



Universidade Federal de Pelotas

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos

Programa de Pós-Graduação em Química

**Determinação da concentração total e fração bioacessível de
minerais e avaliação do conteúdo de polifenóis em variedades
de maçãs e peras por técnicas espectrométricas**

Mônica Regina de Almeida Chaves Ferreira

Pelotas, março de 2023.

Mônica Regina de Almeida Chaves Ferreira

Determinação da concentração total e fração bioacessível de minerais e avaliação do conteúdo de polifenóis em variedades de maçãs e peras por técnicas espectrométricas

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

Orientadora: Prof.^a Dr^a Mariana Antunes Vieira

Co-orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Pelotas, março de 2023.

Mônica Regina de Almeida Chaves Ferreira

“Determinação da concentração total e fração bioacessível de minerais e avaliação do conteúdo de polifenóis em variedades de maçãs e peras por técnicas espectrométricas”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Data da Defesa: 27 de fevereiro de 2023.

Banca examinadora:

Mariana Antunes Vieira

.....

Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira (Orientadora - UFPel)

Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Eliezer Avila Gandra

.....

Prof. Dr. Eliezer Avila Gandra (UFPel)

Doutor em Ciência e Tecnologia Agroindustrial pela Universidade Federal de Pelotas (UFPEL)

William Boschetti

.....

Prof. Dr. William Boschetti (UFPel)

Doutor em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Dedico este Trabalho:

- A Deus;
- Ao meu esposo Dione;
- Aos meus pais Regina e Vantuil;
- As minhas irmã Veronica e Jessica.

Por todo o apoio e incentivo.

Agradecimentos

À Deus, por ter sido minha força nos momentos difíceis, pois sem ele não teria chegado até aqui.

Ao meu esposo por toda paciência, compreensão e incentivo dizendo para não desistir.

Aos meus pais, Vantuil e Regina por sempre estarem na torcida por mim e pelo apoio.

As minhas irmãs Veronica e Jessica quem não mediram esforços para me ajudar e sempre me motivando, obrigada pelo amor e carinho. E toda a gratidão a minha cunhada Adriele que na reta final me ajudou muito.

As minhas amigas Franciele, Raquel pela amizade, ajuda e as conversas incentivadoras.

À Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira pela orientação, receptividade, por a confiança depositada em mim, dedicação, generosidade, por ensinamentos e apoio científico.

Ao Prof. Dr. Anderson Ribeiro pela coorientação dessa pesquisa pelas suas contribuições.

A Prof.^a Dr^a Adriane pelas aulas, ensinamentos e incentivo durante o mestrado.

A todos os colegas do Laboratório de Metrologia Química, em especial a Ana Renata pelo apoio inicial, a Daisa e Charlie por sempre estarem dispostos a ajudar, pelo conhecimento compartilhado e por toda a dedicação e apoio na nessa jornada acadêmica.

As minhas colegas Carol e Sandy pelos momentos de descontração de muitas conversas, risadas e pelas caronas.

A Capes pelo apoio financeiro para execução deste trabalho.

À Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade concedida de realizar este trabalho.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram e ajudaram de uma forma direta ou indiretamente na realização deste trabalho. Muito obrigada!!

“O coração do homem traça o seu caminho, mas o
Senhor lhe dirige os passos.”

(Provérbios: 16,9)

Resumo

FERREIRA, Mônica Regina de Almeida Chaves **Determinação da concentração total e fração bioacessível de minerais e avaliação do conteúdo de polifenóis em variedades de maçãs e peras por técnicas espectrométricas** 2023. 93f. Orientadora: Mariana Antunes Vieira. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Frutas como maçã e pera se destacam por serem conhecidas e consumidas no mundo inteiro e são excelentes fontes de compostos fenólicos, macro e microelementos, fibras e vitaminas. A ingestão regular de ambas as frutas pode promover efeitos benéficos a saúde. Grande parte do valor nutricional das frutas se encontra nas cascas sendo mais interessante o consumo delas com essa porção. Em vista disso, o objetivo dessa pesquisa foi de determinar os resultados obtidos nas determinações da concentração total e fração bioacessível de Al, Ba, B, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) e o conteúdo de polifenóis em casca e polpas de cultivares de maçãs e peras. Para a determinação da concentração total, as amostras foram preparadas usando a decomposição ácida com sistema de refluxo. A exatidão foi verificada por meio de material certificado CRM-Agro C1004a de polpa de tomate e teste de adição e recuperação de analito, onde os percentuais de recuperação foram satisfatórios ficando na faixa entre 80 a 116% e 81 a 117% para maçã e pera, respectivamente. A quantificação do conteúdo total de compostos fenólicos utilizou o método de Folin-Ciocalteu por espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível (UV-Vis). A fração bioacessível, foi simulada através do sistema gastrointestinal in vitro e os teores dos elementos Al, B, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn nas cascas e polpas das maçãs ficaram no intervalo entre 7 a 86%. Já as cascas e polpas das peras apresentaram valores na faixa de 7 a 115%. A exatidão foi verificada através somatório da fração bioacessível com a fração não bioacessível, apresentando percentuais de recuperações entre 81 e 119%.

Palavras-Chaves: decomposição ácida; sistema de refluxo; Folin-ciocalteu; digestão in vitro; bioacessibilidade; MIP OES.

Abstract

FERREIRA, Mônica Regina de Almeida Chaves. **Determination of total concentration and bioaccessible fraction of polyphenol content in apple and pear varieties by spectrometric techniques. 2023. 93f.** Orientadora: Mariana Antunes Vieira. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Fruits such as apple and pear stand out for being known and consumed worldwide and are excellent sources of phenolic compounds, macro and microelements, fibers and vitamins. Regular intake of both fruits can promote beneficial health effects. Much of the nutritional value of the fruits is found in the peels and their consumption with this portion is more interesting. In view of this, the objective of this research was to present the results obtained in the determinations of the total concentration and bioaccessible fraction of Al, Ba, B, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn and Zn by Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES) and the content of polyphenols in peel and pulps of apple and pear cultivars. To determine the total concentration, the samples were prepared using acid decomposition with reflux system. The accuracy was verified using CRM-Agro C1004a certified material of tomato pulp and analyzed addition and recovery test, where the recovery percentages were satisfactory, being in the range between 80 and 116% and 81 to 117% for apple and pear, respectively. The quantification of the total content of phenolic compounds used the Folin-Ciocalteu method by ultraviolet/visible molecular absorption spectrometry (UV-Vis). The bioaccessible fraction was simulated through the gastrointestinal system in vitro and the contents of the elements Al, B, Cu, Fe, K, Mg, Mn and Zn in the peels and pulps of apples were in the range between 7 and 86%. The peels and pulps of the pears presented values in the range of 7 to 115%. The accuracy was verified by the sum of bioaccessible fraction with the non-bioaccessible fraction, presenting percentages of recoveries between 81 and 119%.

Keywords: acid decomposition; reflux system; Folin-ciocalteu; in vitro digestion; bioaccessibility;

Lista de figuras

Figura 1	Morfologia da maçã e variedades.....	18
Figura 2	Aspecto da maçã Gala.....	20
Figura 3	Aspecto da maçã Fuji.....	20
Figura 4	Estrutura e componentes do espectrômetro de MIP OES.....	30
Figura 5	Esquema do sistema de dedo frio acoplado ao tubo digestor com circulação de água e tubo de PTFE.....	32
Figura 6	Etapas de digestão in vitro fase oral, gástrica e intestinal.....	34
Figura 7	Amostras de frutas analisadas: (A) Maçã Galã, (B) Pera Nacional, (C) Maçã Fuji e (D) Pera Argentina.....	39
Figura 8	Esquema representativo de preparo de amostra por decomposição ácida com sistema de refluxo para maçãs e peras.....	44
Figura 9	Sobrenadante + parte sólida (A), parte sólida (B) e sobrenadante (C).....	46
Figura 10	Concentrações dos macroelementos K, Ca e Mg nas cascas e polpas nos cultivares de maçã Gala e Fuji.....	58
Figura 11	Comparação entre os teores dos microelementos B, Cu, Fe, Mn e Zn nas cascas e polpas cultivares de maçã Gala e Fuji.....	61
Figura 12	Distribuição dos teores de macroelementos determinados em peras Nacional e Argentina.....	64
Figura 13	Concentração dos minerais Al e Ba das amostras de cascas dos cultivares de maçã e pera.....	66

Lista de Tabelas

Tabela 1	Composição nutricional de minerais em maçã Fuji e maçã Argentina (porção de 100g).....	21
Tabela 2	Composição química em 100 g de pera.....	24
Tabela 3	Diferentes técnicas espectroanalíticas na determinação de macro e microelementos em amostras de frutas.....	29
Tabela 4	Parâmetros operacionais para as determinações dos minerais nas maçãs e peras por MIP OES.....	37
Tabela 5	Concentração dos reagentes utilizados nas soluções para a simulação do sistema digestivo.....	45
Tabela 6	Preparo das soluções de simulação do sistema digestivo boca, estomago e intestino.....	45
Tabela 7	Resultados obtidos para umidade e cinzas em amostras inteiras de maçãs (Gala e Fuji) e peras (nacional e argentina)	49
Tabela 8	Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn em maçãs e peras por MIP OES.....	52
Tabela 9	Resultados obtidos para Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn no CRM-Agro C1004a. Valores em mg kg ⁻¹ (n = 3)	53
Tabela 10	Resultados obtidos para os estudos de adição e recuperação dos analitos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn em maçã Gala por MIP OES. Valores obtidos em mg kg ⁻¹ (n=3)	55
Tabela 11	Resultados obtidos para os estudos de adição e recuperação dos analitos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn em amostra de pera nacional por MIP OES. Valores obtidos em mg kg ⁻¹ (n=3)	56
Tabela 12	Resultados das concentrações totais (em mg kg ⁻¹) de K, Ca, Mg e Na nas amostras de maçãs (Gala e Fuji) nas porções casca e polpa obtidos por MIP OES.....	57

Tabela 13	Resultados das concentrações totais (em mg kg ⁻¹) de B, Fe, Cu, Mn e Zn nas amostras de maçãs (Gala e Fuji) nas porções casca e polpa obtidos por MIP OES.....	57
Tabela 14	Resultados das concentrações totais de K, Ca, Mg e Na nas amostras de peras Nacional e Argentina nas porções casca e polpa obtidos por MIP-OES. Resultados expressos em mg kg ⁻¹ (n=3)	63
Tabela 15	Resultados das concentrações totais (em mg kg ⁻¹) de B, Fe, Cu, Mn e Zn nas amostras de peras Nacional e Argentina nas porções casca e polpa obtidos por MIP OES. (n=3)	64
Tabela 16	Resultados das concentrações totais de Al e Ba nas amostras de maçãs e peras nas porções casca e polpa obtidos por MIP-OES. Resultados expressos em mg kg ⁻¹ (n=3)	65
Tabela 17	Resultados das concentrações totais, frações bioacessível e não bioacessível de analitos presentes em casca e polpas de maçã Gala.....	68
Tabela 18	Resultados das concentrações totais, frações bioacessível e não bioacessível de analitos presentes em casca e polpas de maçã Fuji...	69
Tabela 19	Resultados das concentrações totais, frações bioacessível e não bioacessível de analitos presentes em casca e polpas de pera nacional.....	70
Tabela 20	Resultados das concentrações totais, frações bioacessível e não bioacessível de analitos presentes em casca e polpas de pera argentina.....	71
Tabela 21	Concentração total de compostos fenólicos na fruta inteira, na polpa e na casca das amostras de maçã (Gala e Fuji) e de pera (Nacional e Argentina)	75

Lista de Abreviaturas e Siglas

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
C ₁	Concentração do analito na amostra fortificada
C ₂	Concentração do analito na amostra não fortificada
C ₃	Concentração do analito adicionado à amostra fortificada
CCD	Dispositivo de carga acoplada, do inglês <i>Coupled Charge Device</i>
CCR	Conteúdo de carbono residual
CRM	Material de referência certificado, do inglês <i>Certified Reference Material</i>
CT	Concentração total
FB	Fração bioacessível
FNB	Fração não bioacessível
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
IAL	Instituto Adolfo Lutz
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
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>

MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas, do inglês <i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde, do inglês <i>World Health Organization</i>
PTs	Conteúdo de polifenóis totais
PTFE	Politetrafluoretileno
TACO	Tabela Brasileira de Composição de Alimentos
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, do inglês <i>United States Department of Agriculture</i>

Sumário

1. Introdução	16
2. Revisão da literatura	18
2.1 Maçã	18
2.1.1 Maçã Gala.....	19
2.1.2 Maçã Fuji	20
2.1.3 Composição química da maçã	21
2.2 Pera	22
2.3 Umidade e Cinzas em frutas.....	25
2.4 Compostos fenólicos em maçãs e peras	26
2.5 Determinação elementar	27
2.5.1 Preparo de amostra	27
2.6 Técnicas Analíticas	28
2.6.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).....	29
2.7 Decomposição por via úmida utilizando sistema de refluxo (dedo frio....	31
2.8 Bioacessibilidade in vitro	32
3. Objetivos	35
3.1 Geral	35
3.2 Específicos.....	35
4. Materiais e Métodos	36
4.1. Instrumentação	36
4.2 Materiais e Reagentes	38
4.3. Amostras	39
4.4 Determinação do teor de umidade	40
4.5 Determinação do teor de cinzas.....	40

	15
4.6 Acidez e teor de sólidos totais dissolvidos	41
4.7 Determinação do Conteúdo Carbono Residual.....	42
4.8 Determinação de compostos fenólicos totais	42
4.9 Procedimento de preparo da amostra	43
4.9.1 Decomposição ácida com sistema de refluxo	43
4.9.2 Simulação do sistema gastrointestinal in vitro.....	44
4.10 Parâmetros de Mérito	46
4.10.1 Limites de detecção (LD) e Limite quantificação (LQ).....	47
4.10.2 Linearidade	47
4.10.3 Precisão	47
4.10.4. Exatidão.....	48
4.11 Tratamento estatístico.....	48
5. Resultados e Discussão	49
5.1 Análise de umidade e cinzas	49
5.2 Acidez e Sólidos totais dissolvidos.....	50
5.3 Conteúdo de Carbono Residual (RCC).....	50
5.4. Parâmetros de mérito.....	51
5.5 Avaliação da Exatidão.....	52
5.5.1 Material de Referência Certificado	52
5.2.2 Adição e Recuperação de Analito	54
5.6 Determinação da concentração total dos metais em amostras de maçãs e peras.....	57
5.7 Fração bioacessível dos metais em variedades de maçãs e peras	67
5.8 Compostos fenólicos	75
6. Considerações finais	77
Referências bibliográficas.....	79

1. Introdução

As frutas e hortaliças são alimentos ricos em fontes de macro e micronutrientes minerais e o consumo destas é fundamental para o bom funcionamento do organismo e prevenção de várias doenças. Os temas relacionados à saúde e alimentação assumiram destaque na sociedade contemporânea. Percebe-se que a população em geral tem se preocupado em ter uma alimentação saudável com a finalidade de prevenir problemas de saúde. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2003), recomenda o consumo de no mínimo 400 gramas de frutas e legumes por dia, equivalente a 5 porções/dia.

A maçã (*Malus domestica Borkh*) é uma das primeiras frutas conhecidas pelos humanos e é amplamente cultivada em regiões de clima temperado (Musacchi et al., 2018). É uma fruta apreciada no mundo inteiro, possui formato arredondado, sabor adocicado, coloração avermelhada e normalmente é consumida na forma in natura. Na escala de produção, é a segunda fruta mais produzida no mundo com 86,44 milhões de toneladas em 2020, ficando atrás da banana, com 119,83 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2022).

De acordo com Bondonno et al (2017), a ingestão de maçãs confere benefícios à saúde devido à sua composição, que contém teores significativos de fibras, vitaminas C e E, compostos fenólicos e minerais.

Segundo Hussain et al. (2021), a pera (*Pyrus communis L.*) está entre as frutas mais amadas e consumidas mundialmente, depois da maçã, devido aos seus valores nutritivos e sabor excelente. Sua ingestão pode ser de forma in natura em formas de geleias, sucos e purês. A produção de pera está em quinto lugar da produção mundial e os principais produtores são a China, Itália, Estados Unidos, Argentina e Índia e seu cultivo tem predominância em regiões de clima temperado. De acordo com Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE (2021), o Brasil produziu 16 mil toneladas de peras, sendo o estado do Rio Grande do Sul o maior produtor da fruta. Os benefícios do consumo de peras para saúde são consideráveis devido a presença de compostos fenólicos, que auxiliam na prevenção de várias doenças (câncer, diabetes, doenças cardiovasculares e neurodegenerativas) PATRICIA et al. (2020).

Vários estudos reportam na literatura a importância de consumir a fruta com casca, pois é nesta parte que se concentra porções significativas de propriedades essenciais tais como macro e microelementos, compostos bioativos, fibras e vitaminas para a saúde humana. De acordo com GONDIN et al. (2005), estudos realizados com cascas de frutas mostraram que esta porção apresenta, em geral, teores de nutrientes maiores do que os das suas respectivas polpas.

Tendo em vista a relevância deste assunto, o presente trabalho tem como objetivo apresentar os estudos que avaliaram a concentração total, fração bioacessível de minerais e compostos fenólicos em casca e polpa de diferentes cultivares de maçãs e peras. Também, enfatizar a contribuição para o valor nutricional e ingestão tolerável de minerais quando as frutas investigadas são consumidas com casca.

2. Revisão da literatura

2.1 Maçã

A maçã (*Malus doméstica Borkh.*), pertence à família das rosáceas é uma das primeiras frutas conhecidas pelos humanos e amplamente cultivada em regiões temperadas (Musacchi et al., 2018). Possui formato arredondado, sabor adocicado, coloração avermelhada e normalmente é consumida na forma in natura ou através dos diversos produtos derivados da fruta tais como: geleias, sucos, vinagres, compotas, chás e maçãs desidratadas. A Maceira é uma planta de característica lenhosa, contém cerca 100 gêneros e mais de 2000 espécies em todo o mundo e os tipos mais cultivados são: Gala, Golden delicious e Fuji (SEBRAE, 2020).

O início do cultivo das primeiras espécies de maçã foi há cerca de 20 mil anos e foi realizado por povos de origem europeia e asiática. No Brasil, o cultivo da maçã ocorreu no final da década de 1960 e início da década de 1970, em Santa Catarina (Luchi, 2002; Nogueira et al., 2019).

De acordo com a Associação Brasileira de Produtores de Maçã (ABPM,2016) a maçã é a terceira fruta mais consumida no país, atrás somente da banana e laranja. O sabor adocicado é um dos principais estimuladores da preferência do consumidor pela fruta e os compostos voláteis, principalmente os ésteres e farneseno, contribuem para os sabores adocicados das frutas APREA et al. (2017). A Figura 1 apresenta a morfologia da maçã e as principais variedades cultivadas no mundo.

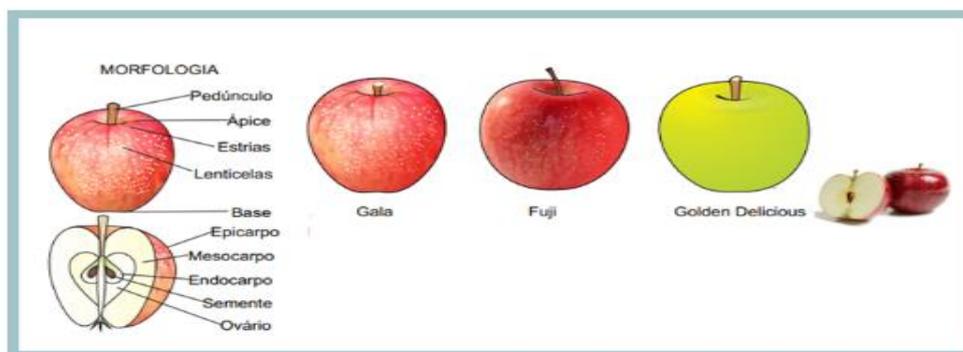


Figura 1: Morfologia da maçã e variedades. Fonte: CEAGESP, 2021.

Segundo Wu et al (2021), a China lidera o ranking de produção de maçã com uma área de cultivo e o rendimento representando mais de 30% do total de maçãs do mundo, sendo produzido 44.448.575 toneladas de volume de produção por ano. Em segundo lugar do ranking estão os Estados Unidos com uma produção anual de 4.649,323 e em terceiro lugar, a Polônia com 3.604.271. O Brasil encontra-se na décima terceira posição com uma produção de 1.049.25 toneladas por ano (Atlas Big, 2021).

