeram parte da nossa trajetória, em especial as nossas famílias que sempre estiveram presentes e que nos incentivaram e contribuíram para a nossa formação.

Agradecemos ao nosso orientador Prof Me. Luis Alberto Chavez Ayala por todo apoio, incentivo e pela sabedoria com que nos guiou neste trabalho.

Ao nosso coorientador Prof. Dr. Marcos André Bechlin pelo direcionamento para a execução da metodologia utilizada nas análises, pela paciência e dedicação.

A todos os professores que sempre estiveram dispostos a ajudar e contribuir para nossa formação tornando possível nosso sonho.

Aos nossos amigos da graduação que compartilharam os inúmeros desafios, sempre com espírito colaborativo e que nos motivaram a nunca desistir.

A coordenação do curso e secretaria por nos ter dado a oportunidade e todas as ferramentas necessárias para chegar até a conclusão deste ciclo.

RESUMO

Martins, Luciano da Silva; Mudrei, Jaroslau Eliton. **Determinação do teor de ferro em amostras de farinha de milho (fubá) por espectrometria de absorção atômica em chama**. 2022 44p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2022.

A deficiência de ferro é a causa mais comum da anemia em todo o mundo. A alta prevalência dessa doença vem causando desde o século XX problemas as populações, principalmente nas comunidades mais carentes, gerando um problema socioeconômico. No Brasil, a ANVISA estabeleceu por meio da RDC n°344 de 2002 a obrigatoriedade aos fabricantes de realizar a fortificação das farinhas trigo e de milho com 4,2 mg de ferro e 150 μg de ácido fólico a cada 100 g de farinha. Essa medida tem o objetivo de auxiliar no combate a anemia ferropriva. A fortificação demonstrou resultados positivos no combate à doença no país, porém os resultados foram abaixo do esperado. Diante disso, a resolução foi revisada e substituída pela RDC n°150 de 2017 que estabeleceu os limites de adição de 4 a 9 mg de ferro e 140 a 220 μg de ácido fólico a cada 100 g de farinha. A nova resolução traz a exigência da adição de compostos de ferro que apresentem alta biodisponibilidade. As análises foram realizadas via digestão úmida no preparo das amostras e por espectrometria de absorção atômica em chama para quantificar o teor de ferro. Os resultados demonstraram uma variedade de teores de ferro entre os fabricantes, apresentando em 33% das amostras valores acima do limite máximo permitido pela legislação, 22% apresentaram valores abaixo e 45% dentro dos limites estabelecidos.

Palavras-chave: anemia ferropriva; ferro; fortificação; farinha de milho; espectrometria.

ABSTRACT

Martins, Luciano da Silva; Mudrej, Jaroslau Eliton. **Determination of iron content in corn flour (fubá) samples by flame atomic absorption spectrometry**. 2022 44p. Completion of course work (Bachelor of Chemical Engineering) – Federal Technology University Paraná. Ponta Grossa, 2022.

Iron deficiency is the most common cause of anemia worldwide. The high prevalence of this disease has been causing problems for populations since the 20th century, especially in the poorest communities, generating a socioeconomic problem. In Brazil, ANVISA established through RDC n°344/2002 the obligation for manufacturers to fortify wheat and corn flour with 4.2 mg of iron and 150 µg of folic acid every 100g of flour. This measure aims to help fight iron deficiency anemia. The fortification demonstrated positive results in combating the disease in the country, but the results were below expectations. In view of this, the resolution was revised and replaced by RDC n°150/2017 that established the addition limits of 4 to 9 mg of iron and 140 to 220 µg of folic acid each 100g of flour. The new resolution requires the addition of iron compounds that have high bioavailability. The analysis were performed via wet digestion in the preparation of the samples and by flame atomic absorption spectrometry to quantify the iron content. The results showed a variety of iron contents among the manufacturers, with 33% of the samples presenting values above the maximum limit allowed by legislation, 22% presenting values below and 45% within the established limits.

Keywords: iron deficiency anemia; iron; fortification; corn flour; spectrometry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura anatômica do grão de milho.....	14
Figura 2 - Processamento do milho via seca.....	16
Figura 3 - Etapas de uma análise química utilizando métodos espectroscópicos	26
Figura 4 - Classificação dos comprimentos de onda do espectro	27
Figura 5 - Curva de calibração da solução padrão de ferro.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Destinação do milho no Brasil em milhões de toneladas nos últimos 6 anos.....	15
Tabela 2 - Principais produtos obtidos através da moagem via seca do milho.....	17
Tabela 3 - Concentração de ferro no organismo.....	18
Tabela 4 - Ingestão Diária de Recomendada de ferro.....	19
Tabela 5 – Aumento de Hemoglobina em relação à Administração Oral Diária de Ferro.....	20
Tabela 6 – Comparação de diferentes métodos analíticos.....	24
Tabela 7 – Média e desvio padrão dos teores de ferro (mg/100g) dos lotes 1 e 2 de cada marca.....	36
Tabela 8 – Média e desvio padrão da concentração de ferro (mg/L) nas amostras	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIMILHO	Associação Brasileira de Milho
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
IDR	Ingestão Diária Recomendada
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectrometry
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
OMS	Organização Mundial da Saúde
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
WHO	World Health Organization

LISTA DE SÍMBOLOS

$(CH)_n$	Composto orgânico genérico
μm	Micrograma
CO_2	Dióxido de carbono
dL	Decilitro
H_2O	Água
HNO_3	Ácido nítrico
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
L	Litro
mL	Mililitro
g	gramas
Kg	quilogramas
nm	nanômetros

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivos específicos.....	14
3	REFERÊNCIAL TEÓRICO.....	15
3.1	Milho no Brasil.....	15
3.2	Processamento dos grãos de milho	16
3.3	Anemia por deficiência de ferro	18
3.4	Ferro e a importância da fortificação das farinhas.....	22
3.5	Legislação para a fortificação de farinhas	23
3.6	Métodos analíticos	24
3.6.1	Volumetria	25
3.6.2	Métodos espectroscópicos	26
3.6.3	Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)	28
3.6.4	Espectrometria de absorção atômica em chama	29
4	METODOLOGIA	32
4.1	Instrumentação.....	32
4.2	Reagentes	32
4.3	Procedimento experimental.....	32
4.3.1	Amostragem	33
4.3.2	Digestão via úmida	34
4.3.3	Construção da curva de calibração	34
4.3.4	Leitura da absorbância das amostras.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Curva de calibração da solução padrão de ferro.....	36
5.2	Teor de ferro nas amostras de farinha de milho.....	37
5.3	Limite de detecção e limite de quantificação.....	38
6	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

Cada vez mais a fortificação das farinhas de trigo e milho com ferro e ácido fólico tem demonstrado sua importância no combate da anemia ferropriva e no subdesenvolvimento de bebês durante a gestação. A deficiência de ferro no organismo é a causa mais comum da anemia no Brasil, além de trazer complicações na gestação como a alteração no desenvolvimento neurológico fetal.

Considerando o fato de que as farinhas de trigo e milho estão frequentemente presentes na alimentação brasileira, em pães, bolos, biscoitos, entre outros, alimentos de baixo custo, a ANVISA estabeleceu pela Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº150 de 13 de abril de 2017, os requisitos para o enriquecimento das farinhas de trigo e de milho com ferro e ácido fólico. Essa resolução estabelece a obrigatoriedade da fortificação das farinhas pelos fabricantes, com a adição de 4 a 9 miligramas de ferro a cada 100 gramas de farinha e de 140 a 220 microgramas de ácido fólico a cada 100 gramas de farinha, com o objetivo de reduzir a incidência da anemia ferropriva no país. Em relação a biodisponibilidade, a legislação estabelece que devem ser utilizados o sulfato ferroso e o fumarato ferroso, pois estudos apontam que outros compostos como ferro reduzido possuem baixa absorção pelo organismo.

Neste contexto, o trabalho de conclusão de curso tem por objetivo avaliar o teor ferro de amostras de farinha de milho de diferentes fabricantes por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e verificar se os fabricantes estão de acordo com a legislação vigente.

A espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente da fonte de radiação primária, por átomos gasosos em seu estado fundamental. Esta técnica pode ser utilizada para a determinação quantitativa de metais, semimetais e alguns não metais (KRUG et. al 2004).

Este trabalho tem a finalidade de mostrar a importância da fortificação das farinhas, pois a anemia ferropriva é um problema nutricional muito grave que acomete crianças e gestantes, uma vez que gera custo para o Sistema Único de Saúde, a anemia se torna um problema socioeconômico. Outra finalidade é apresentar um estudo sobre a importância da espectrometria de absorção atômica para a análise em questão, bem como suas vantagens em relação a outras técnicas.

2 OBJETIVOS

Avaliar o teor de ferro em amostras de farinha de milho fortificadas e comercializadas na região de Ponta Grossa e verificar se estão dentro dos limites estabelecidos pela Resolução nº 150, de 13 de abril de 2017 da Anvisa.

