

Universidade Federal de Pelotas
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química



Tese

**Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação da
concentração total e fração bioacessível de metais em arroz por
Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas
(MIP OES)**

Janaína Garcia Timm

Pelotas, maio de 2020.

Janaína Garcia Timm

**Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação da
concentração total e fração bioacessível de metais em arroz por
Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas
(MIP OES)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química (Área de concentração: Química Analítica).

Orientadora: Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira

Co-orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Pelotas, maio de 2020.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

T584d Timm, Janaína Garcia

Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação da concentração total e fração bioacessível de metais em arroz por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) / Janaína Garcia Timm ; Mariana Antunes vieira, orientadora ; Anderson Schwingel Ribeiro, coorientador. — Pelotas, 2020.
117 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. Arroz - Metais - Bioacessibilidade. 2. Decomposição ácida. 3. MIP OES. I. vieira, Mariana Antunes, orient. II. Ribeiro, Anderson Schwingel, coorient. III. Título.

CDD : 633.18

Janaína Garcia Timm

**Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação da
concentração total e fração bioacessível de metais em arroz por
Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas
(MIP OES)**

Tese aprovada, como requisito parcial, para a obtenção do grau de Doutora em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 28 de maio de 2020.

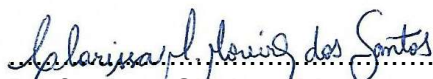
Banca examinadora:



.....
Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira (Orientadora - UFPel)
Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina



.....
Prof. Dr. Eliézer Quadro Oreste
Doutor em Ciência pela Universidade Federal de Pelotas



.....
Profa. Dra. Clarissa Marques Moreira dos Santos
Doutora em Ciências pela Universidade Federal de Santa Maria



.....
Dra. Meibel Teixeira Lisboa
Doutora em Ciência pela Universidade Federal de Pelotas

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu irmão,
que são meus alicerces e principais incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder a graça da vida e pelo acompanhamento em toda trajetória dela.

Agradeço meus pais Mariza e Dari e meu irmão Rober por todo suporte que fizeram com que eu chegasse até aqui, pelo carinho, amor incondicional e confiança nos momentos mais difíceis. Muito obrigada! Sem vocês com certeza não teria chego até aqui.

As minhas melhores amigas Daiane e Josi, pelas palavras de apoio, carinho e incentivo, obrigada por serem parte essencial nesse processo.

Ao restante da família e amigos que, de uma forma ou de outra torciam por mim e acreditaram na minha capacidade.

Às minhas queridas amigas: Aline, Meibel, Emanuelle, Ane, Sandy, Caroline, Ana Renata, Mariana e Ana Carla que me apoiaram e me ajudaram em todos os momentos.

Aos colegas de laboratório, Eliézer, Daísa, Camila Pereira e Alexander pelo auxílio durante este período.

À minha orientadora Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira, pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho, pela confiança, incentivo e apoio nos momentos difíceis e principalmente pelos conhecimentos transmitidos. Muito obrigada!

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro pelos ensinamentos, os quais foram fundamentais, e pela oportunidade de participar do grupo de pesquisa LabMequi. Muito obrigada!

Agradeço aos membros da banca examinadora, Dr. Eliézer Oreste, Profa. Dra. Clarissa Marques Moreira dos Santos e Dra. Meibel Teixeira Lisboa, pela disposição em estarem contribuindo com este trabalho, bem como a Profa. Dra. Márcia Arocha Gularte pelo auxílio em algumas análises.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), pela possibilidade de realização deste trabalho.

À CAPES e FAPERGS pelo suporte financeiro.

E por fim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito obrigada!

*“A vida nem sempre segue o nosso querer,
mas ela é perfeita naquilo que tem ser”*

Chico Xavier

Resumo

TIMM, Janaína Garcia. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação da concentração total e fração bioacessível de metais em arroz por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES)**. 2020. 117 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

Este trabalho apresenta os estudos relacionados ao desenvolvimento de métodos analíticos para determinação da concentração total e da fração bioacessível de elementos como Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K, Si e Zn em arroz usando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas. Foram analisadas amostras de arroz integral, branco e parboilizado, na forma crua e cozida. As condições ótimas, previamente otimizadas, para o preparo de amostra usando a decomposição ácida com sistema de refluxo foram: massa de amostra de 1,5 g; 5 mL de HNO_3 65% (v/v) e 1 mL de H_2O_2 30% (v/v), aquecimento do bloco digestor à 150 °C e tempo de decomposição total de 4 horas. A exatidão foi assegurada através de análise de material de referência certificado de arroz e testes de adição de analito, obtendo-se recuperações entre 80 e 120%. Para a determinação da concentração bioacessível dos elementos foi realizada a simulação do sistema gastrointestinal, na qual a exatidão foi comprovada através do somatório da fração bioacessível e da fração não bioacessível, que deve ser próxima aos resultados da concentração total, sendo as recuperações obtidas na faixa de 50 a 120%. Os limites de detecção e quantificação obtidos mostraram-se adequados para quantificação dos metais nos diferentes tipos de arroz de acordo com a legislação brasileira. Todos os valores de concentração encontrados nas amostras de arroz investigadas mostraram-se valores de desvio padrão relativos menores que 13,8%, confirmando a boa precisão. De acordo com os resultados obtidos da concentração total, observou-se que há variação de concentração quando comparado os valores de cada tipo de arroz entre cru e cozido, sendo que para os analitos Ca, K e Mg, foram observadas maiores concentrações. Com relação ao estudo de bioacessibilidade, as frações encontradas para as amostras de arroz cru ficaram na faixa de 3,0 a 81,0% para Fe, de 1,9 a 60,0% para Mn e de 9,0 a 80,0 para Si. Para as amostras de arroz cozido, as frações bioacessíveis apresentaram uma faixa de 7,0 a 40,2% para o Fe, de 1,0 a 86,1 para o Mn e de 4,0 a 73,6% para o Si. Com relação à ingestão diária recomendada, somente Mg e Mn excederam o limite máximo recomendado em algumas amostras. Já para a fração bioacessível, nenhum dos analitos excedeu o limite diário recomendado. Assim, torna-se necessário a ingestão de outras fontes de alimento, uma vez que somente o arroz não é capaz de suprir as quantidades nutricionais necessárias a uma alimentação equilibrada.

Palavras-chave: arroz integral, arroz branco, arroz parboilizado, decomposição ácida, metais, bioacessibilidade, MIP OES.

Abstract

TIMM, Janaína Garcia. **Development of analytical methodology for determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in rice by Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES)**. 2020. 117 f. Thesis (Doctorate Degree in Chemistry) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

This work presents the studies related to the development of analytical methods for determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals such as Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K, Si and Zn in rice using the Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry. Samples of brown, white and parboiled rice were analyzed, in raw and cooked form. The optimal conditions for sample preparation using acid decomposition with reflux system were: mass sample (1.5 g); concentrated HNO₃ (5.0 mL); H₂O₂ (1.0 mL), temperature of digester block (150 °C) and total decomposition time (4 hours). The accuracy was ensured through analysis of certified reference material of rice and analyte addition tests, with recoveries ranged between 80 and 120%. To determine the bioaccessible concentration of the elements, a simulation of the gastrointestinal system was performed, in which the accuracy was proven through the sum of the bioaccessible fraction and the non-bioaccessible fraction, which must be close to the results of the total concentration, with the recoveries obtained in the range from 50 to 120%. The limits of detection and quantification obtained showed to be adequate for the quantification of metals in different types of rice according to Brazilian legislation. All concentration values found in the investigated rice samples showed relative standard deviation values less than 13.8%, confirming good accuracy. According to the results obtained from the total concentration, it was observed that there is a variation in concentration when comparing the values of each type of rice between raw and cooked, and for the analytes Ca, K and Mg higher concentrations were observed. Regarding to the bioaccessibility study, the fractions found for the raw rice samples ranged between 3.0 to 81.0% for Fe; 1.9 to 60.0% for Mn and 9.0 to 80% for Si. For the cooked rice samples, the bioaccessible fractions ranged from 7.0 to 40.2% for Fe; 1.0 to 86.1% for Mn and 4.0 to 73.6% for Si. In relation the recommended daily intake, only Mg and Mn exceeded the maximum limit recommended in some samples. For the bioaccessible fraction, none of the elements exceeded the recommended daily intake. Thus, it becomes necessary to eat other food sources, since only rice is not able to supply the nutritional quantities necessary for a balanced diet.

Keywords: brown rice, white rice, parboiled rice, acid decomposition, conventional nebulization, MIP OES.

Lista de figuras

Figura 1	Principais países produtores de arroz.....	24
Figura 2	Produção de arroz no Brasil.....	25
Figura 3	Produção de arroz no Rio Grande do Sul, média 2016-2018.....	26
Figura 4	Morfologia e composição do grão de arroz.....	27
Figura 5	Produtos e subprodutos derivados do arroz.....	29
Figura 6	Modelo esquemático do sistema de dedo frio. a: dedo frio; b: tubo digestor; c: dedo frio acoplado ao tubo digestor.....	37
Figura 7	Diagrama esquemático do sistema de refluxo com auxílio do dedo frio acoplado ao tubo de decomposição. 1: entrada de água; 2: saída de água; 3: encaixe de politetrafluoretileno (PTFE); 4: ranhura para alívio de pressão; 5: frasco de reação.....	39
Figura 8	Imagem do MIP OES.....	41
Figura 9	Sistema de nebulização convencional.....	47
Figura 10	Tipos de arroz. (1) branco; (2) integral e (3) parboilizado.....	50
Figura 11	Otimização da massa de amostras com base no teor de sólidos dissolvidos (◆) e acidez remanescente (■).....	67
Figura 12	Otimização do tempo de decomposição com base no teor de sólidos dissolvidos (◆) e acidez remanescente (■).....	69

Lista de tabelas

Tabela 1	Elementos essenciais e alguns efeitos decorrentes da ausência ou excesso no organismo.....	32
Tabela 2	Elementos não essenciais e seus efeitos ao organismo.....	33
Tabela 3	Métodos de preparo de amostras para análise elementar em amostras de arroz.....	36
Tabela 4	Condições operacionais para determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K, Si e Zn por MIP OES.....	48
Tabela 5	Concentração das soluções utilizadas para o preparo das substâncias ativas.....	52
Tabela 6	Composição das soluções de simulação dos fluídos digestivos.....	53
Tabela 7	Valores encontrados (%) para umidade e cinzas em amostras de arroz branco, integral e parboilizado cru e cozido (n=3).....	62
Tabela 8	Valores informados (%) para umidade e cinzas pela tabela TACO..	62
Tabela 9	Valores encontrados (%) para proteínas e digestibilidade proteica em amostras de arroz branco, integral e parboilizado cru e cozido (n=3).....	64
Tabela 10	Valores informados (%) para proteína pela tabela TACO.....	64
Tabela 11	Valores encontrados de sólidos dissolvidos e acidez remanescente para otimização da massa para amostra de arroz integral cru da marca A (n=3).....	67
Tabela 12	Valores encontrados de sólidos dissolvidos e acidez remanescente para otimização do tempo de decomposição para amostra de arroz integral cru da marca A (n=3).....	68
Tabela 13	Parâmetros de mérito obtidos para Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si e Zn para as amostras de arroz.....	71
Tabela14	Concentrações obtidas para Cu, Mn e Zn no material de referência certificado IRMM-804 (n=3).....	72
Tabela 15	Concentrações obtidas de Al, Ca,Fe, K, Mg, Na e Si em amostra de arroz integral cru da marca A por MIP OES após diferentes adições (n = 3).....	73

Tabela 16	Concentrações obtidas de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Si em amostra de arroz integral cozido da marca A por MIP OES após diferentes adições (n = 3).....	74
Tabela 17	Determinação da concentração total dos analitos nas amostras de arroz da marca A por MIP OES. Valores em mg kg ⁻¹ ± SD (RSD, %). (n=3).....	76
Tabela 18	Determinação da concentração total dos analitos nas amostras de arroz da marca B por MIP OES. Valores em mg kg ⁻¹ ± SD (RSD, %). (n=3).....	77
Tabela 19	Determinação da concentração total dos analitos nas amostras de arroz da marca C por MIP OES. Valores em mg kg ⁻¹ ± SD (RSD, %). (n=3).....	78
Tabela 20	Determinação da concentração total dos analitos nas amostras de arroz da marca D por MIP OES. Valores em mg kg ⁻¹ ± SD (RSD, %). (n=3).....	79
Tabela 21	Teste de Tukey aplicado para as amostras arroz cru (mg kg ⁻¹).....	82
Tabela 22	Teste de Tukey aplicado para as amostras de arroz cozido (mg kg ⁻¹).....	83
Tabela 23	Tabela composição mineral para os tipos de arroz na forma crua e cozida.....	88
Tabela 24	Ingestão diária recomendada de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn.....	89
Tabela 25	Parâmetros de mérito obtidos para Al, Cu, Fe, Mn, Si e Zn para as amostras de arroz.....	90
Tabela 26	Resultados de concentração total (CT), concentração bioacessível (CB) e concentração não bioacessível (CNB) para as amostras de arroz cru para a marca A por MIP OES. (n=3).....	92
Tabela 27	Resultados de concentração total (CT), concentração bioacessível (CB) e concentração não bioacessível (CNB) para as amostras de arrozcozido para a marca A por MIP OES. (n=3).....	93
Tabela 28	Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cru da marca A. (n=3)....	94

Tabela 29	Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cozido da marca A. (n=3).....	95
Tabela 30	Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cru da marca B.(n=3).....	96
Tabela 31	Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cozido da marca B.(n=3).....	96
Tabela 32	Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cru da marca C.(n=3)....	97
Tabela 33	Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cozido da marca C.(n=3).....	97
Tabela 34	Resultados de concentração bioacessível (CT) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cru da marca D.(n=3)....	98
Tabela 35	Resultados de concentração bioacessível (CT) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cozido da marca D.(n=3).....	98

Lista de abreviaturas e siglas

a	Sensibilidade
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	Associação Oficial de Métodos de Análise, do inglês <i>Association of Official Analytical Chemists</i>
CV AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio, do inglês <i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i>
DBD-AES	Espectrometria de Emissão Atômica de Descarga com barreira atômica Dielétrica, do inglês <i>Dielectric barrier discharge-atomic emission spectrometer</i>
ET AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica, do inglês <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês <i>Flame Atomic Emission Spectrometry</i>
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, do inglês <i>Food and Agriculture Organization</i>
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC-DRG-ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com cela de reação e Cromatografia Iônica, do inglês <i>Ion Chromatography and Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICMS	Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass</i>

Spectrometry

IDR	Ingestão Diária Recomendada
LD	Limite de detecção, do inglês <i>Limit of detection</i>
LQ	Limite de quantificação, do inglês <i>Limit of quantification</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas, do inglês <i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ppm	Parte por milhão
ppb	Parte por bilhão
ppt	Parte por trilhão
R ²	Coeficiente de correlação linear ao quadrado
RSD	Desvio-padrão relativo, do inglês <i>Relative Standard Deviation</i>
SD	Desvio Padrão, do inglês <i>Standard Deviation</i>
$\bar{x}$	Média
OMS	Organização Mundial da Saúde
PIB	Produto Interno Bruto

Sumário

1. Introdução.....	19
2. Revisão da Literatura.....	22
2.1 Produção e consumo do arroz.....	22
2.2 Comercialização e beneficiamento.....	26
2.3 Elementos inorgânicos no arroz.....	30
2.4. Determinação Elementar.....	34
2.4.1. Preparo da Amostra.....	34
2.5. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)	40
2.6. Estudos de bioacessibilidade.....	42
3. Objetivos.....	46
3.1. Objetivos Gerais.....	46
3.2. Objetivos Específicos.....	46
4. Experimental	47
4.1. Instrumentação.....	47
4.2.Reagentes e materiais.....	49
4.3. Amostras.....	50
4.4. Métodos de preparo de amostras.....	51
4.4.1. Decomposição ácida com sistema de refluxo.....	51
4.4.2. Método de bioacessibilidade para amostras de arroz.....	52
4.5. Teor de umidade e de cinzas.....	54
4.6. Determinação da acidez e dos sólidos totais dissolvidos.....	55
4.7. Determinação do teor de carbono residual.....	56
4.8. Determinação de proteína bruta e digestibilidade protéica.....	56
4.9. Parâmetros de mérito.....	58
4.10. Tratamento estatístico.....	60
5. Resultados e Discussão.....	61
5.1. Composição química das amostras de arroz.....	61
5.1.1. Determinação do teor de umidade e cinzas.....	61
5.1.2. Determinação do teor de proteína e digestibilidade proteica.....	63

5.2. Otimização do método de preparo de amostra.....	65
5.3. Determinação do teor de carbono residual.....	69
5.4. Concentração total dos analitos em arroz.....	70
5.4.1. Parâmetros de mérito.....	70
5.4.2. Avaliação da exatidão.....	71
5.4.3. Resultados da concentração total dos analitos em amostra de arroz.....	75
5.5. Fração bioacessível dos analitos em arroz.....	89
5.5.1. Parâmetros de mérito.....	89
5.5.2. Resultados da concentração bioacessível dos analitos em arroz.....	94
6. Conclusões.....	104
7. Referências Bibliográficas.....	106

1. Introdução

O aumento com os cuidados alimentares levam ao consumo de alimentos com funções nutricionais adequadas, a fim de preservar a saúde e evitar doenças. Além disso, questões relacionadas a obesidade também tem se tornado, nos últimos anos, uma preocupação de diversos órgãos, como a Organização Mundial da Saúde (OMS). Nesse contexto, em uma alimentação saudável, é necessário a ingestão de alimentos com alto valor nutricional agregado, como os cereais que apresentam quantidades significativas de vitaminas, proteínas e minerais (MAPA, 2020).

De acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), o arroz (*Oryza sativa* L.), é um dos cereais mais consumidos e comercializados no mundo, uma vez que se trata de uma fonte rica em proteínas, sais minerais e vitaminas (FAO 2013). No cenário mundial, a Ásia é a maior produtor e consumidor de arroz e seus subprodutos. A produção mundial estimada do grão é mais de 475 milhões de toneladas (CONAB, 2019; AGEITEC, 2020). No contexto nacional, o Brasil está entre os 10 principais produtores mundiais de arroz, com cerca de 11 milhões de toneladas ao ano, onde 60% de toda essa produção localiza-se na região Sul. De toda produção mundial, o Brasil é responsável por cerca 8,3 milhões de toneladas (USDA, 2014).

O arroz pertence ao grupo das monocotiledôneas, sendo o grão constituído de casca (camada protetora), farelo (parte mais nutritiva do grão) e endosperma (parte interna – rica em amido). É um cereal que pode ser cultivado em diversos ecossistemas, sendo a irrigação controlada considerada a ideal para o seu cultivo (FAO 2013, FAO 2020).

Apesar de trazer muitos benefícios ao organismo e ser considerado um alimento de grande importância na alimentação, a ingestão de arroz também pode ser perigosa dependendo do local onde ele foi produzido. Muitas culturas de arroz podem ser expostas a diversos contaminantes inorgânicos e, dependendo da concentração destes, podem se tornar prejudiciais ao organismo humano e causar diversas doenças (Yongzhong, 2010; Panigati, 2007).

Vários fatores contribuem para a presença de metais em solos agrícolas, incluindo o uso de fertilizantes minerais e orgânicos, a deposição atmosférica de resíduos urbanos, a produção de ligas metálicas, as extrações de metais e queima de combustíveis fósseis, etc. Outra questão a ser observada é com relação à composição nutricional desse cereal, uma vez que fatores como o tipo de cultivar, bem como o tipo de processamento que cada tipo de arroz é submetido pode influenciar diretamente nessa composição (Yongzhong et al., 2010; Panigati et al., 2007).

Nesse sentido, devido ao grande consumo desse tipo de alimento, se torna imprescindível o monitoramento de elementos essenciais e possivelmente tóxicos, a fim de verificar uma possível contaminação como também assegurar o valor nutricional do alimento. Assim, a busca de métodos analíticos que possam determinar elementos em amostras de arroz se mostra muito importante, pois além de fornecer informações quanto a composição química, é possível também avaliar se as concentrações de diversos analitos presentes atendem as necessidades fisiológicas dos seres humanos (Pereira et al., 2018).

No entanto, somente a determinação da concentração total dos analitos não é suficiente, uma vez que ela não indica a quantidade real que determinado elemento é liberado e metabolizado pelo organismo. Assim, faz-se necessário a utilização de métodos que determinem a concentração bioacessível, fornecendo informações da quantidade do analito que pode ser liberada da amostra para ser posteriormente absorvido pelo organismo. Através desses estudos, é possível avaliar se a quantidade de analito presente nos alimentos irá contribuir de forma positiva ou negativa para o ser humano (Do Nascimento da Silva et al., 2013).

Com relação aos métodos citados na literatura como preparo de amostra desse tipo de cereal, a decomposição em sistema fechado é frequentemente empregada. Esses sistemas quando comparados aos sistemas abertos, são mais rápidos, diminuem a evaporação dos ácidos empregados, apresentam menores riscos de contaminações e perdas de analitos por volatilização, além do custo operacional inserido em algumas técnicas. Como uma alternativa aos métodos já existentes, alguns trabalhos vêm demonstrando a eficiência da

decomposição ácida em bloco digestor com sistema de refluxo, o qual utiliza um dedo frio refrigerado acoplado a cada tubo digestor. Esse sistema semi fechado com aquecimento convencional apresenta condições adequadas para ser utilizado neste tipo de matriz (Giné, 2020; Oreste et al., 2013).

2. Revisão da literatura

2.1. Produção e consumo do arroz

A alimentação diversificada sempre foi uma característica única entre os primatas, sendo que para os homínídeos, a alimentação era constituída basicamente de frutos e raízes. Já as pequenas fontes de proteínas eram oriundas das atividades de caça (Flandrin & Montanari, 1998).

No que se refere à cultura de cereais, a mesma foi instaurada como o surgimento da agricultura no Oriente Médio e posteriormente na Europa (início do período neolítico), sendo que os pioneiros foram o trigo e o centeio. Com relação ao arroz, seu cultivo apresenta registros e evidências arqueológicas datadas por volta de 2.800 a.C. na Ásia, não se tendo certeza se é originário da Índia ou da China. No entanto, sabe-se que era considerada a planta sagrada do imperador da China (Flandrin & Montanari, 1998).

Este cereal foi introduzido no Brasil pela frota de Pedro Álvares Cabral, porém o seu cultivo em território nacional só foi relatado após o ano de 1530, na capitania de São Vicente. Espalhou-se mais tarde por outras regiões do litoral, sempre em pequenas lavouras de subsistência. Em território nacional, a primeira lavoura empresarial de arroz irrigado surgiu no município de Pelotas, no estado do Rio Grande do Sul, em 1904, chegando em 1912 a Cachoeira do Sul, no mesmo estado, a partir de onde teve grande impulso, graças aos locomoveis, veículos movidos a vapor que acionavam bombas de irrigação, facilitando a inundação das lavouras de arroz (Pereira, 2002).

O arroz é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, caracterizando-se como o principal alimento de mais da metade da população mundial. Somente na Ásia, de 60 a 70% do consumo calórico de mais de 2 bilhões de pessoas é proveniente do arroz e seus subprodutos. A produção mundial estimada do grão é mais de 475 milhões de toneladas, sendo 8,3 milhões de toneladas produzidas no Brasil. É um dos grãos mais importantes em termos de valor econômico, sendo considerado o cultivo alimentar de maior importância em muitos países em desenvolvimento, destacando-se pela produção e área de cultivo, desempenhando papel estratégico tanto no aspecto

econômico quanto social. Cerca de 150 milhões de hectares de arroz são cultivados anualmente no mundo, produzindo 590 milhões de toneladas, sendo que mais de 75% desta produção é oriunda do sistema de cultivo irrigado (CONAB, 2019; AGEITEC, 2020).

Dentre os alimentos, o arroz é o que apresenta melhor balanceamento nutricional, fornecendo 20% da energia e 15% da proteína necessária para suprir as necessidades do organismo humano. Além disso, apresenta uma cultura extremamente versátil, que se adapta a diferentes condições de solo e de clima. É também considerada a espécie que apresenta maior potencial para o combate a fome no mundo. Devido às características alimentares, a demanda futura e ao potencial para combater a fome no mundo, o arroz vem, cada vez mais, ganhando destaque como uma questão de segurança alimentar (AGEITEC, 2020).

Aproximadamente 90% de todo o arroz do mundo é cultivado e consumido na Ásia. Nesse continente, seu cultivo se dá em pequenas propriedades, onde a maioria da população alimenta-se com este cereal, duas a três vezes ao dia. Além disso, localizam-se 12 dos 15 maiores países produtores de arroz, e onde são realizadas cerca de 5% das importações e 62% das exportações mundiais deste cereal (SEPLAG, 2020). A Figura 1 apresenta os principais produtores de arroz.

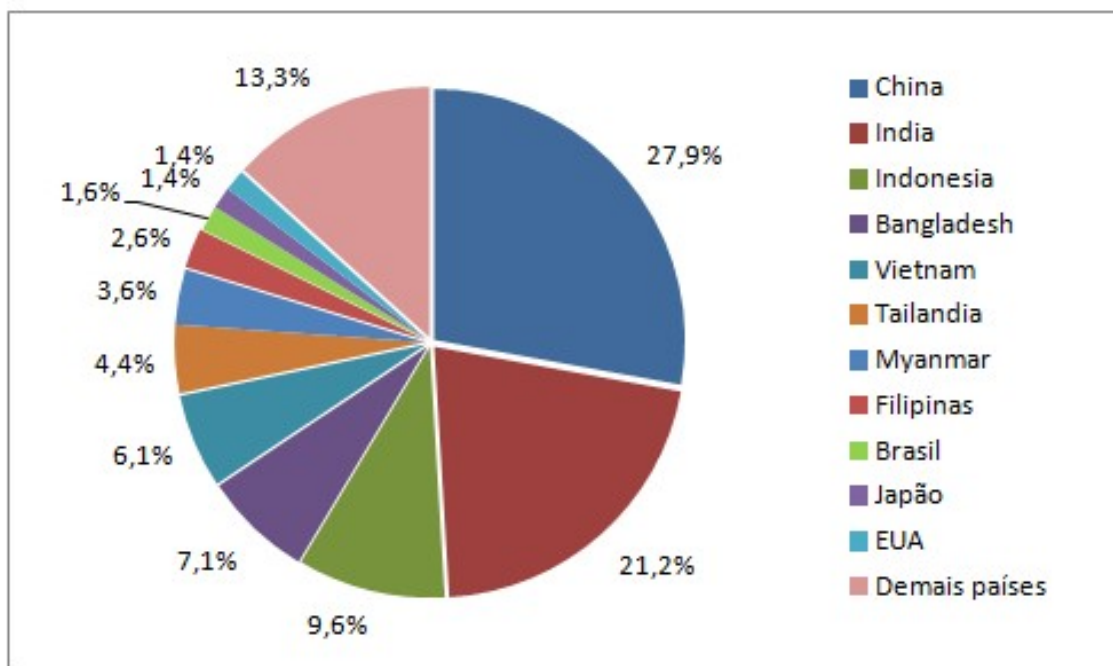


Figura 1- Principais países produtores de arroz.