No Brasil cabe salientar, que as maçãs são frutas que começam a ser colhidas em janeiro, ficando disponível o ano todo para o consumidor, armazenada em câmaras frias. De acordo com a Associação Brasileira de Produtores de Maçã (ABPM), em 2019, foram colhidas 1.258,000 toneladas de maçã. Em 2020, foram cerca de 1,1 milhão de toneladas, uma redução devido ao baixo calibre da fruta. O estado de Santa Catarina concentra 51% do plantio brasileiro da fruta, o Rio Grande do Sul com 44% e o Paraná com 5%. Os estados da região sul do Brasil cooperam com a alta produção de maçãs por serem lugares típicos de temperaturas muito baixas no inverno, pois o frio em quantidade e qualidade adequadas é fundamental para promover uma boa brotação, uma boa florada e um crescimento vegetativo adequado que determinarão além da maior produtividade, a melhoria em diversos aspectos relacionados às características dos frutos (Martin et al., 2019).

2.1.1 Maçã Gala

A maçã Gala corresponde a uma variedade muito conhecida e consumida no mundo. O cultivar de maçã Gala originou-se pelo cruzamento entre as variedades de maçãs 'Kidd's Orange Red' x 'Golden Delicious', realizado em 1934, na Nova Zelândia. São maçãs que se caracterizam por apresentarem tamanho de pequeno a médio e o formato redondo-cônico, com polpa de coloração amarelo-creme, firme, crocante e suculenta. Os frutos (Figura 2) são atrativos pois apresentam uma coloração vermelha rajada sobre um fundo amarelo, com a epiderme lisa e brilhante (Camilo; Denardi, 2006). Estes cultivares necessitam de um requerimento de horas de frio (600 horas) a uma temperatura inferior a 7,2 °C para garantir um bom desenvolvimento dos frutos (floração, brotação e frutificação). A sua floração ocorre entre o final da segunda

quinzena de setembro e no final da segunda quinzena de outubro; a maturação ocorre em janeiro e em fevereiro e março, ocorre a sua colheita (Alves et al.,2020).



Figura 2: Aspecto da maçã Gala

2.1.2 Maçã Fuji

A maçã Fuji é consequência da mistura das variedades ‘Ralls Janet’ x ‘Delicious’ realizado em 1939 em Fujisaki no Japão. A fruta (Figura 3) apresenta tamanho médio a grande, redondo-oblató ou oblongo, epiderme fina, lisa, de coloração rosa-pálido, estriada e com pouco russeting (machas irregulares de coloração marrom-clara) a polpa contém aroma agradável, amarelo-claro, firme, crocante, muito suculenta, de sabor doce e agradável (Camilo; Denardi, 2006).

A colheita da maçã Fuji começa meados dos meses abril e maio, requer uma quantidade de frio de 800 horas, sendo um pouco superior a maçã gala, a uma temperatura inferior a 7,2 °C para um crescimento satisfatório dos frutos (Alves et al., 2020).



Figura 3: Aspecto da maçã Fuji

2.1.3 Composição química da maçã

Com relação a composição química da maçã, o USAD (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, 2020), informa que 100 gramas da fruta contêm um valor energético de 61 Kcal; 13,9 g de carboidratos totais; 0,13 g de proteínas; fibras 2,1 g; 0,15 g de gorduras totais; 11,8 g de açúcares e 0,011 mg de vitamina B1 e 0,06 mg de Fe. É importante enfatizar que a composição química de maçãs depende indispensavelmente do tipo de cultivar e a maturação das frutas está diretamente associada a sua qualidade nutricional e sensorial, tais como cor e sabor Wu et al. (2007). A Tabela 1 apresenta a composição dos minerais presentes em maçã Fuji e Argentina conforme a tabela TACO, 2011.

Tabela 1: Composição dos minerais em maçã Fuji e maçã Argentina (porção de 100g).

Minerais (mg)	Maçã Fuji	Maçã Argentina
Cálcio	2	3
Cobre	0,06	0,03
Ferro	0,1	0,1
Fósforo	9	11
Magnésio	2	5
Manganês	0,03	0,01
Potássio	75	117
Sódio	Traço	1
Zinco	Traço	Traço

Fonte: (TACO, 2011).

Estudos realizados por Richardson et al. (2020) mostram que a maçã contém várias vitaminas, incluindo a vitamina C, E, β -caroteno e elementos minerais essenciais, como Ca, Fe, K, Mn, Zn, Mg, Cu e S. Além disso, apresenta teores consideráveis de fibras e compostos fenólicos, como os flavonóides que concedem a fruta, o seu poder antioxidante (Bondonno et al., 2017). Portanto, a ingestão regular de maçã pelos consumidores confere efeitos benéficos à saúde, pois ela auxilia no controle da glicemia, na redução das taxas de

colesterol, ajuda na prevenção de doenças cardiovasculares, melhora o funcionamento do intestino, diminui a risco de Alzheimer, previne cáries e doenças estomacais e é importante consumir a fruta com casca, visto que é nela que se concentra a maioria dos antioxidantes e fibras (pectinas) AGAPOMI, (2022).

2.2 Pera

A pera (*Pyrus communis* L.), é uma fruta originária das pereiras e pertence à família rosácea, a mesma das maçãs, e o seu cultivo predomina em áreas de clima temperado. A pereira é uma frutífera nativa da China. Os tipos de pereiras cultivadas comercialmente no Brasil são: a *Pyrus communis*, conhecida como europeia que é a mais cultivada no mundo e considerada a que possui melhor textura, sabor e aroma e a *Pyrus pyrifolia*, também conhecida como pera asiática, oriental ou arenosa, surgiu independentemente no Japão e na China. A pereira produz frutas de forma redonda de textura crocante, suculenta, doce, mas com pouco aroma. Finalmente a híbrida, em geral resultante de cruzamento entre a europeia e a asiática que é a mais plantada no Brasil e produz frutas de forma piriforme a alongado, com textura entre manteigosa e crocante e boa qualidade (NaKasu et al., 2007).

Segundo Pasa et al. (2011), no Brasil a cultura da plantação de pera foi introduzida na região Sul, região onde até hoje a cultura é predominante. Sendo que, no Brasil as pereiras Europeias são as mais importantes, estando elas a 'Rocha', 'Packham's Triumph', 'Santa Maria', 'Bartlett' (William's) e 'Red Bartlett' (GONÇALVES, 2008). As variedades Europeias apresentam as seguintes características:

- Cultivares Packham's Triumph – De origem australiana, é uma planta vigorosa e semi expansiva, muito produtiva, floresce entre a última semana de setembro e meados de outubro. Fruta de tamanho médio a grande, de formato piriforme e contorno irregular, de epiderme delgada de cor amarelo-esverdeada e com *russeting* (rugosidade) de intensidade média. Polpa creme, muito firme, fina, suculenta, doce, de aroma

moderado e muito boa qualidade. Amadurece na segunda quinzena de fevereiro e suporta de 3 a 5 meses de armazenagem (Nakasu et al. 2007).

- Cultivares Santa Maria – Cultivares de pereiras europeias, seu plantio desperta interesse pela sua precocidade e qualidade dos frutos, que são colhidos no início de janeiro. Seu cultivo é recomendado para as regiões do Rio Grande do Sul que apresentam mais de 500 horas anuais de frio (Wrege et al. 2006).
- Cultivares William´s (Bartlett) – Originada na Inglaterra, é a mais cultivada nos Estados Unidos, tanto para consumo in natura quanto para industrialização. Floresce em meados de outubro. Produz frutas de tamanho médio a grande, piriformes de epiderme variando de verde e amarela. A polpa é branca, fina, firme, manteigosa, aromática, com epiderme delicada, delgada, lisa e de ótima qualidade. Amadurece na primeira quinzena de fevereiro e conserva-se durante 3 ou até 4 meses quando armazenada em câmara fria armazenagem (Nakasu et al. 2007).
- Red Bartlett – Mutação da ‘Bartlett’, planta ereta, com ângulos fechados na inserção dos ramos. A floração vai de meados de setembro a início de outubro. As frutas são de tamanho médio a grande, de forma c nica alongada, bojudas no centro e afinando no pedúnculo. A epiderme é vermelho-arroxeadada, com aspecto atraente. A polpa   creme-clara, macia, suculenta, com aroma médio, doce e de boa qualidade. A maturação é precoce, ocorrendo entre fins de janeiro e início de fevereiro (Nakasu et al. 2007).

Conforme dados relatados pela FAO (2021), a China é a maior produtora de pera do mundo, com um volume anual de 19.499.487 toneladas. Na sequência, destaca-se a Argentina e os Estados Unidos da América com volume de produção por ano de 905.605 e 738.770 toneladas, respectivamente. O Brasil produziu em 2020, 15,363 toneladas, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor com uma quantidade de 6,913 toneladas, seguido por Santa Catarina com 5,090 toneladas e Paraná com 4,495 toneladas (IBGE, 2020).

Embora os dados apresentados sejam relevantes, essa produção não atende ao consumo interno brasileiro, tornando a pera a fruta mais importada do

país (Oliveira et al., 2017). Fatores como a falta de cultivares bem adaptadas às condições climáticas, acúmulo insuficiente de frio durante o período de repouso hibernar contribuem para isso (Faoro; Ortht; 2010). O acúmulo de frio insuficiente é devido à cultura não ficar exposta por um tempo suficiente a temperaturas abaixo de 7,2 °C conforme o requerimento de cada cultivar (Oliveira et al., 2017). Conseqüentemente, são aspectos que contribuem para redução de produção de pera no país. As peras são frutas que apresentam um sabor e aroma agradável. A sua polpa é macia, suculenta e adocicada, além disso, é uma fruta com excelente fonte de fibras. Seu consumo pode ser de forma *in natura* ou em forma de doces em calda, geleias, frutas desidratadas, iogurtes, sucos e vinhos. De acordo com Hauagge (2007) a pera é muito apreciada por suas propriedades nutritivas, sendo uma fruta ideal para dietas, pois possui baixo valor calórico. Contém quantidades razoáveis de vitaminas B1, B2 e Niacina, todas do Complexo B, que regulam o sistema nervoso e o aparelho digestivo, fortificando o músculo cardíaco. Elas são essenciais ao crescimento e evitam a queda dos cabelos e problemas de pele. Contendo ainda vitaminas A e C, a pera é uma das frutas mais ricas em sais minerais incluindo Na, K, Ca, P, S, Mg, Si e Fe que contribuem na formação dos ossos, dentes e sangue, mantém o equilíbrio interno e o vigor do sistema nervoso. A Tabela 2 apresenta a composição química presente em 100 g de pera *in natura*.

Tabela 2: Composição química em 100 g de pera.

Componente	Valor
Valor energético	57 kcal
Carboidratos	8,9 g
Proteínas	0,38 g
Fibras	3,1 g
Gorduras totais	0,16 g
Açúcar	9,69 g
Vitamina B1	0,012 mg
Fe	0,17 mg

Fonte: USDA, 2020.

2.3 Umidade e Cinzas em frutas

O teor de umidade de um alimento está diretamente relacionado com a quantidade total de água contida. De acordo com Lajolo et al. (2017), a umidade é o constituinte principal de muitos alimentos, sendo utilizada nas reações químicas, servindo de substrato para o desenvolvimento de microrganismos e atividades enzimáticas. Também, o conteúdo de água presente em um alimento possui relação direta com a deterioração dele. Portanto, a determinação de umidade é uma das medidas mais importantes e utilizadas na análise de alimentos e está relacionada com a estabilidade, qualidade e composição do produto Cecchi (2003).

De acordo com Holcroft (2015), as frutas e hortaliças em sua maioria possui um teor de água muito elevado (80% a 95%) no momento da colheita. Cabe enfatizar, que fatores como tamanho dos frutos, cultivar, estação do ano, clima, condições do solo e local geográfica podem influenciar no teor de umidade (Rizzon et. al 2005).

A cinza é o resíduo inorgânico ou mineral que permanece após a incineração (queima) de todos os compostos orgânicos de um alimento. Os elementos minerais se apresentam na cinza sob a forma de óxidos, sulfatos, fosfatos, silicatos e cloretos, dependendo das condições de incineração e da composição do alimento (Cecchi, 2003). Quando observado em frutas e vegetais, o conteúdo geralmente varia entre 0,3 a 2,1%, sendo esse o intervalo aceitável em análises de alimentos (Andrade, 2019). Porém, a diferença quantitativa do valor de cinzas pode ser influenciada por minerais presentes nos solos das diferentes regiões, a origem geográfica, tipo e a fertilidade do solo, modo de cultivo, e grau de maturação, que podem estar associados a alterações no teor de cinzas e minerais entre as frutas (Bramont et al. (2005).

2.4 Compostos fenólicos em maçãs e peras

Nos últimos anos, alguns estudos têm se concentrado na importância da determinação de compostos bioativos em alimentos devido à sua influência na prevenção ou redução da incidência de doenças degenerativas e dessa forma, contribuindo para uma alimentação saudável. Compostos bioativos são constituintes extra nutricionais que normalmente ocorrem em pequenas quantidades nos alimentos (Santos et al, 2020).

Os compostos fenólicos são moléculas constituídas majoritariamente por carbono, hidrogênio e oxigênio, que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais. Nas plantas, são produzidos através do metabolismo secundário e estão relacionados a estímulos abióticos (incidência de luz, altitude, temperatura e estresse hídrico) e bióticos (interações/ataques de insetos e adaptação fisiológica). Os compostos fenólicos podem ser encontrados livres ou ligados a outros fenólicos, ácidos orgânicos, carboidratos e lipídios, estando relacionados também com a pigmentação e com características sensoriais das plantas (Pavarini, 2012). Além disso, atuam como antioxidantes, quelantes de metais, antimutágenos, anticâncer, antifúngicos e antialérgicos (Sá et al. 2017).

As maçãs independentes dos cultivares, contêm quantidades significativas de compostos fenólicos, os quais são responsáveis por vários atributos sensoriais da fruta como cor, amargor e adstringência (Alberti et al., 2017). Os principais compostos em maçãs incluem ácidos fenólicos (especialmente, ácido clorogênico), flavanóis (catequina, epicatequina e procianidinas), dihidrochalconas (floridizinas), flavonóis (glicosídeos da quercetina) e antocianinas (cianidina glicosídeos) (Tsao et al., 2005), sendo os dois últimos, como regra geral, presentes exclusivamente na casca (Awad et al., 2001).

A pera apresenta majoritariamente compostos fenólicos pertencentes às classes dos ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóicos, nomeadamente o ácido clorogênico, ácido siríngico e ácido ferúlico e a catequina (Salta et al., 2010).

Sendo assim, para a determinação da concentração total, das frações bioacessíveis e compostos fenólicos uma das etapas primordiais é a escolha do método do preparo das amostras, pois através de procedimento adequado se obtém resultados confiáveis, ou seja, precisos e exatos.

2.5 Determinação elementar

2.5.1 Preparo de amostra

O preparo de amostra é umas das etapas de fundamental importância no seguimento analítico, pois esta parte pode favorecer a redução dos custos e a complexidade das análises. Além disso, colabora para desenvolver métodos confiáveis e consequentemente resultados com maior precisão e exatidão. O preparo de amostras envolve operações físicas e químicas para convertê-las em uma forma adequada para introdução no instrumento de medida e para minimizar interferências na quantificação dos elementos de interesse (Krug; Rocha, 2019). Logo, a depender da matriz, a preparação da amostra pode ser apenas uma diluição direta, utilização de suspensões ou análise da amostra sólida, bem como pode ser necessário a decomposição da matriz com uso de ácidos (Lewen, 2011; Krug, 2008). Os métodos de preparos de amostras dividem-se por via seca ou úmida;

- A utilização da técnica de preparo de amostra por via seca consiste na decomposição da matéria orgânica por calcinação (450 – 650 °C) em forno mufla e posterior adição da solução ácida para mineralizar os metais (Instituto Adolfo Lutz, 2008). No entanto a técnica de calcinação apresenta alguns inconvenientes tais como: longo tempo de execução, perdas durante a incineração por volatilização de elementos (Zn, Cu, Fe, Ca e K), perdas de elementos por interação com o recipiente, perda da amostra por formação de aerossol, alto risco de contaminação
- A decomposição por via úmida envolve a desintegração dos compostos orgânicos e inorgânicos em seus elementos constituintes através de ácidos minerais de caráter oxidante e aquecimento, destruindo a matriz para liberação dos analitos. Os ácidos minerais oxidantes utilizados geralmente

são concentrados, podendo ser utilizados apenas um ácido ou mistura de dois ou mais (Torres, 2022). As fontes de energia empregadas no auxílio do processo de digestão úmida com aquecimento térmico por bloco digestor e por radiação de micro-ondas são as mais conhecidas (Korn, 2008).

Dentre os ácidos inorgânicos mais utilizados na decomposição de amostras estão o HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄. são ácidos com propriedades oxidantes mais conhecidos na digestão úmida de amostras orgânicas e biológicas. O ácido perclórico é o menos desejado por ser um reagente muito perigoso pelo risco de ocasionar explosões caso seja usado isoladamente ou em altas temperaturas e pressão. A recomendação é que seja utilizado combinado com outros ácidos, geralmente ácido nítrico. Apesar de não apresentar propriedades oxidantes mesmo sendo um ácido forte, o HCl pode formar complexos fortes com muitos íons metálicos, sendo um ácido eficiente na solubilização de muitos metais e óxidos (Krug, 2006).

O HNO₃ é conhecido como o mais utilizado para oxidação de matrizes orgânicas pelo seu poder oxidante e pode ainda ser aumentado em condições elevadas de temperatura e pressão, e principalmente quando combinado com H₂O₂ Catarino et al. (2010). O H₂O₂ atua auxiliando na degradação total ou parcial da matéria orgânica presente nas amostras (Krug; Rocha, 2016).

2.6 Técnicas Analíticas

Dentre as técnicas analíticas utilizadas em análises elementares em diversos tipos de alimentos são a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), e entre outras, respeitando a sensibilidade e seletividade de cada técnica (Bressy et al., 2013; Szymczycha-madeja, 2016). Na literatura são reportados inúmeros trabalhos utilizando diferentes técnicas espectroanalíticas

na determinação de macro e microelementos em amostras de frutas, dos quais alguns deles são apresentados de forma resumida na Tabela 3.

Tabela 3: Diferentes técnicas espectroanalíticas na determinação de macro e microelementos em amostras de frutas.

Literatura	Matriz	Analitos	Técnica
Pakuszewski (2019)	Banana	K, Ca, Mg, Mn, Zn, Na, Al, B, Ba, Fe, Cr, Cu, Ni, Pb e Sr	ICP OES
Louzada et al. (2022)	Pêssego	Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn	MIP OES
Montero et al. (2020)	Polpas de frutas	Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn	FAAS
Abu-Hiamed (2017)	Casca de polpa de melancia	K, Mg, Mn e Fe	ICP MS
Pereira et al. (2018)	Frutas vermelhas	Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn	ICP OES

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

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), consiste em uma técnica espectrométrica em que, a suas primeiras aplicações em meados da década de 50 e nos últimos anos vem destacando-se em diversas pesquisas acadêmicas e tem sido utilizado para a determinação elementar em amostras biológicas, ambientais, alimentos, bebidas, entre outras (Müller et al. 2020). Evidencia-se por ser uma técnica de baixo custo operacional devido ao plasma ser mantido com nitrogênio, retirado do ar atmosférico Abreu et. al. (2021), além de possuir versatilidade com uma amostra de maior simplicidade operacional, apresenta precisão e bons limites de detecção, sendo nível ppb para a maioria dos elementos em solução (Souza et al. 2019). Portanto, no MIP OES o plasma é gerado por meio de um campo eletromagnético que é induzido por radiação micro-ondas, provenientes de um magnetron e de um guia

de ondas. Uma frequência de 2,45 GHz de radiação micro-ondas é responsável pela geração de campos eletromagnéticos que aceleram os elétrons presentes no gás do plasma, ionizando e gerando o plasma (Gonçalves et al., 2016). A estrutura do MIP OES é constituída de componentes primordiais apresentados na Figura 5, os quais compreendem em sistema de introdução de amostra (a), conexão dos gases (b), tocha (c), sensor semicondutor para captação de imagens (CCD) (d) e guia de ondas (e). Vale salientar, a técnica de MIP OES tolera apenas 3% de teor de sólidos dissolvidos (TSD): qualquer valor acima desta concentração pode causar sérios danos a tocha e comprometer a introdução da amostra (Ozbek et al. 2016).