2.1 Objetivos específicos

- Estabelecer comparação do teor de ferro encontrado em cada amostra com a legislação vigente para verificar se estão cumprindo as normas estabelecidas;
- Realizar uma revisão bibliográfica entre os métodos de espectrometria de absorção atômica em chama e espectroscopia de emissão óptica por laser na determinação do analito em amostras sólidas.

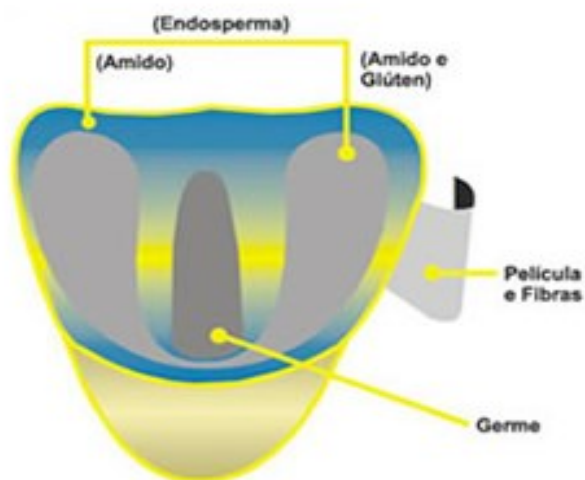
3 REFERÊNCIAL TEÓRICO

A seção a seguir tem o objetivo de fazer uma breve revisão bibliográfica sobre os fatores envolvidos na fortificação das farinhas de milho bem como os benefícios no combate da anemia ferropriva e, apresentar a espectrometria de absorção atômica em chama.

3.1 Milho no Brasil

O milho (*Zea Mays*) é um importante alimento consumido e cultivado em grande parte do mundo devido as suas excelentes propriedades nutricionais, este cereal é uma ótima fonte de matéria prima e pode ser transformado em diversos derivados através do seu processamento para a indústria alimentícia. Os grãos de milho podem ser encontrados na cor amarela, branca ou variam do preto ao vermelho. O peso dos grãos varia entre 250 e 300 mg e, é composto por aproximadamente 72% de amido, 9,5% de proteínas, 9% de fibra e 4% de óleo. Em sua anatomia ele possui algumas estruturas principais, sendo elas, o endosperma que corresponde a maior parcela do grão, apresentando basicamente amido em sua composição (cerca de 88%), o pericarpo sendo a película que recobre o grão e é rica em fibras e o germe que é o embrião do grão, utilizado como fonte de óleo de milho (PAES, 2006).

Figura 1 - Estrutura anatômica do grão de milho



Fonte: ABIMILHO (2019)

Apesar da grande necessidade na culinária, a maioria da produção deste cereal é destinada como forma de ração animal (53% do total produzido no mundo), enquanto a destinação para consumo humano é de apenas 2%. Estados Unidos, China e Brasil são atualmente os maiores produtores mundiais de milho, na safra 2019/20, juntos representaram 64% das 1,11 bilhão de toneladas que foram produzidas (ABIMILHO, 2020).

O Brasil é o terceiro maior produtor e exportador em escala mundial e concentra grande parte de sua produção destinada ao consumo animal. Os maiores produtores desse cereal no país são: Mato Grosso, Paraná, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais (COÊLHO, 2020).

Na tabela 1, é possível observar quais as destinações do milho produzido no Brasil ao longo dos últimos anos.

Tabela 1 - Destinação do milho no Brasil em milhões de toneladas nos últimos 6 anos

Ano	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21	21/22
Estoque Inicial	6,7	14,6	13,4	10,5	10,7	6,9
Produção	100	82,5	101,3	103,2	86,3	121,7
Importação	1	0,9	1,6	1,5	3,5	1,5
Consumo de substitutos	0,7	0,3	0	0	0	0
Oferta total	108,4	98,3	116,3	115,2	100,5	130,1
Consumo animal	48,7	47,2	48,7	50,8	52,1	54,7
Consumo industrial	6,3	6,4	7,9	10,6	12,8	14,5
Consumo humano	1,9	1,9	1,9	2	1,8	1,9
Outros usos	3,9	3,5	4	4,1	3,9	4
Perdas	1,8	1,7	1,7	1,7	1,4	2
Sementes	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6
Exportação	30,8	23,8	41	34,7	21	42
Demanda total	93,8	84,9	105,8	104,5	93,6	119,7
Estoque final	14,6	13,4	10,5	10,7	6,9	10,4

Fonte: Adaptado de ABIMILHO (2022)

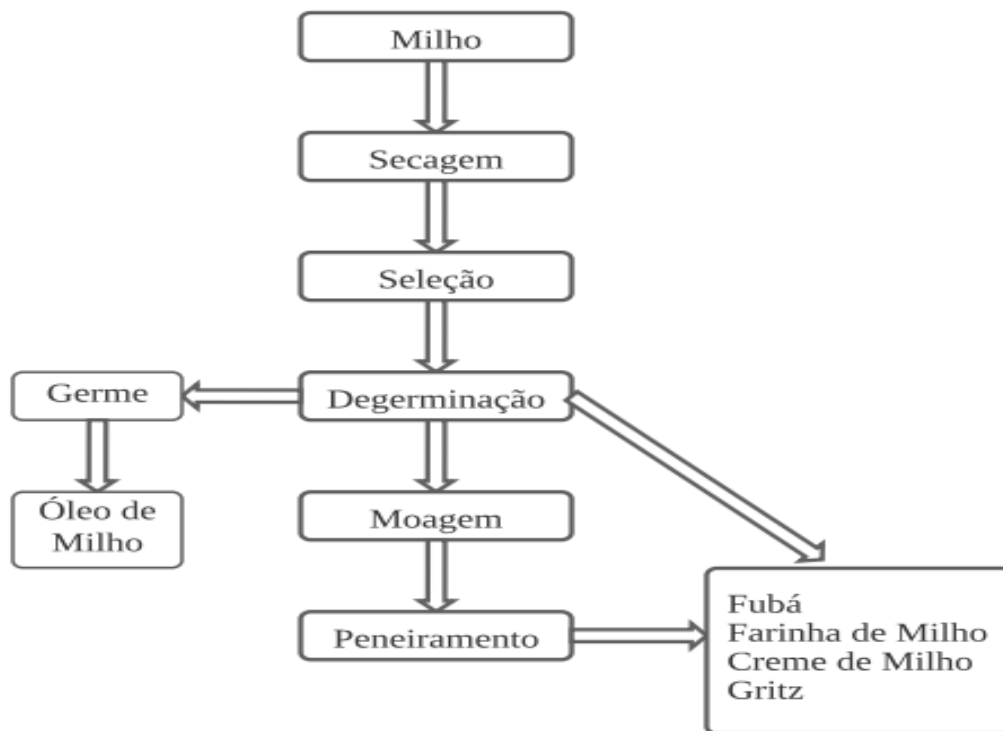
3.2 Processamento dos grãos de milho

De acordo com Ascheri (2004), a farinha de milho é produzida através do processo de moagem do milho por dois métodos que são eles moagem via seca e via úmida. A moagem via úmida é um processo que tem como objetivo principal a

separação de alguns constituintes químicos do grão de milho com o foco principal na extração do amido para se ter a maior porcentagem de pureza nesse constituinte. Já a moagem via seca é o processo mais utilizado industrialmente pelo fato de possuir uma maior simplicidade na realização e da pequena necessidade de maquinários, como boa parte da produção de farinha de milho é para abastecimento local, as pequenas indústrias optam por esse método devido ao baixo custo de implantação.

A figura 2 apresenta o processamento dos grãos de milho pelo processo via seca até que tenhamos a farinha de fubá e outros derivados como subproduto.

Figura 2 - Processamento do milho via seca



Fonte: Adaptado de Gonçalves (2005)

Neste processo, temos uma quebra física do grão de milho causando a separação de suas estruturas em gérmen, pericarpo e endosperma. O gérmen removido é posteriormente levado a outros processos para que ocorra sua conversão em óleo de milho, o endosperma é comumente chamado de canjica e pode ser utilizado deste modo ou também ser levado a moagem para que ocorra sua quebra em diferentes frações granulométricas, as frações que irão ser separadas pela

operação unitária de peneiramento e o diâmetro desses grãos é o que define qual é o produto obtido (PAES, 2006).

Esses produtos derivados do milho são utilizados de muitas formas, além do consumo doméstico, como por exemplo, na produção de salgadinhos (snacks), pipoca doce, cereais matinais, fabricação de pães, cervejas e até em produtos farmacêuticos (STRAZZI, 2015).

A Tabela 2 nos fornece a visualização dos principais produtos obtidos no processamento do milho por moagem via seca.