Fonte: SEPLAG, 2020.

O Brasil está entre os 10 principais produtores mundiais de arroz, com cerca de 11 milhões de toneladas ao ano e destaca-se como o único país não asiático entre os maiores produtores mundiais, com 1,6% de toda a produção mundial, onde 60% de toda essa produção localiza-se na região Sul (USDA, 2014). A Figura 2 apresenta o mapa do Brasil com os municípios produtores de arroz.

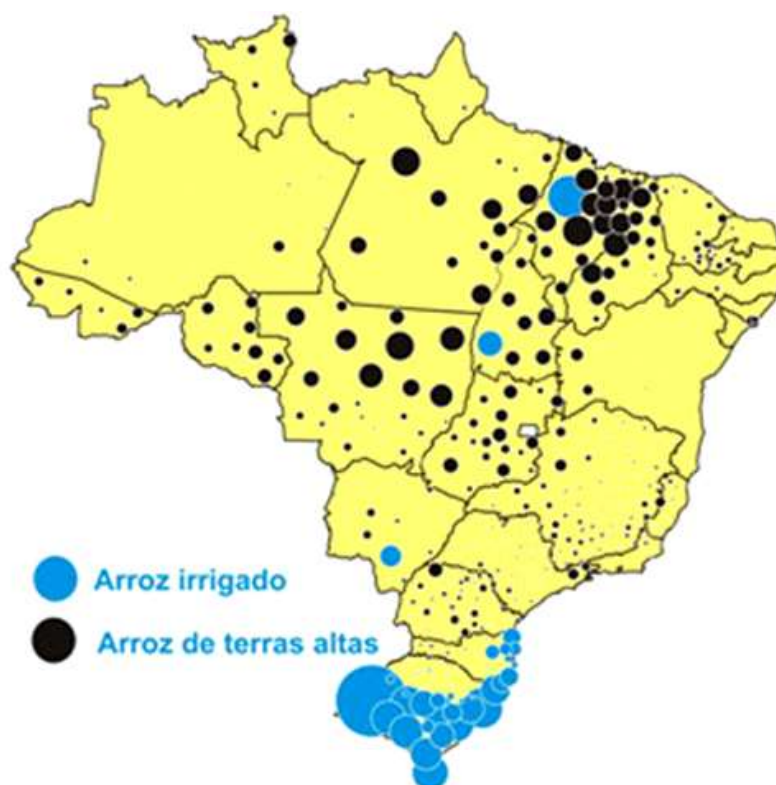


Figura 2 - Produção de arroz no Brasil.

Fonte: AGEITEC, 2020.

A lavoura de arroz irrigado no RS, produz anualmente cerca de 5 milhões de toneladas, sendo considerado estabilizador da safra nacional, responsável por cerca de 50% da produção brasileira, a maior entre os estados da Federação. Esta produção representa 3,1% do PIB (Produto Interno Bruto) e gera R\$ 175 milhões em ICMS (Imposto para Circulação de Mercadorias e Serviços) e 250 mil empregos no estado. A Figura 3 apresenta a produção de arroz no Rio Grande do Sul.

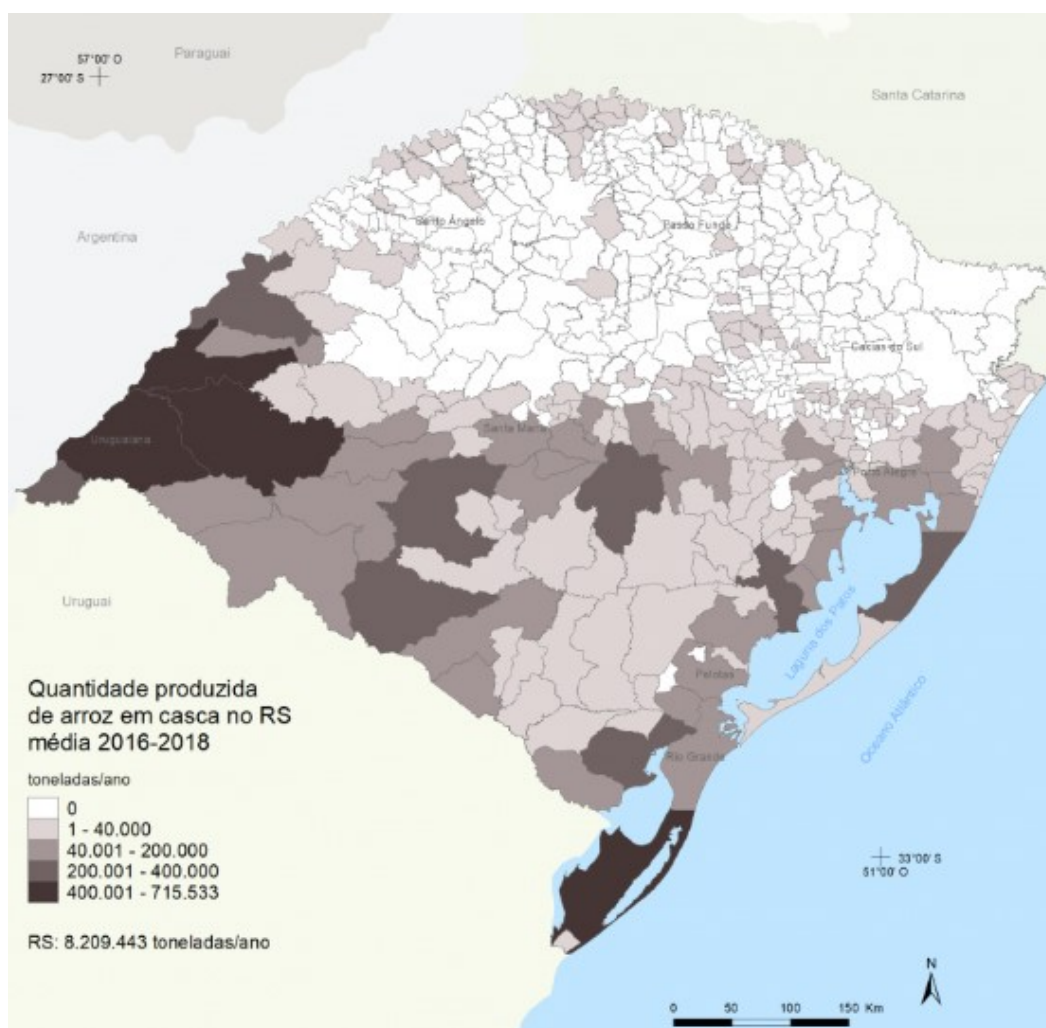


Figura 3 - Produção de arroz no Rio Grande do Sul, média 2016-2018.

Fonte: CONAB, 2020.

2.2. Comercialização e beneficiamento

Os hábitos de consumo da população brasileira estão associados a fatores culturais e socioeconômicos. Assim, a preferência varia em função das regiões e do poder aquisitivo da população, sendo que quanto maior este último, maior é a preferência por produtos mais elaborados (CONAB, 2019).

O arroz é uma planta da família das gramíneas, onde a espécie *Oriza Sativa L.* é a mais cultivada dentre as 20 espécies existente e é considerada a terceira maior cultura de cereal do mundo, perdendo apenas para o milho e o trigo (CONAB, 2019). A comercialização do arroz é feita através da classe e do tipo do grão. Grãos longos e finos, inteiros e sem defeitos terão maior valor de

comercialização. Porém, durante o processo de beneficiamento, os grãos ficam sujeitos a quebras que, em sua grande maioria, são devidas a fissuras internas, desenvolvidas por estresses sofridos em fase anteriores ao beneficiamento (Marchezan, 1995).

A estrutura do grão de arroz (Figura 4) consiste da cariopse (farelo) e de uma camada protetora, a casca. A casca é composta de duas folhas modificadas, a pálea e a lema, correspondendo a cerca de 20% do peso do grão. A cariopse é formada por diferentes camadas, sendo as mais externas o pericarpo, o tegumento e a camada de aleurona, que representam 5-8% da massa do arroz integral. A camada de aleurona apresenta duas estruturas de armazenamento proeminentes, os grãos de aleurona (corpos proteicos) e os corpos lipídicos. O embrião ou gérmen está localizado no lado ventral na base do grão, é rico em proteínas e lipídios, e representa 2-3% do arroz integral. O endosperma forma a maior parte do grão (89-94% do arroz integral) e consiste em células ricas em grânulos de amido e com alguns corpos proteicos (Walter et al., 2008).

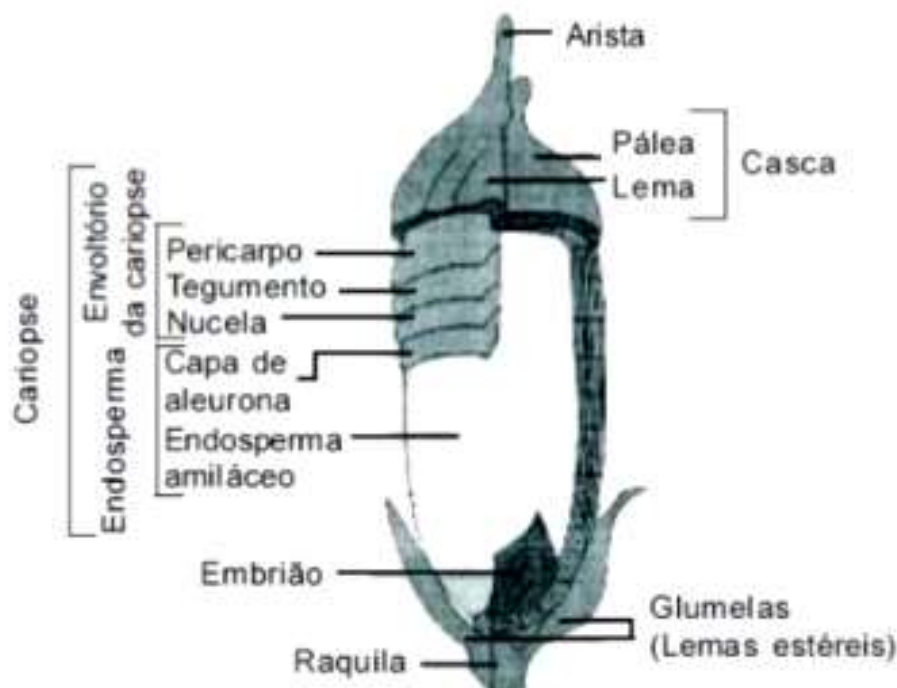


Figura 4 - Morfologia e composição do grão de arroz.

Fonte: Vieira & Carvalho, 1999.

Para ser consumido, o arroz deve passar por um processo de beneficiamento uma vez que sua estrutura rígida dificulta a ingestão humana. Após o beneficiamento, o cereal deve adquirir qualidades físicas, fisiológicas e sanitárias que possibilitem a boa classificação em padrões estabelecidos pela legislação vigente (Castro et al., 1999).

Segundo a Instrução Normativa nº 6/2009, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), arroz em casca natural é o produto que, antes do beneficiamento, não passa por qualquer preparo industrial ou processo tecnológico. O arroz beneficiado é o produto maduro que foi submetido a algum processo de beneficiamento e se encontra desprovido, no mínimo, da sua casca (MAPA, 2009).

No Brasil há três principais formas de arroz beneficiado que são as mais consumidas e comercializadas: o arroz branco polido, parboilizado e integral (Brasil, 2000).

- **Arroz integral:** também chamado de arroz descascado (esbramado), é composto pelo endosperma e pelo farelo (camada encontrada entre a casca e o endosperma), é o produto onde somente a casca foi retirada. A presença do farelo confere a este tipo de arroz maior conteúdo de fibras, lipídios, vitaminas e minerais, e valor nutritivo superior ao branco polido, mesmo considerando que o grão integral contém ácido fítico em suas camadas periféricas, que reduz a biodisponibilidade de minerais como o ferro e o zinco (Brasil, 2000; Hunt et al., 2002).

- **Arroz branco:** também conhecido como arroz polido e é a forma mais tradicionalmente consumida. Durante seu beneficiamento são retirados o germe (embrião), o pericarpo e a maior parte da camada interna (aleurona). O polimento do grão resulta em redução no teor de nutrientes, exceto o amido, o que ocasiona diferenças na composição entre o arroz polido e o integral (Brasil, 2000; Walter et al., 2008).

- **Arroz parboilizado:** o processo de parboilização consiste em um tratamento hidrotérmico (anterior às etapas de descasque e polimento),

no qual o arroz é imerso em água, a uma temperatura acima de 58°C, seguido de gelatinização parcial ou total do amido e secagem. Neste processo, algumas substâncias hidrossolúveis, como vitaminas e minerais, são transportadas para o centro do grão, aumentando o valor nutritivo deste arroz em relação ao polido (Brasil, 2000; Ferreira & Yokoyama, 1999).

O arroz branco polido é o que tem maior aceitação pelos consumidores em todas as partes do Brasil, embora os valores nutritivos do arroz integral e parboilizado sejam mais elevados em relação ao polido branco (Castro et al., 1999). No mercado, o arroz pode ser encontrado basicamente nos produtos e sub-produtos, conforme mostrado na Figura 5.

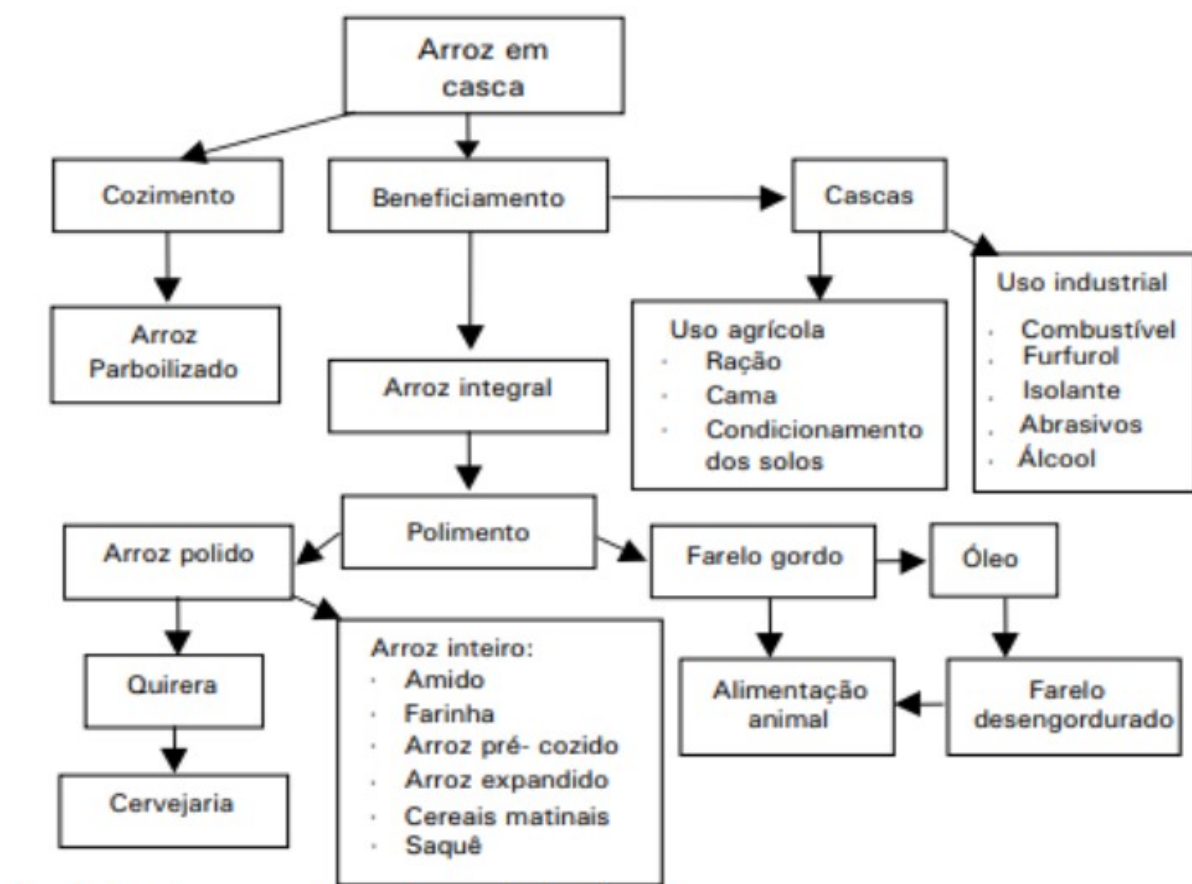


Figura 5 - Produtos e subprodutos derivados do arroz.

Fonte: EMBRAPA, 2020.

2.3. Elementos inorgânicos no arroz

Devido ao alto teor de fibras, proteínas, vitaminas e minerais, a ingestão de cereais é altamente recomendada em uma alimentação saudável. No entanto, diversos metais podem estar presentes nesses alimentos devido principalmente à contaminação do solo onde foram cultivados e da água. Vários fatores contribuem para a presença de metais em solos agrícolas, incluindo a presença e o uso de fertilizantes minerais e orgânicos, a deposição atmosférica de resíduos urbanos, a produção de ligas metálicas, as extrações de metais e a queima de combustíveis fósseis, entre outros (Yongzhong et al., 2010; Panigati et al., 2007).

Os metais possuem propriedades fundamentais exercendo funções imprescindíveis no metabolismo dos seres vivos. Contudo, todos os metais e seus compostos possuem um determinado grau de toxicidade, dependendo da quantidade em que são encontrados no organismo humano. O efeito tóxico dos metais e dos seus compostos está intimamente ligado ao índice e o alcance com que estes se convertem em uma forma biodisponível (Izah et al., 2016; Muniz & Oliveira-Filho, 2006).

Dentre os elementos químicos, há os nomeados como essenciais e os não essenciais. Os elementos essenciais exercem papel indispensável no metabolismo. Porém, tanto a sua ausência ou exposição excessiva podem trazer efeitos nocivos. A deficiência pode levar a disfunções imunológicas, enquanto que a super dosagem pode estabelecer estados tóxicos (Azevedo & Chasin, 2003). A Tabela 1 apresenta alguns efeitos dos elementos essenciais devido à ausência ou excesso no organismo.

Os elementos classificados como não essenciais, normalmente, são potencialmente tóxicos e não exercem nenhuma função biológica conhecida. Para os elementos não essenciais, há uma faixa de concentração em que o organismo tolera a sua presença. Contudo, acima de determinados limites de concentração, este pode se tornar tóxico e, até mesmo, letal para o organismo humano (Lima & Merçon, 2011). A Tabela 2 apresenta alguns elementos não essenciais e seus efeitos no organismo. Por conta disso, é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos que forneçam resultados confiáveis,

viabilizando a determinação tanto de elementos essenciais como não essenciais em amostras de arroz.

Tabela 1: Elementos essenciais e alguns efeitos decorrentes da ausência ou excesso no organismo.

	Função	Ausência	Excesso
Ca	Construção e manutenção de ossos e dentes, transporte pela membrana celular (Campos & Pinhati, 2013).	Raquitismo, osteoporose, falhas no mecanismo de coagulação do sangue (Shils et al., 2003).	Hipercalcemia, formação de cálculos renais, perda de apetite (Campos & Pinhati, 2013).
Cu	Antioxidante e componente de diversas enzimas. Palmieri et al., 2011)	Anemia hipocrômica, osteoporose, suscetibilidade a infecções bacterianas (Azevedo & Chasin, 2003; Provenzano, 2010).	Danos ao fígado e rins, síndrome de Wilson, anemia, imonotoxicidade (Azevedo & Chasin, 2003; Provenzano, 2010).
Cr	Metabolismo de carboidratos (ATSDR, 2000).	Neuropatia periférica, alterações no perfil lipídico, intolerância a glicose (ATSDR, 2000). [34].	Dermatite de contato, efeitos mais prevalentes em níveis hepático e renal, além de ser considerado agente carcinogênico (Azevedo & Chasin, 2003).
Fe	Ativa muitas enzimas, atua no transporte de oxigênio para as células (Azevedo & Chasin, 2003; Mahan & Escott-Stump, 2003).	Diminuição das defesas imunológicas, anemia, alteração das estruturas epiteliais (Azevedo & Chasin, 2003; Mahan & Escott-Stump, 2003).	Hemocromatose, alteração das estruturas epiteliais, anemia (Ganong, 1993).
Mg	Estabilizar a estrutura do ATP nas reações enzimáticas (Cozzolino & Cominett, 2013).	Doenças cardiovasculares, renais, diabetes mellitus, hipertensão (Cozzolino & Cominett, 2013).	Fraqueza muscular, comprometimento da respiração, alterações na pressão arterial (Cozzolino & Cominett, 2013).
Mn	Constituinte de diversas enzimas, antioxidante.(Cozzolino, 2016)	Anormalidades no esqueleto, fadiga, disfunções reprodutivas, alterações na síntese de insulina, etc. (Cozzolino, 2016)	Desordens neurológicas e motoras e problemas respiratórios (Cozzolino, 2016)
K	Auxilia na síntese de proteínas e glicogênio, regula a atividade neuromuscular (deMAN et al., 2018; Lohmann, 2008).	Hipertensão, osteoporose, distúrbios neuromusculares (deMAN et al., 2018; Lohmann, 2008).	Danos aos rins, arritmias cardíacas (deMAN et al., 2018; Lohmann, 2008).
Na	Controle da contração muscular, regula o volume do plasma sanguíneo (Lohmann, 2008).	Hiponametria, contrações musculares e convulsões (Lohmann, 2008).	Elevação da pressão arterial (Lohmann, 2008).
Zn	Importante para funcionamento do sistema imunológico. (Mafra & Cozzonilo, 2004)	Problemas de crescimento, diarreia crônica, atraso da maturidade sexual, deficiência do sistema autoimune (Mafra & Cozzonilo, 2004).	Intoxicação, náuseas, cólicas abdominais, dores de estômago agudas, diarreia, febre(Mafra & Cozzonilo, 2004).
Si	Participa da biossíntese de colágeno, calcificação dos ossos, formação de pelos e unhas (Schleier, 2014).	Doenças degenerativas, debilidade dos tendões, ossos, pele, pelos e unhas (Schleier, 2014).	Não relatado na literatura.

Tabela 2: Elementos não essenciais e seus efeitos ao organismo.

Efeitos ao organismo	
Al	Alterações na função cognitiva, disfunção motora, contribuição para doenças neurodegenerativas como Alzheimer, Esclerose Lateral Amiotrófica e doença de Parkinson (Azevedo & Chasin, 2003; Health Canada, 2008).
Cd	Elevação da pressão arterial, anemia, enfraquecimento dos ossos, alterações metabólicas, produção de cálculos renais (ATSDR, 1997).
Pb	Anemia, aumento da pressão arterial, efeitos neurológicos, paralisia, deficiência renal, diminuição da fertilidade feminina e masculina (Azevedo & Chasin, 2003; Basheer, 2008).
Hg	Pode afetar o metabolismo, a função celular, causar efeitos neurológicos, causar efeitos nocivos no sistema nervoso central e no sistema nervoso periférico, no sistema reprodutivo, digestivo, renal, imunológico, respiratório, cardíaco (Azevedo & Chasin, 2003).

2.4. Determinação Elementar

2.4.1. Preparo da Amostra

Uma das etapas mais importantes dentro de uma sequência analítica é o preparo de amostra, sendo esta uma das etapas mais críticas, já que requer maior atenção, tempo e é onde estão inseridos os maiores custos e erros. Essa etapa é de suma importância para a determinação de analitos em diferentes amostras, já que é nesta fase em que a amostra deve ser convertida em uma forma mais adequada para que as espécies químicas de interesse possam ser determinadas (Krug, 2008).

A escolha de um método de preparo de amostra depende de uma série de fatores, como a composição química da amostra, a concentração do analito e a técnica escolhida para as determinações. Neste caso, dois procedimentos básicos são normalmente utilizados: decomposição por via seca ou via úmida, sendo esta última a mais empregada (Krug, 2008).

Em matrizes em que há grande quantidade de matéria orgânica, a decomposição é realizada principalmente por via úmida com aquecimento na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, mistura de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Deve-se ressaltar que a eficiência de decomposição da matriz será bem sucedida se o(s) ácido(s) for(em) suficientemente oxidante(s), e se o aquecimento for feito a temperaturas elevadas durante um período adequado (Oliveira, 2003).

Uma das grandes preocupações com relação às amostras de arroz refere-se à necessidade da máxima eliminação dos concomitantes orgânicos, uma vez que decomposições incompletas e resíduos ácidos resultam em grandes efeitos de matriz que podem provocar interferências durante as análises, contribuindo também com baixas recuperações de alguns elementos (Flores et al., 2008).

Os métodos envolvendo decomposição ácida das amostras devem ser eficientes, uma vez que o sinal analítico determinado pelo equipamento de medição deve ser atribuído somente ao analito de interesse, sem estar

associado a outro fator como algum interferente químico ou físico. Independente do procedimento utilizado, o método para o tratamento de amostra deve ser devidamente validado (Matos-Reyes, 2010).

Para o preparo de amostras de arroz, por exemplo, uma variedade de procedimentos é abordada na literatura. Na Tabela 3 são apresentados alguns trabalhos que realizaram a determinação elementar em amostras de arroz e/ou derivados, bem como os principais métodos de preparo de amostra empregados.

Tabela 3: Métodos de preparo de amostras para análise elementar em amostras de arroz.