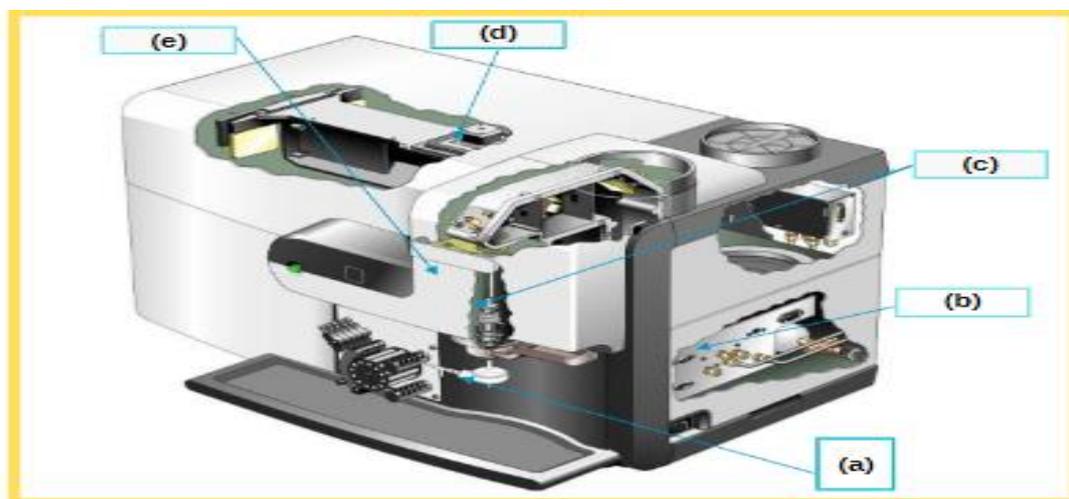


Figura 4: Estrutura e componentes do espectrômetro de MIP OES, (a) introdução de amostra, (b) conexão dos gases, (c) tocha, (d) sensor semicondutor para captação de imagens (CCD) e (e) guia de ondas. (AGILENT, 2015)

A técnica de MIP OES vem sendo aplicada na determinação e avaliação de macroelementos, microelementos e/ou contaminantes presentes em diferentes matrizes, fato que pode ser observado em vários trabalhos científicos publicados ao longo dos anos (Amais et al., 2013; Lima e colaboradores, 2015; Vudagandla et al. 2017; Ozbek, 2019; Bonemann et al., 2021; Serrano et al., 2022).

2.7 Decomposição por via úmida utilizando sistema de refluxo com dedo frio

Apesar da decomposição em sistemas abertos ser bastante utilizada em rotina, alguns elementos são perdidos na forma de espécies voláteis e não podem ser determinados nesses digeridos. Além disso, nos sistemas abertos a solução ácida é perdida em grande parte por volatilização, o que faz com que maiores quantidades de reagentes sejam utilizadas e os riscos de contaminação aumentem (Krug, 2019). O sistema de refluxo com dedo frio apresenta-se como uma alternativa promissora na substituição dos métodos convencionais, já que reduz quantidade de reagentes e evita o risco de contaminação e perdas por volatilização, além de possuir menor custo (Oreste et al., 2013; Oliveira et al., 2016).

Segundo Ferreira e colaboradores (2013) o “dedo frio” é um material constituído de vidro com formato de dedo contendo água, o qual é colocado sobre o tubo de decomposição durante os procedimentos de mineralização com aquecimento. A água no “dedo frio” serve para resfriar a parte superior do tubo de decomposição, causando assim refluxo e condensação das espécies voláteis. Os ácidos utilizados na digestão, também são condensados, isso pode gerar uma vantagem ou uma desvantagem, a vantagem é que poucos reagentes precisam ser adicionados porque é pouco consumido o que diminui o risco de contaminação e a desvantagem é que a solução resultante da digestão normalmente tem uma concentração elevada de ácidos. Esse inconveniente pode ser resolvido através de uma diluição da amostra quando possível, ou preparar a curva na mesma concentração das amostras. Com ênfase em aprimorar o sistema de refluxo de dedo frio ORESTE e pesquisadores (2013), implantaram um tubo de politetrafluoroetileno (PTFE) com uma ranhura lateral para alívio da pressão, formando um sistema semifechado, apresentado na Figura 4. Está técnica permitiu aumentar a temperatura do bloco de aquecimento garantindo assim a eficácia da decomposição total da amostra e não apresentando risco de explosão durante o procedimento.

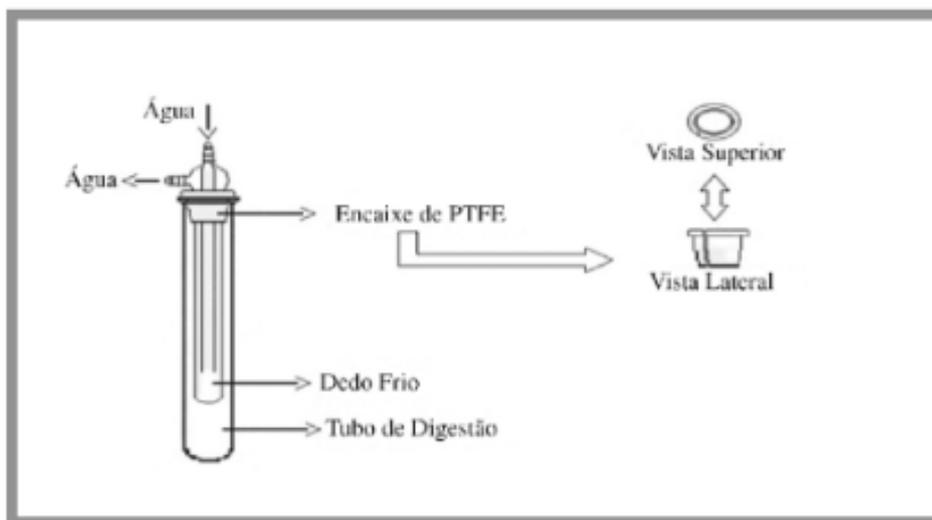


Figura 5: Esquema do sistema de dedo frio acoplado ao tubo digestor com circulação de água e tubo de Politetrafluoretileno (PTFE). (ORESTE et al. 2013)

2.8 Bioacessibilidade in vitro

Ao consumirmos alguns tipos de alimentos tais como frutas, lácteos, cárneos ou cereais acreditamos estar ingerindo grande parte dos minerais essenciais fundamentais para uma boa saúde, porém nem todas os macros e microelementos presentes em um alimento são absorvidos realmente em sua totalidade pelo organismo. No entanto, a totalidade de um nutriente ou composto bioativo presente em um alimento não revela seu real valor nutricional, pois é importante ressaltar que nem toda a quantidade de um nutriente presente na matriz de um alimento é liberada para a absorção no organismo durante a digestão humana (Souza et al., 2018).

Portanto, para se obter efeito satisfatório à saúde os macro e microelementos e compostos bioativos devem estar biodisponíveis para a efetiva absorção no organismo. A biodisponibilidade se refere à proporção de nutrientes ingeridos que atinge a circulação sistemática e fica disponível para utilização das funções fisiológicas normais (Cozzolino, 2016; Thakur et al., 2020). Em contrapartida, a bioacessibilidade é definida como a fração de um nutriente presente nos alimentos que é liberado no trato gastrointestinal durante a digestão

que se tornam bioacessíveis para a absorção intestinal (Minekus et al., 2014; Fioroto, 2013; Nic et al., 2014).

O sistema de digestão no ser humano abrange três etapas principais: inicialmente tem a digestão mecânica iniciada na boca, com a mastigação dos alimentos, onde o alimento é triturado e há redução do tamanho das partículas até obter-se uma mistura de aspecto pastoso e também o início da digestão química com a presença da amilase salivar e também da lipase salivar, são enzimas que iniciam a quebra das moléculas de amido a um pH de 6-8, sendo inativada quando alcança a segunda etapa do processo (o estômago) devido seu conteúdo ácido (Rodrigues, 2017; Minekus et al. 2014;). A segunda etapa o processo digestão simula o estômago, com a digestão de proteínas com a secreção de ácido clorídrico e enzimas, sendo a principal função da digestão gástrica é a quebra parcial das frações proteicas dos alimentos com a atuação da enzima pepsina, onde os alimentos misturados com as secreções gástricas para produzir o quimo, um líquido espesso composto pelos alimentos ingeridos e as secreções salivares e gástricas, após o quimo acidificado é transportado ao duodeno, onde é neutralizado tem o seu pH ácido neutralizado pelo bicarbonato de sódio presente no suco pancreático que é liberado pelo pâncreas exócrino, a partir do estímulo do hormônio secretina, liberado pelo duodeno. Portanto, na etapa do intestino delgado, é que ocorre a principal absorção dos nutrientes: gorduras, carboidratos, proteínas, minerais, vitaminas, água e eletrólitos. Sendo assim, o sistema atua na biotransformação dos componentes alimentares tornando-os mais acessíveis para o organismo, ou seja, em uma forma mais biodisponível (Bjarnason; Sherwood, 2014; Peixoto, 2016).

Existem duas maneiras de se avaliar a bioacessibilidade de um determinado composto ou nutriente: testes in vivo e testes in vitro. Ambos os métodos possuem vantagens e desvantagens, e usar um ou outro depende principalmente dos propósitos da análise e da disponibilidade de materiais para efetuar-lo. A abordagem in vivo exige um maior tempo e recursos específicos para um controle experimental adequado, além de possuir algumas limitações analíticas e éticas, já o teste in vitro são amplamente utilizados, uma vez que são rápidos, seguros, viáveis e não têm as questões éticas dos métodos in vivo (Cardoso et al., 2014; Pereira, 2014).

A técnica *in vitro* consiste nas simulações gastrointestinais que reproduzem as condições fisiológicas fora de um organismo vivo, bem como os eventos que ocorrem no processo de digestão no sistema digestório principal (boca, estômago e intestino) e controlando os principais fatores envolvidos (temperatura, velocidade de agitação, composição química e enzimática) e em seguida a solução resultante é levada para quantificação do nutriente de interesse (Sons, 2015; Tognon, 2012). A Figura 6 representa as etapas da simulação da digestão *in vitro*.

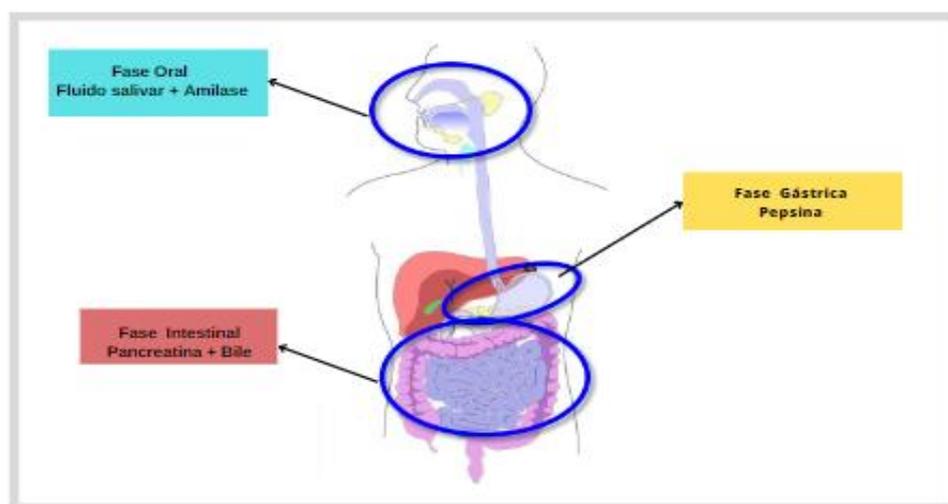


Figura 4: Etapas de digestão *in vitro* fase oral, gástrica e intestinal
Fonte: (Minekus et al., 2014).

Em geral, os métodos de simulação gastrointestinal *in vitro* estão cada vez mais frequentes em estudos de fração bioacessível de macro e micronutrientes, metais potencialmente tóxicos e compostos fenólicos em diversas matrizes alimentares como por exemplo em trabalhos publicados por (Gibbert et al. 2022; Pupin et al. 2018; Fioravati, 2020; Xia et al. 2017; laquinta e colaboradores, 2021).

3. Objetivos

3.1 Geral

O objetivo desta dissertação foi determinar a concentração total, fração bioacessível de minerais e avaliação do conteúdo de polifenóis totais em cascas e polpas de variedades de maçãs (Gala e Fuji) e de peras (nacional e argentina) por técnicas Espectrométricas e avaliar os resultados obtidos, enfatizando a importância do consumir as frutas com cascas.

3.2 Específicos

- Aplicar o método de decomposição com ácido nítrico em sistema de refluxo desenvolvido por Louzada et al. (2021) para o preparo das amostras de maçã e de pera;
- Avaliar a exatidão para o método de decomposição ácida através da análise de materiais de referência certificados e/ou ensaios de recuperação;
- Realizar a determinação da concentração total de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn nas amostras de maçã (Gala e Fuji) e peras (nacional e argentina) pela técnica de MIP OES;
- Realizar estudos para a determinação das frações bioacessíveis de Al, B, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn nas cascas e nas polpas das variedades de maçãs e peras por MIP OES;
- Avaliar a exatidão para o método das frações bioacessíveis através do balanço de massas;
- Avaliar o conteúdo de polifenóis presente na casca e na polpa da maçã e da pera, por espectrofotometria de UV-Vis, usando o método de Folin-Ciocalteu;
- Avaliar os resultados obtidos, enfatizando a importância de consumir as frutas com cascas.

4. Materiais e Métodos

4.1. Instrumentação

A quantificação dos onze analitos (Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn) nas amostras das cultivares de maçãs e peras foi realizada empregando um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) modelo 4200 (Agilent Technologies), equipado com um detector CCD (do inglês, charge-couple device), monocromador Czerny-Turner com distância focal de 600 mm, com faixa de comprimento de onda de 178-780 nm, equipado com nebulizador One Neb e câmara de nebulização multimodal. O plasma foi mantido com gás 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) com vazões de 20 L min⁻¹ e 1,5 L min⁻¹ para o gás de plasma e de 1,5 L min⁻¹ para o gás auxiliar (nebulização). Ainda, para a ignição do plasma foi utilizado um pequeno fluxo de gás Argônio (Ar) com pureza de 99,996% (Linde, Barueri, SP). Todas as medidas efetuadas neste estudo foram em triplicata com um tempo de leitura de três segundos, para cada elemento, com velocidade de bomba peristáltica de 15 rpm e tempo de estabilização de 15 s, os quais são recomendados pelo fabricante do equipamento. Os sinais de fundo foram corrigidos de forma automática através da subtração entre os espectros do branco e das amostras. A Tabela 4 apresenta os parâmetros operacionais do equipamento.

Tabela 4: Parâmetros operacionais para as determinações dos minerais nas maçãs e peras por MIP OES.

Analitos	Comprimento de onda (nm)	Posição de visualização (nm)	Vazão de nebulização (L min ⁻¹)
Al	396,152	0	0,95
B	249,772	0	0,75
Ba	455,403	0	0,65
Ca	393,366	0	0,60
Cu	324,754	0	0,70
Fe	371,993	0	0,65
K	766,491	0	0,75
Mg	285,213	0	0,90
Mn	403,076	0	0,90
Na	588,995	0	0,95
Zn	213,857	0	0,55

As amostras de frutas foram homogeneizadas em um mixer modelo BMX201 (Britânia, Brasil) e todas as pesagens foram realizadas em uma balança analítica com resolução de 0,1 mg e tara máxima de 210 g de modelo AR 2140 (Ohaus Adventurer, Pine Brook, NJ, EUA).

Para a análise do teor de umidade foi utilizado a estufa esterilização e secagem de modelo 1.2 (Odontobrás, Ribeirão Preto, SP, Brasil) e o teor de cinzas foi definido usado um forno mufla modelo 318D24 (Quimis, Diadema, SP, Brasil).

O procedimento de preparo de amostras para a determinação da concentração de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn nas amostras de frutas em estudo foi realizado através da decomposição ácida em um bloco digestor convencional modelo MA-4025 (Marconi, Brasil), onde foi adaptado a cada um dos tubos digestores, um sistema de refluxo (dedo frio). O sistema de refluxo consiste em tubos de vidro, que contém em seu interior, um tubo de vidro pequeno com uma tampa politetrafluoretileno (PTFE) de encaixe, a qual possui uma ranhura lateral com a finalidade do alívio de pressão no interior do tubo. Neste sistema ocorre a circulação de água a temperatura de 15 °C, controlada através de um sistema de banho termostaticado, modelo Q214S2 (Quimis, Brasil).

Para os estudos da fração bioacessível, utilizou-se um pHmetro modelo PHS-3B (PHTek, Brasil), um banho Dubnoff com aquecimento e agitação,

modelo Q226M2 (Quimis, Brasil) e uma centrífuga de 10.000 rpm modelo 5804R (Eppendorf, Alemanha). Já para a determinação dos compostos fenólicos foram utilizados um banho Dubnoff com aquecimento e agitação, modelo Q226M2 (Quimis, Brasil), uma centrífuga de 10.000 rpm modelo 5804R (Esplendor, Alemanha) e para a quantificação dos polifenóis foi usado um espectrofotômetro de UV-Vis (modelo 600s, Femto, Brasil), com uso de cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

4.2 Materiais e Reagentes

Todos os reagentes utilizados na execução deste trabalho foram de grau analítico. O ácido nítrico 65% (v/v) (Synth, Diadema, SP, Brasil), o qual foi bidestilado através de um sistema de destilação com sub-ebulição de quartzo MA-075 (Marconi, Brasil) e H₂O₂ 35% (v/v) (Êxodo científica, Sumaré, SP, Brasil). Os digeridos foram filtrados em papel filtro quantitativo C42 (faixa azul), com diâmetro de 125 mm (Unifil). A acidez do digerido foi determinada empregando NaOH (Vetec, Brasil, SP), previamente padronizado com biftalato de potássio (Synth, Diadema, SP, Brasil) e utilizando como indicador uma solução de fenolftaleína. As soluções de calibração dos analitos em estudo foram preparadas, em meio de HNO₃ 2% (v/v) a partir da diluição de uma solução estoque multielementar número VI para ICP (Sigma Aldrich, Steinheim, Alemanha). A análise do carbono foi realizada partindo-se de uma solução estoque de dextrose (Synth, Brasil). O material de referência certificado CRM-Agro C1004a de polpa de tomate (USP EMBRAPA) foi utilizado para a avaliação da exatidão do método proposto para a determinação dos analitos nas amostras de maçãs e peras. Cabe salientar, que todos os materiais e vidrarias utilizados para as análises neste estudo passaram pelo processo de descontaminação foram lavados com água da torneira, detergente e imersos em solução de HNO₃ 10% (v/v) por 48 h, enxaguados com água deionizada e secos à temperatura ambiente.

4.3. Amostras

As amostras das frutas maçãs e peras foram adquiridas em supermercados do município de Pelotas, RS (Figura 7). Para os estudos, cerca de 2 kg de cada fruta foram adquiridas. As mesmas, ao chegarem no laboratório, foram lavadas com água de torneira e deionizada e em seguida, descascadas, separando em porções de casca e de polpa. Após, cada porção de amostras foi homogeneizada com o auxílio de um mixer. Por fim, as amostras foram colocadas em frascos de polietileno em armazenadas em freezer a $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$.



(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 5 : Amostras de frutas analisadas: (A) Maçã Galã, (B) Pera Nacional, (C) Maçã Fuji e (D) Pera Argentina.

4.4 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade foi determinado conforme o método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). Para isto, aproximadamente 5 g das amostras foram pesadas em béqueres previamente tarados. Levaram-se os béqueres com as amostras para a estufa onde permaneceram por 3 h a 105 °C. Após, os béqueres foram colocados em um dessecador e deixados até alcançar a temperatura ambiente. Esse procedimento foi realizado até obter-se o peso constante da amostra. Para determinação do teor de umidade, os cálculos foram feitos conforme a equação 1.

$$Umidade(\%) = \frac{N.100}{P} \quad \textbf{Equação 1}$$

Onde:

N = perda de peso da amostra (g);

P = massa de amostra total (g).

4.5 Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas, foi realizada pelo método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), em que ocorreu a pesagem de 5 g das amostras em cadinhos de porcelanas previamente aquecida em mufla a 550°C. Na sequência, as amostras foram carbonizadas em bico de Bunsen e seguidamente, os quais foram colocados em forno mufla, sendo calcinados por 5h a 550 °C. Após finalizada a incineração, as amostras foram retiradas da mufla, colocadas para resfriar no dessecador e foram pesadas. O percentual de cinzas foi calculado com a Equação 2.

$$Cinzas(\%) = \frac{N.100}{P} \quad \textbf{Equação 2}$$

Onde:

N = Massa de cinzas (g);

P = massa de amostra total de amostra úmida (g).