Tabela 2 - Principais produtos obtidos através da moagem via seca do milho

Produtos	Principais aplicações
Canjicas	Pipoca doce, alimentos matinais, farinha de biju, bebidas alcóolicas
Grits	Salgadinhos (snacks), cervejarias, mineração
Farinhas e fubás	Panificação, biscoitos e massas alimentícias, misturas para bolo
Farinha de milho pré-gelatinizada	Alimentos instantâneos, fertilizantes, indústria de ração animal
Flocos de milho	Sopas, biscoitos, indústria de ração animal
Farelo de milho	Ração animal
Canjiquinhas	Salgadinho (snacks)

Fonte: Adaptado de Strazzi (2015)

3.3 Anemia por deficiência de ferro

De acordo com a World Health Organization (WHO, 2015) a anemia é definida quando os valores de hemoglobina no sangue estão abaixo do esperado para idade e gênero, sendo insuficientes para suprir as necessidades fisiológicas diárias. A anemia é um dos principais problemas de saúde pública mundial, chegando a afetar mais de um quarto da população do planeta, ou seja, mais de 2 bilhões de pessoas em todo o mundo. A tabela 3 apresenta a distribuição de ferro no organismo, pode-se observar que a hemoglobina contém a maior parte de ferro existe no corpo humano.

Tabela 3 - Concentração de ferro no organismo

Distribuição de ferro	Homens (mg/kg de peso)	Mulheres (mg/kg de peso)
Hemoglobina	31	28
Mioglobina e enzimas	6	5
Ferro armazenado	13	4
Total	50	37

Fonte: Adaptado de Franco (1999)

No organismo o ferro é advindo da ingestão de alimentos (ferro exógeno) e da destruição das hemácias (ferro endógeno), onde aproximadamente 27 mg do metal é disponibilizado para reaproveitamento. A produção de hemoglobina é dependente de cerca de 80% da quantidade total de ferro presente no corpo humano (FRANCO, 1999).

O ferro desempenha muitas funções no organismo humano. As principais funções do ferro na hemoglobina, são: atuar como vetor de oxigênio, formando com o oxigênio uma combinação facilmente dissociável, permitindo que o oxigênio transportado seja cedido aos tecidos na medida das suas necessidades e também o ferro atua como catalisador da oxidação, nas células e nas moléculas livres de hemina e atuar como constituinte das diástases oxidantes (catalase, peroxidase, citocromos), intervindo em numerosas reações de oxidação, por meio das quais se libera energia dos constituintes alimentares (GUYTON, 2011). A atividade de muitas enzimas envolvidas nestas reações bioquímicas é diminuída se houver a deficiência de ferro nos tecidos (BEARD et al., 1996).

A deficiência de ferro resulta em aumento nas taxas de mortalidade e morbidade, diminui a produtividade no trabalho e prejudica o desenvolvimento mental, que reduz a capacidade da pessoa de viver uma vida saudável e produtiva (WELCH et al., 2000). Segundo Kassebaum (2016) a deficiência de ferro é a causa mais comum da anemia representando aproximadamente 62,6% dos casos de anemia no mundo entre 1990 e 2013. A anemia ferropriva pode ser ocasionada por diversos fatores como a alta demanda de ferro na gestação, na adolescência e na primeira infância principalmente em prematuros; parto ou perdas menstruais aumentadas; perdas gastrointestinais; uso de medicações específicas que impeçam ou prejudiquem a absorção do ferro (DE SANTIS, 2019).

Segundo Capanema *et. al* (2003) no Brasil, verifica-se que as prevalências de anemia em crianças variam entre 20 e 70%, dependendo da região, da idade, de condições socioeconômicas, entre outros fatores. Lozoff, Kaciroti, Walter (2006) afirmam que a principal causa de anemia na infância deve-se a elevadas necessidades, associada ao consumo insuficiente deste mineral. Outros fatores têm sido descritos, tais como baixa renda familiar, inadequado tempo de aleitamento materno, baixa escolaridade dos pais, número elevado de pessoas residentes no mesmo domicílio, baixo peso ao nascer, filhos de mães adolescentes, entre outros, dentre os quais se destacam a idade gestacional e peso ao nascer, já que a reserva de ferro acumulada pela criança durante a gestação depende do peso e ocorre principalmente no último trimestre (NETTO *et. al*, 2011).

De acordo com Umbelino e Rossi (2006) a dose diária recomendada para a ingestão de ferro está associada as perdas fisiológicas e no aumento de ferro corporal devido ao crescimento. Um homem adulto saudável perde aproximadamente 1 mg de ferro por dia, considerando uma absorção entre 10 e 15% de ferro, recomenda-se uma dieta que contenha 14 mg de ferro por dia, podendo esta variar de acordo com sexo e estágio de vida. No caso de mulheres adultas, ocorre perda adicional de cerca de 0,5 mg de ferro por dia, correspondente ao fluxo menstrual mensal. Para mulheres em fase reprodutiva é recomendado a ingestão de 18 mg de ferro por dia (Food and Nutrition Board, 2001). A tabela 4 apresenta os valores de Ingestão Diária Recomendada (IDR) de ferro adotados no Brasil.

Tabela 4 - Ingestão Diária de Recomendada (IDR) de ferro

Estágio da vida	Ferro(mg/d)*
Adultos	14
Lactentes	
0 - 6 meses	0,27
7 - 11 meses	9
Crianças	
1 - 3 anos	6
4 - 6 anos	6
7 - 10 anos	9
Gestantes	27
Lactantes	15

* 10% de biodisponibilidade

Fonte: Adaptado de Brasil (2005)

Ao longo da dieta diária de alimentos ricos em ferro, apenas cerca de 10% desse mineral é absorvido pelo nosso corpo, mas isso pode variar em virtude dos estoques celulares e da utilização metabólica. Todo o processo se inicia a partir de proteínas específicas localizadas nas microvilosidades da borda em escova do duodeno intestinal, denominadas de Divalent Metal Transporter 1 (DMT1). Essas enzimas se especializaram no transporte de metais divalentes, ou seja, aqueles que contêm duas cargas iônicas positivas (ZAGO, 2013; CHOPARD, 2010). De acordo com Franco (1999) quanto maior for a quantidade de ferro ingerida, maior é a quantidade de hemoglobina no sangue, porém como apresentado na tabela 5 a absorção do ferro diminui com o aumento da ingestão do mineral.

Tabela 5 - Aumento de hemoglobina em relação à administração oral diária de ferro

Dose Total (mg/dia)	Absorção (%) (estimativa)	Absorção (mg) (estimativa)	Aumento de hemoglobina no sangue (g/dL no sangue/dia)
35	40	14	0,07
105	24	15	0,14
195	18	36	0,19
390	12	45	0,22

Fonte: Franco (1999)

Segundo (WHO, 2015), para melhorar a absorção do ferro, recomenda-se a ingestão de alimentos ricos em vitamina C, disponíveis nas frutas cítricas, como laranja, acerola e o limão, evitando-se excessos de chá, café, leite, feijões entre outros que dificultam esta absorção.

As consequências da deficiência de ferro vão muito além da sensação de fraqueza, mas também afeta o desenvolvimento socioeconômico do país, já que a anemia pode afetar qualquer faixa etária ou gênero, a anemia ferropriva apresenta diferentes severidades e diversas consequências para a saúde do indivíduo. Isso implica em um maior gasto público com tratamentos, aumento da mortalidade materna com consequente redução de mão de obra produtiva e problemas futuros de formação da sociedade produtiva causados por deficiência no desenvolvimento mental e físico de crianças (WHO, 2015).

A anemia por deficiência de ferro ou, em muitos casos, apenas a deficiência do mineral podem ocasionar fadiga, prejuízo no crescimento e no desempenho

muscular, sendo que o tempo total de exercício, a carga máxima de trabalho, a taxa cardíaca e os níveis de lactato sérico, após exercício, são todos afetados adversamente em proporção ao grau de anemia, acarretando prejuízos no desenvolvimento neurológico e desempenho escolar, além de distúrbios comportamentais como irritabilidade, pouca atenção, falta de interesse ao seu redor e dificuldade no aprendizado, prejuízo na capacidade de manter a temperatura corporal na exposição ao frio, alterações no crânio, em crianças com anemia ferropriva de longa duração, como espaços diplóicos aumentados, tábuas externas afinadas, além de anormalidades nos ossos longos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2014).

3.4 Ferro e a importância da fortificação das farinhas

A nutrição exerce um papel extremamente importante e definitivo na promoção da saúde de uma população, o que lhe atribui caráter essencial no planejamento de ações e programas em saúde pública. Uma alimentação nutricional adequada, durante a infância e adolescência, propicia o crescimento e desenvolvimento de acordo com o potencial genético, menor risco de doenças na fase adulta e senil e, melhor qualidade de vida (FISBERG e VELOZO, 2010). Para Assunção (2007) a baixa ingestão de ferro de alta biodisponibilidade é o principal fator envolvido na etiologia dessa condição da deficiência de ferro, cuja correção requer intervenções populacionais. A fortificação com ferro em alimentos amplamente consumidos pela população (fortificação em massa ou universal) vem sendo utilizada como estratégia para melhorar a situação nutricional.