Amostra	Analitos	Técnica	Método	Ref.
Arroz cru e cozido	As, Cd, Pb e Se	GF AAS	Decomposição por via úmida com bloco digestor com dedo frio e ultrassom	(Oliveira et al. 2016)
Casca de arroz	Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni e Ti	MIP OES	Decomposição por via úmida com bloco digestor e dedo frio	(Lopes et al., 2017)
Arroz e farinha de arroz	As	ET AAS	Extração e decomposição via úmida com micro-ondas	(Pasias et al., 2013)
Arroz cru	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn	ICP OES	Decomposição por via úmida em sistema aberto com chapa de aquecimento	(Okada et al., 2007)
Arroz cru	Hg	ICP-MS e CV AAS	Decomposição via úmida com micro-ondas	(Drennan-Harris et al., 2013)
Arroz cru	Cd	DBD-AES	Decomposição via úmida em sistema aberto em tubos de PTFE	(Jiang et al., 2020)
Pó de arroz	Cr	IC-DRG-ICP-MS	Decomposição por via úmida com ultrassom	(Chena et al., 2020)

Podem-se empregar diversos sistemas para o preparo da amostra como os sistemas abertos ou fechados, sendo o primeiro bem eficiente e de baixo custo, no entanto apresenta algumas desvantagens como perdas de analito por volatilização, contaminações, necessidade de reposição de reagentes durante o processo, o que acarreta em aumento dos sinais dos brancos e no tempo de decomposição. A fim de melhorar algumas deficiências do sistema aberto, o sistema fechado passou a ser utilizado como uma alternativa, porém, ele também apresenta inconvenientes como perigo de explosões devido a altas pressões que podem ser ocasionadas, por exemplo (Mittra, 2003).

Como alternativa apresentada a alguns sistemas de preparo de amostras que consiga aliar simplicidade, baixo custo operacional e que seja eficiente na decomposição de uma grande variedade de amostras, trabalhos recentes na literatura vêm mostrando a eficiência da digestão ácida com o uso de dedo frio

como sistema de refluxo. O sistema tem se destacado no preparo de amostras, já que possibilita o aumento da temperatura durante o processo de decomposição, minimizando o risco de perda de analitos ou ácidos por volatilização (Ferreira et al., 2013).

A utilização desse sistema para o preparo de amostras foi relatado pela primeira vez na literatura em um artigo de revisão (Tölg, 1972). Em 2013, Ferreira et al., publicaram um novo sistema para o preparo de amostras com o uso do bloco digestor convencional, chamado de “dedo frio”, conforme mostrado na Figura 6.

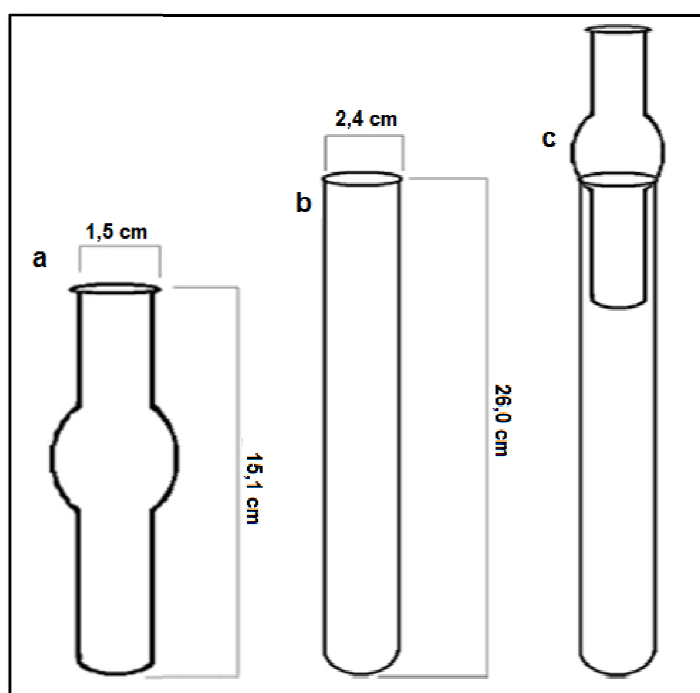


Figura 6 - Modelo esquemático do sistema de dedo frio. a: dedo frio; b: tubo digestor; c: dedo frio acoplado ao tubo digestor.

Fonte: Ferreira et al., 2013.

O “dedo frio” é um tubo de vidro que é colocado sobre o tubo digestor durante os procedimentos de decomposição ácida com aquecimento. No “dedo frio”, a água é colocada para resfriar a parte superior do tubo digestor, causando refluxo e condensação de espécies voláteis, evitando perdas por evaporação. Nestes processos, os ácidos utilizados para a digestão também são condensados por refluxo, não necessitando de adição de reagentes

durante a decomposição. Consequentemente, menos reagentes são consumidos e, portanto, um risco menor de contaminação é obtido (Ferreira et al., 2013).

Trabalhos recentes mostraram que este sistema está sendo utilizado como uma alternativa promissora para métodos de preparo de amostras com resultados precisos e exatos para a determinação de elementos voláteis e oligoelementos (Silva et al., 2006; Macedo et al., 2010; Silva et al., 2011). No entanto, foram observados alguns inconvenientes como o alto teor de ácido residual, além do aquecimento da água de resfriamento durante o período da decomposição, com consequente diminuição da eficiência de condensação no dedo frio (Ferreira et al., 2013).

Com base no sistema desenvolvido por Ferreira et al, 2013, Oreste et al, 2013, sugeriram uma modificação na parte superior do tubo onde o dedo frio é acoplado: a inserção de uma tampa de Teflon® para encaixe do dedo frio no tubo digestor, com uma ranhura lateral para alívio de pressão, produzindo desta forma, um sistema semi fechado. A Figura 7 apresenta o esquema do sistema desenvolvido pelos autores. Também foi inserida a recirculação de água no sistema, a qual é mantida a 15°C por um banho termostatzado, permitindo assim o uso de temperaturas maiores para as decomposições. Essa circulação contínua de água refrigerada preserva o resfriamento da superfície do tubo condensador, possibilitando a condensação dos vapores, o qual propicia a formação de um filme líquido de uma solução absorvedora, basicamente constituída de água e ácido. Quando utilizada uma quantidade de ácido adequada e uma temperatura de aquecimento acima do ponto de ebulição, por exemplo, do HNO_3 , uma solução absorvedora com elevada força iônica é formada, a qual propicia a retenção dos elementos na forma de nitratos solúveis, que após a condensação retornam para o meio reacional (Souza, 2018).

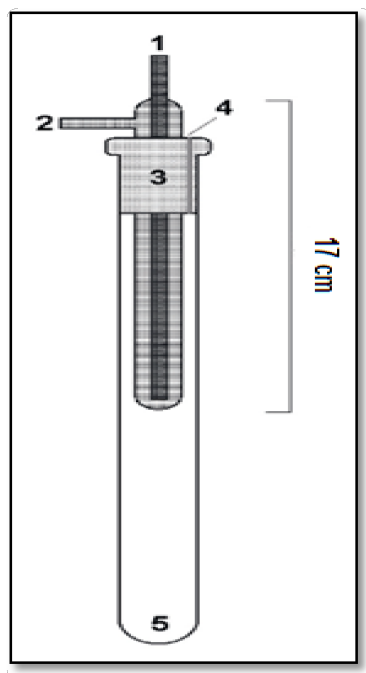


Figura 7 - Diagrama esquemático do sistema de refluxo com auxílio do dedo frio acoplado ao tubo de decomposição. 1: entrada de água; 2: saída de água; 3: encaixe de politetrafluoretileno (PTFE); 4: ranhura para alívio de pressão; 5: frasco de reação.

Fonte: Oreste et al, 2013.

O sistema de refluxo, utilizando ácido concentrado para decomposição, vem sendo empregado satisfatoriamente para diversos tipos de amostras. O primeiro trabalho foi desenvolvido pelos autores, onde foi possível realizar a decomposição de amostras biológicas e determinar Hg, um elemento volátil, por espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS). A decomposição ácida com sistema de refluxo tem se mostrado uma alternativa simples e vantajosa, pois a massa de amostra e o volume de reagente não são parâmetros críticos, o risco de explosão é mínimo, e existe a possibilidade de aplicação de vários tipos de amostras, incluindo matrizes orgânicas e inorgânicas.

Dentre as amostras decompostas com este sistema destacam-se: goma xantana (Souza et al., 2015), leite em pó (Oreste et al., 2016), arroz (Oliveira et al, 2016), requeijão (Diniz et al., 2017), peixe (Alves et al., 2018), cerveja (Leão et al., 2018), cereal infantil (Souza et al., 2019), entre outras. Desta forma, podemos observar que esse sistema de decomposição vem demonstrando ser eficiente e caracteriza-se como uma alternativa para suprir as deficiências dos

métodos convencionais de decomposição de amostras, além de ser uma opção de baixo custo, quando comparado com equipamentos de decomposição por micro-ondas.

2.5. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)

Muitos são os fatores a serem observados quanto a escolha da técnica analítica mais ideal para a determinação dos elementos de interesse em uma amostra. Dentre eles pode-se destacar a infraestrutura do laboratório, tempo e custos inseridos na análise, faixa de detecção dos elementos, entre outros (Amorin et al., 2008).

As técnicas de espectrometria atômica são consideradas eficientes e bem sucedidas para a determinação de diversos elementos em uma variedade de amostras. A escolha da técnica irá depender, dentre outros fatores, principalmente da concentração dos elementos presentes na amostra (ppm, ppb, ppt), a exatidão e a precisão da técnica, bem como do número de elementos a serem determinados (Amorin et al., 2008; Caroli, 2007).

As técnicas de plasma tornaram-se amplamente utilizadas para determinações de metais em uma ampla variedade de amostras. Dentre as vantagens destacam-se a alta temperatura, o tempo de residência e a presença de pouca ou nenhuma espécie molecular. Nas duas últimas décadas, a técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) tornou-se bastante atrativa, uma vez que, apresenta elevada sensibilidade, podendo realizar determinações abaixo de ppb. No entanto, a principal desvantagem é o alto custo operacional, pois o plasma necessita de uma elevada vazão de gás argônio (Sneddon et al., 2017).

Recentemente, a técnica de Espectrometria de MIP OES vem ampliando as possibilidades de determinação de elementos em baixas concentrações, já que vem se destacando como uma ótima alternativa às técnicas de plasma de argônio, pois realiza determinações multielementares e tem como principal vantagem a utilização de gás nitrogênio (retirado do ar atmosférico) em substituição a utilização de gases de alto custo. A ignição do plasma é gerada

através de um pequeno fluxo de argônio e por uma energia de micro-ondas magneticamente acoplado, sendo posteriormente mantido com gás nitrogênio proveniente do ar atmosférico. Assim, não há a necessidade de um contínuo reabastecimento de gás, o que é observado em outras técnicas como a ICP OES e ICP-MS (Jankowski & Reszke, 2010).

Nesta técnica, o arranjo de excitação baseado em micro-ondas tem uma fonte de alimentação de alta tensão de estado sólido e um magnetron resfriado por ar de escala industrial. A emissão de luz proveniente do plasma é dirigida para um detector de dispositivo de carga acoplada (CCD) de baixo ruído e amplo alcance, que mede simultaneamente os espectros e o sinal de fundo para garantir precisão e bons limites de detecção (Agilent Technologies, 2014).

A literatura apresenta estudos mostrando a aplicação da técnica de MIP OES em diversos tipos de matrizes para a determinação de metais (Amais et al., 2013; Li et al., 2013; Nelson et al., 2015). Entre as vantagens deste equipamento estão o custo operacional e de manutenção reduzidos, maior velocidade de análise, boa sensibilidade e bons limites de detecção (Agilent Technologies, 2014). A Figura 8 apresenta uma ilustração do espectrômetro de MIP OES.

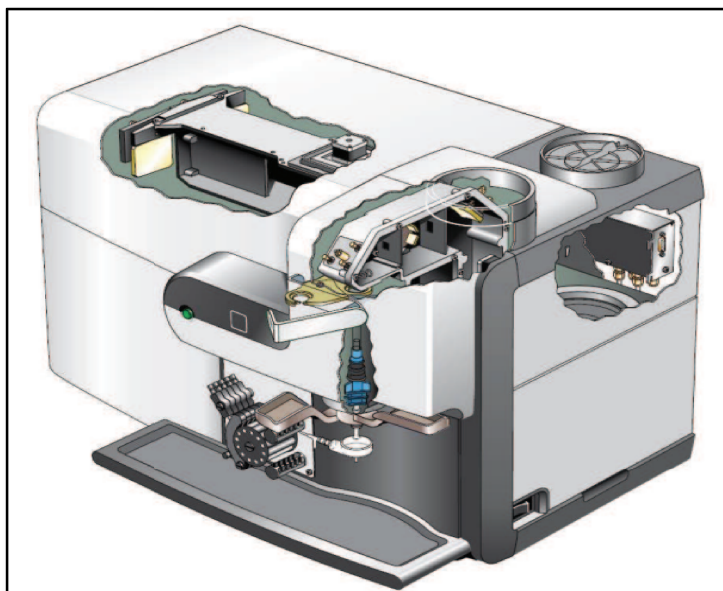


Figura 8 - Imagem do MIP OES.

Fonte: Agilent Technologies, 2014.

2.6. Estudos de bioacessibilidade

Atualmente, alimentos que contribuem com quantidades significativas de nutrientes, como vitaminas, proteínas, sais minerais, micro e macro nutrientes, entre outros, são denominados alimentos “funcionais”, atuando de forma a promover benefícios à saúde do ser humano. Dessa forma, estudos referentes a identificação e até mesmo isolamento destes nutrientes em diversos alimentos estão cada vez mais promissores (Do Nascimento et al., 2013).

Para a determinação dos constituintes presentes em diversos tipos de amostras, a química analítica tem se preocupado em desenvolver métodos que forneçam informações da concentração total dos analitos. No entanto, a concentração total presente de um elemento não revela necessariamente o valor nutricional do mesmo, uma vez que, muitas vezes não se relaciona a quantidade real desses elementos que é efetivamente liberada ou absorvida no nosso organismo (Lima et al., 2014). Surgem assim os estudos que avaliam as interações dos alimentos com o sistema gastrointestinal (boca, estômago e intestino), que são importantes para determinar se as concentrações presentes nos alimentos podem ser consideradas essenciais ou tóxicas (Minekus et al., 2014).

Os estudos de bioacessibilidade estão relacionados com a quantidade de um determinado elemento presente em um alimento que é liberado no sistema gastrointestinal durante o processo de digestão, tornando-se disponível para absorção pelo intestino. Entretanto, não quer dizer que toda quantidade bioacessível vai estar realmente disponível para ser utilizada pelo organismo (biodisponibilidade) (Moreda-Piñeiro et al., 2011; Wang et al., 2016).

Com relação aos estudos de bioacessibilidade e biodisponibilidade, há duas maneiras de se fazê-los: testes *in vivo* e testes *in vitro*. Nos testes *in vivo*, são utilizadas cobaias humanas ou animais, que apresentem sistema gastrointestinal semelhante ao do ser humano (ratos, coelhos, porcos e macacos). Para a avaliação, se utiliza testes de balanço de massa, sendo feita a diferença da quantidade ingerida para a quantidade liberada ou excretada, além disso, pode-se fazer também o monitoramento do plasma sanguíneo. No entanto, esses métodos apresentam inconvenientes como serem considerados

muito invasivos, requerem longo tempo de análise, dependem de fatores fisiológicos (pH, movimento peristáltico e distribuição das enzimas) para cada espécie animal (Moreda-Piñeiro et al., 2011; Wang et al., 2016).

Já o sistema *in vitro*, utilizado no presente trabalho, o mesmo simula as condições fisiológicas que ocorrem no corpo humano durante o processo de digestão pelo sistema gastrointestinal. Apresenta como vantagem menor custo e tempo, já que simulam o sistema digestivo utilizando reagentes bioativos, apresentam também boa repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados, devido ao controle dos parâmetros. Entretanto, é necessário reproduzir de forma idêntica a temperatura, pH, movimentos peristálticos e a composição química da saliva, do suco gástrico, do suco duodenal e do suco biliar (Moreda-Piñeiro et al., 2011; Camilleri, 2004).

Para melhor elucidação de cada etapa que ocorre durante os processos digestivos, serão apresentadas as funções referentes a cada parte do sistema digestivo humano para os alimentos ingeridos.

- Boca: é onde ocorrem os processos de trituração, sendo a primeira etapa do sistema gastrointestinal. O alimento é misturado aos fluidos salivares, que são excretados pelas glândulas parótidas, submaxilar, sublingual, entre outras. A saliva é rica em mucina (responsável pela lubrificação) e α -amilase (responsável pela degradação). O pH médio é de 6,8 (Minekus et al., 2014; Camilleri, 2004).
- Estômago: após passar pelo esôfago, o bolo alimentar chega até o estômago. O bolo alimentar é transformado em um quimo semi sólido para que tenha uma melhor interação com a mucosa intestinal. Devido a presença de bactérias, o estômago apresenta uma elevada acidez devido à presença de HCl, ácido utilizado para eliminar essas bactérias e também promover a desnaturação das proteínas. Em jejum o pH gástrico é de 1,5 a 2; após a refeição, o pH sobe temporariamente de pH 3 a 7. O esvaziamento gástrico é determinado por três fatores: volume da refeição, pressão osmótica e conteúdo calórico, variando o

tempo de 60 a 227 minutos (Minekus et al., 2014; Camilleri, 2004).

- Intestino: após permanecer determinado tempo no estômago o quimo chega no intestino delgado e recebe fluídos pancreáticos, além de HCO_3^- , responsável pela neutralização da acidez; bile (água, NaHCO_3 , sais biliares, bilirrubina, colesterol, pigmentos, entre outros), que auxiliam na digestão da gordura; e suco entérico (secreção intestinal contendo NaCl e poucas enzimas, como sacarase, lactase, maltase e nucleotidasas (Minekus et al., 2014; Camilleri, 2004).

Dois produtos são formados ao final de todo processo digestivo, sendo um deles o bolo fecal, que é todo resíduo que não foi absorvido pelo corpo humano e será excretado, e o quimo que contém os nutrientes que atravessam a parede do intestino e seguem para a corrente sanguínea. No que se refere à quantidade de minerais liberada dos alimentos, a mesma depende de fatores como solubilidade; quantidade de compostos antinutritivos (fitatos e polifenóis), que podem complexar com os analitos; degradação parcial das moléculas nas quais os elementos estão ligados; espécie química dos elementos; entre outros (Hemalatha et al., 2007; Vitali et al., 2008; Do Nascimento et al., 2018).

Na literatura, alguns trabalhos que realizaram testes de bioacessibilidade em cereais, bem como em amostras de arroz, podem ser citados:

Zhuang et al., 2020, analisaram a bioacessibilidade do Cd em seis amostras de arroz cozido, usando diferentes métodos e também a biodisponibilidade in vivo (usando um modelo de camundongo). As amostras foram decompostas em forno micro-ondas e o Cd determinado por ICP-MS. Os resultados da bioacessibilidade do cádmio no arroz variaram entre diferentes ensaios e as frações bioacessíveis variaram de 60 a 82%.

Lin et al., 2019, realizaram estudos para melhor compreender o efeito da exposição do Hg através do arroz comumente consumido em uma grande cidade da América do Norte. Os autores analisaram onze amostras de arroz. Um método de digestão gastrointestinal in vitro foi usado para avaliar a taxa de bioacessibilidade do Hg, que variou de 0 a 38,6% em amostras de arroz cru e de 12,5 a 44,6% para as amostras de arroz cozido. Assim, foi demonstrado que

houve pouco efeito do cozimento sobre a concentração deste analito.

Liua et al., 2019, estudaram os efeitos do cozimento e lavagem sobre a bioacessibilidade de Mg, Ca, Mn, Zn e Fe em amostras de arroz. O método empregado para determinar a bioacessibilidade mineral foi o Método de extração com base fisiológica. Os autores demonstraram que a bioacessibilidade do Mg, Fe e Ca foram aumentadas após o cozimento e, diminuídas para Mn e Zn. Após a lavagem e imersão, observaram que houve um aumento de 8,1% na bioacessibilidade do Ca, 42,2%, em média, para Mg e 37,2% em média, para Fe. Já para Mn e Zn a redução na bioacessibilidade foi, em média, de 15,7% e 21,8%, respectivamente. Ainda, os autores chamam a atenção que perdas de vitaminas e minerais podem ser causadas por lavagem excessiva do arroz. Os processos de cozimento em temperatura relativamente baixa também podem ser benéficos para manter as propriedades nutritivas de vitaminas e minerais do arroz.

Ortiz & Cámara-Martos, 2018, avaliaram a bioacessibilidade de Fe, Cu, Mn e Zn em 8 amostras de arroz. Os autores observaram uma fração bioacessível de 6,0 mg kg⁻¹ para Fe; 0,5 mg kg⁻¹ para Cu, 0,5 mg kg⁻¹ para Mn e 0,4 mg kg⁻¹ para Zn. Os autores observaram ainda, que o arroz integral apresentou as maiores concentrações totais dos elementos e as menores concentrações bioacessíveis.

3. Objetivos

3.1. Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é de apresentar os estudos referentes ao desenvolvimento e validação de uma metodologia para a determinação da concentração total e da fração bioacessível de metais em diferentes amostras de arroz (branco, integral e parboilizado) pela técnica de MIP OES.

3.2. Objetivos específicos

- Desenvolver e validar uma metodologia de preparo de amostras de arroz utilizando a decomposição ácida com sistema de refluxo;
- Aplicar o método de decomposição ácida para a determinação total de Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K, Si e Zn e fração bioacessível de Al, Cu, Fe, Mn e Si pela técnica de MIP OES;
- Avaliar os parâmetros de mérito para a determinação total e da fração bioacessível dos elementos;
- Validar o método de decomposição ácida em sistema refluxo com CRM e técnica de adição de analito;
- Validar o método de digestão in vitro através do somatório da fração bioacessível e da fração não bioacessível.
- Determinar a concentração total e a fração bioacessível dos elementos para os diferentes tipos de arroz analisados na forma cru e cozida;
- Comparar os valores determinados com os limites estabelecidos por órgãos de fiscalização.

4. Experimental

4.1. Instrumentação

Para a determinação das concentrações dos elementos Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si e Zn em amostras de arroz foi utilizado o MIP OES da Agilent Technologies, modelo MP-AES 4200 (Melbourne, Austrália). O sistema para introdução das amostras é composto por um nebulizador OneNeb inerte, o qual apresenta uma câmara de nebulização ciclônica tipo duplo passo (nebulização convencional). O sistema conta ainda com uma bomba peristáltica com uma tubulação para aspirar a amostra (diâmetro interno de 0,38 mm) e outra para o descarte do resíduo (diâmetro interno de 1,65 mm). A Figura 9 apresenta este sistema.

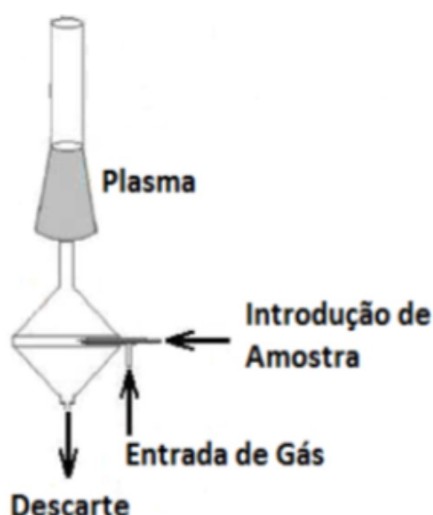


Figura 9 - Sistema de nebulização convencional.

Fonte: Agilent Technologies, 2014.

O gás utilizado para a geração e manutenção do plasma foi o nitrogênio, retirado a partir do ar atmosférico comprimido, gerado por um compressor externo isento de óleo (modelo MSV – 12/200, Schulz, Brasil), sendo fornecido por um gerador de nitrogênio (modelo 4107, Agilent Technologies). Ainda, para a ignição do plasma, uma pequena vazão de gás argônio (Ar) com pureza de 99,996% (Linde, Barueri, SP) foi utilizado. As

medidas foram realizadas em triplicata, com um tempo de integração de 3 segundos e velocidade da bomba peristáltica de 15 rpm. Os sinais de fundo foram corrigidos de forma automática no software Agilent MP Expert, por meio de subtração entre espectros do branco e de amostras. Dois parâmetros operacionais críticos (taxa de fluxo de gás do nebulizador e posição de visualização) foram automaticamente otimizados pelo software para cada analito. As condições operacionais utilizadas para a determinação dos analitos estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições operacionais para determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K, Si e Zn por MIP OES.

Parâmetros do instrumento	Condições de operação
Frequência do Magnetron (MHz)	2450
Potência aplicada (kW)	1,0
Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)	2
Tempo de leitura (s)	5
Quantidade de replicatas	3
Tempo de estabilização (s)	15
Correção de sinal de fundo	Automático
Comprimento de onda (nm)	Al (396,147) Ca (317,933) Cu (324,748) Fe (239,565) K (766,474) Mg (279,077) Mn (257,61) Na (588,995) Si (251,611) Zn (213,857)
Posição de visualização no plasma (mm)	Al (-10), Ca (10), Cu (0), Fe (0), K (10), Mg (10), Mn (0), Na (0), Si (0), Zn (0)
Vazão de nebulização (L min ⁻¹)	Al (0,75), Ca (0,60), Cu (0,60), Fe (0,75), K (0,75), Mg (0,70), Mn (0,75), Na (0,75), Si (0,50), Zn (0,55)

Para realizar a decomposição das amostras de arroz, foi utilizado um bloco digestor convencional modelo MA-4025 (Marconi, Brasil) equipado com um sistema de refluxo (dedo frio). O sistema do dedo frio possui circulação interna de água com temperatura controlada de 15 °C através de um banho termostaticado modelo Q-214M2 (Quimis, Brasil). Todas os reagentes e

amostras foram pesados em uma balança analítica Ohaus Adventurer modelo AR 2140 (Pine Brook, EUA) com resolução de 0,1 mg e tara máxima de 210 g.

O teor de umidade foi determinado utilizando uma estufa para esterilização e secagem modelo 1.2 (Odontobrás, Brasil) e o teor de cinzas foi determinado empregando um forno mufla modelo 318D24 (Quimis, Brasil).