4.6 Acidez e teor de sólidos totais dissolvidos

Os teores de sólidos totais dissolvidos nas amostras de maçãs e peras foram determinados de acordo com a metodologia descrita por Adolf Lutz (2008), onde uma alíquota de 5,0 mL do digerido foi colocada em um béquer previamente seco e pesado e, na sequência, levado a uma chapa de aquecimento a 150 °C, dentro de uma capela e deixado até ocorrer a evaporação total do ácido. Em seguida, o resíduo contido no béquer foi encaminhado para a estufa onde permaneceu por 1h à 180 °C. Em seguida, transferiu-se para um dessecador e deixou-se alcançar a temperatura ambiente. Após ao resfriamento, o béquer foi pesado e este procedimento foi repetido até se obter peso constante. O conteúdo de sólidos totais dissolvidos presentes na amostra foi calculado 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} = massa, em gramas, de amostra seca

P_{amostra} = massa de amostra total de amostra úmida.

A acidez total foi determinada através do método de titulométrico. Para isso, uma alíquota de 5,0 mL do digerido (amostra decomposta) foi diluída em 25 mL de água deionizada e titulada com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ previamente padronizada com biftalato de potássio, usando a fenolftaleína como indicador. A acidez residual da amostra digerida deve ser inferior a 10% (KRUG e ROCHA, 2019). O percentual de acidez foi obtido mediante a equação 4, adaptada de Adolfo Lutz (IAL, 2008).

$$\text{Acidez (\%)} = (V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} \times MM_{\text{HNO}_3} \times 100) / V_{\text{pipetado}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

V_{NaOH} = Volume de NaOH, em litros, gasto na titulação;

C_{NaOH} = Concentração de NaOH, em mol L⁻¹;

MM_{HNO_3} = Massa molar do HNO₃;

V_{pipetado} = Volume, em litros, da alíquota da amostra utilizada para a titulação.

4.7 Determinação do Conteúdo Carbono Residual

O teor de carbono residual no digerido da amostra, após o processo de decomposição ácida foi realizada de acordo procedimento proposto por (Louzada et al, 2022) e determinada pela técnica de MIP OES, na linha analítica de emissão do carbono de 193,027 nm. Para isso, uma curva de calibração usando dextrose com faixa de concentração de carbono de 0,05 a 1,0% (m/v) foi preparada.

4.8 Determinação de compostos fenólicos totais

O conteúdo de compostos fenólicos totais foi determinado por um método espectrofotométrico, utilizando o reagente de Folin-Ciocalteu, segundo metodologia proposta por Louzada et al. (2022). Este ensaio baseia-se na oxidação dos grupos hidroxila dos fenóis, em meio básico, pelo reagente de Folin-Ciocalteu (que consiste na mistura dos ácidos fosfomolibdídico e fosfotungústico). A redução deste reagente pelos compostos fenólicos produz uma mistura de óxidos de tungstênio e molibdênio de coloração azul característica, que são monitorados espectrofotometricamente (Monteiro et al., 2006).

Portanto, para determinar a concentração de compostos fenólicos nas amostras de maçãs e peras, primeiramente foi realizado o procedimento de obtenção do extrato das frutas. Com esse propósito, pesaram-se 1g da amostra e adicionaram-se 5,0 mL da solução extratora 50 % (v/v) de metanol e também $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ HCl. Em seguida, esta solução foi conduzida ao banho de Dubnoff com aquecimento à $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por 3h. Após, os tubos foram retirados do banho e resfriados em temperatura ambiente. Posteriormente, foram acrescentados 4,0 mL de metanol puro ao extrato de polifenol, e na sequência as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm durante 5 min. Os sobrenadantes obtidos dessa mistura foram denominados de extratos de polifenóis. Logo depois, foram adicionados no tubo 300 μL de extrato de polifenóis, 750 μL de solução de Folin e, após o tempo de 5 min, 750 μL de solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3 20 % m/v). Na sequência, avolumou-se com água deionizada até completar 6,0 mL, mantendo-se em repouso por 30 min a temperatura ambiente. A quantificação de compostos fenólicos totais foi realizada através da leitura de absorvância no

espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 750 nm, utilizando como referência, a curva padrão de ácido gálico.

4.9 Procedimento de preparo da amostra

4.9.1 Decomposição ácida com sistema de refluxo

Para a decomposição ácida com sistema de refluxo, as amostras foram pesadas utilizando como referência, 500 mg de massa seca, correspondendo a diferentes massas úmidas, conforme a umidade de cada amostra. Sendo assim, pesaram-se diretamente no tubo de digestão, aproximadamente 3,6 g de cascas e polpas de maçãs e 3,8 g de cascas e polpas de amostras de peras, adicionando algumas pérolas de vidro. Em seguida, adicionaram-se 2 mL de água deionizada e 3 mL de HNO₃ 65% (v/v) bidestilado. Na sequência, foram colocados nos tubos de digestão, as rolhas de teflon e o dedo frio o qual possui uma recirculação interna de água mantida constantemente a 15°C. Logo após, o sistema foi levado para aquecimento no bloco digestor por 3h, à 135 °C. Posteriormente ao resfriamento das soluções, adicionaram-se 2 mL de H₂O₂ 35% (v/v), retornando ao bloco digestor por mais 1 h à 120 °C. A solução resultante foi transferida de forma quantitativa para frascos volumétricos de polipropileno, após o seu resfriamento e o volume final de 50 mL foi então completado com água deionizada. As soluções foram filtradas com papel filtro e, ao final, diluiu-se duas vezes, tendo em vista que esses procedimentos têm por finalidade reter partículas existentes na solução que possa causar danos ao equipamento assim como evitar interferências nos resultados. Todas as amostras foram decompostas em triplicata e os brancos analíticos foram preparados da mesma forma. A Figura 8 mostra um esquema representativo do procedimento utilizado para o preparo de amostra por decomposição ácida com sistema de refluxo para as variedades de maçãs e peras.

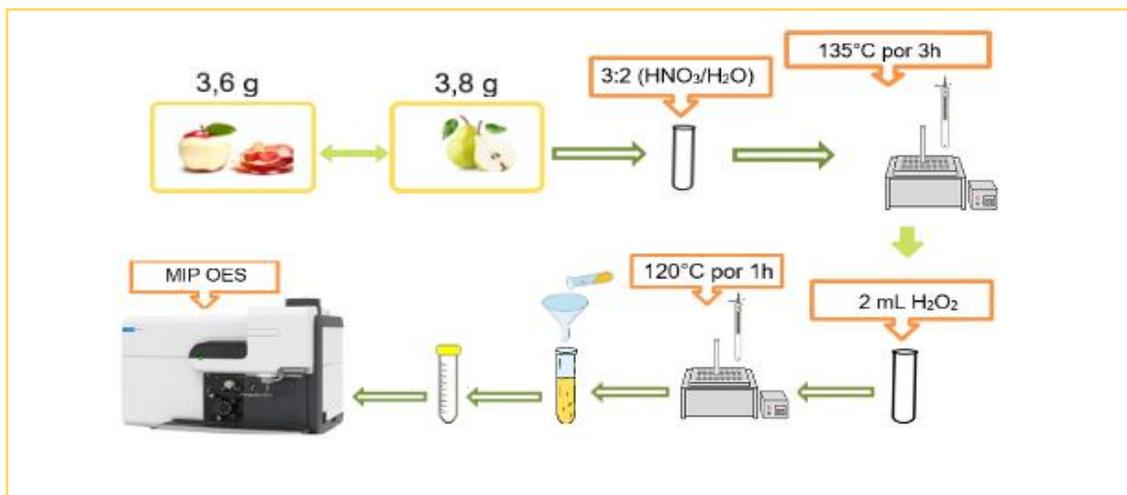


Figura 6 : Esquema representativo de preparo de amostra por decomposição ácida com sistema de refluxo para as variedades de maçãs e peras.

4.9.2 Simulação do sistema gastrointestinal in vitro

O estudo da digestão gastrointestinal in vitro foi realizado de acordo com a metodologia adaptada de Minekus et al. (2014). O experimento baseou-se na simulação do sistema digestório humano, enfatizando as três etapas: boca, estômago e intestino, através da preparação das soluções de sais que reproduzem as substâncias ativas do sistema digestivo (saliva, suco gástrico e intestinal). A Tabela 5 mostra os reagentes e as concentrações usadas no preparo das soluções para os estudos de bioacessibilidade e a Tabela 6 apresenta a quantidade de reagentes e de enzimas necessárias para o preparo das soluções de simulação do sistema digestivo.

Tabela 5: Concentração dos reagentes utilizados nas soluções para a simulação do sistema digestivo (Minekus et al., 2014).

Reagente	Concentração	Reagente	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	1 mol L ⁻¹
MgCl ₂ (H ₂ O) ₆	15,25 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		

Tabela 6: Preparo das soluções de simulação do sistema digestivo boca, estomago e intestino (Minekus et al., 2014).

Soluções digestivas			
Reagente	Amilase	Pepsina	Pancreatina + Bile
Enzima	6,2 g	5,5 g	1,34 g + 13,5 g
KCl	7,5 mL	3,5 mL	6,8 mL
KH ₂ PO ₄	3,75 mL	90 µL	1,6 mL
NaHCO ₃	3,375 mL	6,25 mL	42,5 mL
NaCl	-	5,875 mL	9,6 mL
MgCl ₂ (H ₂ O) ₆	500 µL	400 µL	2,2 mL
(NH ₄) ₂ CO ₃	125 µL	1 mL	-
HCl 1M	300 µL	-	-
HCl 6M	-	650 µL	700 µL

Para a obtenção da fração bioacessível, pesaram-se 5 g das amostras de casca ou polpa dos cultivares de maçãs (Gala, Fuji) e peras (Nacional, Argentina), em triplicata. Posteriormente, adicionaram-se 4 mL da solução de saliva (amilase) e 1 mL de CaCl₂ 7,5 mmol L⁻¹, e em seguida o pH foi ajustado a 7 com NaOH 1 mol L⁻¹ pela adição de 120 µL, e encaminhado para o banho Dubnoff com agitação e aquecimento à 37 °C por 10 minutos. Este procedimento foi caracterizado como sendo a primeira etapa.

Para realizar a segunda etapa, a simulação da digestão gástrica foi adicionada 9,1 mL da solução de suco gástrico, 700 µL de CaCl₂ 2 mmol L⁻¹ e 300

μL de HCl 1 mol L^{-1} para ajuste do $\text{pH}=3$ e em seguida os frascos foram encaminhados para o banho Dubnoff à $37 \text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas. Para a terceira etapa, a digestão gastrointestinal, foi adicionado $18,5 \text{ mL}$ da solução do suco intestinal (pancreatina e bile), $1,35 \text{ mL}$ de CaCl_2 9 mmol L^{-1} e $150 \mu\text{L}$ de NaOH 1 mol L^{-1} para ajustar o pH a 7 , e conduzido para o banho Dubnoff por 2 horas à $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao fim desse processo as soluções foram colocadas em banho de gelo por 20 minutos, com a finalidade de cessar a atividade enzimática e, assim paralisar a digestão. Logo após, o conteúdo digerido foi centrifugado por 20 min a 10.000 rpm separando-se a parte sólida da fração sobrenadante, conforme mostra a Figura 9. O sobrenadante foi diluído três vezes com um volume final de 15 mL e após foi encaminhado para determinação dos minerais através da técnica de MIP OES.



Figura 7: Sobrenadante + parte sólida (A), parte sólida (B) e sobrenadante (C).

4.10 Parâmetros de Mérito

Os parâmetros de mérito envolvidos no presente estudo foram: limites de detecção e quantificação, linearidade, precisão e exatidão, além da realização com ensaios com soluções padrão, materiais de referência certificados (MRC) e ensaios de recuperação. Todos os cálculos empregados estão de acordo com a documentação de validação do INMETRO (2020).

4.10.1 Limites de detecção (LD) e Limite quantificação (LQ)

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. Quanto o limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito quantificada na amostra a um nível aceitável de precisão e exatidão e sob condições experimentais estabelecidas. Estes parâmetros são calculados conforme as Equações 5 e 6 respectivamente.

$$LD = \frac{3,3 S}{b} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

S = Desvio padrão;

b = coeficiente angular da curva de calibração

$$LQ = \frac{10 S}{b} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

s: desvio padrão da resposta do branco

b: inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

4.10.2 Linearidade

A linearidade foi analisada através correlação linear (R^2) da curva de calibração, sendo consideradas satisfatórias as curvas com valores de R^2 maiores ou iguais a 0,99.

4.10.3 Precisão

Este parâmetro tem por objetivo verificar a proximidade entre várias medidas efetuadas na mesma amostra. A precisão foi avaliada pela estimativa do desvio padrão relativo das leituras (RSD) sendo calculada pela Equação 7.

$$RSD (\%) = \frac{S \cdot 100}{x} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

S = Estimativa de desvio padrão das medidas;

X = Concentração média.

4.10.4 Exatidão

A exatidão do método é caracterizada como sendo a concordância entre o resultado de obtido por uma análise com um padrão conhecido (material de referência certificado). A exatidão do método para a determinação da concentração total foi avaliada através do uso de um material de referência certificado (CRM) CRM-Agro C1004a de polpa de tomate e através da realização de ensaios de recuperação.

De acordo com INMETRO 2020, a recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas dele. As amostras podem ser fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações (baixa, média e alta) da faixa de uso do método. Este parâmetro é expresso em porcentagem e calculado pela **Equação 8**.

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \cdot 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

C1 = Concentração do analito na amostra fortificada;

C2 = Concentração do analito na amostra não fortificada;

C3 = Concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

4.11 Tratamento estatístico

Os resultados apresentados nas determinações foram realizados em triplicada e expressos como média \pm desvio padrão (n=3) e foram avaliados por meio de análise estatística descritiva dos dados utilizando a análise de variância (ANOVA) e teste t Student Todas as análises dos dados foram realizadas pelo programa Microsoft® Excel 2016.

5. Resultados e Discussão

5.1 Análise de umidade e cinzas

Os resultados obtidos das análises de umidade e cinzas das amostras de maçã (Gala e Fuji) e pera (nacional e argentina) são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados obtidos para umidade e cinzas em amostras inteiras de maçãs (Gala e Fuji) e peras (nacional e argentina).

Amostras	Umidade (%)	Cinzas (%)
Maçã Gala	85,74 ± 0,08 (0,09)	0,22 ± 0,01 (1,14)
Maçã Fuji	86,37 ± 0,08 (0,09)	0,26 ± 0,01 (1,59)
Pera Nacional	87,48 ± 0,05 (0,06)	0,17 ± 0,01 (1,43)
Pera argentina	86,24 ± 0,32 (0,38)	0,23 ± 0,01 (1,21)

*Média ± Desvio padrão, desvio padrão relativo.

A maçã Gala apresentou um teor de umidade de 85,74%, sendo este resultado próximo ao encontrado por Maximiano et al. (2011) que relataram um teor de 85,29% e por (Prestes 2019), que encontrou um valor de 88,30% para este tipo de maçã.

Para a maçã Fuji, o teor médio de umidade encontrado foi de 86,37%, sendo superior ao estabelecido pela Tabela Brasileira de composição de Alimentos (TACO) que é de 84,3%. Portanto, este valor está próximo aos valores relatados na literatura para a maçã Fuji por Vargas et al. (2016) que mencionou um valor de 86,60% e por Lin et. al. (2018) que relatou um valor de 85,83%.

Os valores de cinzas identificados nas amostras de maçã Gala e Fuji foram de 0,22 e 0,26%, respectivamente. Esses teores são similares aos expressos na Tabela Brasileira de composição de Alimentos TACO (2011), que apresenta teor de cinzas de 0,20% para maçã Fuji e de 0,30% para maçã Argentina. Cabe salientar que o teor de cinzas encontrado para a maçã Fuji neste trabalho também corresponde ao valor médio para cinzas apresentado na tabela de composição química de alimentos dos Estados Unidos (United States Department of Agricultura- USDA (2020), que é de 0,26%. De acordo, com Nunes et al. (2017), os teores de cinzas em frutas podem variar em função da

localidade onde a variedade foi plantada e da composição do solo onde as mesmas crescem.

Os teores de umidade encontrados na amostra de pera nacional foram de 87,48% e na argentina de 86,24%. Valores aproximados foram demonstrados por Verma (2018) (86,59%) e Altaf et al. (2020) (88,57%) em variedades de peras. Quanto aos teores de cinzas, os valores encontrados para a pera nacional e argentina variaram entre 0,17 e 0,26%, respectivamente. John et al. (2012), em estudos realizados em cinco cultivares de peras distintas, obteve o percentual de cinzas para algumas amostras de 0,21, 0,24, 0,26 e 0,28%, ou seja, resultados similares aos encontrados no presente trabalho.

5.2 Acidez e Sólidos totais dissolvidos

Os percentuais de acidez variaram de 4,0% (v/v) para maçã e de 4,3% (v/v) para a pera. Já os teores de sólidos totais dissolvidos foram de 0,23% (m/v) e a pera 0,21% (m/v). Diante dos teores obtidos tanto para acidez quanto para os STD das amostras analisadas, podemos concluir que os resultados são satisfatórios, pois encontram-se abaixo do limites permitido para assegurar bom funcionamento do equipamento de MIP OES consequentemente sem causar danos ao mesmo, os valores estabelecidos são de menos 5% (v/v) para acidez e no máximo 3% para STD.

5.3 Conteúdo de Carbono Residual (RCC)

O conteúdo de carbono residual (RCC, do Inglês Residual Carbon Content), consiste em uns dos principais parâmetros para avaliar a eficiência da digestão da amostra realizada no bloco digestor. Cabe enfatizar, que a porcentagem elevada de carbono residual na amostra, pode interferir fortemente nas análises a serem realizadas por técnicas analíticas (Krushevskaja et al., 1992; Krachler et al., 1996). Destaca-se que, mesmo que as técnicas espectroanalíticas não sejam afetadas pelo teor de carbono residual, o desempenho desta técnica poderia ser limitado, pois a presença de carbono no plasma é uma fonte de interferências

espectrais e não espectrais (Gouveia et al., 2001; Grindlay et al., 2013; Krug e Rocha, 2019). Portanto, a avaliação do conteúdo do carbono residual na solução do digerido permite avaliar a eficiência da decomposição das amostras, sendo que elevados teores de carbono podem comprometer a exatidão dos métodos analíticos, contribuindo para o aumento do sinal de absorção de fundo em técnicas como a GF AAS (Krug & Rocha, 2016). Assim sendo, quanto menor o teor de carbono residual, maior eficiência do método, portanto, melhor oxidação (Gouveia et al., 2001; Krug e Rocha, 2019). Em vista disso, os teores médios de RCC nas amostras analisadas de maçã foi de 0,14% (m/v) e de 0,19% (m/v) para pera e a eficiência decomposição da amostra calculada a partir do RCC ficaram entre 86 e 81% respectivamente. Logo, os resultados obtidos estão em concordância ao encontrado por Louzada et al. (2022), em que o teor carbono residual foi de 0,17% (m/v) em amostras de pêssegos.

5.4. Parâmetros de mérito

Os parâmetros de mérito para as determinações da concentração total dos analitos por MIP OES em amostras de maçãs e peras foram obtidos a partir das curvas de calibração e são apresentadas na Tabela 8. A faixa linear utilizada para os analitos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn foi de 0,1 a 5 mg L⁻¹. Pode ser observado que os parâmetros indicaram bons coeficientes de correlação linear ao quadrado (> 0,996).

Tabela 8: Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn em maçãs e peras por MIP OES.

Analito	R ²	a (mg L ⁻¹)	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)
Al	0,999	45612	0,005	0,018
B	0,996	12051	0,014	0,050
Ba	0,998	621638	0,002	0,005
Ca	0,997	952359	0,092	0,281
Cu	0,998	213136	0,008	0,025
Fe	0,999	16111	0,120	0,360
K	0,998	29946	0,104	0,316
Mg	0,996	355240	0,004	0,012
Mn	0,999	58435	0,013	0,039
Na	0,997	579334	0,065	0,200
Zn	0,997	23119	0,054	0,164

a: Inclinação da curva analítica; R²: coeficiente de correlação linear da curva analítica; LD: limite de detecção do método; LQ: limite de quantificação do método.

5.5 Avaliação da Exatidão

5.5.1 Material de Referência Certificado

Para avaliar e confirmar a exatidão dos resultados para a determinação da concentração total dos analitos nas amostras de maçãs e peras, foi utilizado um material de referência CRM-Agro C1004 (polpa de tomate). O CRM-Agro C1004 foi preparado usando a metodologia de decomposição ácida e as concentrações de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn foram determinadas pela técnica de MIP OES. As proporções e preparos das amostras foram realizadas em triplicata acompanhado com a determinações dos respectivos brancos analíticos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados obtidos para Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn no CRM-Agro C1004a. Valores em mg kg⁻¹ (n = 3).