As gestantes têm grande destaque quando se fala em deficiência de ferro, isto porque entre gestantes anêmicas, há maior o risco de partos prematuros, de mortalidade materna, de infecções e menor tolerância à perda de sangue no parto. Paralelamente, há também, maior risco de nascimento de crianças de baixo peso e com redução de sua capacidade física e mental (PAIVA, 2007). Segundo Lozoff *et al* (2006) a anemia por deficiência de ferro é frequente entre os filhos de mulheres anêmicas, isso faz com que as crianças tenham sua capacidade cognitiva de aprendizagem e socialização prejudicada, sendo que as sequelas podem permanecer mesmo depois de erradicada a deficiência.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) a efetividade do enriquecimento com ferro no combate da anemia, depende, dentre outros fatores, da biodisponibilidade dos compostos utilizados. Em linhas gerais, o termo biodisponibilidade pode ser definido como a proporção da quantidade do micronutriente ingerida que é absorvida e utilizada pelo corpo. Os compostos de ferro que apresentam resultados mais significativos na prevalência de anemia e ou no estado de ferro no organismo foram o etilenodiaminotetraacetato férrico de sódio (*NaFeEDTA*), o sulfato ferroso (*FeSO₄*) e o fumarato ferroso (*C₄H₂FeO₄*), por apresentarem melhor biodisponibilidade. Os compostos ferro eletrolítico e o ferro reduzido apresentam menor biodisponibilidade e, portanto, baixa efetividade. No Brasil, o composto mais usado pelas indústrias antes da revisão RDC nº344 de 2002 era o ferro reduzido, por apresentar menor custo quando comparado aos demais, o que pode explicar o baixo impacto da estratégia de enriquecimento na redução da prevalência de anemia.

O ferro é o mineral mais difícil de ser adicionado aos alimentos. Os compostos com maior biodisponibilidade são aqueles que causam maiores alterações organolépticas ao produto. Outra grande barreira para sua utilização decorre de outros componentes da dieta que tem papel inibidor na absorção de ferro. O ácido fítico presente em grãos de cereais e legumes, é o principal agente responsável por esta inibição (HURRELL, 2002).

3.5 Legislação para a fortificação de farinhas

O enriquecimento de micronutrientes em alimentos bastante consumidos pela população é uma estratégia de saúde amplamente utilizada desde o século XX por diversos países do mundo e recomendada pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Esses programas de fortificação irão se tornar efetivos caso se tenha organização e comprometimento do setor produtivo, assim como o acompanhamento do governo na aplicação das medidas. Os alimentos escolhidos para receberem os micronutrientes devem ser estudados com relação a biodisponibilidade dos compostos adicionados (ANVISA, 2019).

Como forma de monitorar se a fortificação de farinhas estão sendo efetivo na redução da anemia foi instituído pelo Ministério da Saúde em 2009 a “Comissão

Interinstitucional para Implementação, Acompanhamento e Monitoramento das Ações de Fortificação de Farinhas de Trigo e de Milho e de seus Subprodutos” pela portaria nº 1793, de 11 de agosto de 2009 (BRASIL, 2009).

Segundo a Anvisa (2020), no Brasil o enriquecimento das farinhas de trigo e de milho com ferro e ácido fólico foi implementado em 2002, através da publicação da Resolução RDC nº 344 de 2002. Essa foi uma das estratégias do ministério da saúde como forma de reduzir a anemia ferropriva e os problemas relacionados à má formação do tubo neural em recém-nascidos.

A RDC nº 344/2002 foi revisada e então foi substituída pela RDC nº150 de 13 abril de 2017, isso aconteceu por alguns motivos, entre eles o fato da resolução de 2002 permitir o uso de ferro reduzido e do ferro eletrolítico para o enriquecimento das farinhas, esses compostos possuem uma baixa biodisponibilidade se comparados ao sulfato ferroso e o fumarato ferroso. Outro fator que causou a alteração da resolução, foi o fato de que a RDC nº 344 de 2002 não define um limite máximo para o teor de ferro e de ácido fólico nas farinhas de trigo e milho. Em 2017, a nova resolução RDC nº 150 de 2017 trouxe os limites da adição de ferro, sendo de no mínimo 4 e no máximo 9 miligramas para cada 100 g de farinha de trigo ou milho, já para o ácido fólico esse limite foi estabelecido de no mínimo 140 microgramas e no máximo 220 microgramas para cada 100 g de produto (ANVISA, 2021).

De acordo com a legislação o enriquecimento deve ser feito em farinhas de trigo, e de milho que são conhecidas como fubá e destinadas ao consumo humano. Portanto, a fortificação deve ser realizada em farinhas de uso doméstico, de uso industrial como forma de matéria prima, nacionais ou importadas. Estarão isentos dessa regra farinha de biju, flocada, farinha de milho obtidas por maceração ou contidas em produtos importados. As farinhas que são utilizadas em produtos e causam alterações nas características sensoriais também não recebem a obrigatoriedade, desde que seja comprovado a interferência causada pelo ferro ou ácido fólico (BRASIL, 2017).

3.6 Métodos analíticos

A química analítica tem o objetivo de caracterizar e determinar a composição de amostras de diferentes origens, seja ela sólida ou líquida, por meio de um conjunto

de técnicas e métodos. A análise química consiste em uma série de processos que visam obter informações físicas e químicas da amostra ou de um componente da amostra. As análises químicas podem ser classificadas em métodos clássicos ou métodos instrumentais (SKOOG, 2008).

Na tabela 6 tem-se uma comparação entre os métodos analíticos, volumetria (método clássico) e dois métodos instrumentais, sendo um destes, utilizado no presente trabalho.

Tabela 6 - Comparação de diferentes métodos analíticos

Características	Volumetria	Espectrofotometria de absorção molecular	Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser
Possibilidade para determinação simultânea rápida de analito	NÃO	SIM	SIM
Tempo de análise	minutos	minutos – horas	segundos - minutos
Velocidade	***	****	*****
Custo relativo	*	***	*****
Exatidão	****	***	****
Características destrutiva da amostra	SIM	SIM	NÃO
Química verde	NÃO	NÃO	SIM
Nível de quantificação	%	mg/kg	mg/kg e %

Fonte: Adaptado de Junior (2006)

3.6.1 Volumetria

Os métodos volumétricos consistem em procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida consumido na reação com o analito da amostra. A concentração do analito é determinada de acordo com o volume de reagente consumido que pode ser identificada com a utilização de indicadores que modificam a coloração da amostra próximo do consumo total do analito (SKOOG, 2008).

3.6.2 Métodos espectroscópicos

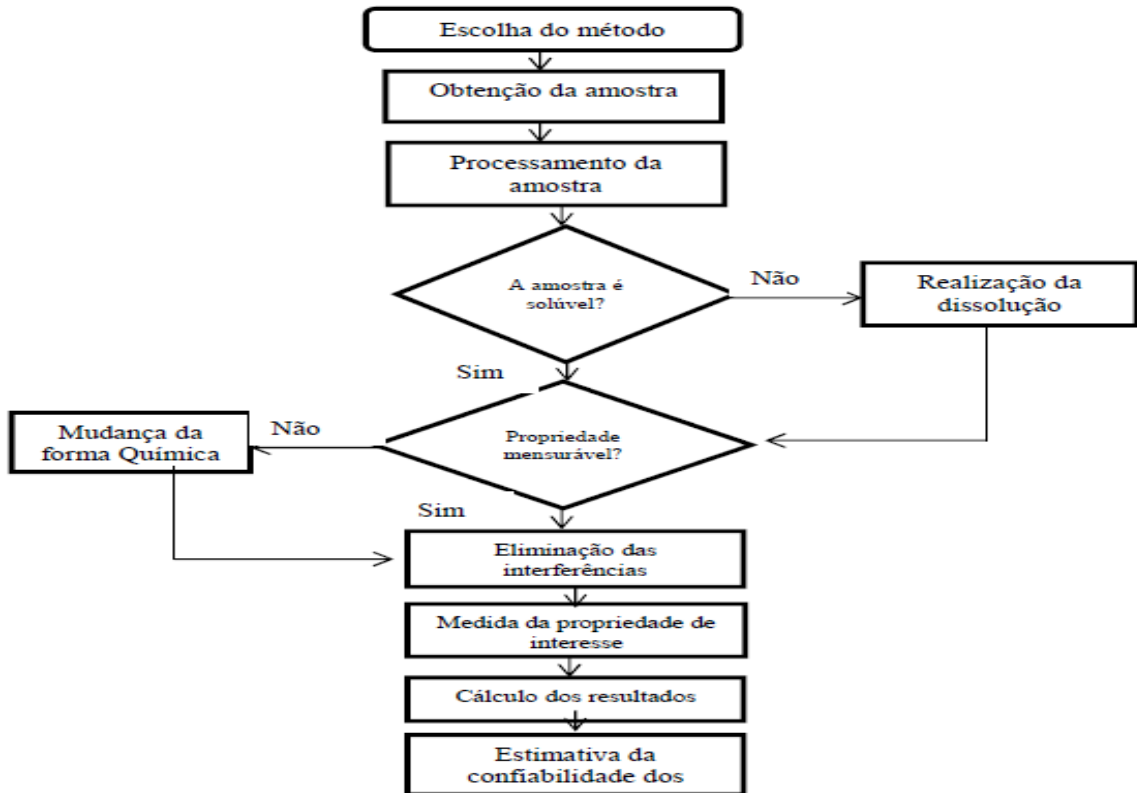
As técnicas instrumentais como a espectrometria de absorção atômica tem evoluído ao longo dos anos, com a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), o forno de grafite (GFAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), tem permitido a determinação quantitativa de elementos químicos, seja pela simplicidade e baixo custo (FAAS), por possibilitar determinações simultâneas (ICP-OES e ICP-MS) e cobrir uma ampla faixa de concentrações e limites de detecção da ordem de $\mu\text{g/L}$ a $\rho\text{g/L}$ (JUNIOR, 2006).