4.2. Reagentes e materiais

Os reagentes utilizados em todos os experimentos foram de grau analítico. Para o preparo das soluções, utilizou-se água deionizada, obtida através do processo realizado por um destilador fabricado em vidro e quartzo, modelo MA078/5 (Marconi, Brasil) e deionizador modelo CS1800 Evolution (Permution, Brasil). As soluções de calibração dos analitos foram preparadas por diluições feitas em meio de HNO_3 5% (v/v), a partir de uma solução estoque multielementar número VI para ICP (Sigma Aldrich, Alemanha) contendo 100 mg L^{-1} de cada analito. A faixa de concentração dos analitos foi de 0,1 a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Para a decomposição das amostras foi utilizado HNO_3 65% (v/v) (Synth, Brasil), o qual foi bidestilado através de um sistema de destilação com sub-ebulição de quartzo MA-075 (Marconi, Brasil) e H_2O_2 35% (v/v) (Êxodo Científica, Brasil). A acidez das amostras foi determinada a partir de uma titulação com NaOH (Vetec, Brasil), previamente padronizado com biftalato de potássio (Synth, Brasil) e utilizando como indicador uma solução de fenolftaleína.

Os reagentes utilizados para os estudos de bioacessibilidade foram: CaCl_2 , KCl, NaCl, NaOH, KH_2PO_4 , $\text{MgCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (Synth, Brasil), NaHCO_3 e HCl (Merck, Alemanha), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Baker, Estados Unidos), α -Amilase da *Aspergillus oryzae* (Sigma 86250, China), Pepsina (Sigma P7000, Suíça), Bile (Sigma B8631, Nova Zelândia) e Pancreatina 3x (Sigma P1625, Estados Unidos).

O material de referência certificado de farinha de arroz IRMM-804 Rice Flour (Institute for Reference Materials and Measurements – Joint Research

Centre, European Commision) foi utilizado para avaliação da exatidão do método proposto neste trabalho. Toda a vidraria e materiais de laboratório foram previamente limpos com água de torneira e detergente, para depois serem imersos em uma solução de HNO_3 10% (v/v) por 48 horas e, posteriormente, lavados com água deionizada e secos a temperatura ambiente.

4.3. Amostras

Para aplicação do método desenvolvido e verificação das concentrações dos analitos, amostras de arroz foram adquiridas em supermercado de Pelotas-RS, em pacotes de 1 kg nos tipos branco, integral e parboilizado de 4 diferentes marcas, totalizando 12 amostras. Os tipos de amostras estão exemplificados na Figura 10. Para apresentação dos resultados, as amostras de arroz analisadas foram assim denominadas: marca A (Branco A, Integral A e Parbolizado A); marca B (Branco B, Integral B e Parbolizado B), marca C (Branco C, Integral C e Parbolizado C) e marca D (Branco D, Integral D e Parbolizado D).



Figura 10 - Tipos de arroz. (1) branco; (2) integral e (3) parboilizado.

Ao chegarem no laboratório, as amostras foram submetidas à etapa de miniaturização com a utilização de um processador comercial, a fim de melhorar a manipulação e homogeneidade. Em seguida, as amostras foram armazenadas e estocadas em temperatura ambiente (em torno de 25 °C), em frascos de polietileno previamente limpos e descontaminados. Para realização do cozimento das amostras, foram adicionados aproximadamente 150 g de arroz em bquer de vidro previamente descontaminado e adicionaram-se 50 mL de água desionizada. Em seguida o conjunto foi levado à chapa de

aquecimento a 100°C por um tempo de aproximadamente 60 minutos. Após este tempo, a água foi removida e as amostras cozidas foram trituradas com auxílio de grau e pistilo. As mesmas foram colocadas em frascos de polietileno previamente descontaminados e guardadas em geladeira por até 24 horas.

Para o desenvolvimento do método e quantificação dos elementos, primeiramente foi utilizada a amostra de arroz integral cru da marca A, devido a complexidade da matriz.

4.4. Métodos de preparo das amostras

4.4.1 Decomposição ácida com sistema de refluxo

Para a determinação da concentração total dos elementos, pesaram-se, em triplicata, aproximadamente 1,5 g da amostra de arroz cru e 5,0 g de arroz cozido diretamente nos tubos de decomposição, seguido da adição de 5,0 mL de HNO₃ 65% (v/v), em seguida as amostras foram deixadas overnight. Posteriormente foi realizado o acoplamento do dedo frio em cada tubo. O conjunto foi então posicionado no bloco digestor e submetido a uma etapa de aquecimento à 150 °C por 3 horas, com a circulação contínua de água a 15 °C no dedo frio. Após o processo, retiraram-se os tubos do bloco e após resfriamento, foi adicionado mais 1,0 mL de H₂O₂ 30% (v/v) e os tubos então foram colocados novamente para decomposição durante uma hora. Posteriormente, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e as soluções resultantes das decomposições foram transferidas para frascos volumétricos e avolumadas a 50,0 mL com água deionizada. Não houve necessidade de realizar diluições previamente a etapa de determinação elementar no MIP OES. Para a análise do CRM e teste de adição de analito utilizou-se o mesmo procedimento de decomposição descrito. Para o teste de adição de analito foram adicionadas concentrações de 0,1, 0,25 e 0,5 mg L⁻¹ dos analitos.

4.4.2. Método de bioacessibilidade para amostras de arroz

Para a determinação da fração bioacessível, utilizou-se o método apresentado por Minekus et al., 2014. Primeiramente, foram preparadas as soluções de sais para obter as substâncias ativas (saliva, suco gástrico e suco intestinal). Na Tabela 5 estão apresentadas as soluções utilizadas e suas concentrações.

Tabela 5: Concentração das soluções utilizadas para o preparo das substâncias ativas.

Reagentes	Concentração	Reagentes	Concentração
KCl	37,3 g L ⁻¹	CaCl ₂ (H ₂ O) ₂	7,5 mmol L ⁻¹
KH ₂ PO ₄	34,0 g L ⁻¹	CaCl ₂ (H ₂ O) ₂	2,0 mmol L ⁻¹
NaHCO ₃	84,0 g L ⁻¹	CaCl ₂ (H ₂ O) ₂	9,0 mmol L ⁻¹
NaCl	117,0 g L ⁻¹	NaOH	40,0 (1 mol L ⁻¹)
MgCl ₂ (H ₂ O) ₆	15,2 g L ⁻¹	HCl	6,0 mol L ⁻¹
(NH ₄) ₂ CO ₃	12,0 g L ⁻¹	HCl	1,0 mol L ⁻¹
CaCl ₂ (H ₂ O) ₂	14,7 g L ⁻¹		

Posteriormente, foram preparados os fluídos que simulam a saliva, o suco gástrico e o suco intestinal, com as composições apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Composição das soluções de simulação dos fluídos digestivos.

Saliva (g L ⁻¹)		Suco gástrico (g L ⁻¹)		Suco intestinal (g L ⁻¹)	
KCl	1,1	KCl	0,5	KCl	0,5
KH ₂ PO ₄	0,5	KH ₂ PO ₄	0,01	KH ₂ PO ₄	0,1
NaHCO ₃	1,1	NaHCO ₃	2,1	NaHCO ₃	7,1
MgCl ₂ (H ₂ O) ₆	0,03	NaCl	2,7	NaCl	2,2
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,006	MgCl ₂ (H ₂ O) ₆	0,02	MgCl ₂ (H ₂ O) ₆	0,07
HCl 1 mol L ⁻¹	0,0012 mol L ⁻¹	(NH ₄) ₂ CO ₃	0,05	HCl 6 mol L ⁻¹	0,0084 mol L ⁻¹
αAmilase ^a	25	HCl 6 mol L ⁻¹	0,0156 mol L ⁻¹	Bile ^c	27
		Pepsina ^b	17,6	Pancreatina ^d 3X	2,68

^aα Amilase da *Aspergillusoryzae* (Sigma 86250); ^bPepsina (Sigma P7000); ^cBile (Sigma B8631) e ^dPancreatina 3x (Sigma P1625).

Os estudos para a determinação da fração bioacessível dos elementos foram realizados para todas as amostras de arroz, pesando aproximadamente 5 g de cada. As três etapas do sistema gastrointestinal foram simuladas: simulação da boca (primeira etapa), simulação do estômago (segunda etapa) e simulação do intestino (terceira etapa). Para cada etapa, os procedimentos citados a seguir foram utilizados.

- **Primeira etapa (simulação da boca):** foram adicionados 8,0mL de saliva, 1,0mL de CaCl₂ 7,5 mmol L⁻¹ e, em seguida, o pH foi conferido e apresentava-se em sua neutralidade. Posteriormente, as soluções foram encaminhadas ao banho Dubnoff com agitação e aquecimento a 37 °C, por 10 minutos.
- **Segunda etapa (simulação do estômago):** adicionaram-se 9,1 mL de suco gástrico, 700 µL de CaCl₂ 2 mmol L⁻¹ e o pH das soluções foi ajustado para 3 através da adição de HCl 1 mol L⁻¹. Após, as soluções foram novamente encaminhadas ao banho Dubnoff com agitação e aquecimento, a 37 °C, por 2 horas.

- **Terceira etapa (simulação do intestino):** adicionaram-se 18,5 mL de suco intestinal, 1,35 mL de CaCl_2 9 mmol L^{-1} e ajustou-se o pH da solução novamente para 7 com NaOH 1 mol L^{-1} . As soluções resultantes foram encaminhadas ao banho Dubnoff com agitação e aquecimento, a 37 °C, por 2 horas.

Após passarem por todas as etapas do sistema digestivo, as soluções resultantes das amostras foram deixadas em banho com gelo por 20 minutos, para inativação das enzimas. Posteriormente foram centrifugadas a 10.000 rpm durante 10 minutos para separação da fase sólida (fração não bioacessível) e retirada do sobrenadante (fração bioacessível). O mesmo procedimento foi realizado para o branco analítico. Por fim, os sobrenadantes foram diluídos 5 vezes e posteriormente analisados por MIP OES.

A exatidão foi comprovada através do somatório da fração bioacessível e da fração não bioacessível, que deve ser próxima aos resultados da concentração total. A fração não bioacessível foi preparada a partir de decomposição com sistema de refluxo descrito no item 4.4.1.

4.5. Teor de umidade e de cinzas

O teor de umidade e de cinzas foi realizado pelo método gravimétrico adaptado do método descrito por Adolfo Lutz (IAL, 2008). Foram pesados, em cadinhos de porcelana, 10 g das amostras de arroz branco, integral e parboilizado. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 105 ± 5 °C, por pelo menos 3 horas, até peso constante. Após a análise de umidade, as amostras foram primeiramente carbonizadas em bico de Bunsen e, logo após, os cadinhos foram colocados em forno mufla e incinerados a 550 °C por 5 horas, para posteriormente determinar o teor de cinzas.

O teor de umidade e de cinzas foi calculado através da Equação 1, conforme descrito por Adolfo Lutz (IAL, 2008).

$$\text{Umidade/cinzas (\%)} = (100 \times N) / P \quad \text{Equação 1}$$

Onde: N é o número de gramas de umidade ou cinzas (perda de massa em g) e P é a massa da amostra (em gramas).

4.6. Determinação da acidez e dos sólidos totais dissolvidos

A acidez e o teor de sólidos totais dissolvidos foram determinados seguindo a metodologia descrita por Adolfo Lutz (IAL, 2008).

Para a determinação da acidez, uma alíquota de 500 µL do digerido foi diluída em 25 mL de água deionizada e titulada com NaOH 0,1 mol L⁻¹ previamente padronizado com biftalato de potássio. Como indicador, utilizou-se a fenolftaleína. A acidez foi calculada através da Equação 2, adaptada de (IAL, 2008).

$$\text{acidez (\%)} = (V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} \times MM_{\text{HNO}_3} \times 100) / V_{\text{pipetado}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

- V_{NaOH} é o volume de NaOH, em litros, gasto na titulação;
- C_{NaOH} é a concentração real de NaOH, em mol L⁻¹;
- MM_{HNO_3} é a massa molar do HNO₃, em gramas por mol;
- V_{pipetado} é o volume, em litros, da alíquota da amostra utilizada para a titulação.

Para a determinação do teor de sólidos dissolvidos, uma alíquota de 5,0mL do digerido foi transferida para um béquer vazio previamente pesado. O béquer foi colocado em uma chapa de aquecimento, no interior de uma capela, onde se deixou evaporar os ácidos até secura. Logo após, o resíduo contido no béquer foi seco em estufa a 180 °C por 1h, transferido para um dessecador e pesado subsequentemente ao resfriamento, repetindo-se o procedimento até obter peso constante. A porcentagem de sólidos presentes na amostra foi calculada através da Equação 3, adaptada de Adolfo Lutz (IAL, 2008).

$$\text{Sólidos (\%)} = (P_{\text{seco}} / P_{\text{amostra}}) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

- P_{seco} é a massa, em gramas, da amostra seca;
- P_{amostra} é a massa, em gramas, da alíquota de 5,0 mL do digerido

Foi ainda levado em consideração o volume total da amostra (50 mL). Essas determinações foram realizadas apenas para o método de decomposição ácida com sistema de refluxo.

4.7. Determinação do teor de carbono residual

Para a determinação do carbono residual nas soluções digeridas, foi preparada uma solução de 5,0% de carbono, a partir da dissolução da dextrose anidra em água deionizada. Para esse estudo, a curva de calibração foi construída a partir da diluição do padrão em estoque, para seis níveis de concentração: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0% (m/v). As determinações foram realizadas por MIP OES em um comprimento de onda de 193,027 nm. Para essa determinação, foram utilizadas as amostras de arroz cruas e cozidas dos tipos branco, integral e parboilizado.

4.8. Determinação de proteína bruta e digestibilidade proteica

O teor de proteína e a digestibilidade proteica foram determinados pelo Laboratório Sensorial no curso de Química de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas.

O teor de proteína foi determinado conforme método descrito pela AOAC, 2005. O método baseia-se na determinação de nitrogênio e é geralmente feito pelo processo de digestão Kjeldahl, em três etapas: digestão, destilação e titulação. A matéria orgânica é decomposta e o nitrogênio existente é então, transformado em amônia. O número de nitrogênio encontrado (em g) é transformado em número de proteínas (em g). Através da equação 4 foi determinado o teor de proteína nas amostras de arroz.

O procedimento foi realizado da seguinte maneira: 0,3 g de amostra de arroz cru e cozido foram pesadas e transferidas para um balão de Kjeldahl ou tubo digestor com auxílio de papel filtro ou papel seda, em seguida adicionou-se 5 mL de H₂SO₄ 96% e 0,7 g de uma mistura digestora. O tubo foi levado ao bloco digestor, com uma temperatura de 150 °C, subindo a mesma gradualmente a cada 30 minutos até atingir 350 °C. A solução permaneceu em reação até adquirir coloração verde esmeralda. Após a coloração, o conjunto reacional foi deixado por mais uma hora e após esse tempo, o bloco foi desligado, aguardando seu resfriamento. Posteriormente foi realizada a destilação da solução resultante e a solução destilada foi titulada.

$$\text{Proteína bruta (\%)} = (100 \times 0,014 \times 5,95 \times (V_a - V_b) \times F \times N) / \text{Peso da amostra (g)}$$

Equação 4

Onde:

- V_a é o volume de HCl 0,1 N utilizado na titulação;
- V_b é o volume de HCl 0,1 N gasto na prova em branco;
- F é o fator de correção da solução de HCl;
- N é a normalidade do HCl;
- 5,95 é o fator de transformação do nitrogênio em proteína para o arroz.

Para a determinação da digestibilidade proteica, foi utilizado o método adaptado de Hsu, et al., 1977. O princípio do método baseia-se na correlação entre a taxa inicial de proteólise e a digestibilidade, medida pelo pH, usando uma solução enzimática para digerir a amostra. Uma solução enzimática contendo as enzimas tripsina e pancreatina foi utilizada para a hidrólise da solução protéica. O pH de 50 ml da suspensão de proteínas em água destilada (contendo 6,25 mg de proteína / ml) foi ajustado para pH 8,0 com agitação em banho-maria a 37 °C. Foram adicionados 5 mL da solução enzimática à suspensão proteica mantida em banho-maria a 37 °C. A queda de pH foi medida após a adição da solução enzimática, de 15 segundos e depois a cada minuto até o tempo de 10 minutos, usando um potenciômetro. A queda do pH

foi observada nos 10 minutos e a Equação 5 foi utilizada para descrever a correlação com a verdadeira digestibilidade in vivo.

$$\text{Digestibilidade proteica (\%)} = (210,46 - 18,102) X \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

- X representa o valor de pH determinado.

4.9. Parâmetros de mérito

Os parâmetros de mérito avaliados neste trabalho foram: linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão. Todos os cálculos empregados estão de acordo com as orientações do guia de validação do INMETRO, 2011.

A linearidade foi avaliada pelo cálculo do coeficiente de correlação da curva de calibração (R^2). Foram consideradas como satisfatórias as curvas com valores de R^2 maiores ou iguais a 0,99. Para a obtenção dos valores dos limites de detecção e quantificação do método, foram analisados os brancos analíticos de cada analito e os mesmos foram calculados de acordo com as definições:

O limite de detecção (LD) corresponde à quantidade mínima que é possível ser detectada de um analito, isto é, é a menor concentração do analito que pode ser detectada com segurança, diferenciando-se do branco analítico. Este parâmetro é calculado conforme a Equação 6.

$$LD = 3 SD / a \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

SD: desvio padrão das dez medidas do branco

a: coeficiente angular da curva de calibração

O Limite de Quantificação (LQ) é conhecido como a menor concentração de um analito que pode ser determinada com um erro menor que 5%. Este parâmetro é calculado de acordo com a Equação 7.

$$LQ = 10 SD / a \quad \textbf{Equação 7}$$

Onde:

SD: desvio padrão de dez medidas do branco;

a: coeficiente angular da curva da curva de calibração.

A precisão de um método analítico é verificada através do valor do desvio padrão relativo (RSD) sendo obtida através da Equação 8:

$$RSD (\%) = (SD/X).100 \quad \textbf{Equação 8}$$

Onde:

SD: estimativa de desvio padrão das medidas,

X: concentração média das medidas.

A exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. A exatidão do método foi avaliada através do uso de um material de referência certificado (CRM) com matriz semelhante às amostras de arroz e, através da realização de ensaios de recuperação. Para o CRM, os valores de recuperação foram calculados através da equação 9.

$$R(\%) = (C_M / C_{CRM}) \times 100 \quad \textbf{Equação 9}$$

Onde:

C_M = Concentração média das recuperações obtidas para n repetições;

C_{CRM} = Concentração indicada pelo CRM.

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo (*Spike*). As amostras podem ser fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações: baixa, média e alta, da faixa linear de trabalho. Foram realizadas adições dos analitos em três níveis de concentração, sendo 0,1; 0,25 e 0,5 mg L⁻¹. As recuperações foram avaliadas através da Equação 10:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C1 - C2}{C3} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

C1 = concentração do analito na amostra fortificada;

C2 = concentração do analito na amostra não fortificada;

C3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

4.10. Tratamento estatístico

Para verificar se há variação entre os resultados de concentração dos analitos nas amostras de arroz cru e cozido nas diferentes marcas analisadas, foi aplicado o Teste de Tukey. Já, para verificar se há diferença significativa entre as concentrações encontradas com as concentrações informadas nos materiais de referência certificado, foi utilizado o teste *t* de Student, com um nível de confiança de 95 %.

5. Resultados e Discussão

5.1 Composição química das amostras de arroz

O conhecimento da composição química de um alimento é fundamental para alcançar a segurança alimentar e nutricional, expressar de forma básica o seu valor nutritivo, bem como a proporção de componentes em que aparecem os grupos homogêneos de substâncias do alimento (TACO, 2011).

Desta forma, inicialmente foram realizadas análises para se determinar a composição química das amostras de arroz.

5.1.1. Determinação do teor de umidade e cinzas

A umidade é caracterizada pela presença de água presente no alimento, podendo encontrar-se nas formas livre ou ligada. A água livre é facilmente removida e compõe a maior fração de umidade presente nos alimentos (Moretto, 2008). O teor de umidade foi utilizado no presente trabalho para realizar o cálculo com relação à massa seca de amostra utilizada para as amostras cozidas, uma vez que as mesmas apresentam um teor de umidade maior comparado às amostras cruas.

As cinzas representam a fração inorgânica contida na amostra, ou seja, o resíduo mineral fixo presente na amostra (Na, K, Mg, Ca, Fe, P, Cu, Cl⁻, Al, Zn, Mn e outros compostos minerais) remanescente da queima da matéria orgânica em temperatura próxima a 550-570 °C (IAL, 2008). O conteúdo em cinzas representa o conteúdo total de minerais na amostra alimentícia, podendo, portanto, ser utilizado como uma medida geral da qualidade, e frequentemente é utilizado como critério na identificação de alimentos (Moretto, 2008; Vieira 2003).

Os valores determinados para o teor de umidade e cinzas estão expressos na Tabela 7.

Tabela 7: Valores encontrados (%) para umidade e cinzas em amostras de arroz branco, integral e parboilizado cru e cozido (n=3).

Tipo de arroz	Umidade	Cinzas
Branco cru	13,4 ± 0,1	0,57 ± 0,01
Integral cru	12,75 ± 0,07	2,65 ± 0,10
Parboilizado cru	12,83 ± 0,09	0,77 ± 0,02
Branco cozido	71,3 ± 0,06	0,12 ± 0,008
Integral cozido	71,3 ± 0,1	0,64 ± 0,06
Parboilizado cozido	66,4 ± 0,5	0,69 ± 0,01

Na Tabela 8, estão mostrados os teores de umidade e cinzas de acordo com a tabela TACO, 2011.

Tabela 8: Valores informados (%) para umidade e cinzas pela tabela TACO.

Tipo de arroz	Umidade	Cinzas
Branco cru	13,2	0,5
Integral cru	12,2	1,2
Parboilizado cru	13,2	0,4
Branco cozido	69,1	0,1
Integral cozido	71,1	0,1
Parboilizado cozido	68,7	0,5

Comparando os valores encontrados nesse estudo (Tabela 7) verifica-se que os mesmos estão bem próximos aos estipulados pela tabela TACO (Tabela 8). Cabe salientar que alguns valores podem sofrer variações, pois os tipos de arroz variam, bem como seu processo de cultivo, armazenagem, entre outros.

De acordo com trabalhos da literatura, Dors et al., 2009 encontraram para o arroz branco e parboilizado, um teor de umidade de 12,1 e 12,0%, respectivamente e um teor de cinzas de 0,7 e 0,6%, respectivamente. Para os mesmos tipos de arroz, Vieira et al., 2004 encontraram para o arroz branco e parboilizado uma umidade de 13,8 e 13,4%, respectivamente, e um teor de cinzas de 0,7 e 1,1%. Em relação ao arroz integral, Storck, 2004, encontrou um teor de cinzas de 1,5%. Mendez et al, 1995, informam teores de umidade e cinzas de 12,0 % e 1,2% para o arroz cru e 70,0% e 1,1% para o arroz cozido. Percebe-se que os valores encontrados em nosso estudo estão concordantes com aqueles relatados pelos outros estudos.

5.1.2. Determinação do teor de proteína e digestibilidade proteica

As proteínas estão entre as fontes mais completas, apresentando papel fundamental no organismo, agindo na reparação e construção de tecidos e correspondem a aproximadamente 75% da matéria sólida do corpo. As proteínas presentes nos alimentos exercem uma função nutricional, interferem na textura, e afetam as propriedades funcionais e sensoriais dos alimentos, estando frequentemente associadas com lipídeos e carboidratos (Moretto, 2008).

A qualidade nutricional de proteínas está relacionada ao perfil de aminoácidos e à digestibilidade. O aproveitamento da proteína em misturas muito complexas de componentes vegetais, em especial aquelas contendo ingredientes in natura, pode ser prejudicado devido aos fatores antinutricionais, como os inibidores de proteases e taninos, que por sua vez, podem se complexar as proteínas, dificultando a digestibilidade (Berno et al., 2007; Mantoani et al., 2013).

No que se refere à digestibilidade proteica, ela é a medida da porcentagem das proteínas que são hidrolisadas pelas enzimas digestivas e absorvidas pelo organismo na forma de aminoácidos ou de qualquer outro composto nitrogenado. Quando certas ligações peptídicas não são hidrolisadas no processo digestivo, parte da proteína é excretada nas fezes ou transformada em produtos do metabolismo pelos micro-organismos do intestino

grosso. Na Tabela 9 estão expressos os valores determinados para o teor de proteína e digestibilidade proteica nos diferentes tipos de arroz.

Tabela 9: Valores encontrados (%) para proteínas e digestibilidade proteica em amostras de arroz branco, integral e parboilizado cru e cozido (n=3).

Tipo de arroz	Proteína	Digestibilidade protéica*
Branco cru	7,6 ± 0,2	4,09 ± 0,01
Integral cru	10,3 ± 0,01	3,04 ± 0,007
Parboilizado cru	8,6 ± 0,2	3,64 ± 0,003
Branco cozido	3,2 ± 0,4	9,63 ± 0,005
Integral cozido	3,8 ± 0,2	8,22 ± 0,007
Parboilizado cozido	3,6 ± 0,4	8,75 ± 0,004

*Digestibilidade protéica relacionada a 100% de proteína.

Na Tabela 10, estão mostrados os teores de umidade e cinzas de acordo com a tabela TACO, 2011.

Tabela 10: Valores informados (%) para proteína pela tabela TACO.

Tipo de arroz	Proteína
Branco cru	7,2
Integral cru	7,3
Parboilizado cru	7,2
Branco cozido	2,5
Integral cozido	2,6
Parboilizado cozido	2,6

De acordo com a Tabela 9, observa-se que os valores encontrados nesse estudo estão próximos aos estipulados pela tabela TACO.

Com relação ao rótulo desses produtos, o teor de proteína informado para uma quantidade de 50 g, referente ao arroz cru, é de 3,3 g para o arroz branco, 3,6 g para o arroz integral e 3,1 para o arroz parboilizado. Conforme pode ser

verificado na Tabela 9, para o arroz branco o valor encontrado foi muito próximo, já com relação ao arroz integral e parboilizado, os valores encontrados foram um pouco superiores.