Analito	Valor certificado	Valor encontrado	Recuperação %	t _{calculado}
B	14,0 ± 2,5	12,7 ± 1,1 (9,0)	90,4	2,04
Ba	0,471 ± 0,079	0,400 ± 0,1 (0,3)	85,0	1,23
Ca	876 ± 79	851 ± 36 (4,2)	97,2	1,20
Cu	7,94 ± 0,67	7,50 ± 0,23 (3,0)	94,0	3,31
Fe	30,9 ± 2,0	26,0 ± 2,0 (7,7)	84,1	4,24
K	26100 ± 2100	28590 ± 2105 (7,3)	110	2,05
Na	304 ± 23	278 ± 18 (6,8)	92,0	2,50
Mg	1070 ± 100	1062 ± 4,0 (0,3)	99,3	3,46
Mn	17,1 ± 1,3	18,0 ± 1,1 (6,1)	110	1,42
Zn	16,4 ± 0,9	14,8 ± 1,0 (7,0)	90,0	2,77

Média ± Desvio padrão, desvio padrão relativo.

Conforme pode-se observar na Tabela 9, as recuperações dos valores certificados ficaram entre 84,1 e 110%, sendo percentuais concordantes com os recomendados pelo INMETRO, 2020 (80-110%). Os desvios padrão relativo (RSD) foram inferiores a 10%, mostrando uma boa precisão do método proposto e por fim os elementos analisados demonstraram concordância estatística entre os valores encontrados e valores certificados para os fins. Foi empregado o teste t-Student (nível de confiança de 95%) como método estatístico para comparação dos resultados, onde não houve diferença significativa entre os resultados encontrados. Os valores de t_{calculado} comprovaram a exatidão do método empregado visto que os valores são menores que o de t_{tabelado} que corresponde a 4,303.

5.2.2 Adição e Recuperação de Analito

Para avaliar a exatidão do método amostras de maçã e pera foram submetidas ao ensaio de adição e recuperação de analito em três níveis de concentrações.

Com relação as recuperações, foram observados valores que variaram de 80 a 117 % para a maçã enquanto para a pera, obteve-se uma recuperação entre 81 e 116%. A maior parte dos resultados ficaram dentro da faixa indicada pelo INMETRO, 2020 (80-110%), porém foram verificados valores de recuperação pouco acima ao estabelecido pelo INMETRO que foram de 116 e 117%, no entanto, estes resultados atendem os controles de limites estatísticos de $100 \pm 20\%$ adotados pelos estudos de análises elementares em matrizes alimentícias (Gray; Mindak; Cheng, 2015). As Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados da adição de analito e recuperação nas amostras de maçã e pera, respectivamente.

Tabela 10: Resultados obtidos para os estudos de adição e recuperação dos analitos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn em maçã Gala por MIP OES. Valores obtidos em mg kg⁻¹ (n=3).

Analito	Adição (mg kg ⁻¹)	Valor encontrado	Recuperação (%)
Al	0,0	1,66 ± 0,0006 (0,03)	-
	13,9	15,94 ± 1,37 (8,6)	103
	27,8	33,60 ± 0,38 (1,1)	114
	41,6	45,03 ± 0,42 (0,9)	104
B	0,0	1,94 ± 0,0004 (0,02)	-
	13,9	17,05 ± 0,58 (3,4)	109
	27,8	30,86 ± 1,77 (5,7)	104
	41,6	44,48 ± 1,04 (2,3)	102
Ba	0,0	0,26 ± 0,02 (7,4)	-
	13,9	15,33 ± 0,33 (2,1)	108
	27,8	26,61 ± 0,91 (3,4)	95
	41,6	37,16 ± 0,73 (1,9)	89
Ca	0,0	55,78 ± 1,18 (2,1)	-
	27,8	83,27 ± 2,35 (8,5)	98
	55,6	109,18 ± 5,29 (9,9)	96
	83,3	122,43 ± 5,29 (7,9)	80
Cu	0,0	1,66 ± 0,0004 (0,02)	-
	13,9	14,83 ± 1,37 (9,2)	95
	27,8	29,10 ± 1,10 (3,7)	99
	41,6	41,24 ± 0,88 (2,1)	95
Fe	0,0	2,12 ± 0,16 (7,5)	-
	13,9	15,20 ± 0,98 (6,4)	94
	27,8	29,66 ± 0,89 (3,0)	99
	41,6	40,78 ± 0,84 (2,0)	93
K	0,0	959,48 ± 93,51 (9,7)	-
	486,1	1367,87 ± 22,29 (5,4)	84
	972,2	2101,73 ± 54,92 (4,8)	117
	1458,3	2459,48 ± 1,66 (11,1)	102
Na	0,0	37,86 ± 3,74 (9,8)	-
	13,9	52,69 ± 1,96 (13,2)	107
	27,8	60,54 ± 2,00 (8,8)	82
	41,6	73,69 ± 2,35 (6,5)	86
Mg	0,0	48,98 ± 1,34 (6,8)	-
	13,9	59,22 ± 1,52 (10,7)	102
	27,8	76,32 ± 1,17 (4,2)	98
	41,6	85,04 ± 2,35 (6,5)	87
Mn	0,0	0,83 ± 0,0003 (0,02)	-
	13,9	14,97 ± 1,17 (7,8)	102
	27,8	31,5 ± 1,93 (6,2)	110
	41,6	44,29 ± 0,57 (1,3)	104
Zn	0,0	2,91 ± 0,19 (6,7)	-
	13,9	16,08 ± 0,19 (1,2)	95
	27,8	32,99 ± 0,59 (1,8)	108
	41,6	45,82 ± 1,80 (3,9)	103

Média ± Desvio padrão, desvio padrão relativo.

Tabela 11: Resultados obtidos para os estudos de adição e recuperação dos analitos Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn em amostra de pera nacional por MIP OES. Valores obtidos em mg kg⁻¹ (n=3).

Analito	Adição (mg kg ⁻¹)	Valor encontrado	Recuperação (%)
Al	0,0	0,51 ± 1,55 (0,003)	-
	13,0	12,34 ± 1,28 (10,4)	91
	26,0	27,71 ± 1,67 (6,0)	104
	39,0	42,61 ± 3,57 (8,3)	107
B	0,0	1,81 ± 0,0003 (0,02)	-
	13,0	12,73 ± 1,46 (11,5)	84
	26,0	29,87 ± 2,48 (8,3)	108
	39,0	42,87 ± 2,89 (6,7)	105
Ba	0,0	-	-
	13,0	12,34 ± 1,28 (10,4)	93
	26,0	29,18 ± 2,41 (8,2)	112
	39,0	40,36 ± 3,51 (8,7)	103
Ca	0,0	66,69 ± 5,39 (8,0)	-
	13,0	96,4 ± 0,91 (3,0)	114
	26,0	119,25 ± 4,87 (9,2)	100
	39,0	157,00 ± 4,14 (4,5)	115
Cu	0,0	0,26 ± 9,55 (0,004)	-
	13,0	12,34 ± 1,28 (10,3)	93
	26,0	29,70 ± 2,50 (8,4)	113
	39,0	41,40 ± 4,03 (9,7)	106
Fe	0,0	0,59 ± 1,91 (0,003)	-
	13,0	12,08 ± 1,28 (10,6)	88
	26,0	27,53 ± 0,36 (1,3)	104
	39,0	40,53 ± 4,03 (9,9)	102
K	0,0	663,96 ± 14,72 (2,2)	-
	26,04	689,94 ± 0,005 (0,1)	93
	52,08	706,39 ± 3,67 (8,6)	81
	78,1	727,19 ± 3,67 (5,8)	81
Na	0,0	4,67 ± 0,36 (7,8)	-
	13,0	15,99 ± 0,45 (4,0)	87
	26,0	33,42 ± 2,65 (9,2)	110
	39,0	49,84 ± 2,75 (6,0)	116
Mg	0,0	43,39 ± 2,70 (6,2)	-
	13,0	56,7 ± 1,37 (10,3)	102
	26,0	73,86 ± 2,57 (6,2)	114
	39,0	88,99 ± 4,22 (9,2)	116
Mn	0,0	0,75 ± 0,03 (4,8)	-
	13,0	11,88 ± 1,28 (10,8)	86
	26,0	27,21 ± 1,61 (5,9)	102
	39,0	37,34 ± 2,87 (7,5)	94
Zn	0,0	-	-
	13,0	12,08 ± 1,28 (10,6)	93
	26,0	24,94 ± 0,67 (2,6)	96
	39,0	41,66 ± 3,39 (8,1)	107

Média ± Desvio padrão, desvio padrão relativo.

5.6 Determinação da concentração total dos metais em amostras de maçãs e peras

Os valores obtidos para a determinação dos analitos presentes na casca e polpa nos diferentes cultivares de maçãs e peras por MIP OES são apresentados na Tabela 12 (K, Ca, Mg e Na) e Tabela 13 (B, Fe, Cu, Mn e Zn). Todas as amostras foram preparadas de acordo com o método descrito na seção experimental, empregando a decomposição ácida com sistema de refluxo.

Tabela 12: Resultados das concentrações totais (em mg kg⁻¹) de K, Ca, Mg e Na nas amostras de maçãs (Gala e Fuji) nas porções casca e polpa obtidos por MIP OES.

Analito	Maçã Gala		Maçã Fuji	
	Casca	Polpa	Casca	Polpa
K	1106,3 ± 61,4	847,8 ± 64,1	1086,0 ± 24,4	803,6 ± 23,1
Ca	142,1 ± 4,9	59,61 ± 3,03	78,0 ± 6,8	37,54 ± 2,63
Mg	100,8 ± 0,2	27,31 ± 3,92	107,3 ± 0,2	30,52 ± 2,30
Na	12,89 ± 0,27	25,50 ± 0,10	6,08 ± 0,31	27,0 ± 1,6

Média ± Desvio padrão.

Tabela 12: Resultados das concentrações totais (em mg kg⁻¹) de B, Fe, Cu, Mn e Zn nas amostras de maçãs (Gala e Fuji) nas porções casca e polpa obtidos por MIP OES.

Analito	Maçã Gala		Maçã Fuji	
	Casca	Polpa	Casca	Polpa
B	5,5 ± 0,8	2,91 ± 0,0005	4,63 ± 0,0006	2,58 ± 0,19
Cu	7,76 ± 0,0002	6,23 ± 0,46	5,31 ± 0,19	2,86 ± 0,19
Fe	4,63 ± 0,01	2,77 ± 0,0003	4,08 ± 0,0008	2,18 ± 0,002
Mn	3,10 ± 0,28	0,28 ± 0,0004	2,26 ± 0,12	0,27 ± 0,0004
Zn	5,79 ± 0,15	0,42 ± 0,001	1,09 ± 0,0002	0,82 ± 0,002

Média ± Desvio padrão.

Dentre os macrominerais determinados nas maçãs (Tabela 12), o que apresentou maiores teores foi o K, seguido do Ca e Mg, principalmente na porção da casca de ambas as variedades de maçãs. A Figura 10 ilustra que o

macroelemento K foi o mineral que se obteve maiores concentrações tanto na parte das cascas como nas polpas das maçãs analisadas.

O teor do elemento K variou na fração casca nos cultivares de maçãs Gala e Fuji de 1106,3 mg kg⁻¹ a 1086,0 mg kg⁻¹, respectivamente. Concentrações semelhantes foram mencionadas por Sachini et al. (2020) que encontrou na porção casca das maçãs das mesmas espécies os valores de 1061,0 mg kg⁻¹ e 1073,8 mg kg⁻¹ e na porção polpa encontrou teor de 870 mg kg⁻¹ próximo ao relatado neste trabalho. Tareen et al. (2021) também constataram que o K foi o mineral mais significativo em cascas de maçãs de diferentes cultivares. O elemento K associado ao Na regula o sistema muscular e os batimentos cardíacos, contribuem para controle da pressão osmótica, água e equilíbrio ácido-base. Além disso, o K participa da síntese de proteínas e formação de glicogênio (Pedro et al., 2016).

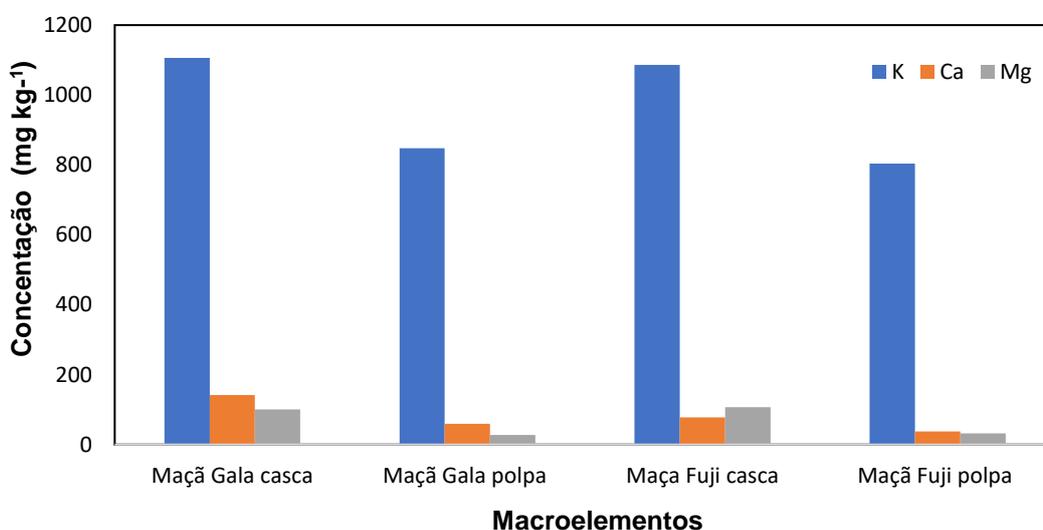


Figura 8: Concentrações dos macroelementos K, Ca e Mg nas cascas e polpas nos cultivares de maçã Gala e Fuji.

O macromineral Ca apresentou maiores teores na fração casca e polpa do cultivar Gala sendo os teores de 142,1 mg kg⁻¹ e 59,61 mg kg⁻¹ respectivamente. Valores similares observados no presente estudo, foram encontrados por STÜPP et al. (2015) em cultivar de Royal Gala de teores de 153 mg kg⁻¹ (casca)

e 58,9 mg kg⁻¹ (polpa), mas Sachini e pesquisadores (2020) indicaram valores inferiores para a polpas de maçãs que variaram entre 27,0 a 36,5 mg kg⁻¹. Já Schweitzer (2019) em pesquisa semelhante obteve quantidades de Ca na polpa de maçãs Gala e Fuji de 54,7 e 40,6 mg kg⁻¹ na devida ordem. O Ca é o mineral mais abundante no organismo e encontra-se envolvido em diversos processos fisiológicos e patológicos, fazendo parte da composição dos ossos e dentes, participando do relaxamento e da contração dos músculos, sendo importante para a função nervosa, melhorando o sistema imunológico e a coagulação sanguínea, além de regular a pressão arterial (Gharibzahedi; Jafari, 2017). Cabe salientar, que a maçã do tipo Gala apresentou maiores concentrações para todos os macronutrientes nas cascas, com exceção do Mg, em que a concentração foi de 100,8 mg kg⁻¹, enquanto na casca da maçã tipo Fuji foi de 107,3 mg kg⁻¹. Resultados semelhantes foram observados por Sachini et al. (2020) que analisou maçãs na safra de 2018/2019 e encontrou que os teores de Mg na casca foram maiores na cultivar Fuji em comparação a Gala. Assim como o Ca, o Mg também está ligado a atividades hormonais e constitui parte de ossos e dentes, atuando no relaxamento da musculatura, participando como cofator de diversas enzimas, além de estar relacionado ao funcionamento adequado do sistema endócrino e cardiovascular. A deficiência de Mg pode levar ao aparecimento de diversas doenças como diabetes mellitus, aterosclerose, depressão e alguns tipos de câncer (Nielsen, 2010; Serefko et al., 2013).

Os valores médios de Na nas polpas dos cultivares de maçã Gala e Fuji foram de 25,5 mg kg⁻¹ e 27,0 mg kg⁻¹ respectivamente, sendo estes teores superiores aos encontrados na porção cascas das maçãs. Manzoor et al (2012), em seu trabalho com variedades cascas e polpas de maçãs encontrou concentrações de Na maiores na fração polpa das frutas analisadas. Uma possível explicação para este fato pode estar relacionada diversas razões tais como: ao estado de maturação, tipo de solo, condição do solo e regime de irrigação podem causar variação nos teores de minerais em diferentes tipos de frutas, bem como em diferentes partes da mesma fruta (Leterme, 2006).

A Tabela 13 mostra a quantidades totais de microelementos determinados nas cascas, polpas das variedades de maçãs Gala e Fuji, onde pode ser observado que maiores teores dos micronutrientes estão na porção casca de

ambas as frutas e a ordem média dos microminerais encontrados nas cascas das amostras de maçã foi: $\text{Cu} > \text{B} > \text{Fe} > \text{Mn}$. Apesar disso, a porção casca da maçã Gala apresentou teores mais elevados dos minerais B, Cu, Fe, Mn e Zn.

Na Figura 11 pode-se observar as distribuições desses elementos na parte casca e polpa das variedades Gala e Fuji, evidenciando que os microelementos estão em concentrações significativas na casca da maçã Gala.

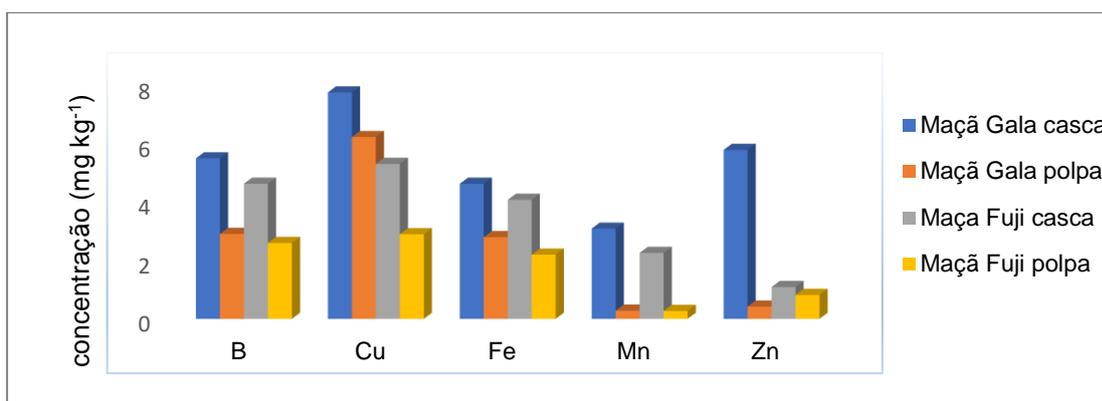


Figura 9: Comparação entre os teores dos microelementos B, Cu, Fe, Mn e Zn nas cascas e polpas cultivares de maçã Gala e Fuji.

De acordo com os dados obtidos, nota-se que o Cu foi o microelemento com maior concentração na casca no cultivar Gala $7,76 \text{ mg kg}^{-1}$ já o cultivar Fuji $5,31 \text{ mg kg}^{-1}$. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Stüpp et al. (2015) que comparou os mesmos tipos de cultivares e encontrou teores elevados de Cu na casca da variedade gala e Fuji $5,4 \text{ mg kg}^{-1}$ e $4,8 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente. O cobre, como micronutriente, é essencial para a utilização de ferro na formação de hemoglobina e na maturação de neutrófilos, porém níveis excessivos desse metal influenciam no desempenho de enzimas responsáveis por proteger o organismo contra os danos provocados pelos radicais livres. Além disso, a intoxicação aguda por este elemento causa danos no epitélio gastrointestinal (Pedrozo, 2001). A quantidade de Cu em frutas e vegetais podem variar dependendo tipo de manejo do solo, localização, cultivo e condições ambientais. Conforme, a Portaria da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Nº 685 de 27 agosto de 1998 (BRASIL, 1998), através do regulamento técnico estabelece que o limite máximo para o cobre como

contaminante em frutas e hortaliças in natura é de 10 mg kg⁻¹. Portanto, os resultados encontrados para as amostras avaliadas estão abaixo do vigente pela legislação. Seguindo do Cu o B, Fe e Mn são os micronutrientes de maior presença nas cascas de ambas as variedades de maçãs. A concentração do elemento B na casca da maçã Gala foi de 5,5 mg kg⁻¹ quanto a maçã Fuji foi de 4,63 mg kg⁻¹. Stojanovic et al (2014), estudando diferentes cultivares de maçãs encontraram valores de boro na casca da fruta próximos aos encontrados neste trabalho que foi de 4,08, 4,05 e 4,75 mg kg⁻¹. O Boro é um micronutriente de essencial relevância no sistema metabólico humano, seu consumo é associado a diversos benefícios, tais como: manutenção da saúde óssea, melhora da cicatrização, regulação de hormônios sexuais, aumento da atividade de enzimas antioxidantes, auxílio na prevenção e tratamento de diversos tipos de câncer, entre outros. Esse mineral é encontrado naturalmente em diversos alimentos como frutas, vegetais folhosos, castanhas e legumes. Estima-se que em uma dieta rica em frutas e vegetais forneça um aporte de 1,5 a 3 mg de Boro ao dia (Pizzonorno et al. 2015).