Os métodos ópticos de análise instrumental, empregam o fenômeno ótico decorrente da interação entre a radiação eletromagnética e o analito a ser analisado para realizar a quantificação. Os métodos espectroscópicos atômicos podem ser empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos, além disso, são rápidos, conveniente e geralmente de alta seletividade. (SKOOG, *et. al* 2006).

A evolução da espectrometria de absorção atômica possibilitou avanços significativos na ciência, como a caracterização e desenvolvimento de novos materiais, redução de tempo e de reagentes em uma análise química, aplicações na agricultura, meio ambiente, medicina, química forense e entre outros. Uma característica importante das análises espectroscópicas é que geralmente o analito é introduzido em uma solução. Embora seja possível a determinação quantitativa de elementos químicos em menos de um minuto, a conversão de amostras sólidas em uma solução representativa pode levar muito tempo para ser preparada. Segundo Junior *et.al* o preparo de amostras deve envolver uma transformação substancial da espécie química para uma forma apropriada ao método analítico escolhido. As amostras são predominantemente preparadas utilizando-se procedimentos como a decomposição via úmida com ácidos que, pode resultar na dissolução completa ou na solubilização do composto a ser analisado.

Na figura 3 são descritas as etapas de uma análise química por métodos espectroscópicos. Todas estas etapas são de extrema importância e caso realizadas de forma inadequada podem repercutir no resultado da análise.

Figura 3 - Etapas de uma análise química utilizando métodos espectroscópicos

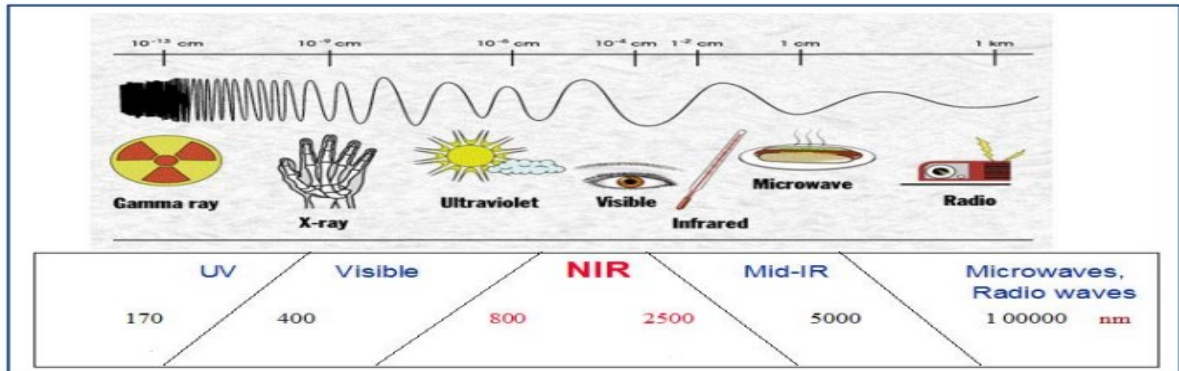


Fonte: Skoog (2008)

A escolha do método analítico é uma etapa essencial para uma análise quantitativa, pois o método deve estar adequado ao nível de sensibilidade requerido e, assim fornecer exatidão das análises. O tempo e os recursos disponíveis também são fatores a serem considerados em uma análise química, pois repercutem no custo e no número de amostras que podem ser analisadas.

Na figura 4 temos a classificação do comprimento de onda, importante conhecer a classificação para a escolha do método analítico adequado, no presente trabalho, será analisado o comprimento de onda absorvido pelo elemento ferro com comprimento de onda de 248,3 nm, caracterizando espectro ultravioleta de 170 a 400 nm.

Figura 4. Classificação dos comprimentos de onda do espectro



Fonte: Instrulab (2019)

3.6.3 Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)

LIBS é uma técnica espectro analítica que emprega a micro amostragem por ablação com laser e subsequente excitação das espécies presentes no micro plasma durante ou imediatamente após a ablação. O acrônimo LIBS pode ser considerado como uma forma reduzida do acrônimo LIBOES, Laser Induced Breakdown Optical Emission Spectrometry. O termo “breakdown” refere-se a um fenômeno coletivo relacionado à ruptura dielétrica das ligações moleculares do material que ocorre anteriormente à formação do plasma e envolve propriedades da amostra, tais como elasticidade e compressibilidade. As propriedades da amostra também determinam os mecanismos de deposição e dissipação de energia em que ocorre o processo de ablação, formação do plasma, excitação, emissão atômica ou molecular (JUNIOR, 2006).

Uma das características mais atrativas da LIBS é a possibilidade da análise direta com o mínimo ou nenhum preparo da amostra. Segundo Krug *et. al.* apesar da possibilidade de análise de amostras nas formas líquida e gasosa, é na forma sólida que majoritariamente as amostras são analisadas por esta técnica. As amostras sólidas podem ser analisadas de forma direta, tanto *in natura* como na forma de pastilhas preparadas a partir do material moído ou triturado. Para amostras sólidas que apresentam homogeneidade apropriada, é possível dispensar a etapa de preparo, como é o caso de amostras de vidro, ligas metálicas, polímeros, fósseis e ligas ortopédicas. Cabe informar que a homogeneidade das amostras referidas é proveniente da constituição original e por isso a etapa de preparo é dispensada. Para

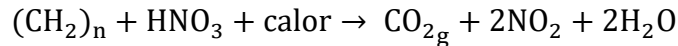
amostras sólidas heterogêneas, recomenda-se uma etapa de moagem a fim de diminuir o tamanho de partículas. Essa etapa é importante, visto que tem como objetivo reduzir a heterogeneidade das amostras, proporcionando a análise das mesmas com alta reprodutibilidade (COSTA, 2019).

O método LIBS possui vantagens em relação as demais técnicas de espectrometria de absorção atômica, dentre estas, a que mais se destaca é a possibilidade de pouca ou nenhuma preparação da amostra. A técnica conta também com alta velocidade de aquisição de dados e processamento dos espectros, o que torna as medidas quase imediatas (MIZIOLEK, 2006).

3.6.4 Espectrometria de absorção atômica em chama

Na maioria das análises químicas são empregadas soluções aquosas do analito, entretanto, algumas amostras precisam ser dissolvidas em reagentes como em ácidos ou bases. Para a determinação do enxofre e halogênios em compostos orgânicos, a amostra deve ser submetida a altas temperaturas e reagentes poderosos para quebrar a ligação entre esses elementos e o carbono. A amostra em suspensão com o ácido é aquecida até que ocorra a dissolução completa, ou seja, desaparecimento da fase sólida. A temperatura da decomposição fica de acordo com o ponto de ebulição do ácido (SKOOG, et. al 2006).

Segundo Daşbaşı *et. al.* (2016) para se determinar metais por espectrometria de absorção atômica em alimentos é necessário que a amostra passe por um processo de digestão por via úmida. A digestão consiste na decomposição oxidativa de compostos orgânicos e inorgânico em seus elementos constituintes empregando ácidos minerais e aquecimento. Os ácidos minerais atuam na decomposição da fração orgânica da amostra e apresentam poder de oxidação de moderado a forte. O ácido mineral mais recomendado para este procedimento experimental é o ácido nítrico. O ácido nítrico é o mais utilizado devido a suas soluções com elevada pureza serem facilmente encontradas, tolera elevadas temperaturas e, seus produtos de reação geralmente são nitratos metálicos, a reação genérica desta reação é descrita abaixo (SOUSA; CAMPOS; ORLANDO, 2015):



Para a decomposição via úmida pode-se utilizar vários ácidos ou combinação destes. Alguns exemplos de combinação de ácidos, são as misturas: ácido nítrico (HNO_3) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3) com ácido clorídrico (HCl). A adição de H_2SO_4 melhora a eficiência do HNO_3 , possibilitando o uso em temperaturas mais altas, uma vez que o ponto de ebulição do H_2SO_4 é maior que o do HNO_3 . A adição do HCl melhora a eficiência da digestão quando a amostra contém compostos inorgânicos ou constitui uma substância inorgânica. Outra mistura bastante empregada é HNO_3 e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) devido ao caráter oxidante do peróxido de hidrogênio. Além do aumento da eficiência da digestão, a grande vantagem desta mistura é que a água é um produto da decomposição, o que facilita o descarte dos resíduos (SOUSA; CAMPOS; ORLANDO, 2015).