De acordo com trabalhos da literatura, Dors et al., 2009, encontraram para o arroz branco e parboilizado um teor de proteína de 10,2 e 7,9%. Para os mesmos tipos de arroz, Vieira et al., 2004, encontraram um teor de proteína de 9,4 e 9,7%. Em relação ao arroz integral, Storck, 2004, encontrou um teor de 10,5 % de proteína. Já Menoez et al., 1995, informam teores de proteínas de 7,9% para o arroz cru e 2,5% para o arroz cozido. Os valores encontrados no presente estudo estão concordantes com os valores determinados em outros trabalhos.

A recomendação diária de ingestão de proteína é na ordem de 50 g para adultos. Fazendo a relação considerando a ingestão de arroz cozido, seria necessário o consumo de aproximadamente 1,4 kg de arroz por dia para suprir essa quantidade de proteína recomendada. Porém, vale ressaltar que uma alimentação balanceada não é baseada na ingestão exclusiva de arroz.

Com relação à digestibilidade proteica, Sgarbieri, 1987, citou que as dietas de origem vegetal, especialmente quando contêm leguminosas, apresentam digestibilidade proteica muito baixa, da ordem de 50 a 70%. No presente estudo pode-se verificar uma digestibilidade proteica média de 3,6 para o arroz cru e 8,9% para o arroz cozido. Os autores acrescentaram ainda que a baixa digestibilidade proteica constitui um dos principais fatores que limitam a utilização de algumas fontes proteicas na dieta. Pelo que pode ser observada no estudo realizado, a digestibilidade da proteína do arroz encontra-se bem abaixo do que seria recomendável, sendo assim, necessário incluir outras fontes de suplementação para garantir o suporte da quantidade ideal para o organismo humano (ANVISA, 2005).

5.2. Otimização do método de preparo de amostra

O sucesso das técnicas espectrométricas para análise elementar depende principalmente de como as amostras são introduzidas no equipamento de análise. De modo a minimizar efeitos de matriz que podem

provocar interferências, um preparo de amostras adequado antes das determinações é exigido. A técnica de MIP OES usa nitrogênio para manutenção do plasma que, quando comparado ao plasma de argônio, tem uma menor energia, e isso reflete que se utilizem condições de trabalho adequadas de modo a alcançar uma melhor sensibilidade da técnica, bem como ampliar o tempo de vida útil de partes do equipamento, como o nebulizador e a tocha. O fabricante do equipamento recomenda que se utilizem soluções com teor de acidez máximo de 5% v/v e teor de sólido dissolvido de 3% m/v.

De modo a estabelecer as melhores condições para a decomposição ácida com sistema de refluxo para o preparo das amostras de arroz, foi realizada uma otimização das seguintes variáveis: massa de amostra e tempo de decomposição. Para isso, foi utilizada uma amostra de arroz integral cru da marca A, já que é a que possui matriz mais complexa.

Primeiramente foi realizada a otimização da massa de amostra, utilizando-se massas no intervalo de 0,25 a 3,0 g. Para essa otimização, utilizou-se 5 mL de HNO_3 para a decomposição das amostras e a temperatura do bloco digestor foi mantida em 150°C , pois a partir de temperaturas maiores é possível ocorrer a perda de elementos voláteis, restringindo a utilização do método para trabalhos futuros e com outras perspectivas, conforme observado por Oreste et al.,2013. As soluções permaneceram nesta temperatura por 3 horas. Foi verificado o teor de acidez remanescente e de sólidos dissolvidos para inferir a escolha da melhor massa utilizada. A Tabela 11 e a Figura 11 apresentam os resultados obtidos deste estudo.

Tabela 11: Valores encontrados de sólidos dissolvidos e acidez remanescente para otimização da massa para amostra de arroz integral cru da marca A (n=3).

Massa (g)	Sólidos dissolvidos (%)	Acidez remanescente (%)
0,25	0,01 ± 0,001	7,3 ± 0,007
0,5	0,09 ± 0,003	6,2 ± 0,08
0,75	0,17 ± 0,06	5,3 ± 0,4
1,0	0,24 ± 0,004	4,3 ± 0,1
1,5	0,55 ± 0,04	4,0 ± 0,04
2,0	0,95 ± 0,03	4,6 ± 0,3
2,5	1,40 ± 0,01	4,2 ± 0,2
3,0	1,89 ± 0,007	4,5 ± 0,1

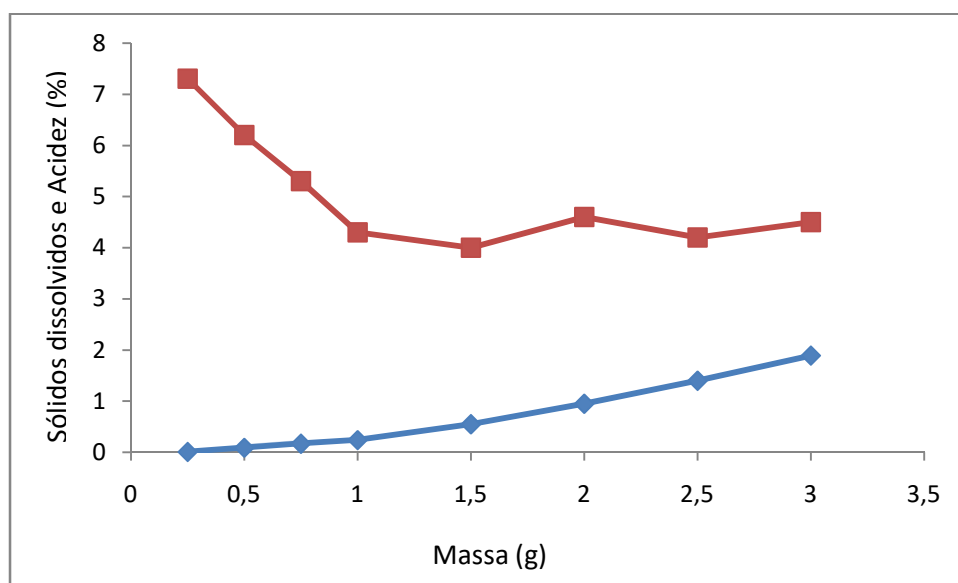


Figura 11: Otimização da massa de amostras com base no teor de sólidos dissolvidos (◆) e acidez remanescente (■)

Como pode ser verificado na Figura 11, conforme massas de amostra maiores foram utilizadas, o teor de acidez foi diminuindo para valores próximos a 5%, que é o recomendado pelo fabricante do equipamento. No entanto, a partir da massa de 1,0 g é possível identificar que os teores de acidez se mantiveram próximos, o que é esperado, uma vez, que o volume de ácido

utilizado não está mais sendo consumido no processo reacional, o que explica o fato de o teor de sólidos dissolvidos ter aumentado. Assim, optou-se por utilizar a massa de 1,5 g, visto que o teor de acidez e de sólidos dissolvidos ficaram abaixo de 5 e 3%, respectivamente, como é recomendado. Acima desta, também foi observado um processo mais turbulento durante a decomposição, bem como a presença de quantidades significativas de partículas/resíduos nas paredes dos tubos de digestão.

Após, foi realizada a otimização do tempo de decomposição, seguindo o método para a escolha da massa, fixando-se a mesma em 1,5 g. De maneira similar ao estudo da massa de amostra, os parâmetros acidez remanescente e sólidos dissolvidos foram utilizados para avaliar o tempo de decomposição e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12 e na Figura 12.

Tabela 12: Valores encontrados de sólidos dissolvidos e acidez remanescente para otimização do tempo de decomposição para amostra de arroz integral cru da marca A (n=3).

Tempo (h)	Sólidos dissolvidos (%)	Acidez remanescente (%)
1	0,63 ± 0,01	4,5 ± 0,007
2	0,55 ± 0,05	4,4 ± 0,05
3	0,45 ± 0,05	3,9 ± 0,09
4	0,45 ± 0,01	3,7 ± 0,2

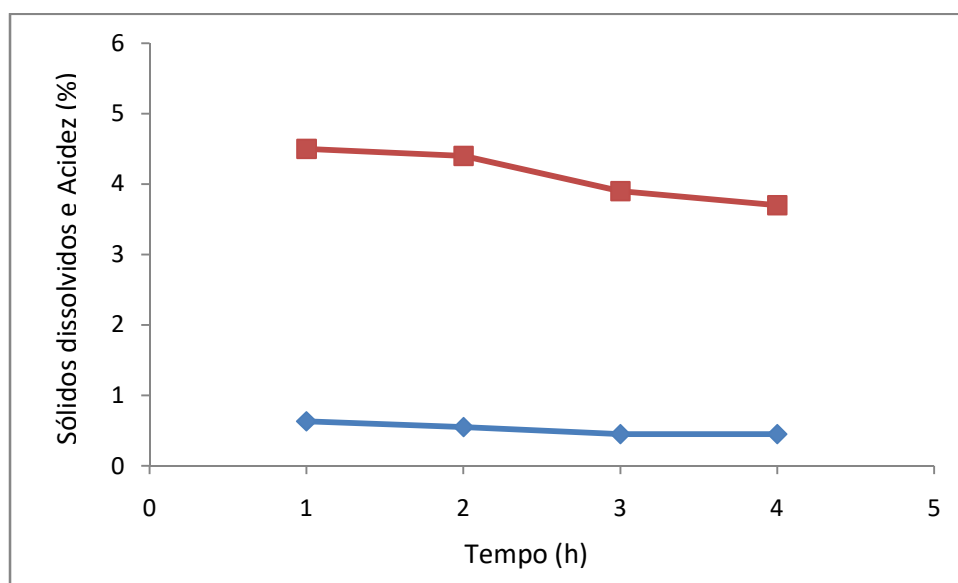


Figura 12: Otimização do tempo de decomposição com base no teor de sólidos dissolvidos (♦) e acidez remanescente (■).

De acordo com a Figura 12 é possível identificar que para todos os tempos de decomposição, que tanto a acidez quanto os sólidos dissolvidos ficaram com valores abaixo do máximo recomendado. Desta forma, optou-se por um tempo de 3 h de decomposição, uma vez que houve uma queda no teor de acidez. Acima deste tempo, houve mínima diferença, mostrando que o ácido não está mais sendo consumido no processo reacional. Cabe salientar que este estudo foi realizado somente na presença de HNO_3 , e que o H_2O_2 foi adicionado somente com o método já otimizado para clarificação das amostras.

5.3. Determinação do teor de carbono residual

Um parâmetro utilizado para a avaliação do sistema de decomposição foi a determinação do teor de carbono residual das amostras. De acordo com a técnica analítica utilizada, um alto teor de carbono residual após decomposição pode afetar a exatidão dos métodos analíticos, contribuindo no aumento do sinal de absorção de fundo e também podem ocorrer interferências espectrais (Krug, 2016). Cabe salientar que essa determinação foi realizada após o método já otimizado, nas amostras decompostas conforme método descrito do item 4.4.1.

A média de carbono residual encontrado nas amostras de arroz cru foi de $0,26\% \pm 0,07$ e nas amostras de arroz cozido foi de $0,46\% \pm 0,08$. De acordo com a literatura, estima-se que a concentração máxima de C presente em vegetais seja em torno de 12%. Assim, teores de carbono residual inferiores a este valor são considerados satisfatórios. Com base no valor encontrado no presente trabalho, é possível confirmar a eficiência do método de decomposição ácida empregado (Araújo et al., 2002).

5.4. Concentração total dos analitos em arroz

5.4.1. Parâmetros de mérito

O desempenho analítico do método desenvolvido para a determinação da concentração total de Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si e Zn em amostras de arroz foi verificado através dos principais parâmetros de mérito que foram obtidos a partir dos dados das curvas de calibração, construídas na mesma concentração ácida das soluções das amostras, conforme mencionado na parte experimental. A Tabela 13 apresenta os parâmetros de mérito para os elementos determinados nas amostras de arroz.

Tabela 13: Parâmetros de mérito obtidos para Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si e Zn para as amostras de arroz.

Analito	a (Lmg ⁻¹)	R^2	LD _{in} (mgL ⁻¹)	LQ _{in} (mg L ⁻¹)	LD _m (mg kg ⁻¹)	LQ _m (mg kg ⁻¹)
Al	10077,39	0,999	0,001	0,004	0,033	0,13
Ca	182218,9	0,999	0,013	0,044	0,43	1,47
Cu	54557,26	0,999	0,0006	0,002	0,02	0,07
Fe	3806,61	0,999	0,003	0,01	0,1	0,33
K	21004,42	0,999	0,002	0,005	0,07	0,17
Mg	87682,38	0,999	0,0007	0,002	0,02	0,07
Mn	14440,3	0,999	0,0005	0,002	0,02	0,07
Na	127472,65	0,999	0,004	0,012	0,13	0,40
Si	5362,71	0,999	0,002	0,008	0,07	0,27
Zn	5733,4	0,999	0,0008	0,003	0,03	0,1

a : coeficiente angular da curva; R^2 : coeficiente de correlação linear ao quadrado;; LD_{in}: Limite de detecção instrumental; LQ_{in}: Limite de quantificação instrumental; LD_m: Limite de detecção do método; LQ_m: Limite de quantificação do método.

A faixa linear de trabalho utilizada para todos os analitos (0,1 a 5,0 mg L⁻¹) mostrou-se adequada para o método proposto. As curvas de calibração apresentaram boa linearidade, com valores de correlação linear maiores que 0,99. Os limites de detecção e quantificação obtidos mostraram-se adequados para quantificação dos analitos em amostras de arroz.

5.4.2. Avaliação da exatidão

A exatidão do método foi verificada através da determinação da concentração de Cu, Mn e Zn no material de referência certificado IRMM-804 (farinha de arroz) que foi preparado como descrito no item 4.4.1. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 14.

Tabela 14: Concentrações obtidas para Cu, Mn e Zn no material de referência certificado IRMM-804 (n=3).

Concentração, $\bar{x} \pm SD$, mg kg ⁻¹ (RSD, %)		
Analito	Valor certificado	Valor determinado
Cu	2,74 $\pm$ 0,24	2,50 $\pm$ 0,23 (9,2)
Mn	34,2 $\pm$ 2,3	33,0 $\pm$ 0,6 (1,8)
Zn	23,1 $\pm$ 1,9	21,3 $\pm$ 0,5 (2,3)

De acordo com os resultados da Tabela 14, verifica-se que os valores de concentração determinados para os analitos Cu, Mn e Zn no material de referência são concordantes com os valores certificados. A faixa de recuperação foi entre 91 a 96%, comprovando a exatidão do método. Os valores de desvio padrão relativo (RSD) foram inferiores a 9,2%, atestando uma boa precisão.

Além disso, foi aplicado o teste *t* de Student para avaliar a diferença entre o valor obtido experimentalmente e o valor certificado a um nível de 95% de confiança. Os valores de concentração encontrados não apresentaram diferenças significativas com os valores certificados, pois o $t_{\text{calculado}}$ foi menor que o t_{tabelado} (0,49 < 6,4 para Cu; 2,0 < 6,4 para Mn e 5,3 < 6,3 para Zn).

Os analitos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Si não possuem valores de concentração certificados ou informados no material de referência IRMM 804. Desta forma, foram realizados testes de adição de analito para estes, em três diferentes concentrações. Para esse estudo, foi utilizada a amostra de arroz integral (marca A) na forma crua e cozida, sendo essa escolhida por ser considerada a de matriz mais complexa.

As amostras foram preparadas conforme procedimento descrito anteriormente. As Tabelas 15 e 16 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 15: Concentrações obtidas de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Si em amostra de arroz integral cru da marca A por MIP OES após diferentes adições (n = 3).

Adição (mg L ⁻¹)	Encontrado, $\bar{x} \pm SD$, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperação, (%)
Al		
0,0	0,10 $\pm$ 0,01 (10,0)	-
0,1	0,21 $\pm$ 0,02 (9,5)	110
0,25	0,35 $\pm$ 0,03 (8,6)	100
0,5	0,65 $\pm$ 0,09 (13,8)	110
Ca		
0,0	1,48 $\pm$ 0,02 (1,4)	-
0,1	1,57 $\pm$ 0,08 (4,9)	90
0,25	1,74 $\pm$ 0,08 (4,5)	104
0,5	2,0 $\pm$ 0,05 (2,5)	104
Fe		
0,0	0,62 $\pm$ 0,01 (1,6)	-
0,1	0,71 $\pm$ 0,03 (4,2)	90
0,25	0,91 $\pm$ 0,04 (4,4)	116
0,5	1,16 $\pm$ 0,01 (0,9)	108
K		
0,0	1,05 $\pm$ 0,01 (0,9)	-
0,1	1,15 $\pm$ 0,006 (0,5)	100
0,25	1,33 $\pm$ 0,01 (0,7)	112
0,5	1,64 $\pm$ 0,01 (0,65)	118
Mg		
0,0	1,20 $\pm$ 0,02 (1,7))	-
0,1	1,29 $\pm$ 0,01 (0,8)	90
0,25	1,50 $\pm$ 0,2 (13,3)	120
0,5	1,68 $\pm$ 0,02 (1,2)	96
Na		
0,0	0,40 $\pm$ 0,02 (5,0)	-
0,1	0,50 $\pm$ 0,05 (10,0)	100
0,25	0,69 $\pm$ 0,03 (4,3)	116
0,5	0,80 $\pm$ 0,05 (6,3)	80
Si		
0,0	4,36 $\pm$ 0,06 (1,4)	-
0,1	4,46 $\pm$ 0,04 (0,9)	100
0,25	4,63 $\pm$ 0,1 (2,2)	108
0,5	4,90 $\pm$ 0,4 (8,2)	108

Tabela 16: Concentrações obtidas de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Si em amostra de arroz integral cozido da marca A por MIP OES após diferentes adições (n = 3).

Adição (mg L ⁻¹)	Encontrado, $\bar{x} \pm SD$, mg L ⁻¹ (RSD, %)	Recuperação, (%)
Al		
0,0	0,17 $\pm$ 0,006 (3,5)	-
0,1	0,25 $\pm$ 0,006 (2,4)	80
0,25	0,38 $\pm$ 0,01 (2,6)	84
0,5	0,70 $\pm$ 0,006 (0,9)	106
Ca		
0,0	0,03 $\pm$ 0,001 (3,3)	-
0,1	0,14 $\pm$ 0,007 (5,0)	110
0,25	0,32 $\pm$ 0,007 (2,2)	116
0,5	0,63 $\pm$ 0,01 (1,6)	120
Fe		
0,0	0,35 $\pm$ 0,006 (1,7)	-
0,1	0,46 $\pm$ 0,006 (1,3)	110
0,25	0,55 $\pm$ 0,07 (12,7)	80
0,5	0,88 $\pm$ 0,09 (10,2)	106
K		
0,0	1,50 $\pm$ 0,005 (0,3)	-
0,1	1,59 $\pm$ 0,006 (0,4)	90
0,25	1,79 $\pm$ 0,005 (0,3)	116
0,5	2,1 $\pm$ 0,01 (0,5)	120
Mg		
0,0	1,04 $\pm$ 0,006 (0,6)	-
0,1	1,13 $\pm$ 0,007 (0,6)	90
0,25	1,34 $\pm$ 0,02 (1,5)	120
0,5	1,64 $\pm$ 0,07 (4,3)	120
Na		
0,0	1,01 $\pm$ 0,07 (6,9)	-
0,1	1,12 $\pm$ 0,1 (8,9)	110
0,25	1,22 $\pm$ 0,08 (6,6)	84
0,5	1,51 $\pm$ 0,09 (6,0)	100
Si		
0,0	3,1 $\pm$ 0,1 (3,2)	-
0,1	3,18 $\pm$ 0,06 (1,9)	80
0,25	3,36 $\pm$ 0,2 (6,0)	104
0,5	3,66 $\pm$ 0,2 (5,5)	112

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 15 e 16, as recuperações variaram de 80 a 120%, indicando uma boa exatidão do método para os analito Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Si e os valores de RSD ficaram abaixo de 13,8%, indicando também uma boa precisão.

5.4.3. Resultados da concentração total dos analitos em amostra de arroz

O conhecimento sobre a composição dos alimentos é fundamental para o controle de qualidade, para a avaliação da ingestão de elementos essenciais e também para a avaliação dos riscos de exposição decorrentes da ingestão de metais (Onianwa et al., 2001). A determinação da concentração total dos analitos nas amostras de arroz é importante para avaliar a sua composição mineral. Além disso, com os resultados da determinação da concentração total é possível calcular a porcentagem de bioacessibilidade de cada analito. Desta forma, depois de estabelecido o método de preparo de amostra e avaliados os parâmetros de mérito para cada analito, procedeu-se as determinações das concentrações dos analitos nas quatro amostras de arroz na forma cru e na forma cozida. Todas as amostras foram preparadas em triplicata.

Os resultados de concentração obtidos para Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K, Si e Zn estão apresentados nas Tabelas 17, 18, 19 e 20. Para uma melhor compreensão, os resultados foram apresentados por marcas de arroz na forma cru e cozida. De um modo geral, os valores de RSDs foram menores que 12,7%, confirmando a boa precisão das análises.

Tabela 17: Determinação da concentração total dos analitos nas amostras de arroz da marca A por MIP OES. Valores em mg kg⁻¹ ± SD (RSD, %). (n=3)

Analitos	Marca A					
	Branco		Integral		Parboilizado	
	Cru	Cozido	Cru	Cozido	Cru	Cozido
Al	3,50 ± 0,2 (5,7) ^a	3,56 ± 0,2 (5,6) ^a	4,33 ± 0,5 (11,5) ^a	3,50 ± 0,3 (8,6) ^a	4,00 ± 0,3 (7,5) ^a	3,44 ± 0,2 (5,8) ^a
Ca	135,6 ± 1,1 (0,8) ^b	219,78 ± 1,9 (0,9) ^a	330,83 ± 4,9 (1,5) ^a	269,78 ± 3,5 (1,3) ^b	94,33 ± 1,4 (1,5) ^b	133,67 ± 0,5 (0,4) ^a
Cu	2,67 ± 0,3 (11,2) ^a	4,89 ± 0,4 (8,2) ^a	3,56 ± 0,4 (11,2) ^a	7,17 ± 0,2 (2,8) ^a	2,67 ± 0,2 (7,5) ^a	5,17 ± 0,2 (3,9) ^a
Fe	3,11 ± 0,2 (6,4) ^b	9,83 ± 0,2 (2,0) ^a	21,89 ± 0,2 (0,9) ^a	23,00 ± 0,5 (2,2) ^a	4,11 ± 0,4 (9,7) ^a	9,50 ± 0,2 (2,1) ^a
K	890,00 ± 12,0 (1,3) ^a	340,00 ± 3,5 (1,0) ^b	1782,33 ± 90,5 (5,1) ^b	1825,00 ± 35,4 (1,9) ^a	1523,33 ± 6,7 (0,4) ^a	915,00 ± 35,4 (3,9) ^b
Mg	336,56 ± 2,7 (0,8) ^a	188,33 ± 2,4 (1,3) ^b	1820,00 ± 5,0 (0,3) ^b	1908,33 ± 11,8 (0,6) ^a	526,67 ± 3,3 (0,6) ^a	220,00 ± 14,1 (6,4) ^b
Mn	10,89 ± 1,0 (9,2) ^a	8,83 ± 0,24 (2,7) ^a	46,33 ± 4,2 (9,1) ^a	50,17 ± 0,7 (1,4) ^a	10,22 ± 0,8 (7,8) ^a	4,44 ± 0,2 (4,5) ^a
Na	26,50 ± 3,0 (11,3) ^a	17,83 ± 0,2 (1,1) ^b	36,22 ± 0,8 (2,2) ^a	44,50 ± 1,6 (3,6) ^a	23,33 ± 1,6 (6,9) ^b	31,67 ± 0,5 (1,6) ^a
Si	26,78 ± 3,0 (11,2) ^b	36,17 ± 1,2 (3,3) ^a	59,33 ± 1,4 (2,4) ^b	131,83 ± 4,5 (3,4) ^a	15,83 ± 1,6 (10,1) ^b	47,67 ± 1,9 (4,0) ^a
Zn	17,22 ± 0,4 (2,3) ^a	17,44 ± 0,4 (2,3) ^a	16,67 ± 1,9 (11,4) ^a	30,83 ± 1,2 (3,9) ^a	10,67 ± 0,6 (5,6) ^a	12,17 ± 0,2 (1,6) ^a

Nota: **a** e **b** são comparações utilizando teste de *Tukey*, onde letras iguais correspondem que não há diferença estatisticamente significativa de cada valor. A comparação deve ser feita na linha e separadamente por tipo e marca de arroz.