A concentração de Fe nas cascas da maçã tipo Gala e Fuji variaram de 4,64 mg kg⁻¹ e 4,08 mg kg⁻¹ respectivamente. Scortichini e colaboradores (2022), em suas pesquisas determinaram o teor de Fe em cascas de diferentes cultivares de maçãs entre, as quais a Gala e Fuji em que os valores mencionados foram de 7,8 mg kg⁻¹ para o cultivar Gala sendo este teor superior ao encontrado neste estudo e de 2,8 mg kg⁻¹ para espécie Fuji sendo esta quantidade menor ao obtido na presente pesquisa. Özcan (2012) em estudo similar encontrou na amostra de casca de maçã tipo Fuji o teor de 12,48 mg kg⁻¹ sendo superior ao valor médio encontrado neste trabalho. Stojanovic e colaboradores (2014), também observaram a presença de Fe na casca de maçãs de distintas variedades onde, os valores variaram entre 5,9 a 7,4 mg kg⁻¹ teores próximos ao obtidos no presente estudo. O micromineral Ferro é de extrema importância para o organismo humano visto que, metaboliza proteínas e ajuda na produção de hemoglobinas e enzimas logo, a deficiência de ferro é a deficiência nutricional, mais frequentemente encontrada no ser humano (Mann; Truswell, 2011), afeta a saúde e a economia, estando associada a diminuição da capacidade produtiva

de indivíduos, desempenho escolar deficiente e anemia (Etcheverry, Grusak, Fleige, 2012).

Assim como os demais microelementos, o Mn apresentou maiores teores na parte da casca dos dois cultivares de maçãs analisadas os resultados verificados para Gala foi de $2,77 \text{ mg kg}^{-1}$ e Fuji foi de $2,26 \text{ mg kg}^{-1}$. Em estudos realizados por Henríquez et al. (2010), o Mn na porção casca da maçã dos mesmos cultivares mencionaram os valores de $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (Gala) e $2,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fuji) sendo uma concentração inferior e outra próxima ao obtidos neste estudo. Živkovic et al. (2016) avaliaram o elemento Mn em cascas de maçãs de diferentes espécies e citaram teores desse micronutriente variando de $3,06$ a $3,22 \text{ mg kg}^{-1}$.

O teor Zn nas porções cascas das maçãs Gala e Fuji apresentaram uma variação de $5,79$ a $1,09 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente, sendo que o cultivar Gala apresentou maior concentração. Cervantes (2022); Gupta e pesquisadores (2022) detectaram o elemento Zn em cascas de variedades de maçãs, os quais obtiveram valores de $7,0$ e $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$, portanto resultados um pouco acima ao apresentado neste estudo. Em trabalhos como de Özcan (2012); Henríquez et al. (2010) foram encontrados valores na fração casca da maçã Fuji concordantes com a presente pesquisa que foram de $1,51$ e $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$. O Mn e Zn atuam respectivamente na cicatrização de feridas e ajudam o emagrecimento e aumento da massa (Azevedo, 2018).

Com relação as peras, os macronutrientes e micronutrientes que compõem estas frutas são fundamentais e responsáveis por vários processos metabólicos que auxiliam na manutenção da saúde. Na Tabela 14 são apresentados os resultados das concentrações totais obtidas para os macroelementos K, Ca, Mg e Na presentes nas cascas, polpas de peras dos tipos Nacional e Argentina.

Tabela 13: Resultados das concentrações totais de K, Ca, Mg e Na nas amostras de peras Nacional e Argentina nas porções casca e polpa obtidos por MIP OES. Resultados expressos em mg kg^{-1} (n=3).

Analito	Pera Nacional		Pera Argentina	
	Casca	Polpa	Casca	Polpa
K	1048,64 ± 64,43	654,66 ± 61,70	1343,0 ± 20,1	538,09 ± 2,89
Ca	204,23 ± 0,001	96,25 ± 6,97	136,0 ± 2,4	31,32 ± 0,003
Mg	48,0 ± 2,8	37,57 ± 0,56	89,1 ± 11,5	44,30 ± 2,60
Na	26,70 ± 0,80	31,35 ± 0,260	5,01 ± 0,467	1,55 ± 0,159

Média ± Desvio padrão.

Com base nos valores médios exibidos na Tabela 14, o K foi o nutriente com maiores quantidades em ambos os cultivares de peras investigadas (Nacional e Argentina). Ao comparar as porções das frutas cascas e polpas, as porções cascas obtiveram maiores teores de macroatomitos seguindo a seguinte ordem: $\text{K} > \text{Ca} > \text{Mg}$. A concentração de K variou de 1049,0 a 1343,0 mg kg^{-1} . Os teores de Ca foram de 136,0 a 204,23 mg kg^{-1} e o Mg com valores entre 48,0 a 89,1 mg kg^{-1} para as peras Nacional e Argentina, respectivamente. O mineral Na destaca-se com teor superior na polpa da cultivar Nacional com valor de 31,35 mg kg^{-1} , porém sua quantidade na porção casca foi de 26,70 (mg kg^{-1}) sendo uma concentração maior em relação com a casca da pera Argentina. Quando comparados as porções cascas das duas frutas, nota-se os elementos K e Mg possui quantidades superiores na pera Argentina e quanto a cultivar Nacional apresenta valores maiores de Ca e Na. Resultados similares foram descritos na pesquisa de Zhivkova (2020), onde os teores para K, Mg e Ca nas cascas das frutas foram de 1287,0; 87,6; 204,0 mg kg^{-1} , respectivamente. A Figura 12 demonstra a distribuição desses elementos em cascas e polpas dos cultivares de peras.

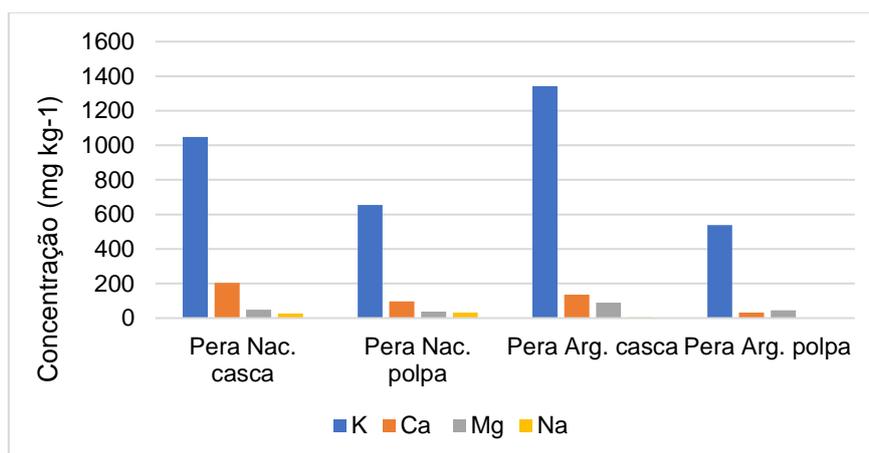


Figura 10: Distribuição dos teores de macroelementos determinados em peras Nacional e Argentina.

A Tabela 15 apresenta os resultados das concentrações médias dos microelementos nas cascas e polpas, das variedades de peras Nacional e Argentina.

Tabela 14: Resultados das concentrações totais (em mg kg⁻¹) de B, Fe, Cu, Mn e Zn nas amostras de peras Nacional e Argentina nas porções casca e polpa obtidos por MIP OES. (n=3).

Analito	Pera Nacional		Pera Argentina	
	Casca	Polpa	Casca	Polpa
B	3,12 ± 0,18	2,03 ± 0,59	3,98 ± 0,27	2,42 ± 0,15
Cu	0,91 ± 0,0006	0,26 ± 0,001	1,09 ± 0,0007	0,82 ± 0,001
Fe	3,77 ± 0,18	1,55 ± 0,001	2,84 ± 0,15	3,39 ± 0,15
Mn	0,75 ± 0,0004	0,61 ± 0,05	1,00 ± 0,15	0,27 ± 0,003
Zn	1,82 ± 0,001	1,69 ± 0,001	3,16 ± 0,19	0,41 ± 0,005

Média ± Desvio padrão

Os microelementos de uma forma geral também se apresentaram em quantidades relevantes nas cascas das amostras, sendo o elemento Fe de maior concentração na casca da pera nacional 3,77 mg kg⁻¹ e no cultivar argentina, destacou-se o B com o teor de 3,98 mg kg⁻¹. Zhivkova (2020) analisando cascas de peras relatou resultados próximos em relação ao teor de B e Fe, encontrando 3,51 e 5,39 mg kg⁻¹ nesta ordem. Na polpa da pera argentina, o nutriente Fe obteve maior concentração (3,39 mg kg⁻¹), Özcan (2012) na sua pesquisa achou

um teor aproximado de Fe na fração polpa no valor de $5,19 \text{ mg kg}^{-1}$, no entanto no estudo de Michailidis et al. (2021) com variedades de peras, mencionaram valores para porção polpa inferiores ao exposto nesta pesquisa.

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos referente aos teores de Al e Ba presentes na porção casca e polpa das amostras de maçãs do tipo Gala e Fuji e nas amostras de peras do tipo Nacional e Argentina.

Tabela 15: Resultados das concentrações totais de Al e Ba nas amostras de maçãs e peras nas porções casca e polpa obtidos por MIP-OES. Resultados expressos em mg kg^{-1} (n=3)

Analitos	Maçã Gala		Maçã Fuji	
	Casca	Polpa	Casca	Polpa
Al	$1,66 \pm 0,0001$	$0,554 \pm 0,001$	$1,63 \pm 0,0002$	$0,92 \pm 0,05$
Ba	$0,81 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,0007$	$0,831 \pm 0,001$	$0,28 \pm 0,02$
Analitos	Pera Nacional		Pera Argentina	
	Casca	Polpa	Casca	Polpa
Al	$1,04 \pm 0,001$	$1,02 \pm 0,12$	$1,37 \pm 0,001$	$1,09 \pm 0,001$
Ba	$0,781 \pm 0,001$	$0,521 \pm 0,001$	$1,47 \pm 0,13$	$0,55 \pm 0,01$

Verifica-se que as concentrações dos micronutrientes Al e Ba foram superiores na fração casca de ambas as frutas. Os teores de Al variaram de $1,66$ e $1,63 \text{ mg kg}^{-1}$; já o Ba obteve quantidades de $0,81$ e $0,831 \text{ mg kg}^{-1}$ para o cultivar Gala e Fuji respectivamente. Os teores de Al e Ba foram de $1,04$ e $1,37 \text{ mg kg}^{-1}$ para pera Nacional e de $0,781$ e $1,47 \text{ mg kg}^{-1}$ para o cultivar Argentina.

A Figura 13 ilustra um comparativo entre as concentrações médias dos elementos Al e Ba determinados nas variedades de maçãs e peras e pode-se observar que o Al tem predominância na maioria das cascas das amostras. Porém, na pera argentina, as concentrações são superiores para ambos os elementos analisados.

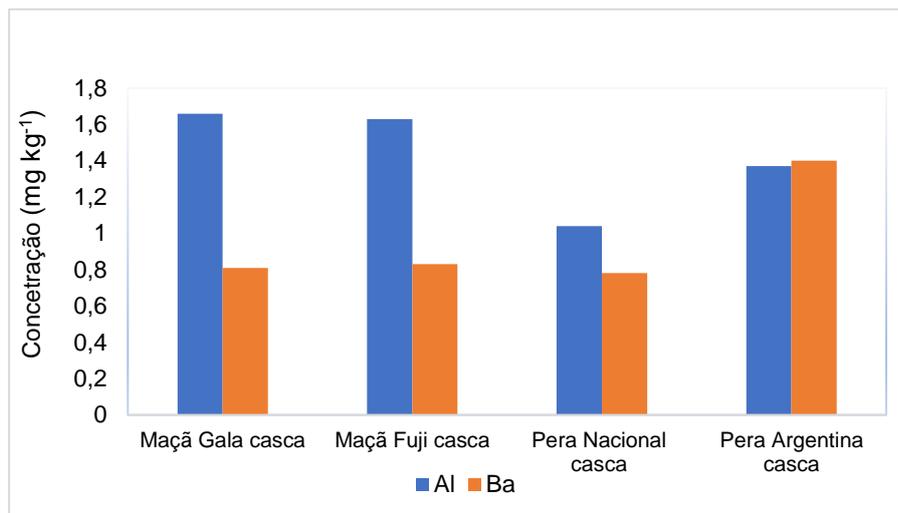


Figura 11: Concentração dos minerais Al e Ba das amostras de cascas dos cultivares de maçã e pera.

De acordo com Squitt et al. (2014) o microelemento Al possui potencial neurotóxico quando presente no organismo em excesso já que esse mineral é localizado frequentemente em cérebro de pessoas com Alzheimer, salientando-se a possibilidade de que a ingestão do alumínio aumenta o risco de desenvolver Alzheimer. A ingestão do Al conforme Oskarsson et al. (2015) indica como aceitável o consumo semanal de 2 mg kg⁻¹ corporal. Cabe ressaltar, que embora o alumínio mostrar níveis de toxicidade a legislação no Brasil não estabelece teores máximos toleráveis de alumínio para alimentos. O Ba assim com o Al, está entres os metais que podem causar efeitos nocivos ao organismo humano. O consumo de altas concentrações do elemento Ba pode causar vários problemas de saúde, como hipertensão, mau funcionamento renal e cardíaco Oskarsson et al. (2007). A legislação brasileira conforme expõe a Agência Nacional de vigilância Sanitária (ANVISA), nº 274 de 22 de setembro de 2005 (Brasil, 2005), estipula somente concentração máxima de 0,7 mg/L de Ba em água, porém não há dados sobre teores de Ba em alimentos. Logo, a WHO (2004) informa que a dose letal para humano é de 3 a 4g.

5.7 Fração bioacessível dos metais em variedades de maçãs e peras

Para determinar as quantidades bioacessíveis dos macros e microminerais nas maçãs e peras, o método de bioacessibilidade *in vitro* proposto por Minekus et al. (2014) foi empregado, conforme descrito na seção experimental. Neste método, o processo digestivo é reproduzido envolvendo a etapa da boca, gástrica e intestinal. Ao final do processo, ocorre a separação das fases líquida (sobrenadante) e fase sólida. Na fração líquida se determina a concentração bioacessível enquanto na fração sólida se obtém as informações da concentração não bioacessível. O somatório das duas frações deve ser igual ao da concentração total. As Tabelas 17, 18, 19 e 20 apresentam os resultados de concentração total (CT), concentração bioacessível (CB) e concentração não bioacessível (CNB) e fração bioacessível (FB, em %) dos analitos Al, B, Cu, Fe, K, Mg, Mn, e Zn nas variedades de maçãs e peras contidas nas cascas e polpas da fruta. Cabe ressaltar, que embora os elementos Ca e Na estão presentes nas amostras, a bioacessibilidade dos mesmos não foram avaliadas devido à presença de altas concentrações desses elementos nos reagentes usados simular o sistema gastrointestinal.

Tabela 16: Resultados das concentrações totais, frações bioacessível e não bioacessível de analitos presentes em casca e polpas de maçã Gala.

Analito	Maçã Gala - casca				
	CT	CB	FB%	CNB	% FNB
Al	1,66 ± 0,001	< LD	-	1,96 ± 0,16	118
B	5,45 ± 0,8	1,79 ± 0,0008	33	2,77 ± 0,0003	51
Cu	7,76 ± 0,0002	2,27 ± 0,2	29	4,02 ± 0,19	52
Fe	4,63 ± 0,01	0,71 ± 0,0002	15	4,62 ± 0,16	100
K	1106,34 ± 61,49	415,0 ± 9,9	38	470,78 ± 13,9	43
Mg	100,79 ± 0,20	51,71 ± 4,2	51	39,81 ± 0,20	40
Mn	3,10 ± 0,28	1,44 ± 0,06	47	2,08 ± 0,20	67
Zn	5,79 ± 0,15	0,80 ± 0,02	14	3,99 ± 0,0002	69
Analito	Maçã Gala - polpa				
	CT	CB	FB%	CNB	% FNB
Al	0,554 ± 0,008	< LD	-	0,522 ± 0,06	94
B	2,91 ± 0,0005	1,43 ± 0,008	49	1,75 ± 0,03	60
Cu	6,23 ± 0,46	4,67 ± 0,0001	75	1,78 ± 0,002	29
Fe	2,77 ± 0,0003	0,35 ± 0,002	13	2,38 ± 0,01	85
K	847,74 ± 64,13	460,8 ± 20,3	54	242,51 ± 18,2	29
Mg	27,31 ± 3,92	8,45 ± 0,25	31	16,10 ± 1,50	59
Mn	0,28 ± 0,0004	0,24 ± 0,02	86	< LD	-
Zn	0,42 ± 0,001	0,03 ± 0,0002	7	0,41 ± 0,0001	98

CT = concentração total; CB = concentração bioacessível; % FB = porcentagem fração bioacessível; CNB = concentração não bioacessível; % FNB = porcentagem fração não bioacessível; Média ± desvio-padrão.

Tabela 17: Resultados das concentrações totais, frações bioacessível e não bioacssível de analitos presentes em casca e polpas de maçã Fuji.

Analito	Maça Fuji - casca				
	CT	CB	FB%	CNB	% FNB
Al	1,63 ± 0,0002	< LD	-	1,30 ± 0,07	80
B	4,63 ± 0,0006	2,15 ± 0,0007	46	1,99 ± 0,157	42
Cu	5,31 ± 0,19	2,28 ± 0,2	42	2,27 ± 0,15	43
Fe	4,08 ± 0,0008	1,07 ± 0,005	26	2,31 ± 0,19	57
K	1086,06 ± 88,4	570,18 ± 24,4	53	456, 21 ± 1,70	42
Mg	107,28 ± 0,17	40,13 ± 3,86	38	48,26 ± 3,87	45
Mn	2,26 ± 0,12	1,07 ± 0,004	47	0,82 ± 0,0002	36
Zn	1,09 ± 0,0002	0,47 ± 0,05	43	0,49 ± 0,03	45
Maça Fuji- polpa					
	CT	CB	FB%	CNB	% FNB
Al	0,92 ± 0,05	< LD	-	0,790± 0,11	86
B	2,58 ± 0,19	1,91 ± 0,20	74	0,27 ± 0,008	10
Cu	2,86 ± 0,19	1,07 ± 0,0005	37	1,36 ± 0,003	48
Fe	2,18 ± 0,002	0,35 ± 0,01	16	2,04 ± 0,19	94
K	803,59 ± 23,13	230,39 ± 10,17	29	561,52 ± 15,59	70
Mg	30,52 ± 2,30	3,78 ± 0,25	12	21,26 ± 1,93	70
Mn	0,27 ± 0,004	0,23 ± 0,005	85	< LD	-
Zn	0,82 ± 0,002	0,26 ± 0,02	32	0,65 ± 0,0001	79

CT = concentração total; CB = concentração bioacessível; % FB = porcentagem fração bioacessível; CNB = concentração não bioacessível; % FNB = porcentagem fração não bioacessível; Média ± desvio-padrão

Tabela 18: Resultados das concentrações totais, frações bioacessível e não bioacessível de analitos presentes em casca e polpas de pera nacional.

Analito	Pera nacional - casca				
	CT	CB	FB%	CNB	% FNB
Al	1,04 ± 0,001	0,071 ± 0,0002	7	0,780 ± 0,0003	75
B	3,12 ± 0,18	1,29 ± 0,09	41	1,30 ± 0,0005	42
Cu	0,91 ± 0,0006	< LD	-	1,03 ± 0,001	113
Fe	3,77 ± 0,18	< LD	-	3,25 ± 0,18	86
K	1048,64 ± 64,43	860,3 ± 133,3	82	362,75 ± 49,87	35
Mg	47,97 ± 2,78	23,57 ± 0,72	49	21,19 ± 0,54	44
Mn	0,75 ± 0,0004	0,23 ± 0,02	31	0,65 ± 0,07	87
Zn	1,82 ± 0,001	0,35 ± 0,01	19	1,82 ± 0,001	100
	Pera nacional - polpa				
	CT	CB	FB%	CNB	% FNB
Al	1,02 ± 0,12	0,07 ± 0,12	7	0,77 ± 0,01	76
B	2,03 ± 0,59	1,29 ± 0,10	64	1,10 ± 0,11	54
Cu	0,26 ± 0,001	< LD	-	0,27 ± 0,02	103
Fe	1,55 ± 0,001	1,07 ± 0,003	69	0,27 ± 0,02	17
K	654,66 ± 61,70	242,96 ± 7,64	37	357,47 ± 27,7	55
Mg	37,57 ± 0,56	26,45 ± 2,79	70	5,64 ± 0,10	15
Mn	0,61 ± 0,05	0,25 ± 0,007	41	0,38 ± 0,04	62
Zn	1,69 ± 0,001	1,97 ± 0,25	116	< LD	-

CT = concentração total; CB = concentração bioacessível; % FB = porcentagem fração bioacessível; CNB = concentração não bioacessível; % FNB = porcentagem fração não bioacessível; Média ± desvio-padrão.