Na técnica de atomização por chama, um fluxo de combustível e oxidante gasoso geram uma chama e juntamente com o nebulizador que converte a solução da amostra em uma névoa ou aerossol, e posteriormente é introduzida na chama, gerando os espectros de luz. Os espectros de emissão e de absorção são afetados diretamente pelas variações de temperatura da chama, em caso de temperaturas muito altas aumentam a população de átomos da chama, interferindo na sensibilidade. O controle da temperatura é crucial para obter bons resultados, pois a temperatura da chama determinada a eficiência da atomização, isto é, a fração do analito que é dessolvatada, vaporizada e convertida em átomos livres ou íons, ou ambos (SKOOG, *et. al.* 2006).

Considerando-se E_0 o átomo em seu estado fundamental, ou seja, com todos os elétrons no estado de menor energia e E_1 um nível de energia mais elevado, quando o átomo absorve um quantum de energia, passando do estado E_0 para E_1 , ele se torna excitado e essa quantidade de energia (ΔE) pode ser determinada pela equação abaixo (KRUG, *et. al.* 2004).

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda}$$

Sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda. Com base no princípio fundamental, o elemento de interesse, no estado atômico gasoso, absorve a radiação de comprimento de onda específico promovendo-se uma transição eletrônica, principalmente da camada de valência, para um nível mais

energético. Em condições ideais, a quantidade de radiação absorvida está diretamente relacionada com a concentração de átomos no estado fundamental (KRUG, et. al 2004).

De acordo com Taco (2006) o teor de ferro naturalmente presente na farinha de milho é de 0,9 mg para cada 100 g de farinha. Boen et al. (2007) analisaram o teor de ferro em 3 diferentes marcas de farinhas de milho comercializadas em Campinas, utilizando a espectrometria de absorção atômica em chama, constatou-se que em média o teor de ferro era de 7,3 mg a cada 100 g de farinha. Embora os valores estivessem em conformidade com a legislação, o teor de ferro está muito acima da quantidade mínima de 4,0 mg por 100 g exigida, o que é preocupante devido as propriedades oxidativas do ferro, relacionadas a diversos problemas de saúde.

Em seu trabalho, Buzzo (2012) analisou 49 amostras de farinha de milho por FAAS e, verificou-se que o teor de ferro em média era de 4,7 mg por 100 g. A adição de ferro deve ser feita de modo a também evitar a ingestão de quantidade excessivas. A portaria 31/1998 estabelece que o nutriente adicionado ao alimento deve estar presente em concentrações que não impliquem em ingestão insignificante ou excessiva e, ainda, que não alcancem os níveis terapêuticos. Para o tratamento da anemia ferropriva em adultos, a dose terapêutica varia de 100 a 200 mg de ferro por dia.

A evolução da espectrometria de absorção atômica possibilitou avanços significativos na ciência, como a caracterização e desenvolvimento de novos materiais, redução de tempo e de reagentes em uma análise química, aplicações na agricultura, meio ambiente, medicina, química forense e entre outros. Uma característica importante das análises espectroscópicas é que geralmente o analito é introduzido em uma solução, embora seja possível a determinação quantitativa de elementos químicos em menos de um minuto, a conversão de amostras sólida em uma solução representativa pode levar muito tempo para ser preparada. Segundo Junior *et. al* o preparo de amostras deve envolver uma transformação substancial da espécie química para uma forma apropriada ao método analítico escolhido. As amostras são predominantemente preparadas utilizando-se procedimentos como a decomposição via úmida com ácidos que, pode resultar na dissolução completa ou não do material a ser analisado.

4 METODOLOGIA

O procedimento experimental que foi utilizado neste trabalho será apresentado nesta seção.

4.1 Instrumentação

Os principais equipamentos usados na quantificação de ferro nas amostras de farinha de milho são os seguintes:

- Espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama do fabricante Shimadzu, modelo AA-6200;
- Chapa de aquecimento;
- Balança analítica.

4.2 Reagentes

Os reagentes que foram utilizados na realização desta prática são:

- Ácido nítrico concentrado Reatec pa acs 65%;
- Peróxido de hidrogênio concentrado Dinâmica pa acs 35%;
- Água destilada;
- Solução padrão de ferro (1000 mg/L) da marca SpecSol.

4.3 Procedimento experimental

Para a realização da análise de determinação do teor de ferro utilizamos um procedimento experimental dividido em duas etapas. Na primeira etapa foi realizado o preparo das amostras de farinha de milho através da amostragem, pesagem e digestão. Na segunda etapa foi realizada a determinação do teor de ferro nas

amostras, para isso foi necessário realizar a preparação de uma curva de calibração através da leitura de diferentes concentrações da solução padrão de ferro, na sequência foi feita a leitura das absorvâncias de cada amostra preparada a partir da farinha de milho. A análise foi realizada em triplicada para que se tenha maior confiança nos resultados apresentados.

4.3.1 Amostragem

Na etapa de amostragem foram escolhidas as amostras de farinha de milho do tipo fubá.

Para a escolha das amostras foram selecionadas as marcas comercializadas para o uso doméstico nos mercados da cidade de Ponta Grossa – PR. Ao todo foram selecionadas um total de nove marcas, onde foram coletados dois lotes de cada marca para a realização das análises. Sendo assim, as amostras ficaram distribuídas da seguinte forma.

- 7 marcas de farinha de milho para uso doméstico que possuíam a informação de adição de ferro em sua embalagem;
- 2 marcas de farinha de milho para uso doméstico que não possuíam a informação de adição de ferro em sua embalagem;

Para que conseguíssemos diferenciar cada uma das marcas foram utilizadas as letras A, B, C, D, E, F, G, H e I, onde as amostras “H” e “I” correspondem as marcas que não possuíam a informação de adição de ferro em sua embalagem conforme pede a legislação.

Cada marca foi analisada em dois lotes diferentes, exceto a marca “I” devido a impossibilidade de aquisição de um segundo lote. Então, se obteve um total de 17 amostras de farinha de milho que foram analisadas em triplicada.

De forma que fosse possível diferenciar as amostras da mesma marca foi utilizada uma numeração de 1 a 6, onde às amostras de 1 a 3 pertencem ao primeiro lote e as de 4 a 6 pertencem ao segundo.

4.3.2 Digestão via úmida

Inicialmente foi realizada a limpeza dos béqueres a serem utilizados para a digestão com água destilada. Posteriormente, os béqueres foram colocados em uma mufla e se aguardou por cerca de uma hora, até a secagem completa. Em seguida foi feita a pesagem de, aproximadamente, 2 g de farinha para cada amostra em triplicata, obtendo-se um total de 51 béqueres.

Na etapa de digestão foram adicionados dentro de cada béquer 10 mL de ácido nítrico, 10 mL de peróxido de hidrogênio e 25 mL de água destilada. Então, os béqueres foram colocados em uma chapa de aquecimento e foi aguardado cerca de 1h até a decomposição completa da farinha de milho. Quando se identificou o aparecimento de um vapor marrom de tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) que indicava que todo peróxido de hidrogênio foi consumido na reação os béqueres foram sendo retirados da chapa de aquecimento pois toda a matéria orgânica havia sido eliminada.

4.3.3 Construção da curva de calibração

Para a construção da curva de calibração foi utilizada uma solução padrão de ferro 1000 mg/L. Com uma micropipeta foram tomadas as alíquotas necessárias para preparar padrões nas concentrações de 1, 2, 4, 8 e 10 mg/L. Após a leitura destes padrões conseguimos gerar uma equação da reta através da curva de calibração da solução padrão de ferro, através da equação da reta será possível realizar a leitura das concentrações de ferro presentes nas amostras das diferentes marcas que serão analisadas.

4.3.4 Leitura da absorvância das amostras

Para a realização da leitura da absorvância de cada amostra foram transferidas as soluções presentes nos béqueres após o término da digestão para tubos de ensaio previamente identificados, cada tubo foi avolumado com água destilada para 25 mL.