Tabela 18: Determinação da concentração total dos analitos nas amostras de arroz da marca B por MIP OES. Valores em mg kg⁻¹ ± SD (RSD, %). (n=3)

Analitos	Marca B					
	Branco		Integral		Parboilizado	
	Cru	Cozido	Cru	Cozido	Cru	Cozido
Al	3,44 ± 0,2 (5,8) ^a	2,50 ± 0,2 (8,0) ^a	3,22 ± 0,2 (6,2) ^a	3,83± 0,2 (5,2) ^a	4,00 ± 0,2 (5,0) ^a	3,67 ± 0,2 (5,4) ^a
Ca	88,33 ± 5,2 (5,9) ^b	151,50 ± 4,9 (3,2) ^a	363,67 ± 22,9 (6,3) ^b	448,67± 14,1 (3,3) ^a	83,67 ± 0,9 (1,1) ^b	119,67 ± 1,9 (1,6) ^a
Cu	2,78 ± 0,2 (7,2) ^a	4,50 ± 0,24 (5,3) ^a	4,22 ± 0,2 (4,7) ^a	5,83± 0,7 (12,0) ^a	3,22 ± 0,2 (6,2) ^a	5,44 ± 0,2 (3,7) ^a
Fe	4,22 ± 0,2 (4,7) ^a	9,50 ± 0,7 (7,4) ^a	25,00 ± 0,3 (1,2) ^a	16,83± 0,2 (1,2) ^a	6,78 ± 0,2 (2,9) ^a	12,50 ± 0,2 (1,6) ^a
K	907,78 ± 40,0 (4,4) ^a	411,67 ± 2,4 (0,6) ^b	2270,00 ± 47,7 (2,1) ^a	1340,00± 14,1 (1,1) ^b	1403,33 ± 18,9 (1,3) ^a	850,00 ± 42,4 (5,0) ^b
Mg	645,56 ± 19,5 (3,0) ^a	288,33 ± 2,4 (0,8) ^b	3145,00 ± 88,8 (2,8) ^a	1335,00± 21,2 (1,6) ^b	675,56 ± 65,7 (9,7) ^a	290,00 ± 4,7 (1,6) ^b
Mn	12,56 ± 0,2 (1,6) ^a	9,17 ± 0,7 (7,6) ^a	81,33 ± 1,5 (1,8) ^a	35,00± 0,5 (1,4) ^b	12,22 ± 0,4 (3,3) ^a	6,11 ± 0,2 (3,3) ^a
Na	22,78 ± 0,7 (3,1) ^a	14,50 ± 1,2 (8,3) ^a	27,89 ± 1,41 (5,0) ^a	35,17 ± 0,2 (0,6) ^a	21,17 ± 1,2 (5,7) ^a	21,83 ± 0,2 (0,9) ^a
Si	12,44 ± 0,9 (7,2) ^a	29,00 ± 0,5 (1,7) ^a	67,17 ± 3,5 (5,2) ^a	85,17± 3,5 (4,1) ^a	31,78 ± 3,7 (11,6) ^b	67,83 ± 1,2 (1,8) ^a
Zn	15,89 ± 0,7 (4,4) ^a	16,17 ± 0,2 (1,2) ^a	36,11 ± 0,8 (2,2) ^a	30,78± 0,2 (0,6) ^a	13,56 ± 0,5 (3,7) ^a	12,83 ± 0,2 (1,6) ^a

Nota: **a** e **b** são comparações utilizando testede *Tukey*, onde letras iguais correspondem que não há diferença estatisticamente significativa de cada valor. A comparação deve ser feita na linha e separadamente por tipo e marca de arroz.

Tabela 19: Determinação da concentração total dos analitos nas amostras de arroz da marca C por MIP OES. Valores em mg kg⁻¹ ± SD (RSD, %). (n=3)

Analitos	Marca C					
	Branco		Integral		Parboilizado	
	Cru	Cozido	Cru	Cozido	Cru	Cozido
Al	3,00 ± 0,3 (10,0) ^a	3,11 ± 0,2 (6,4) ^a	2,89 ± 0,3 (10,4) ^a	3,11 ± 0,1 (3,2) ^a	4,50 ± 0,2 (4,4) ^a	2,11 ± 0,2 (9,5) ^a
Ca	104,89 ± 11,2 (10,7) ^b	174,33 ± 3,3 (1,9) ^a	365,33 ± 18,9 (5,2) ^a	178,67 ± 4,7 (2,6) ^b	109,56 ± 5,9 (5,4) ^b	228,00 ± 0,9 (0,4) ^a
Cu	2,44 ± 0,2 (8,2) ^a	3,78 ± 0,2 (5,3) ^a	3,44 ± 0,2 (5,8) ^a	4,83 ± 0,2 (4,1) ^a	3,22 ± 0,2 (6,2) ^a	5,11 ± 0,2 (3,9) ^a
Fe	4,67 ± 0,3 (6,4) ^a	9,50 ± 0,2 (2,1) ^a	28,89 ± 1,3 (4,5) ^a	15,33 ± 0,5 (3,3) ^a	8,11 ± 0,5 (6,2) ^a	12,11 ± 0,2 (1,7) ^a
K	818,89 ± 15,7 (1,9) ^b	866,67 ± 9,4 (1,1) ^a	2155,00 ± 17,3 (0,8) ^a	893,33 ± 9,4 (1,0) ^b	1327,78 ± 5,1 (0,4) ^a	410,00 ± 4,7 (1,1) ^b
Mg	617,78 ± 27,9 (4,5) ^a	405,00 ± 7,1 (1,8) ^b	2930,00 ± 66,1 (2,3) ^a	410,00 ± 4,7 (1,1) ^b	917,78 ± 87,6 (9,5) ^a	311,67 ± 2,4 (0,8) ^b
Mn	9,89 ± 0,4 (4,0) ^a	6,22 ± 0,2 (3,2) ^a	61,44 ± 1,0 (1,6) ^a	22,17 ± 0,2 (0,9) ^b	17,67 ± 1,0 (5,7) ^a	6,89 ± 0,2 (2,9) ^a
Na	20,00 ± 2,0 (10,0) ^a	16,50 ± 0,7 (4,2) ^a	28,67 ± 1,4 (4,9) ^a	37,67 ± 0,5 (1,3) ^a	27,17 ± 0,9 (3,3) ^a	31,00 ± 0,5 (1,6) ^a
Si	20,67 ± 1,9 (9,2) ^b	46,33 ± 1,4 (3,0) ^a	62,17 ± 0,7 (1,1) ^b	100,17 ± 2,6 (2,6) ^a	39,33 ± 5,0 (12,7) ^a	50,83 ± 0,7 (1,4) ^a
Zn	17,67 ± 1,0 (5,7) ^a	15,17 ± 0,2 (1,3) ^a	40,89 ± 3,2 (7,8) ^a	24,78 ± 0,2 (0,8) ^a	14,67 ± 1,5 (10,2) ^a	13,78 ± 0,2 (1,5) ^a

Nota: **a** e **b** são comparações utilizando teste de *Tukey*, onde letras iguais correspondem que não há diferença estatisticamente significativa de cada valor. A comparação deve ser feita na linha e separadamente por tipo e marca de arroz.

Tabela 20: Determinação da concentração total dos analitos nas amostras de arroz da marca D por MIP OES. Valores em mg kg⁻¹ ± SD (RSD, %). (n=3)

Analitos	Marca D					
	Branco		Integral		Parboilizado	
	Cru	Cozido	Cru	Cozido	Cru	Cozido
Al	4,44 ± 0,4 (9,0) ^a	2,89 ± 0,2 (6,9) ^a	2,44 ± 0,2 (8,2) ^a	2,56 ± 0,2 (7,8) ^a	1,89 ± 0,2 (10,6) ^a	3,44 ± 0,2 (5,8) ^a
Ca	441,89 ± 1,5 (0,3) ^a	176,83 ± 5,4 (3,1) ^b	664,33 ± 0,7 (0,1) ^a	312,00 ± 14,1 (4,5) ^b	355,22 ± 2,4 (0,7) ^a	136,17 ± 2,6 (1,9) ^b
Cu	3,44 ± 0,2 (5,8) ^a	4,22 ± 0,4 (9,5) ^a	3,56 ± 0,4 (11,2) ^a	4,56 ± 0,2 (4,4) ^a	2,78 ± 0,2 (7,2) ^a	4,11 ± 0,2 (4,9) ^a
Fe	7,56 ± 0,2 (2,6) ^a	6,22 ± 0,2 (3,2) ^a	17,56 ± 0,9 (5,1) ^a	19,11 ± 0,2 (1,0) ^a	7,78 ± 0,2 (2,6) ^a	7,83 ± 0,2 (2,6) ^a
K	1317,50 ± 53,0 (4,0) ^a	380,00 ± 4,7 (1,2) ^b	2285,00 ± 42,7 (1,9) ^a	1516,67 ± 33,0 (2,2) ^b	1433,33 ± 51,3 (3,6) ^a	858,33 ± 16,5 (1,9) ^b
Mg	736,67 ± 20,8 (2,8) ^a	291,67 ± 2,4 (0,8) ^b	2768,33 ± 35,1 (1,3) ^a	1560,00 ± 9,4 (0,6) ^b	756,67 ± 19,3 (2,6) ^a	326,67 ± 4,7 (1,4) ^b
Mn	14,50 ± 0,3 (2,1) ^a	8,83 ± 0,2 (2,3) ^a	54,83 ± 1,6 (2,9) ^a	25,50 ± 0,2 (0,8) ^b	11,78 ± 0,4 (3,4) ^a	5,11 ± 0,2 (3,9) ^a
Na	28,00 ± 2,8 (10,0) ^a	6,83 ± 0,7 (10,2) ^b	35,67 ± 0,9 (2,5) ^a	22,17 ± 1,6 (7,2) ^a	29,6 ± 2,37(8,0) ^a	13,17 ± 0,2 (1,5) ^a
Si	23,11 ± 2,7 (11,7) ^a	24,33 ± 0,5 (2,1) ^a	80,00 ± 9,0 (11,3) ^a	93,17 ± 0,8 (0,9) ^a	26,50 ± 2,1 (7,9) ^a	41,83 ± 2,1 (5,0) ^a
Zn	26,33 ± 1,9 (7,2) ^a	16,83 ± 0,2 (1,2) ^a	38,50 ± 0,2 (0,5) ^a	25,50 ± 1,2 (4,7) ^a	14,22 ± 0,7 (4,9) ^a	11,17 ± 0,2 (1,8) ^a

Nota: **a** e **b** são comparações utilizando testede *Tukey*, onde letras iguais correspondem que não há diferença estatisticamente significativa de cada valor. A comparação deve ser feita na linha e separadamente por tipo e marca de arroz.

Para os resultados apresentados nas Tabelas 17 a 20, foi aplicado o teste de *Tukey* a um limite de confiança de 95% a fim de verificar se existe diferença significativa entre os resultados encontrados para as amostras de arroz na forma crua e cozida. A comparação foi realizada separadamente entre cada tipo de arroz em uma mesma marca.

Marca A:

- Al: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Ca: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Cu: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Fe: Apresentou diferença significativa apenas para o arroz branco;
- K: Apresentou diferença significativa para arroz integral e parboilizado;
- Mg: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Mn: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Na: Apresentou diferença significativa para o arroz branco e parboilizado;
- Si: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Zn: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz.

Marca B:

- Al: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Ca: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Cu: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Fe: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- K: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Mg: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Mn: Apresentou diferença significativa apenas para o arroz integral;
- Na: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Si: Apresentou diferença significativa apenas para o arroz parboilizado;
- Zn: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz.

Marca C:

- Al: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Ca: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Cu: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Fe: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- K: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Mg: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Mn: Apresentou diferença significativa apenas para o arroz integral;
- Na: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Si: Não apresentou diferença significativa apenas para o arroz parboilizado;
- Zn: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz.

Marca D:

- Al: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Ca: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Cu: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Fe: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- K: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Mg: Apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Mn: Apresentou diferença significativa apenas para o arroz integral;
- Na: Apresentou diferença significativa apenas para o arroz branco;
- Si: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz;
- Zn: Não apresentou diferença significativa para os três tipos de arroz.

Foi também aplicado o teste de *Tukey* a um limite de confiança de 95% para avaliar se existe diferença significativa entre os tipos de arroz para um mesmo analito em uma mesma marca. As Tabelas 21 e 22 demonstram a aplicação do teste.

Tabela 21: Teste de Tukey aplicado para as amostras arroz cru (mg kg⁻¹).

Amostra	Tipo	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Zn
A	Branco	3,5 ^a	135,7 ^a	2,7 ^a	3,1 ^a	890,0 ^a	336,6 ^a	10,9 ^a	26,5 ^a	26,8 ^a	17,2 ^a
	Integral	4,3 ^a	330,8 ^b	3,6 ^a	21,9 ^a	1782,3 ^b	1820,0 ^b	46,3 ^b	36,2 ^a	59,3 ^b	16,7 ^a
	Parboilizado	4,0 ^a	94,3 ^c	2,7 ^a	4,1 ^a	1523,3 ^c	526,7 ^c	10,2 ^a	23,3 ^a	15,8 ^a	10,7 ^a
B	Branco	3,4 ^a	88,3 ^a	2,8 ^a	4,2 ^a	907,8 ^a	645,6 ^a	12,6 ^a	22,8 ^a	12,4 ^a	15,9 ^a
	Integral	3,2 ^a	363,7 ^b	4,2 ^a	25,0 ^a	2270,0 ^b	3145,0 ^b	81,3 ^b	27,9 ^a	67,2 ^b	36,1 ^a
	Parboilizado	4,0 ^a	83,7 ^a	3,2 ^a	6,8 ^a	1403,3 ^c	675,6 ^a	12,2 ^a	21,2 ^a	31,8 ^a	13,6 ^a
C	Branco	3,0 ^a	104,9 ^a	2,4 ^a	4,7 ^a	818,9 ^a	617,8 ^a	9,9 ^a	20,0 ^a	20,7 ^a	17,7 ^a
	Integral	2,9 ^a	365,3 ^b	3,4 ^a	28,9 ^a	2155,0 ^b	2930,0 ^b	61,4 ^b	28,7 ^a	62,2 ^a	40,9 ^a
	Parboilizado	4,5 ^a	109,6 ^a	3,2 ^a	8,1 ^a	1327,8 ^c	917,8 ^c	17,7 ^a	27,2 ^a	39,3 ^a	14,7 ^a
D	Branco	4,4 ^a	441,9 ^a	3,4 ^a	7,6 ^a	1317,5 ^a	736,7 ^a	14,5 ^a	28,0 ^a	23,1 ^a	26,3 ^a
	Integral	2,4 ^a	664,3 ^b	3,6 ^a	17,6 ^a	2285,0 ^b	2768,3 ^b	54,8 ^b	35,7 ^a	80,0 ^b	38,5 ^a
	Parboilizado	1,9 ^a	355,2 ^c	2,8 ^a	7,8 ^a	1433,3 ^a	756,7 ^a	11,8 ^a	29,7 ^a	26,5 ^a	14,2 ^a

Nota: **a**, **b** e **c** são comparações utilizando teste de Tukey, onde letras iguais correspondem que não há diferença significativa estatisticamente de cada valor. A comparação deve ser feita na coluna e separadamente para cada marca.

Tabela 22: Teste de Tukey aplicado para as amostras de arroz cozido (mg kg^{-1}).

Amostra	Tipo	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Zn
A	Branco	3,6 ^a	219,8 ^a	4,9 ^a	9,8 ^a	340,0 ^a	188,3 ^a	8,8 ^a	17,8 ^a	36,2 ^a	17,4 ^a
	Integral	3,5 ^a	269,8 ^b	7,2 ^a	23,0 ^a	1825,0 ^b	1908,3 ^b	50,2 ^b	44,5 ^b	131,8 ^b	30,8 ^b
	Parboilizado	3,4 ^a	133,7 ^c	5,2 ^a	9,5 ^a	915,0 ^c	220,0 ^c	4,4 ^a	31,7 ^b	47,7 ^a	12,2 ^a
B	Branco	2,5 ^a	151,5 ^a	4,5 ^a	9,5 ^a	411,7 ^a	288,3 ^a	9,2 ^a	14,5 ^a	29,0 ^a	16,2 ^a
	Integral	3,8 ^a	448,7 ^b	5,8 ^a	16,8 ^a	1340,0 ^b	1335,0 ^b	35,0 ^b	35,2 ^b	85,2 ^b	30,8 ^b
	Parboilizado	3,7 ^a	119,7 ^c	5,4 ^a	12,5 ^a	850,0 ^c	290,0 ^a	6,1 ^a	21,8 ^{ab}	67,8 ^c	12,8 ^a
C	Branco	3,1 ^a	174,3 ^a	3,8 ^a	9,5 ^a	866,7 ^a	405,0 ^a	6,2 ^a	16,5 ^a	46,3 ^a	15,2 ^a
	Integral	3,1 ^a	178,7 ^a	4,8 ^a	15,3 ^b	893,3 ^b	410,0 ^b	22,2 ^b	37,7 ^b	100,2 ^b	24,8 ^b
	Parboilizado	2,1 ^a	228,0 ^b	5,1 ^a	12,1 ^{ab}	410,0 ^c	311,7 ^c	6,9 ^a	31,0 ^c	50,8 ^a	13,8 ^a
D	Branco	2,9 ^a	176,8 ^a	4,2 ^a	6,2 ^a	380,0 ^a	291,7 ^a	8,8 ^a	6,8 ^a	24,3 ^a	16,8 ^{ab}
	Integral	2,6 ^a	312,0 ^b	4,6 ^a	19,1 ^b	1516,7 ^b	1560,0 ^b	25,5 ^b	22,2 ^b	93,2 ^b	25,5 ^a
	Parboilizado	3,4 ^a	136,2 ^c	4,1 ^a	7,8 ^a	858,3 ^c	326,7 ^c	5,1 ^a	13,2 ^{ab}	41,8 ^c	11,2 ^b

Nota: **a**, **b** e **c** são comparações utilizando teste de tukey, onde letras iguais correspondem que não há diferença significativa estatisticamente de cada valor. A comparação deve ser feita na coluna e separadamente para cada marca.

Conforme demonstrado na Tabela 21, podem-se comparar os resultados obtidos para o arroz na forma cru, entre os diferentes tipos de arroz na mesma marca estudada.

Para a marca A, verificou-se que não há diferença significativa entre os valores encontrados para o arroz branco, integral e parboilizado para os analitos Al, Cu, Fe, Na e Zn. Já para Ca, K e Mg, houve diferença significativa entre os valores encontrados entre os três tipos de arroz estudados. Para Si e Mn houve diferença entre o integral com o branco e parboilizado.

Para a marca B não houve diferença significativa entre os tipos de arroz para Al, Cu, Fe, Na e Zn. Para K, houve diferença entre os três tipos de arroz e para Ca, Mg, Mn e Si houve diferença entre o integral com o branco e parboilizado.

Com relação à marca C, para os elementos Al, Cu, Fe, Na, Si e Zn não houve diferença entre os três tipos de arroz. Já para K e Mg houve diferença significativa entre os três tipos de arroz e para Ca, Mn houve diferença entre o integral com os demais tipos.

Por fim, para a marca D, assim como os demais, não houve diferença significativa entre os tipos de arroz para Al, Cu, Fe, Na e Zn. Houve diferença entre os três tipos para Ca e K e houve diferença entre o integral com os demais para Mg, Mn e Si.

Para o arroz na forma cozida (Tabela 22), fez-se a mesma comparação, isto é, entre os diferentes tipos de arroz dentro de cada marca estudada.

Para a marca A, não houve diferença significativa entre os três tipos de arroz para os elementos Al, Cu e Fe. Já para Ca, K e Mg houve diferença entre os três tipos. Mn, Si e Zn apresentaram diferença entre o arroz integral e os demais e Na entre o branco e os demais tipos.

Para a marca B, Al, Cu e Fe não apresentaram diferença entre os três tipos de arroz, já Ca, K e Si apresentaram diferença entre os três tipos. Mg, Mn e Zn apresentaram diferença entre o arroz integral e os demais e Na apresentou entre o arroz integral e o branco.

Para a marca C, Al e Cu não apresentaram diferença entre os três tipos de arroz, diferentemente de K, Mg e Na que apresentaram diferença entre os

três tipos. Para Si, Zn e Mn houve diferença entre o integral com os demais tipos e Ca entre o parboilizado com os demais.

E para a marca D, os elementos Al e Cu não apresentaram diferenças entre os três tipos de arroz. Cálcio, K e Mg apresentaram diferenças entre os três tipos de arroz. Ferro e Mn apresentaram diferença entre o integral e os demais, Na entre o branco e o integral e Zn entre integral e parboilizado.

A avaliação das concentrações encontradas de Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K, Si e Zn no arroz na forma cru e cozida das diferentes marcas, revelou que, para a maioria dos casos, a maior concentração dos elementos investigados encontram-se no arroz do tipo integral, seguido do arroz parboilizado.

O conteúdo e a composição mineral do arroz estão intimamente ligados à distribuição dos nutrientes no solo, da água de irrigação e utilização de fertilizantes, bem como das variações ambientais, manejo, processamento e armazenagem. Embora os nutrientes estejam distribuídos em diferentes frações do grão, os mesmos encontram-se predominantemente nas partes mais externas do grão (Kennedy et al., 2020). Essas camadas concentram maiores teores de vitaminas, proteínas, fibras e minerais, enquanto que o centro do grão é mais rico em amido o que explica o fato de o arroz do tipo integral e parboilizado apresentarem concentrações mais elevadas em relação ao arroz branco (Walter et al., 2008).

O arroz parboilizado particularmente, ao passar pelo processo de parboilização, tem seu conteúdo mineral aumentado quando comparado ao arroz polido normal. Este fato deve-se a migração dos nutrientes das camadas mais externas para o endosperma durante o processo. No entanto, esse comportamento pode ser diferenciado quando comparado os elementos isoladamente. Storck, 2004 e Heinemann et al., 2005, salientam que diferentes padrões de migração durante a parboilização podem afetar a concentração de alguns minerais, como por exemplo, dos elementos Mn, Ca e Zn, fato que foi observado no presente trabalho uma vez que a concentração desses elementos foi ligeiramente maior no arroz branco que no parboilizado para as amostras das marcas A, B, C e D, com exceção do Ca e Mn na amostra da marca C.

De acordo com os resultados do presente estudo, os elementos que apresentaram as maiores concentrações foram Ca (83,67 a 664,3 mg kg⁻¹), K (340,0 a 2285,0 mg kg⁻¹) e Mg (188,3 a 3145,0 mg kg⁻¹) para todas as marcas, na forma cru e cozida. Esses elementos são considerados essenciais, pois atuam de diversas maneiras no organismo humano. Cálcio é responsável pelo desenvolvimento ósseo, além de atuar em coenzimas importantes no metabolismo; o Mg é fundamental na estabilidade do sistema nervoso central e contração muscular e o K, por sua vez, está ligado ao Na atuando como reguladores da bomba Na-K presente no organismo humano, regulando a pressão arterial, funções musculares e batimentos cardíacos (Han et al., 2003; Vallilo et al., 2006). Sódio é responsável também pela regulação do volume plasmático do organismo, e apesar de também ser considerado um elemento essencial, não apresentou grandes concentrações nas amostras investigadas, ficando na faixa de 6,80 a 44,50 mg kg⁻¹.

Os resultados encontrados no presente estudo estão em acordo com os citados por Fuentes-Cid et al., 2012, que relataram que os maiores constituintes presentes no arroz são o Ca, Na e K e que as maiores concentrações também foram observadas no arroz do tipo integral e parboilizado. De acordo com trabalho realizado por Okada et al., 2007, as concentrações obtidas para Ca foram de 89,5 a 92,8 mg kg⁻¹, para Mg foram de 1230,0 a 1330,0 mg kg⁻¹, para K foram de 2440,0 a 2790,0 mg kg⁻¹ e para Na os valores encontrados estiveram na faixa de 9,2 a 11,4 mg kg⁻¹. Exceto para K, os valores encontrados estão concordantes com o presente estudo.

Com relação aos microelementos essenciais determinados neste trabalho (Cu, Fe, Mn e Zn), o que apresentou menor concentração nas amostras estudadas foi o Cu, ficando em uma faixa de 2,44 a 5,83 mg kg⁻¹. Cobre é um elemento essencial fazendo parte da composição de diversas enzimas. Já o Fe, que é um elemento importante na formação dos glóbulos vermelhos, obteve concentrações de 3,11 a 28,89 mg kg⁻¹. Manganês apresentou concentrações na faixa de 4,44 a 81,33 mg kg⁻¹ enquanto o Zn apresentou na faixa de 10,67 a 40,89 mg kg⁻¹. Esses elementos estão presentes na formação de diversas enzimas, sendo considerados vitais (Palmieri et al., 2011; Saracoglu et al., 2009; Ismail et al., 2011). Em estudo realizado por Pinheiro et

al., 2014, os resultados obtidos para Cu, Fe, Mn e Zn foram de 2,3 a 3,0; 4,3 a 12,9; 4,0 a 23,18 e 9,3 a 16,40 mg kg⁻¹, respectivamente. Essas concentrações estão concordantes com a faixa encontradas no presente estudo.

Dentre os microelementos não essenciais, o Al apresentou baixa concentração (1,89 a 4,50 mg kg⁻¹). Ferreira et al., 2018, encontraram concentrações de Al na faixa de 1,9 a 2,6 mg kg⁻¹. Estes valores são concordantes com o presente estudo.

Por fim, o Si é o metal encontrado basicamente na casca do grão de arroz, por isso suas maiores concentrações foram encontradas no arroz integral, variando de 12,44 a 131,8 mg kg⁻¹.

É possível observar também que Cu e Si obtiveram maiores concentrações no arroz cozido em todas as marcas, além disso, elementos como Ca, Fe, Mn e Na, também tiveram suas concentrações aumentadas em alguns tipos de arroz. Esse aumento da concentração pode estar associada com a presença de anti-nutrientes. No arroz cru, os anti-nutrientes, como os ftatos, podem formar um complexo insolúvel com muitos metais. Desta forma, as ligações dos complexos formados entre metal e anti-nutrientes são quebradas no processo de cozimento, libertando alguns metais (Mihucz et al., 2010). Oliveira e Naozuka, 2015, salientam que o aumento desta concentração pode ser também devido à contaminações durante o processo de cozimento ou por algum processo de dissociação com algum componente, como por exemplo, proteínas. Os mesmos autores apontam que a concentração de nutrientes pode ser aumentada pela neutralização das ligações com anti-nutrientes pelo efeito da temperatura.

Alguns estudos relatam que os componentes de fibras alimentares insolúveis dos vegetais, especialmente celulose e hemicelulose foram perdidos ou transformados durante a etapa de cozimento, e que os teores de lignina permanecem quase inalterados, o que indica que a liberação de nutrientes contidos nos alimentos após o processo de cozimento, depende intrinsecamente de como se abrandam ou se reduzem essas fibras. As fontes de calor fazem também com que as moléculas do alimento sejam aquecidas da superfície até o interior, fazendo com que o aquecimento ocorra de maneira sucessiva. Esse cozimento interfere na coagulação de alguns compostos,

formando um envoltório, que evita a perda de componentes (Potter & Hotchkiss, 1995).

Com relação à tabela nutricional informada na embalagem de cada marca, para cada tipo de arroz, a mesma informa apenas a concentração de Na em relação ao arroz cru. As marcas A e D informam uma concentração de 0 mg kg⁻¹ para os três tipos de arroz estudados. Já as marcas B e C informam uma concentração de 126,0 e 102,0 mg kg⁻¹, para o arroz branco, 100,0 e 102,0 mg kg⁻¹ para o arroz integral e 176,0 e 60,0 mg kg⁻¹ para o arroz parboilizado, respectivamente. Com base nesses valores, as concentrações de Na encontradas no presente trabalho para a marca A e D foram superiores aos valores informados nos rótulos, já para a marca B e C, os valores encontrados foram menores aos informado nos rótulos.