Tabela 19: Resultados das concentrações totais, frações bioacessível e não bioacessível de analitos presentes em casca e polpas de pera argentina.

Analito	Pera argentina - casca				
	CT	CB	FB%	CNB	% FNB
Al	1,37 ± 0,001	0,22 ± 0,03	16	1,37 ± 0,03	100
B	3,98 ± 0,27	2,18 ± 0,12	55	1,64 ± 0,003	41
Cu	1,09 ± 0,0006	< LD	-	1,09 ± 0,001	100
Fe	2,84 ± 0,15	< LD	-	2,61 ± 0,19	92
K	1342,94 ± 20,55	1166,22 ± 122,18	87	82,82 ± 4,27	6
Mg	89,11 ± 11,49	38,51 ± 1,07	43	33,39 ± 2,52	38
Mn	1,00 ± 0,15	0,55 ± 0,02	55	0,31 ± 0,01	31
Zn	3,16 ± 0,19	2,15 ± 0,007	68	0,54 ± 0,0004	17

Analito	Pera argentina- polpa				
	CT	CB	FB%	CNB	% FNB
Al	1,09 ± 0,001	0,26 ± 0,02	24	0,62 ± 0,02	57
B	2,42 ± 0,15	0,86 ± 0,0005	36	1,59 ± 0,02	66
Cu	0,82 ± 0,001	< LD	-	0,86 ± 0,09	105
Fe	3,39 ± 0,15	1,07 ± 0,001	32	2,36 ± 0,18	70
K	538,09 ± 2,89	390,55 ± 28,72	73	174,47 ± 19,3	32
Mg	44,30 ± 2,55	26,09 ± 4,32	59	19,25 ± 1,06	43
Mn	0,27 ± 0,003	0,31 ± 0,02	115	< LD	-
Zn	0,41 ± 0,004	0,35 ± 0,002	85	< LD	-

CT = concentração total; CB = concentração bioacessível; % FB = porcentagem fração bioacessível; CNB = concentração não bioacessível; % FNB = porcentagem fração não bioacessível; Média ± desvio-padrão.

Os microelementos K e Mg apresentaram frações bioacessíveis expressivas tanto nas porções casca como na polpa das variedades de maçãs e peras investigadas. Ao verificarmos os cultivares de maçãs (Tabelas 17 e 18), observamos que o elemento K obteve maiores percentuais bioacessibilidade na casca da maçã Fuji com teor de 53 % e o cultivar Gala apresentou percentuais maiores na porção polpa no valor de 54%. Já o mineral Mg exibiu concentrações de bioacessibilidade superiores na maçã Gala no teor 51% na casca e 31% na polpa; a cultivar Fuji apresentou valores menores de 37% casca e 12% polpa.

Com relação aos tipos de peras investigadas, o macromineral K destacou-se com valores de bioacessibilidade elevados na cultivar argentina em ambas as porções casca e polpa sendo de 87 e 72% nesta ordem. A pera nacional teve um percentual bioacessível que variou de 82 – 37% sendo para casca e polpa, respectivamente. O Mg mostrou quantidades de bioacessibilidade predominantes na fração polpa de ambos os cultivares variando entre 70 e 59%. Tognon (2012) avaliou as frações bioacessibilidade em maçã, banana, cupuaçu, graviola e hortaliças e o K mostrou uma variação bastante elevada de 85,3 a 96,3% e Mg de 84,3 a 90,6%. Na pesquisa de Schulz et al. (2017) com fruto da palmeira juçara nota-se que os conteúdos de bioacessíveis para os elementos K e Mg são em maiores percentuais.

Dentre os microminerais, a casca da maçã Fuji encontra-se em proporção mais relevante para todos os elementos avaliados sendo na seguinte ordem de bioacessibilidade: Mn > B > Zn > Cu > Fe e correspondendo aos percentuais de 47%, 46%, 43 %, 42% e 26 %, respectivamente. Em relação a porção casca da cultivar Gala, o mineral Mn foi o único que teve um percentual maior que ao da maçã Fuji que foi de 51 %. Ao comparar as polpas de ambos os cultivares de maçã, observou-se que os micronutrientes com maiores valores de bioacessibilidade foram de 86% para o Mn e 75% de Cu na maçã Gala. O cultivar Fuji com valores de 85%, 74%, 37% e 32% para os minerais Mn, B, Cu e Zn na devida ordem. O Mn foi considerado o mineral mais bioacessível para todas as porções (casca e polpa) das frutas analisadas, estando em teores de entre 47 e 51% na fração casca da maçã Fuji e Gala respectivamente, e percentuais mais significativos na polpa das duas variedades sendo de 86% na maçã Gala e 84% na Fuji. O Mn na polpa da pera argentina obteve valores bem superiores ao comparar com cultivar nacional a concentração de bioacessibilidade foi de 55% casca e de 115% polpa. Resultados pouco inferiores a presente pesquisa foi relatada por Jacobs e colaboradores (2021) ao avaliarem cascas de variedades de uvas onde as quantidades variaram entre de 34,9 e 43,7%. Logo, no que se refere as polpas de frutas, Louzada (2022) também obteve elevadas percentagens de Mn bioacessível em polpas de diferentes cultivares de pêssegos na taxa de 54 a 79%.

A bioacessibilidade do mineral B exibiu percentuais consideráveis na cultivar de maçã Fuji na casca com 43% e na polpa 74%. Já a maçã Gala demonstrou somente percentual maior na porção polpa de 49%. A pera argentina apresentou fração mais significativa na porção casca com o teor de 55% e na cultivar nacional valores mais elevados de 64%. De acordo com Uluisik (2018); Bialek et al. (2019) as principais fonte de obtenção de B é através da ingestão frutas, vegetais e água. É um elemento facilmente absorvido pelo trato gastrointestinal assim que, entra no organismo, este é hidrolisado a ácido bórico, o qual é absorvido pelo enterócito e transportado, perante o exposto pode-se constatar que este processo é capaz de cooperar para percentuais bioacessíveis mais elevados de B.

O elemento Zn apresentou frações bioacessíveis superiores na maçã Fuji tanto na casca (43%) quanto na polpa (32%). Vale salientar, que compostos como os taninos presentes em maçãs, frutas verdes e uvas podem ser vistos como fortes inibidores de absorção de Zn e Fe pelo organismo humano HIGASHIJIMA (2020). Por outra lado, a pera argentina demonstrou maiores quantidades de bioacessibilidade na casca que foi de 68% e a polpa com 85%, umas das possíveis explicações desse alto teores podem estar diretamente ligada com maturação da fruta, pois segundo Schulz (2015) a fração bioacessível do Zn aumentou em frutos maduros.

O cobre apresentou teores elevados nas amostras de maçãs com teores bioacessíveis de 42% para casca da maçã Fuji e 75% na polpa da espécie Gala. Nas variedades de peras, a concentração foi menor que o LD. De acordo com Crews et al. (1985), a fração bioacessível de Cu em alimentos podem variar de 5 e 90% em cereais, carnes, frutos e vegetais. Pohl (2012) explica em seu estudo que a alta bioacessibilidade do Cu pode estar associada a tendência desse metal complexar com elementos como polifenóis, proteínas e peptídeos.

O micromineral Fe foi o elemento com menos bioacessibilidade com teores de 26% para a maçã Fuji e 15% para a maçã Gala, nos cultivares de pera somente na polpa da pera argentina apresentou percentual de bioacessibilidade de 32% as demais porções ficaram abaixo do LD. Diante ao exposto por Young e pesquisadores (2009), uma das explicações para percentuais bioacessíveis

menores seria os inibidores da absorção de Fe: fibras, oxalatos, fosfatos, vitamina A. Tendo em vista as variedades de frutas pesquisadas que estão entre os elementos ricos em fibras, pois conforme a tabela TACO (2011) as maçãs contêm de 1,3 a 2,0 g de fibra fato que pode corroborar com a baixos percentuais de bioacessibilidade desde mineral. Vale salientar, que os percentuais das polpas dos cultivares de maçãs Gala e Fuji também foram inferiores variando entre 13 e 16% respectivamente. Khouzam et al (2011) ao determinarem a bioacessibilidade de microelementos em maçãs independente da fração casca e polpa, observaram percentuais elevados para os elementos Mn, Zn e Cu e menor valor bioacessível ao Fe, ordem concordante com o presente estudo.

Para o Al, as variações de bioacessibilidade entre as cultivares de maçãs tanto nas porções cascas e polpas as concentrações ficaram abaixo do LD. Já a peras tipo argentina apresentou frações bioacessíveis mais expressivas ficaram entre 15 e 24% na casca e polpa respectivamente. Em estudos como de Louzada (2022) foram verificados os teores de Al entre 22 e 78% em polpas de pêsegos, Schulz (2015) relatou valor de bioacessibilidade de 35,1% em polpa de fruto da palmeira juçara e Da Silva e colaboradores (2015) avaliaram vegetais e os teores variaram entre 9,6 e 11,1 %.

É importante enfatizar que a fração de elementos minerais que pode ser bioacessível para absorção é dependente da especiação dos elementos, do comportamento de espécies de complexos organometálicos no trato gastrointestinal e das interações com a matriz alimentar (Khouzam; Pohl; Lobinski, 2011). Além disso, fatores inerentes, como a presença de antinutrientes minerais (ácido fítico, polifenóis e fibra alimentar) e barreiras físicas (macronutrientes circundantes e parede celular) Rousseau et al. (2020). Vale salientar ainda que existe muitos estudos sobre a bioacessibilidade, mas a literatura é insuficiente em relação a bioacessibilidade de macro e microelementos em cascas e polpas de frutas, portanto a estudos que envolve os compostos fenólicos e bioacessibilidade são mais explorados.

5.8 Compostos fenólicos

A Tabela 21 apresenta os valores obtidos da concentração total de compostos fenólicos por espectrometria UV-Vis para as amostras de fruta inteira, casca e polpa nas diferentes cultivares de maçã e pera analisadas. Os resultados estão apresentados em mg de equivalentes de ácido gálico por 100g de fruta seca.

Tabela 20: Concentração total de compostos fenólicos na fruta inteira, na polpa e na casca das amostras de maçã (Gala e Fuji) e de pera (Nacional e Argentina)

Amostras	Fruta inteira	Casca	Polpa
Maçã Gala	131,04 ± 12,92 (9,8)	164,85 ± 11,44 (6,9)	127,11 ± 3,50 (2,6) *
Maçã Fuji	229,15 ± 6,67 (7,3)	307,60 ± 21,82 (7,1)	272,45 ± 22,13 (8,1)
Pera Nacional	120,66 ± 7,40 (6,3)	235,23 ± 8,61 (3,6)	90,47 ± 1,88 (2,1)
Pera Argentina	135,58 ± 2,87 (2,9)	309,96 ± 18,30 (3,3)	199,85 ± 14,14 (7,1)

*Média ± desvio padrão, desvio padrão relativo (%).

A concentração de compostos fenólicos totais obtidos para a maçã Gala (polpa+casca) foi de 131,04 mg 100 g⁻¹, sendo este valor próximo ao relatado por CIEŠLIK, et. al. (2006) (132 mg 100 g⁻¹). Para a maçã Fuji inteira, o teor foi de 229,15 mg 100 g⁻¹, semelhante ao relatado por Liu (2001) que foi de 230,49 100 g⁻¹. Valores aproximados foram relatados por Polat et al. (2018) em diferentes cultivares de maçãs inteiras, onde as médias dos valores oscilaram entre 239, 22 e 126,42 mg 100 g⁻¹.

Os teores de compostos fenólicos nas cascas de ambas as maçãs foram maiores que na polpa ou na fruta inteira, sendo que a maçã Gala apresentou um valor de 164,85 mg 100 g⁻¹, valor semelhante ao relatado por Wang et al. (2015) que foi de 164,18 mg 100 g. Na casca da maçã Fuji foi observado um valor de 307,60 mg 100 g⁻¹, sendo este valor um pouco maior ao relatado por Drogoudi (2011) que foi de 285,75 mg 100 g⁻¹. Sachini (2019) em variedades de maçãs, obteve teores de compostos fenólicos na casca da fruta similares aos encontrados no presente estudo (306,5 mg 100 g⁻¹ e 312,6 mg 100 g⁻¹), sendo que para o conteúdo de polifenóis no cultivar de maçã do tipo Fuji, obteve um teor de 389,1 mg100 g⁻¹, um pouco superior ao encontrado em nosso estudo.

O teor de compostos fenólicos totais determinados nas polpas das maçãs Gala e Fuji foram de 127,11 mg 100 g⁻¹ e 272,45 mg 100 g⁻¹, respectivamente. Corona LEO et. al. (2020) relatou teores de compostos fenólicos que variaram de 109, 20 mg 100 g⁻¹ e 257,20 mg 100 g⁻¹, sendo estes valores inferiores aos averiguados na pesquisa.

De acordo com os estudos realizados por Imeh (2002) foi constatado que os teores de compostos fenólicos em maçãs podem variar entre diferentes cultivares, condições de cultivos, práticas culturais, maturação, modo de armazenamento pós-colheita e processamento. Outro trabalho relevante que corroborou com este fato foi o de Muresan et. al. (2012), onde verificou-se que o teor de fenólicos totais da casca das maçãs foi influenciado pela cultivar, momento de colheita e posição do fruto na coroa.

Para as amostras de peras, também foi observado que os maiores valores de compostos fenólicos foram encontrados na casca.

O conteúdo de polifenóis totais (PTs) encontram-se dentre os grupos que afetam a bioacessibilidade de macro e micronutrientes são os chamados fatores antinutricionais, devido à sua capacidade de quelar minerais, resultando em complexos indigestíveis e limitando a bioacessibilidade do mineral (Raes et al., 2014; Goff, 2018; Rousseau et al., 2020). Logo, cabe ressaltar que a absorção de macro e microelementos pode ser facilitada pela presença de aminoácidos, fosfatos, ácidos orgânicos e proteína. A presença de compostos fenólicos e ácido ascórbico em alimentos aumentam a bioacessibilidade de minerais (Pereira; Hessel, 2009; Vitali et al., 2008; Ramosa et al., 2012; Lima et al., 2014). Sendo assim, nota-se no presente estudo que os cultivares de maçã Gala, pera nacional e argentina obtiveram percentuais bioacessíveis mais elevados nas suas porções polpas, por outro lado, os resultados de polifenóis para as mesmas que estão expostos na Tabela 21 foram menores. Neste caso, verifica-se que quanto menor os teores fenólicos, maiores as frações bioacessíveis de alguns elementos (Cu, Mn e Zn). Porém, a maçã Fuji apresentou concentrações superiores de bioacessibilidade na porção casca e maiores teores de compostos fenólicos. Em vista disso, observa-se que os polifenóis podem exercer influência na bioacessibilidade de determinados nutrientes em matrizes alimentares, como já observado em outros trabalhos com frutas como por exemplo em pêssegos por Louzada et al. (2022) e frutas vermelhas por Pereira colaboradores (2018).

6. Considerações finais

O procedimento proposto para determinação total dos macros e microelementos presentes nas diferentes espécies de cascas e polpas de maçãs e peras, utilizando o método de decomposição ácida com sistema de refluxo aplicado para o preparo das amostras demonstrou ser satisfatório e eficaz na quantificação de Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn e Zn por MIP OES. A exatidão do método pode ser comprovada através dos testes de adição e recuperação de analitos onde, a taxa de recuperação foi de 81–119%, consideradas adequadas analiticamente para a técnica multielementar empregada. A metodologia mostrou-se adequada para determinar os elementos de interesses nas amostras, pois os resultados foram exatos e precisos.

Os conteúdos de polifenóis demonstraram maiores concentrações na casca de todas as frutas analisadas quando comparadas com a polpa. Entretanto, a maçã Fuji e a pera argentina apresentaram quantidades mais expressivas de compostos fenólicos nesta porção.

O estudo de bioacessibilidade, avaliada sobre condições simuladas de digestão *in vitro*, realizado nas variedades de cascas e polpas de maçãs e peras, permitiu determinar os teores de fração bioacessível para os macro e microelementos Al, B, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn. O elemento Mn foi o mais bioacessível nas porções cascas e polpas nos cultivares de maçãs na faixa de 47 a 86%, já as peras (casca e polpa) apresentaram quantidades de bioacessibilidade maiores para o elemento Zn numa faixa de 68 a 116% e seguido pelo Mn 115% (polpa).

Por fim, esta pesquisa vem contribuir e corroborar com estudos referentes a relevância da ingestão de frutas com cascas ou descascadas. Visto que, os resultados obtidos para as análises das cascas e polpas das maçãs e peras evidenciaram que os cultivares analisados apresentaram porções significativas de macro e microelementos e compostos fenólicos na parte das cascas. No entanto, as frações bioacessíveis dos elementos determinados foram maiores na porções polpas das frutas. Portanto, o trabalho sugere consumir maçã ou pera com a casca, pois embora os percentuais de bioacessibilidade foram

maiores na polpas das frutas, como visto neste estudo, contribui com excelentes fontes de minerais essenciais a saúde humana. Sendo assim, o consumo dessas frutas em sua totalidade cooperam com alto valor nutricional garantido diversos benefícios ao organismo atuando na prevenção e combate de várias doenças.

Referências bibliográficas

ABREU, C. B; RIBEIRO, M, O; PINHO, C. S; CARNEIRO, C, N; AZEVEDO NETO, A. D; SOUZA, M. O; DIAS, F. S. Exploratory analysis in the evaluation of stress due to aluminum presence in *Physalis angulata* L. and multielement determination by microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 5598–560, 2021.

ABU-HIAMED, Hind Abd-alluh. Research Article Chemical Composition, Flavonoids and β -sitosterol Contents of Pulp and Rind of Watermelon (*Citrullus lanatus*) Fruit. **Pakistan Journal of Nutrition**, v. 16 p. 502 – 507, 2017.

AGAPOMI- Associação Gaúcha de Produtores de Maçã. Maçã e Saúde. Disponível.: <https://agapomi.com.br> Acesso em: 14 Abril. 2022.

AGILENT TECHNOLOGIES. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) - Application eHandbook. 167 p., 2015.

ALBERTI, A.; ZIELINSKI, A.A.F.; COUTO, M.; JUDACEWSKI, P.; MAFRA, L.I.; NOGUEIRA, A. Distribution of phenolic compounds and antioxidant capacity in apples tissues during ripening. **Journal Food Science Technology**, v.54, p. 1511–1518, 2017.

ALTAF, Adil, et al. Study of the drying behavior of solar dryer and proximate analysis of the dried pear (*Pyrus communis*) and peach (*Prunus persica*). **Pakistan Journal of Agricultural Sciences**, v. 57, 2020.

ALVES, Maikon Passos Amilton et al. **Ondas de frio em Santa Catarina: impactos no cultivo de maçã no município de São Joaquim**. 2020, 177p. Tese (Doutorado em Geografia) - Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Federal de Santa Catarina, São Joaquim, 2020.

AMAIS, Renata S. et al. 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.

ANDRADE, J. C. de. **Composição nutricional de frutos não convencionais da família Myrtaceae**. 2019.101 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos e seu Anexo: Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos. Disponível em: . http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm> Acesso: em nov. de 2022.

APREA, E.; CHARLES, M.; ENDRIZZI, I.; COROLLARO, M.L.; BETTA, E.; BIASIOLI, F.; GASPERI, F. Sweet taste in apple: the role of sorbitol, individual sugars, organic acids and volatile compounds. **Scientific Reports** - Nature. v. 7, p. 44950, 2017.

Atlas Big-Principais países produtores de maçã (2021). disponível em <https://www.atlasbig.com>> Acesso: em abril de 2022.

AWAD, M.; JAGER, A.; VAN DER PLAS, L.; VAN DER KROL, A. Flavonoid and chlorogenic acid changes in skin of Elstar and Jonagold apples during development and ripening. **Scientia Horticulturae**, v. 90, p. 69-83, 2001.

BIAŁEK, M., et al. Selected physiological effects of boron compounds for animals and humans. A review. **Journal of Animal and Feed Sciences**, v. 28 p. 307-320, 2019.