No espectrômetro foram adotados os seguintes parâmetros:

- Comprimento de onda (λ): 248,3 nm;
- Largura da fenda: 0,2 mm
- Corrente da lâmpada: 12 mA;
- Gás combustível (ar atmosférico): 2,2 L/min;
- Gás ar atmosférico: 8,0 L/min;
- Tempo de pré-spray: 3 segundos;
- Tempo de integração: 5 segundos;

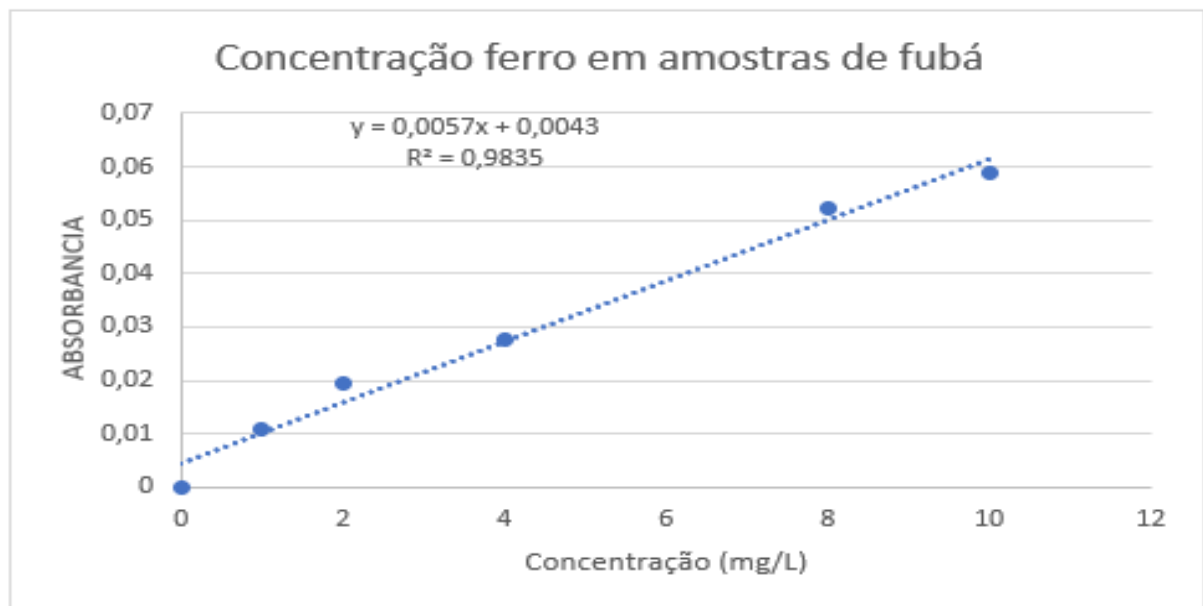
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados que foram obtidos através do procedimento experimental utilizado neste trabalho.

5.1 Curva de calibração da solução padrão de ferro

Através da leitura da absorbância das diferentes concentrações preparadas com a solução padrão de ferro obtivemos a curva de calibração abaixo, que a das concentrações de ferro em cada amostra das diferentes marcas analisadas.

Figura 5 - Curva de calibração da solução padrão de ferro



Fonte: Autoria própria (2022)

A curva de calibração acima nos proporciona um ótimo ajuste para a análise das amostras com a leitura das absorbâncias, apresentando um valor para o coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9835 que é considerado bom visto que está próximo de 1. A curva que foi construída nos fornece a seguinte equação da reta:

$$y = 0,0057x + 0,0043$$

5.2 Teor de ferro nas amostras de farinha de milho

A tabela 7 mostra as médias dos teores de ferro encontrados na análise dos dois lotes de cada marca após realização dos cálculos.

Tabela 7 - Média e desvio padrão dos teores de ferro (mg/100g) nos lotes 1 e 2 de cada marca

Marca	Lote 1	Lote 2
A	12,96 ± 0,87	13,34 ± 0,35
B	7,07 ± 0,38	7,16 ± 0,30
C	4,18 ± 0,41	5,10 ± 0,50
D	9,85 ± 0,31	9,45 ± 0,82
E	12,41 ± 1,08	12,70 ± 0,31
F	8,39 ± 0,46	8,74 ± 0,75
G	8,87 ± 0,50	9,34 ± 0,62
H	1,26 ± 0,21	1,16 ± 0,26
I	0,88 ± 0,08	-

Fonte: Autoria própria (2022)

A partir dos resultados obtidos observamos uma grande variabilidade na adição de ferro para cada marca, o que nos mostra que não existe uma padronização seguida pelas empresas nessa adição.

De acordo com estabelecimento da Anvisa através da Resolução nº 150, de 13 de abril de 2017 é necessária a adição de ferro mínima de 4 mg a cada 100 g de farinha e uma adição máxima de 9mg a cada 100 g (BRASIL, 2017), dentro dessa resolução temos que três das marcas analisadas estariam reprovadas por estarem acima do limite estabelecido e duas marcas reprovadas por estarem abaixo desse limite, as quatro marcas restantes estão dentro do intervalo e seguem a resolução.

Foi observado que existe um padrão quando comparado os dois lotes para cada marca, com os valores não variando muito do lote 1 para o lote 2, isso reforça o resultado das análises.

Todas as marcas com exceção da “H” e “I” possuíam a informação de adição de ferro em sua rotulagem conforme pede o Art.13 da RDC 150, isso explica o fato destas duas marcas estarem com quantidades baixas de ferro e não seguirem a legislação, visto que de acordo com Taco (2006) o teor de ferro naturalmente presente

na farinha de milho é de 0,9mg para cada 100g de farinha, ou seja, apenas estão presentes nessas marcas a quantidade natural e não é realizada a adição de ferro.

O prazo para que as marcas se adaptassem a RDC N° 150 foi de 2 anos a partir de abril de 2017, como as análises foram realizadas em maio de 2022 era esperado que todas elas estivessem com o teor de ferro dentro do intervalo que foi estabelecido, portanto vemos a necessidade de algumas marcas que foram reprovadas reverem seu processo e fazerem ajustes no sistema de dosagem de ferro em seus produtos.

5.3 Limite de detecção e limite de quantificação

Segundo Skoog e Crouch (2009) o limite de detecção é definido como sendo a concentração mínima do analito que pode ser detectada em um dado nível de confiança, já o limite de quantificação de acordo com a resolução 899 da ANVISA (BRASIL, 2003) pode ser definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada com precisão e exatidão aceitáveis nas condições experimentais que foram estabelecidas.

O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) podem ser calculados com o uso das seguintes equações:

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{Sbranco}}{\text{slope}} \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times \text{Sbranco}}{\text{slope}} \quad (2)$$

Onde temos que para a equação (1) e (2) o Sbranco é o desvio padrão obtido através de várias leituras do branco e slope é o valor do coeficiente angular obtido através da curva de calibração.

Foram feitas 10 leituras para o branco e se obteve um desvio padrão de 0,00137. Com isso foi possível encontrar os valores de LOD e LOQ que foram respectivamente de 0,72 e 2,41 mg/L.

Tabela 8 - Média e desvio padrão da concentração de ferro (mg/L) nas amostras

Marca	Lote 1	Lote 2
A	10,39 ± 0,69	10,79 ± 0,29
B	5,80 ± 0,37	5,83 ± 0,12
C	3,46 ± 0,25	4,15 ± 0,39
D	7,99 ± 0,27	7,83 ± 0,63
E	9,95 ± 0,88	10,27 ± 0,21
F	6,88 ± 0,50	7,23 ± 0,71
G	7,25 ± 0,36	7,63 ± 0,50
H	1,01 ± 0,17	0,93 ± 0,21
I	0,72 ± 0,07	-

Fonte: Autoria própria (2022)

As concentrações de ferro em mg/L que foram obtidos nas análises estão acima do limite de detecção do equipamento que foi de 0,72 mg/L, o que garante que foi encontrado a presença do analito com uma certeza analítica razoável.

Para o limite de quantificação todas as marcas apresentam-se acima do valor de 2,41 mg/L, excetuando as marcas “H” e “I” que ficaram abaixo, logo para as que deram acima tem-se uma quantificação do analito com exatidão e precisão.

6 CONCLUSÃO

Nos resultados obtidos cerca de 45% das amostras apresentaram valores de teor de ferro dentro dos limites estabelecidos pela RDC n°150 de 2017, entretanto, as amostras “A”, “D” e “E” apresentaram teores de ferro acima e as amostras “H” e “I” abaixo do valor mínimo de fortificação. Foi observado que as amostras cujo valores apresentaram abaixo do limite mínimo não foram enriquecidas com ferro, por se tratar de pequenos produtores.

A variabilidade dos resultados demonstrou a falta de padronização por parte dos fabricantes e traz uma preocupação com relação ao excesso de ferro nas farinhas, pois o excesso deste mineral no sangue pode aumentar a liberação de radicais livres e o risco de câncer pela oxidação do ferro. Então, existe a necessidade de uma padronização dos processos industriais para a melhor dosagem de ferro nas farinhas.