A Tabela 23 apresenta os dados da tabela TACO, 2011, para a composição mineral para os diferentes tipos de arroz analisados neste trabalho, na forma cru e cozida.

Tabela 23: Tabela composição mineral para os tipos de arroz na forma crua e cozida.

Tipo de arroz	Minerais (mg kg ⁻¹)					
	Cu	Fe	K	Mn	Na	Zn
Branco cru	1,1	7,0	620	10,3	10	12
Branco cozido	0,2	1,0	150	3,0	10	5,0
Integral cru	0,7	9,0	1730	29,9	20	14
Integral cozido	0,2	3,0	750	6,3	10	7,0
Parboilizado cru	0,5	6,0	570	8,3	10	13
Parboilizado cozido	0,4	1,0	200	3,7	20	5,0

Ao comparar os resultados obtidos neste estudo com as concentrações fornecidas pela tabela TACO, é possível observar que os resultados que apresentaram concordância com os valores informados foram Fe, Mn e Zn para o arroz branco cru e Cu e Na para o arroz branco cozido. Potássio e Na apresentaram valores concordantes para o arroz integral cru e Fe e Na para o

arroz parboilizado cru. Cabe salientar que a diferença de valores encontrados com os informados pode ser atribuída aos fatores já citados anteriormente como solo, tipo de cultivo, manejo e armazenamento do cultivar arroz.

A Tabela 24 apresenta os valores de ingestão diária recomendada (IDR) segundo os órgãos regulamentadores (BRASIL, 2005) para os elementos Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na e Zn.

Tabela 24: Ingestão diária recomendada de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn.

Analito	Valor Diário recomendado (mg kg⁻¹)
Ca	10.000
Cu	9,0
Fe	140
K	47.000
Mg	2.600
Mn	23,0
Na	24.000
Zn	20.000

De acordo com os resultados obtidos e que podem ser observados nas Tabelas 17, 18, 19 e 20, apenas para Mg e Mn, em algumas amostras, o valor encontrado excedeu o limite diário recomendado. No entanto, é importante salientar que nem todos os analitos encontram-se na sua forma bioacessível, dificultando a comparação direta do valor encontrado com o limite diário recomendado, uma vez que não necessariamente a concentração total encontrada será bioacessível e biodisponível no organismo humano.

5.5. Fração bioacessível dos analitos em arroz

5.5.1. Parâmetros de mérito

Para a determinação da fração bioacessível para os analitos Al, Cu, Fe, Mn, Si e Zn, a curva analítica empregada foi construída em meio da solução do branco, contendo os reagentes utilizados durante o processo de simulação do

sistema digestivo, a fim de reduzir os efeitos de matriz. Para isso foi separada uma alíquota do branco e utilizada na preparação da curva. Na Tabela 25 estão os parâmetros de mérito obtidos para a determinação da concentração bioacessível.

Não foi possível determinar a bioacessibilidade dos analitos Ca, Na, K e Mg, pois estes elementos se encontram em altas concentrações nos sais adicionados para simulação do trato gastrointestinal.

Tabela 25: Parâmetros de mérito obtidos para Al, Cu, Fe, Mn, Si e Zn para as amostras de arroz.

Analito	a (L mg ⁻¹)	R^2	LD _{in} (mgL ⁻¹)	LQ _{in} (mgL ⁻¹)	LD _m (mg kg ⁻¹)	LQ _m (mg kg ⁻¹)
Al	45388,54	0,998	0,001	0,003	0,01	0,03
Cu	182401,27	0,999	0,006	0,02	0,06	0,2
Fe	12979,49	0,998	0,004	0,01	0,04	0,1
Mn	53241,08	0,999	0,002	0,007	0,02	0,07
Si	20113,76	0,999	0,02	0,07	0,2	0,7
Zn	21082,01	0,997	0,07	0,2	0,07	0,2

a : coeficiente angular da curva; R^2 : coeficiente de correlação linear ao quadrado;; LD_{in}: Limite de detecção instrumental; LQ_{in}: Limite de quantificação instrumental; LD_m: Limite de detecção do método; LQ_m: Limite de quantificação do método.

Para verificar a exatidão do método de bioacessibilidade, foi realizada a determinação da concentração dos analitos na parte líquida, sobrenadante, (fração bioacessível) e na parte sólida (fração não bioacessível) nas amostras de arroz cru e cozido da marca A. A soma da concentração de ambas as partes, deve ser próxima ao valor obtido para a concentração total nessas amostras.

As Tabelas 26 e 27 apresentam os resultados obtidos para as recuperações dos analitos nas amostras de arroz cru e cozido da marca A, após a simulação do sistema digestivo (fração bioacessível + fração não bioacessível). As recuperações ficaram entre 50 a 120%. O cálculo para

obtenção das recuperações está demonstrado pela equação 11.

$$\text{Recuperação (\%)} = ((\text{FB} + \text{FNB}) / \text{CT}) \times 100 \quad \textbf{Equação 11}$$

Onde:

- FB é a fração bioacessível;
- FNB é a fração não bioacessível;
- CT é a concentração total.

Tabela 26: Resultados de concentração total (CT), concentração bioacessível (CB) e concentração não bioacessível (CNB) para as amostras de arroz cru para a marca A por MIP OES. (n=3)

Analito	Branco				Integral				Parboilizado			
	CT (mg Kg ⁻¹)	CB (mg Kg ⁻¹)	CNB (mg Kg ⁻¹)	Rec. (%)	CT (mg Kg ⁻¹)	CB (mg Kg ⁻¹)	CNB (mg Kg ⁻¹)	Rec. (%)	CT (mg Kg ⁻¹)	CB (mg Kg ⁻¹)	CNB (mg Kg ⁻¹)	Rec. (%)
Al	3,50 ± 0,2	<LD _m	3,0 ± 0,08	86	4,33 ± 0,5	<LD _m	3,9 ± 0,009	90	4,0 ± 0,3	<LD _m	3,4 ± 0,003	85
Cu	2,67 ± 0,3	<LD _m	1,98 ± 0,2	74	3,56 ± 0,4	<LD _m	2,76 ± 0,02	78	2,67 ± 0,2	<LD _m	2,3 ± 0,005	86
Fe	3,11 ± 0,2	0,36 ± 0,05	3,0 ± 0,4	108	21,89 ± 0,2	0,7 ± 0,1	23,33 ± 0,004	110	4,11 ± 0,4	0,36 ± 0,07	4,33 ± 0,03	114
Mn	10,89 ± 1,0	6,5 ± 0,6	3,0 ± 0,5	87	46,33 ± 4,2	3,2 ± 0,06	50,33 ± 0,09	115	10,22 ± 0,8	5,33 ± 0,07	3,2 ± 0,02	83
Si	26,78 ± 3,0	3,35 ± 0,2	24,67 ± 0,6	105	59,33 ± 1,4	5,27 ± 0,06	56,66 ± 0,1	104	15,83 ± 1,6	5,62 ± 0,2	13,33 ± 0,02	120
Zn	17,22 ± 0,4	<LD _m	8,66 ± 0,03	50	16,67 ± 1,2	<LD _m	18,78 ± 0,6	113	10,67 ± 0,6	<LD _m	7,0 ± 0,01	66

Tabela 27: Resultados de concentração total (CT), concentração bioacessível (CB) e concentração não bioacessível (CNB) para as amostras de arrozcozido para a marca A por MIP OES. (n=3)

Analito	Branco				Integral				Parboilizado			
	CT (mg Kg ⁻¹)	CB (mg Kg ⁻¹)	CNB (mg Kg ⁻¹)	Rec. (%)	CT (mg Kg ⁻¹)	CB (mg Kg ⁻¹)	CNB (mg Kg ⁻¹)	Rec. (%)	CT (mg Kg ⁻¹)	CB (mg Kg ⁻¹)	CNB (mg Kg ⁻¹)	Rec. (%)
Al	3,56 ± 0,2	<LD _m	3,0 ± 0,02	84	3,50 ± 0,3	<LD _m	3,33 ± 0,006	95	3,44 ± 0,2	<LD _m	2,3 ± 0,02	67
Cu	4,89 ± 0,4	<LD _m	4,0 ± 0,06	82	7,17 ± 0,2	<LD _m	6,21 ± 0,06	87	5,17 ± 0,2	<LD _m	4,12 ± 0,06	80
Fe	9,83 ± 0,2	2,90 ± 0,01	6,33 ± 0,1	94	23,0 ± 0,5	1,7 ± 0,1	19,8 ± 0,01	93	9,5 ± 0,2	2,8 ± 0,005	4,8 ± 0,02	80
Mn	8,33 ± 0,24	3,76 ± 0,6	4,31 ± 0,1	97	50,17 ± 0,7	0,48 ± 0,006	47,73 ± 0,1	96	4,44 ± 0,2	1,6 ± 0,001	2,40 ± 0,02	90
Si	36,17 ± 1,2	1,37 ± 0,03	24,67 ± 0,2	72	131,8 ± 4,5	11,37 ± 0,03	67,00 ± 0,1	59	47,67 ± 1,9	8,4 ± 0,006	33,0 ± 0,02	87
Zn	17,44 ± 0,4	<LD _m	10,67 ± 0,09	61	30,83 ± 1,2	<LD _m	30,67 ± 0,02	99	12,17 ± 0,2	<LD _m	7,33 ± 0,006	60

As amostras de arroz obtiveram boas recuperações dos analitos, na faixa de 80 a 120%, exceto para Al, Cu, Si e Zn em algumas amostras, que apresentaram recuperação abaixo de 80%, isso pode ser explicado pela baixa concentração na fração bioacessível, afetando as recuperações quando somado as duas frações.

5.5.2. Resultados da concentração bioacessível dos analitos em arroz

Para avaliação da concentração bioacessível de Al, Cu, Fe, Mn, Si e Zn foram utilizadas todas as marcas de arroz (A, B, C e D). As mesmas foram preparadas através da simulação do sistema digestivo (boca, estômago e intestino) e, ao final do procedimento, o sobrenadante foi recolhido e analisado. Para uma melhor avaliação dos resultados, os mesmos foram separados por marcas de arroz, analisados na forma crua e cozida e os resultados estão apresentados nas Tabelas 28 a 35. O cálculo utilizado para obtenção da fração bioacessível está demonstrado pela equação 12.

$$\text{Fração bioacessível (\%)} = (\text{CB} / \text{CT}) \times 100 \quad \textbf{Equação 12}$$

Onde:

- CB é a concentração bioacessível;
- CT é a concentração total.

Tabela 28: Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cru da marca A. (n=3)

Analito	Arroz Branco		Arroz Integral		Arroz Parboilizado	
	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)
Al	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Cu	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Fe	0,36 ± 0,05	12	0,70 ± 0,1	3,0	0,36 ± 0,07	9,0
Mn	6,50 ± 0,6	60	3,20 ± 0,06	7,0	5,33 ± 0,07	52
Si	3,35 ± 0,2	13	5,27 ± 0,06	9,0	5,62 ± 0,2	30
Zn	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m

Tabela 29: Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cozido da marca A. (n=3)

Analito	Arroz Branco		Arroz Integral		Arroz Parboilizado	
	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)
Al	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Cu	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Fe	2,90 ± 0,01	29	1,70 ± 0,1	7,0	2,80 ± 0,005	29
Mn	3,76 ± 0,6	43	0,48 ± 0,006	1,0	1,60 ± 0,001	36
Si	1,37 ± 0,03	4,0	11,37 ± 0,03	9,0	8,40 ± 0,006	18
Zn	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m

Tabela 30: Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cru da marca B.(n=3).

Analito	Arroz Branco		Arroz Integral		Arroz Parboilizado	
	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)
Al	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Cu	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Fe	2,15 ± 0,01	50,9	3,80 ± 0,006	15,2	2,85 ± 0,001	42,0
Mn	5,50 ± 0,006	43,8	3,80 ± 0,005	4,7	4,25 ± 0,001	34,8
Si	3,53 ± 0,01	28,,4	26,46 ± 0,006	39,4	25,5 ± 0,006	80,0
Zn	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m

Tabela 31: Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cozido da marca B.(n=3).

Analito	Arroz Branco		Arroz Integral		Arroz Parboilizado	
	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)
Al	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Cu	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Fe	2,95 ± 0,006	31,1	4,25 ± 0,01	25,3	1,0 ± 0,05	18,0
Mn	1,50 ± 0,04	16,4	1,30± 0,03	3,7	<LD _m	<LD _m
Si	8,0 ± 0,006	27,5	5,50 ± 0,02	6,5	7,80 ± 0,01	11,5
Zn	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m

Tabela 32: Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cru da marca C.(n=3).

Analito	Arroz Branco		Arroz Integral		Arroz Parboilizado	
	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)
Al	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Cu	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Fe	2,15 ± 0,001	46,0	3,3 ± 0,09	11,4	2,85 ± 0,08	35,0
Mn	4,15 ± 0,06	42,0	2,25 ± 0,006	3,7	5,0 ± 0,01	28,3
Si	16,1 ± 0,02	77,9	34,0 ± 0,03	54,7	27,0 ± 0,006	68,6
Zn	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m

Tabela 33: Resultados de concentração bioacessível (CB) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cozido da marca C.(n=3).

Analito	Arroz Branco		Arroz Integral		Arroz Parboilizado	
	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)
Al	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Cu	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Fe	3,35 ± 0,006	35,3	2,60 ± 0,02	17,0	3,8 ± 0,006	31,4
Mn	1,0 ± 0,005	16,1	1,0 ± 0,006	4,5	0,70 ± 0,008	2,3
Si	15,0 ± 0,006	10,8	6,0 ± 0,006	6,0	9,0 ± 0,02	17,7
Zn	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m

Tabela 34: Resultados de concentração bioacessível (CT) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cru da marca D.(n=3).

Analito	Arroz Branco		Arroz Integral		Arroz Parboilizado	
	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)
Al	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Cu	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Fe	3,0 ± 0,08	39,7	3,35 ± 0,09	19,1	6,3 ± 0,1	81,0
Mn	1,8 ± 0,03	12,4	1,05 ± 0,005	1,9	1,2 ± 0,03	10,2
Si	3,65 ± 0,02	15,8	14,0 ± 0,2	17,5	8,0 ± 1,6	30,2
Zn	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m

Tabela 35: Resultados de concentração bioacessível (CT) e fração bioacessível (FB) para a amostra de arroz cozido da marca D.(n=3).

Analito	Arroz Branco		Arroz Integral		Arroz Parboilizado	
	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)	CB (mg kg ⁻¹)	FB (%)
Al	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Cu	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m
Fe	2,5 ± 0,01	40,2	2,75 ± 0,001	14,4	2,5 ± 0,006	31,9
Mn	6,0 ± 0,005	68,0	1,65 ± 0,006	6,5	4,4 ± 0,06	86,1
Si	17,9 ± 0,03	73,6	31,3 ± 0,02	33,6	25,0 ± 0,01	59,8
Zn	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m	<LD _m

De acordo com os resultados das concentrações bioacessíveis, apresentados nas Tabelas 28 a 35, alguns elementos como o Al, Cu e Zn para todas as amostras e Mn para o arroz parboilizado na marca B, não apresentaram concentração bioacessível e as concentrações para estes analitos ficaram abaixo do limite de detecção do método. Isso pode dever-se ao fato de que esses elementos, principalmente Al e Cu, já apresentaram concentrações totais consideradas baixas, o que pode ter influenciado na concentração bioacessível. Já com relação ao Zn, este fato pode estar relacionado à dificuldade desse elemento em ser liberado no trato gastrointestinal, já que a presença de alguns compostos em determinadas concentrações podem inibir a absorção de cátions, dificultando sua bioacessibilidade. A presença do ácido fítico, presente nos fitatos, mostra efeito negativo principalmente na absorção do Zn, atuando como um anti-nutriente (Hemalatha et al., 2007; Tokalioğlu et al., 2014).

Com relação aos valores obtidos para Fe, a baixa bioacessibilidade apresentada principalmente para as amostras de arroz integral pode ser influenciada pela espécie química em que o analito está em solução. A espécie química do Fe está relacionada diretamente com o tipo de alimento, uma vez que, o Fe de origem vegetal é pouco absorvido (até 6 %) quando comparado com os alimentos de origem animal (até 22%). Sendo assim, alguns cereais como o arroz, dificultam a absorção do Fe no organismo humano. A presença de ftatos também está relacionada às frações bioacessíveis de Fe, uma vez que que esses compostos estão associados a proteínas, o que dificulta a liberação deste elemento durante o processo gastrointestinal (Hemalatha et al., 2007; Tokalioğlu et al., 2014; BRASIL, 2002)

Para as demais amostras, foram observadas frações bioacessíveis para os elementos Fe, Mn e Si. Para o arroz na forma cru, as frações bioacessíveis apresentaram uma faixa de 3,0 a 81,0% para Fe, de 1,9 a 60,0% para Mn e de 9,0 a 80,0 para Si. Já para as amostras de arroz na forma cozida, as frações bioacessíveis apresentaram uma faixa de 7,0 a 40,2% para o Fe, de 1,0 a 86,1 para o Mn e de 4,0 a 73,6% para o Si.

Em trabalho realizado por Ortiz e Cámara-Martó, 2018, foi avaliado a bioacessibilidade de Fe, Cu, Mn e Zn em 8 amostras de arroz. Os autores

observaram, em média, uma fração bioacessível de 6,0 mg kg⁻¹ para Fe; 0,5 mg kg⁻¹ para Cu, 0,4 mg kg⁻¹ para Mn e 0,6 mg kg⁻¹ para Zn. Os autores observaram ainda, que o arroz integral apresentou as maiores concentrações totais dos elementos e as menores concentrações bioacessíveis. No presente estudo foram observados valores médios de 2,68 mg kg⁻¹ para Fe e 2,90 mg kg⁻¹ para Mn. Essa diferença de valores pode ser justificada pelo tipo de arroz utilizado, e também a técnica utilizada para a determinação. Cabe salientar ainda, que a mesma observação feita pelos autores com relação ao arroz integral, também foi observada no presente trabalho.

As amostras que apresentaram maiores frações bioacessíveis foram as de arroz branco. Isso pode ser explicado porque a concentração de compostos que influenciam na bioacessibilidade de alguns elementos se encontram nas camadas mais externas do grão de arroz, como no pericarpo. Esta mesma explicação serve também para esclarecer porque algumas frações bioacessíveis são maiores no arroz cru, evidenciadas no presente trabalho para as marcas B, no arroz parboilizado e na marca C no arroz branco e parboilizado. Este comportamento para este tipo de amostra também foi observado por Tognon, 2012.

De um modo geral, as maiores frações bioacessíveis foram encontradas para o arroz cozido, o que é esperado, uma vez que o processo de cozimento provoca alterações no grão, além de ocasionar a diminuição de compostos considerados antinutricionais, uma vez que ocasiona a solubilização dos mesmo, diminuindo a formação de complexos insolúveis. Segundo Tognon, 2012, as frações bioacessíveis também foram maiores para o arroz cozido. O cozimento provoca a hidrólise dos fitatos pela ação de fitases ou fosfatases, que estão presentes nos alimentos, ativadas devido a temperatura elevada atingida durante o cozimento.

Liua et al., 2019, estudaram os efeitos do cozimento e lavagem sobre a bioacessibilidade de Mg, Ca, Mn, Zn e Fe em amostras de arroz. Os autores demonstraram que após o cozimento, a bioacessibilidade do Mg, Fe e Ca foram aumentadas, em média, em 42,2; 37,2 e 8,1%, respectivamente, e diminuídas em 15,7% para Mn e 21,8% para Zn. Com relação aos mesmos analitos investigados neste trabalho, foi observado o mesmo efeito, uma vez

que, de maneira geral, para Fe a bioacessibilidade foi aumentada em 47,4%, exceto para a amostra D, e para Mn foi diminuída em 57,1%, exceto para a amostra D também. Os autores ainda chamam a atenção que perdas de vitaminas e minerais podem ser causadas por lavagem excessiva do arroz e que os processos de cozimento em temperatura relativamente baixa podem ser benéficos para manter as propriedades nutritivas de vitaminas e minerais do arroz.

No caso do Mn, as maiores frações bioacessíveis foram observadas nas marcas A (60% para o arroz branco) e na marca D (86,1% no arroz parboilizado). Já para o Si foram observadas maiores frações nas marcas B (80,0% para o arroz parboilizado) e na marca C (77,9% para o arroz branco). Este fato pode ser explicado pela possível ligação destes elementos com proteínas, tornando-se mais bioacessíveis devido à quebra das moléculas de proteína pelas enzimas digestivas, ou ligados a fitatos, que se tornam mais solúveis no pH do trato gastrointestinal (Vitali et al., 2008; Do Nascimento 2018).

A variação da concentração bioacessível entre as amostras pode estar relacionada às concentrações de compostos antinutritivos, como fitatos, polifenóis e proteínas, o que pode dificultar a disponibilidade dos minerais, bem como a digestibilidade protéica. Os fitatos estão presentes naturalmente nos grãos e leguminosas e são formados no processo de maturação, constituindo uma complexa classe de compostos. Sua função fisiológica na planta está relacionada com o estoque de fósforo, reserva energética e manutenção no período de dormência. O fitato, por exemplo, apresenta características como a capacidade de ligar-se a proteínas e íons metálicos e formar complexos insolúveis com Fe, Ca, Zn, Cu e Mn, podendo interferir no processo de absorção desses metais. Além disso, Cu e Mn podem tornar-se mais bioacessíveis quando ligados a proteínas, uma vez que a clivagem da molécula ocorre pela pepsina e pancreatina, ou quando estão ligados com fitatos, por apresentarem maior solubilidade no pH do trato gastrointestinal (Do Nascimento et al., 2013; Silva & Silva 1999).

Relacionando a análise de digestibilidade protéica realizada no presente trabalho ao estudo de bioacessibilidade, é possível inferir que a baixa

digestibilidade pode ter influenciado na bioacessibilidade de alguns compostos, uma vez que ela está relacionada com a porcentagem de proteínas que são hidrolisadas pelas enzimas digestivas e absorvidas pelo organismo na forma de aminoácidos ou de qualquer outro composto nitrogenado. No presente trabalho foi verificada uma digestibilidade proteica média de 3,6% para o arroz cru e 8,9% para o arroz cozido. Sgarbieri, 1987, citou que as dietas de origem vegetal, especialmente aquelas que contêm leguminosas, apresentam digestibilidade proteica muito baixa, sendo que os autores relacionam que a baixa digestibilidade proteica constitui um dos principais fatores que limitam a utilização de algumas fontes protéicas na dieta. A partir dos resultados do nosso estudo, verificou-se que a digestibilidade da proteína do arroz encontra-se bem abaixo do que seria recomendável, evidenciando a necessidade da inclusão de outras fontes de suplementação mineral para garantir o suporte da quantidade ideal para o organismo humano.

A presença de altas concentrações de um elemento pode influenciar a liberação e absorção de outros, por exemplo, a alta concentração de Fe, por exemplo, pode influenciar no comportamento de Zn no organismo. Caso contrário, o alto teor de Fe, Mn e/ou Zn pode influenciar a bioacessibilidade de Cu (Hemalatha et al., 2007; Tokalioğlu et al., 2014). Além disso, átomos de mesma carga ou tamanho podem competir pelo mesmo sítio ativo, interferindo diretamente na sua liberação. Leśniewicz et al., 2012, também observaram variações da concentração bioacessível, os quais mostram que a liberação de metais como Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Sr e Zn variam de acordo com sua distribuição e como eles são ligados a peptídeos, carboidratos e lipídios. De modo geral, a bioacessibilidade dos analitos no arroz pode ser alterada pelas formas químicas que os mesmos estão ligados, assim como, propriedades físico-químicas e diferentes distribuições no grão do arroz.

Para avaliar os benefícios e os riscos dos elementos que apresentaram concentrações bioacessíveis, as concentrações encontradas foram correlacionadas com o limite diário de ingestão recomendado, sendo 140 mg kg⁻¹ para Fe e 23,0 mg kg⁻¹ Mn. Para Si, não é informado o valor diário recomendado. De acordo com os resultados obtidos, é possível observar que as concentrações bioacessíveis ficaram abaixo de limite diário recomendado,

fazendo-se, então, necessário o consumo de outros alimentos com frutas e vegetais que auxiliem na complementação desses nutrientes.

Diante do exposto, é possível inferir que o conhecimento da concentração bioacessível nos alimentos é extremamente importante, pois assim é possível avaliar se existe um excesso ou a falta dos nutrientes, o que reflete diretamente na saúde do consumidor.

6. Conclusão

É de suma importância o conhecimento a respeito da composição dos alimentos, pois além de auxiliar na estimativa do seu consumo com relação aos nutrientes ingeridos, também fornece informações sobre possíveis elementos tóxicos que podem estar presentes. Assim, o desenvolvimento de métodos analíticos se torna uma ferramenta essencial em busca de informações químicas sobre diversas matrizes.

A utilização da decomposição ácida com sistema de refluxo como método de preparo da amostra aliada a técnica de MIP OES mostrou-se ser uma boa alternativa para determinação de metais em amostras de arroz. A eficiência da decomposição foi assegurada através da determinação do carbono, onde baixas concentrações foram determinadas, bem como valores de RSDs e ensaios de recuperação e análise de material de referência considerados satisfatórios. A partir dos resultados foi possível concluir que o método de preparo da amostra empregando o sistema de refluxo permite uma decomposição adequada para determinar as concentrações dos elementos presentes nos diferentes tipos de arroz (branco, integral e parboilizado) nas formas crua e cozida, onde os elementos que apresentam maiores concentrações foram Ca, K e Mg.

Os estudos de bioacessibilidade mostraram que o arroz libera alguns analitos, como Fe, Mn e Si no sistema gastrointestinal, apresentando diferenças conforme o tipo de analito, bem como da matriz estudada.

Com relação aos valores de ingestão diária, com relação à concentração total dos analitos, apenas Mg e Mn, para algumas amostras, o valor recomendado excedeu o limite máximo estabelecido. Já com relação à fração bioacessível, a concentração dos analitos determinados ficaram abaixo o limite diário recomendado.

O presente estudo demonstrou grande relevância para o conhecimento da concentração total e bioacessível, sendo importante para avaliar se existe um excesso ou a falta dos nutrientes, o que reflete diretamente na saúde da população. De maneira geral, é possível observar que a ingestão de fontes diversas de alimentos se torna essencial, uma vez que somente a ingestão de

arroz não é suficiente pra suprir as quantidades de nutrientes necessárias a uma alimentação adequada e equilibrada.