O método de análise utilizado no trabalho demonstrou-se eficiente, porém em um breve estudo foi observado que análises destrutivas da amostra aumentam a possibilidade de erros devido ao processo de modificações na matriz da amostra, sendo os métodos não destrutivos, como a Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) uma alternativa para melhor confiabilidade dos resultados.

REFERÊNCIAS

ABIMILHO. Associação brasileira das indústrias do milho. **Estatísticas de milho**. 17 fev. 2022. Disponível em: <http://www.abimilho.com.br/estatisticas>. Acesso em: 17 set. 2022.

ASCHERI, J.L.A. **Protocolo de qualidade do milho**. EMBRAPA. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento, n. 59, p. 12-16, dez. 2004.

ASSUNÇÃO, M. C; et al. Efeito da fortificação de farinhas com ferro sobre anemia em pré-escolares. **Revista Saúde Pública**, Pelotas, fev. 2007.

BEARD, J.L.; DAWSON, H.; PIÑERO, D.J. **Iron metabolism**: a comprehensive review. *Nutr. Rev.*, v.54, n.10, p.295-317, 1996.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Enriquecimento de farinhas de trigo e milho com ferro e ácido fólico**. 2014. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/fiscalizacao-e-monitoramento/programas-nacionais-de-monitoramento-de-alimentos/enriquecimento-de-farinhas-de-trigo-e-de-milho-perguntas-e-respostas-2018.pdf> . Acesso em: 23 ago. 2021.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Perguntas e Respostas, enriquecimento de farinhas de trigo e de milho com ferro e ácido fólico**. Brasília, 2018. Disponível em: <http://antigo.anvisa.gov.br/documents/33916/2810640/Enriquecimento+de+farinhas+de+trigo+e+de+milho/b58edc35-4cb3-4b6f-8701-11ec25d00f1f?version=1.4>. Acesso em: 07 ago. 2021.

7 BRASIL. Portaria nº 1.793, de 11 de agosto de 2009. Institui a comissão interinstitucional para implementação, acompanhamento e monitoramento das ações de fortificação de farinhas de trigo, de milho e de seus subprodutos. Ministério da Saúde, 2009. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2009/prt1793_11_08_2009.html. Acesso em: 20 out. 2021.

BRASIL. **Portaria nº 31, de 13 de janeiro de 1998**. Aprova o regulamento técnico referente a alimentos adicionados de nutrientes essenciais. Ministério da saúde, 1998. disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1998/prt0031_13_01_1998_rep.html. Acesso em: 20 out. 2021.

BRASIL. **RDC N° 150, de 13 de abril de 2017**. Dispõe sobre o enriquecimento das farinhas de trigo e de milho com ferro e ácido fólico. Ministério da saúde, 2017. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_150_2017_.pdf/a873d3b9-3e93-49f3-b6c5-0f45aefcd348#:~:text=A%20rotulagem%20das%20farinhas%20de,14. Acesso em: 03 mar. 2022.

BOEN, et al. Avaliação do teor de ferro e zinco e composição centesimal de farinhas de trigo e milho enriquecidas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, Campinas, v. 43, n. 4, p. 589-596, out. 2007.

BUZZO, et al. Monitoramento de farinha de trigo e de milho fortificadas com ferro. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 71, n. 4, 2012. Disponível em <http://periodicos.ses.sp.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0073-98552012000400005&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 23 ago. 2021.

CAPANEMA, et al. Anemia ferropriva na infância: novas estratégias de prevenção, intervenção e tratamento. **Revista Medicina**, Minas Gerais, 2003. Disponível em: <https://www.nescon.medicina.ufmg.br/biblioteca/imagem/1568.pdf>. Acesso em: 04 nov. 2021.

CHOPARD, et al. Deficiência de ferro no feto e no recém-nascido. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**, v. 32, p. 32-37, 2010.

COÊLHO, J.D. Produção e mercados. **Caderno setorial ETENE**. v. 5, n. 140, nov. 2009.

DAŞBAŞI, et al. Determination of some metal ions in various meat and baby food samples by atomic spectrometry. **Food chemistry**, n. 197, p. 107-113, jan. 2016.

DE SANTIS, G. C. **Anemia**: definição, epidemiologia, fisiopatologia, classificação e tratamento. *Medicina (Ribeirão Preto)*, [S. l.], v. 52, n. 3, p. 239-251, 2019. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/rmrp/article/view/156726>. Acesso em: 3 ago. 2021.

FRANCO, G. **Tabela de composição química dos alimentos**. 9. edição p 307. São Paulo: Atheneu, 2001.

GONCALVES, et al. Rendimento e composição química de cultivares de milho em moagem a seco e produção de grits. *Ciênc. agrotec*, Lavras, v. 27, n. 3, p. 643-650, jun. 2003.

GUYTON, A.C.; HALL, J.E. **Tratado de fisiologia médica**. Tradução 12.ed. Rio de Janeiro: Charles Alfred Esbèrard. 902p. 2011.

HURRELL, R. F. Fortification: overcoming technical and practical barriers. **The Journal of Nutrition**, v. 132, p. 806-812, abr. 2002.

INSTRULAB. **Técnica NIR aplicada a alimentos**. Instrumentos para laboratório. Porto Alegre, 2019. Disponível em: <https://instrulab.com.br/assets/downloads/ebook%20tecnica%20nir%20aplicada%20a%20alimentospdf-4c929.pdf> . Acesso em 27 set. 2022.

KASSEBAUM, N. J. The global burden of anemia. **Hematol oncol clin north am**, p. 247-308, abr. 2016.

KRUG, et al. **Espectrometria de absorção atômica**: Fundamentos e atomização com chama. Jun. 2004. Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>. Acesso em: 18 maio 2022.

JUNIOR, D; TARELHO, L. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser – Fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analítica**. São Paulo, 2006.

LEE, J.R. Microcitose e as anemias associadas com síntese prejudicada da hemoglobina. **Hematologia Clínica**, São Paulo, p. 884-919, 1998.

LOZOFF, B. BEARD J. Long-lasting neural and behavioral effects of iron deficiency in infancy. **Nutr Rev**. 2006. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1540447/>. Acesso em: 10 out. 2021.

LOZOFF, B. Iron deficiency in infancy: applying a physiologic framework for prediction. **The American journal of clinical nutrition**, v. 84, p. 1412-1421, dez. 2006.

MIZIOLEK, A. W. **LIBS: Fundamentals and Applications**. [S.l.: s.n.], 2006. 640 p. ISBN 9780521852746.

NETTO, et al. Fatores associados à anemia em lactentes nascidos a termo e sem baixo peso. **Revista da Associação Médica Brasileira** 2011, v. 57, n. 5, p. 550-558. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-42302011000500014>. Acesso em 10 ago. 2021.

PAES, M.C.D. aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. **Circular técnica**, Sete Lagoas, v. 9, dez. 2006.

PAIVA A. A, RONDÓ, P. h. C. Relationship between the iron status of pregnant women and their newborns. **Revista Saúde Pública**. 2007;41(3):321-7.

SKOOG, D. A; WEST; DONALD, M; HOLLER, F. JAMES; CROUCH. **Fundamentos da Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte-americana, editora Thomson. 2006, p.796.

SOUSA, R. A; CAMPOSA, N. S; ORLANDO, R. **Preparação de amostras para análise elementar**. Departamento de Química, Universidade de Juiz de fora junho, 2015. Acesso em: 08 ago. 2021.

SOUSA, et at. **Preparação de amostras para análise elementar**. 7. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2018. E-book. Disponível em: <https://webapp.utfpr.edu.br/bibservices/minhaBiblioteca?ISBN=9788527729888>. Acesso em: 18 maio 2021.

STRAZZI, S. Derivados do milho são usados em mais de 150 diferentes produtos industriais. **USP ESALQ**, v. 9, p. 143-150, dez. 2015.

TACO. **Tabela brasileira de composição de alimentos (TBCA)**. Universidade de São Paulo (USP). Food Research Center. Versão 7.2. São Paulo, 2022. Disponível em: <http://www.fcf.usp.br/tbca>. Acesso em 23 ago. 2021.

Umbelino, D.C; Rossi, E.A. Deficiência de ferro: consequências biológicas e propostas de prevenção. **Revista de Ciências farmacêuticas básica e aplicada**, v. 27, n. 2, p. 103-112, dez. 2006.

WELCH, et al. Genetic selection for enhanced bioavailable levels of iron in bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seeds. **J. Agric. Food Chem.** n. 48, p. 3576-3580, ago. 2000.

World Health Organization. **The global prevalence of anemia in 2011**. Geneva. World Health Organization; p 43. 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Nutritional anemias: tools for effective prevention and control**. Geneva: World Health Organization; 2017. P83.

ZAGO, et al. **Tratado de hematologia**. 1. ed. São Paulo: Atheneu, p. 137-150, 2013.