7. Referências Bibliográficas

AGEITEC. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5prthhjx4.html>> Acesso em janeiro de 2020.

AGILENT TECHNOLOGIES. Especificações MP-AES Agilent 4200. 8 p., 2014. Disponível em: <<http://cn.agilent.com/cs/library/specifications/public/5991-3445PTBR.pdf>>. Acesso em janeiro de 2020.

AGILENT TECHNOLOGIES. Flexible sample introduction with the Multimode Sample Introduction System. Technical Overview. 2016.

ALVES, M. M.; MEDINA, A. L.; PINTO, A. M. T.; ANTUNES, A. C. N.; FILHO, P. J. S.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Evaluation of the Concentration of Cu, Zn, Pb and Cr in Different Fish Species from the São Gonçalo Channel in Pelotas-RS, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n.2, p. 285-296, 2018.

AMAIS, R. S.; DONATI, G. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by Microwave-induced plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 318-322, 2013.

AMORIN, K. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementare. **Química Nova**, v. 31, p. 1784-1790, 2008.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. REGULAMENTO TÉCNICO SOBRE A INGESTÃO DIÁRIA RECOMENDADA (IDR) DE PROTEÍNA, VITAMINAS E MINERAIS. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_269_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3> Acesso em fevereiro de 2020.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Official methods of Analysis. 18 ed. Washington DC. US. 2005.

ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Effect of acid concentration on closed vessels microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 2121-2132, 2002.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for chromium. U.S. Department of Health & Human Services, Syracuse, 430 p., 2000.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for cadmium. U.S. Department of Health & Human Services. Atlanta, 347 p., 1997.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. Metais: gerenciamento da toxicidade. Editora Atheneu, São Paulo, 554 p., 2003.

BASHEER, C.; TAN, S. H.; LEE, H. K. Extraction of lead ions by electro membrane isolation. **Journal of Chromatography A**, v. 1213, n. 1, p. 14-18, 2008.

BERNO, L. I.; GUIMARÃES-LOPES, T. G.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Avaliação da composição centesimal, digestibilidade e atividade inibitória de tripsina em produtos derivados de soja (Glycinemax). **Alimentos e Nutrição**, v. 18, n. 3, p. 277-282, 2007.

BRASIL. Lei nº 9.972, de 25 de maio de 2000. Institui a classificação de produtos vegetais, subprodutos e resíduos de valor econômico, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, , Seção 1, p. 1. 26 maio 2000

BRASIL. Ministério da Saúde. Guia alimentar para crianças menores de 2 anos/Ministério da Saúde, Organização Pan-Americana da Saúde. Normas e manuais técnicos nº 107, Brasília, DF, Ministério da Saúde, 152 p.2002.

BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº 269, de 22 de setembro de 2005. O “Regulamento técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais”. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_269_2005.pdf/2e95553ca482-45c3-bdd1-f96162d607b3> Acesso em março 2020.

CAMILLERI, M. Gastrointestinal Function. In primer on the autonomic nervous system: Second edition. p. 118-121, 2004.

CAMPOS, F.S.; PINHATI, F.R. O controle do cálcio e a hipocalcemia. **Revista Cadernos UniFOA**, v. 8, n. 23, p. 77-85, 2013.

CAROLI, S. The determination of chemical elements in food: applications for atomic and mass spectrometry. **John Wiley & Sons**, p. 733, 2007.

CASTRO, E.; VIEIRA, N. R.; RABELO, R.R.; SILVA, S.A. Qualidade de grãos em arroz. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 30p. (Embrapa Arroz e Feijão. Circular Técnica, 34),1999.

CHENA, B.; JIANGA, S.; SAHAYAM, A.C. Determination of Cr(VI) in rice using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 324, 2020.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. A Cultura do Arroz. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>> Acesso em dezembro de 2019.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>> Acesso em fevereiro de 2020.

COZZOLINO, S. M. F. Biodisponibilidade de Nutrientes. 5. Ed. Barueri-SP: editora Manole, 2016. 1443p

COZZOLINO, S. M. F.; COMINETT, C. Bases bioquímicas e fisiológicas da nutrição: nas diferentes fases da vida, na saúde e na doença. Barueri: Manole, p. 219-220, 2013.

DE MAN, J.M.; FINLEY, J.W.; HURST, W.J. Principles of food chemistry. Springer International Publishing, 2018.

DINIZ, L. M. N.; CARRASCO, T. S.; MEDINA, A. L.; RIBEIRO, A. S.; NUNES, A. M. Use of MIP OES and F AAS/AES for determination of Ca, L, Na and Mg in brazilian cream cheese. **Química Nova**, v. 40, n. 7, p. 711-718, 2017.

DO NASCIMENTO DA SILVA, E.; FARIAS, L. O.; CADORE, S. The total concentration and bioaccessible fraction of nutrients in purées, instant cereals and infant formulas by ICP OES: a study of Dietary Recommended Intakes and the importance of using a standardized in vitro digestion method. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 68, p. 65-72, 2018.

DO NASCIMENTO DA SILVA, E.; LEME, A. B. P.; CIDADE, M. J. A.; CADORE, S. Evaluation of the bioaccessible fractions of Fe, Zn, Cu and Mn in baby foods. *Talanta*, v. 117, p. 184-188, 2013.

DO NASCIMENTO DA SILVA, E.; LEME, A. B. P.; CIDADE, M. J. A.; CADORE, S. Evaluation of the bioaccessible fractions of Fe, Zn, Cu and Mn in baby foods. **Talanta**, v. 117, p. 184-188, 2013.

DORS, G. C.; PINTO, R. H.; BADIALE-FURLONG, E. Influência das condições de parboilização na composição química do arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 1, p. 219-224, 2009.

DRENNAN-HARRIS, L. R.; WONGWILAWAN, S.; TYSON, J. F. Trace determination of total mercury in rice by conventional inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 259–265, 2013.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema de Cultivo de arroz Irrigado no Brasil. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/179868/1/sistema-03.pdf>>. Acesso em janeiro de 2020.

FAO – Food Agricultural Organization Statistical Yearbook. World food and agriculture, 2013.

FERREIRA, C. M.; YOKOYAMA, L. P. Cadeia produtiva do arroz na Região Centro-Oeste. Brasília: Embrapa Produção de Informações, 110 p., 1999.

FERREIRA, E.C.S.; JESUS, M.L.C.; LOURENÇO, M.S.N. Determinação de alumínio em arroz cozido por complexometria. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/sinequi/2018/trabalhos/100/439-22916.html>> Acesso em março de 2020.

FERREIRA, S. L. C.; SILVA, L. O. B.; SANTANA, F. A.; S. JUNIOR, M. M.; MATOS, G. D.; SANTOS, W. N.L. A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 307-310, 2013.

FLANDRIN, J. L.; MONTANARI, M. (Dir.). História da alimentação. São Paulo: Estação Liberdade, 1998.

FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; BARIN, J. S.; ARRUDA, M. A. Z. Decomposição de materiais orgânicos por via úmida In: Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1 ed. Piracicaba :Edição do autor, p. 252 – 275, 2008.

FUENTES-CID, A.; VILLANUEVA-ALONSO, J.; PEÑA-VÁZQUEZ, BERMEJOBARRERA, P. Comparison of two lab-made spray chambers based on MSISTM for simultaneous metal determination using vapor generation-inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, **Analytica Chimica Acta**, v.749, p. 36-43, 2012.

GANONG, W. F. Fisiologia médica. Prentice Hall do Brasil, Rio de Janeiro, 14. ed., p. 324-343, 1993.

GINÉ, M. F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). São Paulo: CENA/USP, 1998. 148 p. Disponível em: <<http://hpst.cz/sites/default/files/attachments/5991-6453en-msis.pdf>>. Acesso em janeiro de 2020.

HAN, S. T.; TANG, R.; ANDERSON, L. K.; WOERNER, T. E.; PEI, Z. M. B. A cell surface receptor mediates extracellular Ca²⁺ sensing in guard cells. **Nature**, v. 425, p. 196-200, 2003.

Health Canada. Consumer Facts sheet. 2008. Disponível em: <<http://www.hcsc.gc.ca>>. Acesso em janeiro de 2020.

HEINEMANN, R. J. B.; FAGUNDES, P. L.; PINTO, E. A; PENTEADO, M. V. C.; MARQUEZ, U. M. L. Comparative study of nutrient composition of commercial 116 brown, parboiled and milled Rice from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.18, p.287-296, 2005.

HEMALATHA, S.; PLATEL, K.; SRINIVASAN, K. Zinc and iron contents and their bioaccessibility in cereals and pulses consumed in India. **Food Chemistry**, v. 102, p. 1328-1336, 2007.

HSU, H. W.; VAVAK, D. L.; SATTERLEE, L. D.; MILLER, G. A. Multienzyme technique for estimating protein digestibility. **Journal Food Science**, v. 42, n. 5, p. 1269-1273, 1977.

HUNT, J. R.; JOHNSON, L. K.; JULIANO, B. O. Bioavailability of zinc from cooked Philippine milled, undermilled, and brown rice, as assessed in rats by using growth, bone zinc and zinc retention. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, n. 18, p. 5229-5235, 2002.

IAL - Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo, 4. ed., 1020 p. 2008.
INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQCGCRE-008, rev. 4, 19 p., 2011.

ISMAIL, F.; ANJUM, M.R.; MAMON, A.N.; KAZI, T.G. Trace metal contents of vegetables and fruits of Hyderabad retail market. **Pakistan Journal of Nutrition**, v.10, p. 365-372, 2011.

IZAH, S.; INYANG, I.; ANGAYE T.; OKOWA, I. A review of heavy metal Concentration and Potential Health Implications of Beverages Consumed in Nigeria. **Toxics**, v. 5, n. 1, p. 1-15, 2016.

JIANG, J.; ZHAOJIE, L.; WANG, Y.; ZHANG, X.; YU, K.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; GAO, J.; LIU, X.; ZHANG, H.; WU, W.; LI, N. Rapid Determination of Cadmium in Rice by Portable Dielectric Barrier Discharge-Atomic Emission Spectrometer. **Food Chemistry**, v. 310, 2020.

KENNEDY, G.; BURLINGAME, B; NGUYEN, N. Nutrient assessment of rice in major rice-consuming countries. International Rice Commission Newslatter. 2020

KRUG, F. J. Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1. ed. Piracicaba. 2008.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar. São Paulo: Edit SBQ,. 572 p. 2016

LEÃO, P. R. P.; MEDINA, A. L.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; Decomposição de amostras de cerveja com sistema de refluxo para determinação monoelementar por F AAS/AES e determinação multielementar por MIP OES. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 21, e2017062, 2018.

LEŚNIEWICZ, A.; KRETOWICZ, M.; WIERZBICKA, K.; ŻYRNICKI, W. In vitro bioavailability of mineral nutrients in breakfast cereals. **Journal of Food Research**, v. 1, p. 291-300, 2012.

LI, W.; SIMMONS, P.; SHRADER, D.; HERMAN, T, J.; DAI, S.Y. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. **Talanta**, n. 112, p. 43-48, 2013.

LIMA, A. C. S.; SOARES, D. J.; SILVA, L. M. R.; FIGUEIREDO, R. W.; SOUSA, P. H. M.; MENEZES, E. A. *In vitro* bioaccessibility of copper, iron, zinc and antioxidant compounds of whole cashew apple juice and cashew apple fibre (*Anacardium occidentale* L.) following simulated gastro-intestinal digestion. **Food Chemistry**, v. 161, p. 142-147, 2014.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

LIN, H.; SANTA-RIOS, A.; BARST, B. D.; BASUB, N.; BAYENA, S. Occurrence and bioaccessibility of mercury in commercial rice samples in Montreal (Canada). **Food and Chemical Toxicology** 126, 2019.

LIUA, K.; ZHENG, J.; WANG, X.; CHEN, F. Effects of household cooking processes on mineral, vitamin B, and phytic acid contents and mineral bioaccessibility in Rice. **Food Chemistry**, v. 280, 2019.

LOHMANN, P. Os minerais na alimentação. Food Ingredients, Brasil, n. 4, 2008.

LOPES, E. R.; MEDINA, A. L.; RIBEIRO, A. S.; BRANDALLISE, J. N.; NUNES, A. N. Caracterização elementar da casca de arroz e suas cinzas por MIP OES após decomposição ácida com sistema de refluxo. **Química nova**, v. 40, p. 1009-1017, 2017.

MACEDO, S. M.; SANTOS, D. C.; JESUS, R. M.; ROCHA, G. O.; FERREIRA, S.L.C.; ANDRADE, J. B. Development of an analytical approach for determination of total arsenic and arsenic (III) in airborne particulate matter by slurry sampling and HG-FAAS, **Microchemical Journal**, v. 96, p. 46-49, 2010

MAFRA, D.; COZZOLINO, S. M. F. The importance of zinc in human nutrition. Revista de Nutrição, Campinas, v. 17, n. 1, p. 79-87, 2004.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. K. Alimentos, nutrição e dietoterapia. São Paulo: Roca, 10. ed., 1052 p., 2003.

MANTOANI, A. C.; PESSATO, T. B.; TAVANO, O. L. Digestibilidade e antinutricionais em mix de cereais. Nutrire: **Journal of the Brazilian Society Food and Nutrition**, São Paulo, SP, v. 38, n. 3, p. 245-255, dez. 2013.

MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 6, de 16 de fevereiro de 2009. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/barreirastecnicas/pontofocal/textos/regulamentos/BR_A_264_add_1.htm>. Acesso em janeiro de 2020.

MAPA - Ministério Da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Ministério da agricultura - Arroz. disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>. Acesso em janeiro de 2020.

MARCHEZAN, E. efeito de elementos meteorológicos na época de colheita sobre a quantidade de grãos inteiros em arroz. **Ciência Rural**, santa Maria, v. 25, n 2, p 191-195, 1995.

MATOS-REYES, M. N.; CERVERA M. L.; CAMPOS R. C.; DE LA GUARDIA, M. Total content of As, Sb, Se, Te and Bi in Spanish vegetables, cereals and pulses and estimation of the contribution of these foods to the Mediterranean daily intake of trace elements. **Food Chemistry**, v. 122, p.188–194, 2010.

MENOEZ, M. H. M.; OERIVI, S. C. N.; ROORIGUES, M. C. R.; FERNANDES, M. L. Tabela de composição de alimentos. Niterói: EOUFF, 1995.

MIHUCZ, V. G.; SILVERSMIT, G.; SZALÓKI, I.; DE SAMBER, B.; SCHOONJANS, T.; TATÁR, E.; VINCZE, L.; VIRÁG, I.; YAO, J.; ZÁRAY, G. Removal of some elements from washed and cooked rice studied by inductively coupled plasma mass spectrometry and synchrotron based confocal micro-X-ray fluorescence. **Food Chemistry**, v.121, p. 290–297, 2010.

MINEKUS, M.; ALMINGER, M.; ALVITO, P.; BALLANCE, S.; BOHN, T.; BOURLIE, C.; CARRIÈRE, F.; BOUTROU, R.; CORREDIG, M.; DUPONT, D.; DUFOUR, C.; EGGER, L.; GOLDING, M.; KARAKAYA, S.; KIRKHUS, B.; LE FEUNTEUN, S.; LESMES, U.; MARCIERZANKA, A.; MACKIE, A.; MARZE, S.; MCCLEMENTS, D. J.; MÉNARD, O.; RECIO, I.; SANTOS, C. N.; SINGH, R. P.; VEGARUD, G. E.; WICKHAM, M. S. J.; WEITSCHIES, W.; BRODKORB, A. A standardised static *in vitro* digestion method suitable for food – an international consensus. **Food & Function**, v. 5, p.1113-1124, 2014.

MITRA, S. Sample preparation techniques in analytical chemistry. John Wiley & Sons, New Jersey, 472 f., 2003.

MOREDA-PIÑEIRO, J.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; ROMARÍS-HORTAS, V.; MOSCOSO-PÉREZ, C.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; BERMEJO-BARRERA, P.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. *In-vivo* and *in-vitro* testing to assess the bioaccessibility and the bioavailability of arsenic, selenium and mercury species in food samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, p. 324-345, 2011.

MORETTO, E. Introdução à ciência de alimentos. Editora da UFSC, Florianópolis, 2. ed., 255 p., 2008.

MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v. 4, n. 1/2, p. 83-100, 2006.

NELSON, J.; GILLELAND, G.; POIRIER, L.; LEONG, D.; HAJDU, P.; LOPEZ-LINARES, F. Elemental analysis of crude oils using microwave plasma atomic emission spectroscopy. **Energy Fuels**, v. 29, n. 9, p. 5587-5594, 2015.

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

OLIVEIRA, A. P.; NAOZUKA, J. Chemical Speciation of Iron in Different Varieties of Beans (*Phaseolus vulgaris* L.): Cooking Effects. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 0, p. 1-6, 2015.

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p.174-182, 2003.

OLIVEIRA, R. M.; ANTUNES, A. C. N.; VIEIRA, M. A.; MEDINA, A. L.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of sample preparation methods for the determination of As, Cd, Pb, and Se in rice samples by GF AAS. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 402- 409, 2016.

ONIANWA, P. C.; ADEYEMO, A. O.; IDOWU, O. E.; OGABIELA, E. E. Copper and zinc contents of Nigerian foods and estimates of the adult dietary intakes. **Food Chemistry**, v. 72, n. 1, p. 89-95, 2001.

ORESTE, E. Q.; DE JESUS, A.; OLIVEIRA, R. M.; DA SILVA, M. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. New design of cold finger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS. **Microchemical Journal** (Print), v. 109, p. 5-9, 2013.

ORESTE, E. Q.; SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; LISBOA, M. T.; CIDADE, M. J. A.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of sample preparation methods for the determination of Ca, Cu, Fe, K, and Na in Milk powder samples by ICP-OES. **Food Analytical Methods**, v. 9, p. 777-784, 2016.

ORTIZ, M. L.; CÁMARA-MARTOS, F. Bioaccessibility and total content of iron, zinc, copper, and manganese in rice varieties (*Oryza sativa* L.): A probabilistic assessment to evaluate their contribution to dietary reference intake. **Cereal Chemistry**, v. 95, 2018.

PALMIERI, R. M.; LA PERA, L.; DI BELLA, G.; DUGO, G. Simultaneous determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) by derivative stripping chronopotentiometry in *Pittosporum tobira* leaves: a measurement of local

atmospheric pollution in Messina (Sicily, Italy). **Chemosphere**, v. 59, p. 1161-1168, 2011.

PALMIERI, R. M.; LA PERA, L.; DI BELLA, G.; DUGO, G. Simultaneous determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) by derivative stripping chrono potentiometry in *Pittosporum tobira* leaves: a measurement of local atmospheric pollution in Messina (Sicily, Italy). **Chemosphere**, v. 59, p. 1161-1168, 2011.

PANIGATI, M.; LUIGI FALCIOLA, L.; PATRIZIAMUSSINI, P.; GIANGIACOMO, B.; ROBERTO, R. M. Determination of selenium in Italian rices by differential pulse cathodic stripping voltammetry. **Food Chemistry**, v.105, p. 1091–1098, 2007.

PASIAS, I. N.; THOMAIDIS, N. S.; PIPERAKI, E. A. Determination of total arsenic, total inorganic arsenic and inorganic arsenic species in rice and rice flour by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v.108, p. 1–6, 2013.

PEREIRA, C. C.; SILVA, E.; SOUZA, A. O.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; CADORE, S. Evaluation of the bioaccessibility of minerals from blackberries, raspberries, blueberries and strawberries. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 68, p. 73-78, 2018.

PEREIRA, J. A. Cultura do arroz no Brasil: subsídios para a sua história. Teresina: Embrapa Meio-Norte, 2002.

PINHEIRO, A., C., A.; LISBOA, M. T.; RIBEIRO, A., S.; NUNES, A. M.; YAMASAKI, A. Avaliação da mineralização de arroz em sistema de refluxo para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn por FAAS. **Química Nova**, v. 37, p. 6-9, 2014.

POTTER, N. N.; HOTCHKISS, J. H. Ciência de los Alimentos. 5. ed. Zaragoza: Acribia,. 667 p. 1995.

PROVENZANO, M. R.; EL BILALI, H.; SIMEONE, V.; BASER, N.; MONDELLI, D.; CESARI, G. Copper contents in grapes and wines from a Mediterranean organic vineyard. **Food Chemistry**, n. 122, p. 1338-1343, 2010.

SARACOGLU, S., TUZEN, M., SOYLAK, M. Evaluation of trace element contents of dried apricot samples from Turkey. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 13, p. 647-652, 2009.

SCHLEIER, R., GALITESI, C. R. L., FERREIRA, E. C. M. Silício e cálcio – uma abordagem antropológica. *Arte Médica Ampliada*, v. 34, n. 3, p. 102-13, 2014.

SEPLAG – Secretaria de Planejamento, Orçamento e Gestão. Atlas Socioeconômico Rio Grande do Sul. Arroz. Disponível em:<<https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/arroz>> Acesso em fevereiro de 2020.

SGARBIERI, V.C. Métodos de avaliação da qualidade nutricional dos alimentos. In: SGARBIERI, V.C. Alimentação e Nutrição - Fator de Saúde e Desenvolvimento. São Paulo, Almed, p. 250-261, 1987.

SHILS, M. E; OLSON, J. A.; SHIKE, M.; ROSS, A. C. Tratado de Nutrição Moderna na Saúde e na Doença. São Paulo: Manole Ltda, 9. ed., v. 1, 2003

SILVA, D. G.; JUNIOR, M. M. S.; SILVA, L. O. B.; PORTUGAL, L. A.; MATOS, G. D.; FERREIRA, S. L. C. Determination of cadmium in rice by electrothermal atomic absorption spectrometry using aluminum as permanent modifier, **Analytical Methods**, v. 3, n. 11, p. 2495–2500, 2011.

SILVA, E. V.; SELLA, S. M.; SPINOLA, E. C.; SANTOS, I. R.; MACHADO, W.; LACERDA, L. D. Mercury, zinc, manganese, and iron accumulation in leachate pond sediments from a refuse tip in Southeastern Brazil. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 196–200, 2006.

SILVA, M. R.; SILVA, M. A. A. P. Nutritional aspects of phytates and tannins. **Revista de Nutrição**, v. 12, p. 5-19, 1999.

SNEDDON, E. J.; HARDAWAY, C. J.; SNEDDON, J.; BOGGAVARAPU, K.; TATE, A. S.; TIDWELL, S. L.; GARY, D. P.; DOUVIRIS, C. Determination of selected metals in rice and cereal by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). **Microchemical Journal**, v. 134, p. 9-12, 2017.

SOUZA, A. O. **Cereal matinal e infantil: concentração total, bioacessível e pré-concentração de metais por técnicas de espectrometria atômica**. 2018. 130f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; HELING, A. I.; ORESTE, E. Q.; CADORE, S.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in infant cereals by MIP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, n. 77, p. 60-65, 2019.

SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; JADO, B. M.; ORESTE, E. Q.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; VENDRUSCOLO, C. T.; NUNES, A. M. Determinação de Cd e Pb em amostras de goma xantana por GF AAS. **Química Nova**, v. 38, p. 209-213, 2015.

STORCK, C. R. **Variação na composição química em grãos de arroz submetidos a diferentes beneficiamentos**. 2004. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria.

TACO - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – NEPA, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas – SP, 4. ed. 2011.

TOGNON, A. L. **Quantificação e avaliação da bioacessibilidade in vitro de micro e macroelementos em frutas, hortaliças e cereais**. 2012. 130f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

TOKALIOĞLU, Ş.; CLOUGH, R.; FOULKES, M.; WORSFOLD, P. Bioaccessibility of Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Se and Zn from nutritional supplements by the unified BARGE method. **Food Chemistry**, v. 150, p. 321-327, 2014.

TÖLG, G. Extreme trace analysis of the elements – I, methods and problems of samples treatment, separation and enrichment. **Talanta**, v. 19, p. 1489-1521, 1972.

USDA - United States Department of Agriculture. Rice Outlook September 15, 2014. Disponível em: <<http://usda.mannlib.cornell.edu>> Acesso em dezembro de 2019.

VALLILO, M. I.; LAMARDO, L. C. A.; GABERLOTTI, M. L.; OLIVEIRA, E.; MORENO, P. R. H. Composição química dos frutos de *Campomanesia adamantium* (Cambessédes) O. BERG1. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 805-810, 2006.

VIEIRA, N. R. A.; CARVALHO, J. L. V. Qualidade Tecnológica. In: VIEIRA, N. R. A.; SANTOS, A. B.; SANT'ANA, E. P. A cultura do arroz no Brasil. Santo Antônio de Goiás: **Embrapa Arroz e Feijão**, cap. 21, p. 582-604, 1999.

VIEIRA, N. R. de. A. Qualidade de grãos e padrões de classificação de arroz. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 25, n. 222, p. 94-100, 2004.

VIEIRA, R. Fundamentos de Bioquímica. Universidade Federal do Pará: Pará, 2003.

VITALI, D.; DRAGOJEVIĆ, I. V.; ŠEBEČIĆ, B. Bioaccessibility of Ca, Mg, Mn and Cu from whole grain tea-biscuits: Impact of proteins, phytic acid and polyphenols. **Food Chemistry**, v. 110, p. 62-68, 2008.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. D. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, p. 1187-1192, 2008.

WANG, L.; FENG, R.; GAO, J.; XI, Y.; HUANG, J. Generic sustained release tablets of trimetazidine hydrochloride: Preparation and in vitro–in vivo correlation studies. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 11, p. 417-426, 2016.

YONGZHONG, Q.; CHEN, C.; QI, Z. YUN, L.; ZHIJUN, C.; MIN L. Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk. **Food Control**, v. 21, p.1757 – 1763, 2010.

ZHUANG, P.; SUNA, S.; ZHOU, X.; MAO, P.; MCBRIDE, M. B.; ZHANG, C.; LI, Y.; XIA, H.; LI, Z. Bioavailability and bioaccessibility of cadmium in contaminated rice by in vivo and in vitro bioassays. **Science of The Total Environment**, v. 719, 2020.