BJARNASON, I. T.; SHERWOOD, R. A. Clinical biochemistry of the gastrointestinal tract. *Clinical biochemistry: metabolic and clinical aspects*. 3rd ed. Churchill 41 Livingstone, London: UK, p. 214-30, 2014.

BONDONNO, Nicola P., et al. The cardiovascular health benefits of apples: Whole fruit vs. isolated compounds. **Trends in Food Science & Technology**, V.69, p. 243-256, 2017.

BONEMANN, D. H., et al. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in tomatoes and their derivatives by MIP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, 96: 103716, 2021.

BRAMONT, Wagner Barbosa, et al. Comparação da composição centesimal, mineral e fitoquímica de polpas e cascas de dez diferentes frutas. **Química Nova**, v. 10. p. 811 – 823, 2018.

BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "Regulamento Técnico Para Águas Envasadas E Gelo". **Diário Oficial da União**, Brasília.

BRESSY, F. C.; BRITO, G. B.; BARBOSA, I. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 145–149, 2013.

CAMILO, A. P.; Denardi, F. Cultivares: Descrição e comportamento no sul do Brasil. In: A cultura da macieira. Florianópolis, p.743, 2006.

CARDOSO, C. et al. Bioaccessibility assessment methodologies and their consequences for the risk-benefit evaluation of food. **Trends in Food Science & Technology**, v. 41, p. 5-23, 2014.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**, 2ª Ed. rev., Campinas -SP, Editora da UNICAMP, 2003, 202p

CIEŚLIK, Ewa; GREȔA, Anna; ADAMUS, Wiktor. Contents of polyphenols in fruit and vegetables. **Food chemistry**, v. 94, p. 135-142, 2006.

Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo- CEAGESP; principais variedades de maçã comercializadas na Ceagesp. Disponível: <https://ceagesp.gov.br> Acesso em: 21 Abril. 2022.

CORONA LEO, Lizbeth Sandra; HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, Diana Maylet; MEZA-MÁRQUEZ, Ofelia Gabriela. Analysis of physico chemical parameters, phenolic compounds and antioxidant capacity of peel, pulp and whole fruit of five apple varieties (*Malus doméstica*) harvested in Mexico. **Biotecnia**, v. 22, p. 166-174, 2020.

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

CREWS H. M.; BURREL J. A.; Mc WEENY D. J. Trace Element Solubility from Food Following Enzymolysis. **Originalarbeiten**. V. 180, p. 221-226, 1985.

DA SILVA, Emanuelli do Nascimento, et al. Use of in vitro digestion method and theoretical calculations to evaluate the bioaccessibility of Al, Cd, Fe and Zn in lettuce and cole by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v.119, p. 152-158, 2015.

DROGOUDI, Pavlina D.; PANTELIDIS, Georgios. Effect of position on canopy and harvest time on fruit physico-chemical and antioxidant properties in different apple cultivars. **Scientia Horticulturae**, v. 129, n. 4, p. 752-760, 2011.

FAORO, I. D.; ORTH, A. I. Qualidade de frutos da pereira-japonesa colhidos em duas regiões de Santa Catarina, Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal**, v.32, n.1, p.308-315, 2010

FAOSTAT. Food and Agriculture Data. Available online: <http://www.fao.org/faostat>; acesso em: 10 abril 2022.

FIORAVANTI, Maria Isabel Andrekowisk. **Minerais em fórmula infantil e leite: estudo do teor total e da bioaccessibilidade**. 2020, 128 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 2020.

FIOROTO, A. M. **Estudos de métodos para avaliar a biodisponibilidade de Fe, Cu e Zn em presença de mesocarpo de babaçu**. 2013, 93 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós- Graduação em Ciências Químicas, - Universidade de São Paulo Instituto de Química, São Paulo- Universidade de São Paulo Instituto de Química, São Paulo, 2013.

GIBBERT, Luciana, et al. Nutritional potential of Red Jambo fruit: dietary fibers, minerals, antioxidant potential, and bioaccessibility of phenolic compounds. **Research, Society and Development**, v.11, 2022.

GOFF, J. P. Invited review: Mineral absorption mechanisms, mineral interactions that affect acid–base and antioxidant status, and diet considerations to improve mineral status. **Journal Dairy Science**, v. 101, p. 2763 – 2813, 2018.

GONCALVES, D. A.; MCSWEENET, T.; DONATU, G. L. Characteristics of resonant iris microwave-induced nitrogen plasma. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 31, p. 1097 - 1104, 2016.

Gouveia, Sandro T., et al. "Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations." **Analytica Chimica Acta** 445. V.2 p. 269-275, 2001.

GRAY, P. J.; MINDAK, W. R.; CHENG, J. Elemental Analysis Manual. 2015.

GRINDLAY, G.; GRAS, L.; MORA, J.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. D. Carbon, sulfúfur, and phosphorous based charge transfer reactions in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 115, p. 8-15, 2016.

GRINDLAY, Guillermo, et al. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.86, p.42-49, 2013.

HAUAGGE, Roberto. Potencialidade para a pomicultura no Estado do Paraná. I Encontro Paranaense de Fruticultura. Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2007.

HIGASHIJIMA, Neide Setsuco, et al. Fatores antinutricionais na alimentação humana. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 27, 2020,

HOLCROFT, Deirdre. Water relations in harvested fresh produce. *PEF White Paper*. v.15, p. 263-273, 2015.

HUSSAIN, Syed Zameer, et al. *Fruits Grown in Highland Regions of the Himalayas*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2021.

IAQUINTA, Fiorella; PISTON, Mariela; MACHADO, Ignacio. In vitro bioaccessibility of Cu and Zn in cooked beef cuts. *LWT*, 2021, 150: 112027.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. Produção agrícola estadual lavoura permanente: peras. 2020. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estadosat/>. Acesso em: 14 Abril. 2022.

IMEH, U.; KHOKBAR, S. Distribution of conjugated and free phenols in fruits: Antioxidant activity and cultivar variations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 6301-6306, 2002.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientações sobre validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE-008, 2020, rev. 9, 30 p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, Capítulo IV, p. 83-160, 2008

JACOBS, Bruno, et al. Avaliação da concentração total e da fração bioacessível de metais em amostras de casca de uva de cultivares Tannat e Cabernet Sauvignon por MIP OES. **Química Nova**, v.44, p.547-552, 2021.

JANKOWSKI, K. J. & RESZKE, E. **Microwave induced plasma analytical spectrometry**. Cambridge: RSC Publishing, 2011.

JOHN, AS, et al. "Estudo comparativo da composição química de cinco variedades de pera em três estádios de maturação." In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 22., 2012, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: SBF, p. 1 – 5, 2012.

KHOUZAM, R. B.; POHL, P.; LOBINSKI, R. Bioaccessibility of essential elements from white cheese, bread, fruit and vegetables. **Talanta**, v. 86, p. 425– 428, 2011.

KORN, M. G. A.; MORTE, E. S. B.; DOS SANTOS, D. C. M. B.; CASTRO, J. T.; BARBOSA, J. T. P.; TEIXEIRA, A. P.; FERNANDES, A. P.; WELZ, B.; DOS SANTOS, W. P. C.; DOS SANTOS, E. B. G. N.; KORN, M. Sample Preparation for the Determination of Metals in Food Samples Using Spectroanalytical Methods - **A Review**. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, p. 67-92, 2008.

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**. 2. ed. São Paulo: Edit SBQ, Sociedade Brasileira de Química, 2019.

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

LAJOLO, F. M.; MERCADANTE, A. Z. *Química e Bioquímica dos Alimentos*. 1º. ed. Rio de Janeiro: **Atheneu**, 2017. 432 p. v. 2. ISBN 9788538808510. Disponível em: <https://plataforma.bvirtual.com.br/Acervo/Publicacao/180465>. Acesso em: 18jan. 2022.

LEWEN, N. The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the determination of trace elements in pharmaceuticals. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 55, p. 653-661, 2011.

LIMA, A. C. S. et al. 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 digestio. **Food Chemistry**, v.161, p. 142-147,2014.

LIMA, Alexandre F. et al. Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 40-44, 2015.

Lin, Lianzhu, et al. Monomeric phenolics in different parts of high-acid apple (*Malus sieversii* f. *niedzwetzkyana* (Dieck) Langenf): a promising source of antioxidants for application in nutraceuticals. **International Journal of Food Science & Technology**, v.53, p.1503-1509, 2018.

LIU, Rui Hai; EBERHARDT, Marian V.; LEE, Chang Yong. Antioxidant and antiproliferative activities of selected New York apple cultivars. **New York Fruit Quarterly**, v. 9 p. 15-1, 2001.

LOUZADA, Ana Renata da Rosa. **Desenvolvimento de Método Analítico para a Avaliação da Concentração Total e Fração Bioacessível de Minerais em Pêssegos por MIP OES**. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

LUCHI, V.L. Botânica e Fisiologia. In: EPAGRI (Org.). **A Cultura da macieira**. Florianópolis, p. 59-102, 2002.

MARTIN, M. S.; PETRI, J. J.; BRIGHENTI, A. F. A maçã 'Fuji' da região de São Joaquim tem potencial para uma indicação geográfica? **Agropecuária Catarinense**, v.32, p. 13- 14, 2019.

MAXIMIANO, A.R.; TAVEIRA, A.T.; SILVA, B.P.S; MARTINS, M. E.; CIABOTTI, S. Determinação da composição centesimal da Maçã Gala (*Malus doméstica* Borkh). In: Seminário de Iniciação Científica e Inovação Tecnológica, Uberaba, 2011. Resumos. Uberaba: IFTM, SIN, 2011.

MINEKUS, M. et al. A standardised static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus. **Food Funct.**, v. 5, p. 1113–1124, 2014.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; LINS NETO, E. M. F.; ARAÚJO, E. L.; ALBUQUERQUE, M. M.; AMORIM, E. L. A. The effects of seasonal climate changes in the Caatinga on tannin levels in *Myracrodruon urundeuva* (Engl.) Fr. All. And *Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.16, p.338-344, 2006.

MONTERO, I. F. et al. Nutrients in Amazonian fruit pulps with functional and pharmacological interest. **African Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 14, n. 5, p. 118-127, 2020.

MÜLLER, A., et al. Advances of nitrogen microwave plasma for optical emission spectrometry and applications in elemental analysis: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, p. 2113-2131, 2020.

MUREŞAN, Elena Andruta et al. Total phenolic content changes during apple growth as a function of variety and fruit position in the crown. **Journal of Agroalimentary Proc Technologies**, v. 18, n. 4, p. 341-344, 2012.

MUSACCHI, Stefano; SERRA, Sara. Apple fruit quality: Overview on pre-harvest factors. **Scientia Horticulturae**, v. 234, p. 409-430, 2018.

NAKASU, B. H.; Herter, F. G.; Camelatto, D.; Reisser Júnior, C.; Fortes, J. F.; Castro, L. A. S. de; Raseira, A.; Freire, C. J. da S.; Basso, C. Faoro, I.; PETRI, J. L.; Leite, G. B.; Pereira, J. F. M.; Flores Cantillano, R. F.; Veríssimo, V.; Simões, F. A. Cultura da pera / **Embrapa Clima Temperado**. – Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. V. 58 p. 11-13,2007.

NIC, M. et al. Compendium of Chemical Terminology Gold Book. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014-. ISSN 0033-4545.v. 2

Nogueira, A., Zardo, D. M., KvitschaL, M. V., Couto, M., Zielinski, A. A. F. & Alberti, A. Diversificação de negócios na propriedade frutícola: processamento de maçã. **Brazilian Journal of Development**, v.5, p.18734-18742, 2019.

NUNES, Jarderlany Sousa, et al. Influência da temperatura de secagem nas propriedades físico-química de resíduos abacaxi. **Revista Agropecuária Técnica**, v.1, p.41-46, 2017.

OLIVEIRA, I. V. M.; LOPES, P. R. C.; SILVA-MATOS, R. R. S.. Phenological characterization of pear trees (*Pyrus communis* L.) 'princesinha' under semiarid conditions in the northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 39, 2017.

OLIVEIRA, R. DE 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.

ORESTE, E. Q.; JESUS, A.; OLIVEIRA, R. M.; 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**, v. 109, p. 5-9, 2013.

OZBEK, Nil; AKMAN, Suleyman. Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry. **Food chemistry**, v. 200, p. 245-248, 2016.

OZBEK, Nil; TINAS, Hande; ATESPARE, Asu Ece. A procedure for the determination of trace metals in rice varieties using microwave induced plasma atomic emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 474-478, 2019.

PAKUSZEWSKI, Giovani et al. **Avaliação das concentrações de constituintes inorgânicos presentes na banana sv. Nanicão cultivada no município de**

Corupá (SC). 2019, 68 p. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

PASA, M.S. et al. Hábito de frutificação e produção de pereiras sobre diferentes portaenxertos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 46, p. 998-1005, 2011.

Patricia, V. M., Syaputri, F. N., Tugon, T. D. A., Mardhatillah, A. Antioxidant Properties of *Pyrus communis* and *Pyrus pyrifolia* Peel Extracts. **Borneo Journal of Pharmacy**, v. 3, p. 64- 70, 2020.

PAVARINI, D. P.; PAVARINI, S. P.; NIEHUES, M.; LOPES, N. P. Exogenous influences on plant secondary metabolite levels. **Animal Feed Science and Technology**, V.176, p. 5-16, 2012.

PEIXOTO, R. R. A et al. Study of the factors influencing the bioaccessibility of 10 elements from chocolate drink powder. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 48, p. 41-47, 2016.

PEREIRA, Camila Corrêa et al. 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, Thalita Cremonesi; HESSEL, Gabriel. Deficiência de zinco em crianças e adolescentes com doenças hepáticas crônicas. **Rev. paul. Pediatr**, v.27, p. 322-328, 2009.

POHL, P.; STECKA, H.; GREDA, K.; JAMROZ, P. Bioaccessibility of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn and Zn from commercial bee honeys. **Food Chemistry**, v. 134, p. 392–396. 2012b.

POLAT, Mehmet, et al. Determination of some chemical characteristics and total antioxidant capacity in apple varieties grown in Posof/Ardahan region. **International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences**, v. 2.4: 131-134, 2018.

PRESTES, Amada Alves. **Avaliação do escurecimento enzimático em maçãs híbridas: potencial tecnológico e atividade antioxidante**. 2019,109 p. dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de

Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa. UEPG, Ponta Grossa, 2019.

PUPIN, Letícia, et al. Is the bioaccessibility of minerals affected by the processing steps of juçara fruit (*Euterpe edulis* Mart.)? *LWT*, v.91, p.14-25, 2018.

RAES, K.; KNOCKAERT, D.; STRUIJS, K.; VAN CAMP, J. Role of processing on bioaccessibility of minerals: Influence of localization of minerals and antinutritional factors in the plant. **Trends Food Sci. Technol**, v. 37, p.32–41, 2014.

RAMOSA, A. et al. Bioaccessibility of Se, Cu, Zn, Mn and Fe, and heme iron content in unaged and aged meat of Hereford and Braford steers fed pasture. **Meat Science**, v. 91, p.116–124, 2012.

Richardson, AT; Cho, J.; McGhie, TK; Larsen, DS; Schaffer, RJ; Espley, RV; Perry, NB Descoberta de um glicosídeo de vitamina C estável em macieiras (*Malussylvestris*). *Fitoquímica*,173, 112297, 2020.

RIZZON, L. A.; BERNARDI, J.; MIELE, A. Características Analíticas dos Sucos de Maçã Gala, Golden Delicious e Fuji; **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 750-756, 2005.

RODRIGUES, D. B. et al. Comparison of two static in vitro digestion methods for screening the bioaccessibility of carotenoids in fruits, vegetables, and animal products. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 65, n. 51, p. 11220-11228, 2017.

ROUSSEAU, S., Kyomugasho, C., Celus, M., Hendrickx, M. E. G., & Grauwet, T. Barriers impairing mineral bioaccessibility and bioavailability in plant-based foods and the perspectives for food processing. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 60, 826–843, 2020.

SÁ, Ramon Rodrigues, et al. Determination of bioactive phenolics in herbal medicines containing *Cynara scolymus*, *Maytenus ilicifolia* Mart ex Reiss and *Ptychopetalum uncinatum* by HPLC-DAD. *Microchemical Journal*, v.135: 10-15, 2017.

SACHINI, Ricardo, et al. "Mineral contents in the skin and flesh of fruits of apple cultivars." *Revista Brasileira de Fruticultura*, v.42, 2020.

SACHINI, Ricardo. **Teores minerais e compostos antioxidantes em frutos de cultivares de macieira**. 2019, 70p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Centro de Ciências Agroveterinárias - CAV Programa de Pós - Graduação em Produção Vegetal, Universidade do Estado de Santa Catarina-, 2019.

Salta J, Martins A, Santos RG, Neng NR, Nogueira JMF, Justino J, Rauter AP. Phenolic composition and antioxidant activity of Rocha pear and other pear cultivars – A comparative study. *Journal of Functional Foods*, v. 2: p.153-157, 2010.

DA SILVA, Emanuelli do Nascimento, et al. Use of in vitro digestion method and theoretical calculations to evaluate the bioaccessibility of Al, Cd, Fe and Zn in lettuce and cole by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 119, p.152-158, 2015.

SANTOS, M. L.; MACHADO, A. V.; ALVES, F. M. S.; COSTA, A. P. L. DE M. Estudo físico-químico de maçã desidratada em secador convectivo. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 8, p. 30 - 37, 2020.

SCHULZ, Mayara, et al. Bioaccessibility of bioactive compounds and antioxidant potential of juçara fruits (*Euterpe edulis Martius*) subjected to in vitro gastrointestinal digestion. *Food Chemistry*, v. 228, p. 447-454, 2017.

SCHULZ, M. **Influência da maturação sobre o conteúdo e bioacessibilidade de minerais e perfil de compostos fenólicos dos frutos da palmeira juçara (*Euterpe edulis Martius*)**. 2015, p. 171. Dissertação (Mestrado da Universidade Federal de Santa em Ciência dos Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2015.

SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas SEBRAE. (2020). O Cultivo e o Mercado da maçã. Disponível em: <https://www.sebrae.com.br>; Acesso: abril de 2022.

SERRANO, Raquel et al. Determination of elemental bioavailability in soils and sediments by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES): Matrix effects and calibration strategies. **Talanta**, v. 240, p. 123166, 2022.

SONS, J. W. &. Handbook of Mineral Elements in Food. Oxford, Chichester, Hoboken: Wiley, 2015.

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**, v. 77, 60–65. 2019.

SOUZA, L. A.; SOUZA, T. L.; SANTANA, F. B.; ARAUJO, R. G. O.; TEIXEIRA, L. S. G.; SANTOS, D. C. M. B.; KORN, M. G. A. Determination and *in vitro* bioaccessibility evaluation of Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P and Zn in linseed and sesame. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 8-14, 2018.

STOJANOVIĆ, Branka T., et al. "The multielement analysis of the apple peel using ICP-OES method." **Savremene tehnologije**, v.3, p.96-104, 2014.

SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; POHL, P.; WELNA, M.; STELMACH, E.; JEDRYCZKO, D. The evaluation of the suitability of different alternative sample preparation procedures prior to the multi-elemental analysis of brews of ground roasted and instant coffees by FAAS and ICP OES. **Food Research International**, v. 89, p. 958– 966, 2016.

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 bioaccessibilidade in vitro de micro e macroelementos em frutas, hortaliças e cereais**. 2012, 111 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

TORRES, B. S. S. **Comparação de métodos de decomposição de amostras de sabonetes comerciais e determinação de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn por ICP OES**. 2022, 91 p Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

THAKUR, N.; RAIGOND, P.; SINGH, Y.; MISHRA, T.; SINGH, B.; LAL, M. K.; DUTT, S. Recent updates on bioaccessibility of phytonutrients. **Trends in Food Science & Technology**, v. 97, p. 366-380, 2020.

TSAO, R.; YANG, R.; XIE, S.; Sockovie, E.; Khanizadeh, S. Which polyphenolic compounds contribute to the total antioxidant activities of apple? **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 53, p. 4989-4995, 2005.

USDA – United States Department of Agriculture. **Tabela de composição química de alimentos**, 2020. Disponível em: <<http://tabnut.dis.epm.br/alimento>> Acesso em: 14 jan 2022.

VARGAS, P.O.; MATIAS, T.G.; GONÇALVES, L.T.; MUSSI, L.P.; PRATES, L.O.; PERREIRA, N.R. Cinética de secagem de diferentes frutas com ar quente combinado com micro-ondas. In.: XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 16, 2016, Fortaleza, Ceará, Brasil. **Resumos**. Fortaleza: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2016.

VERMA, Astuti; KUSHWAHA, Archana. Effect of maturation on physico-chemical characteristics of 'Gola' Pear (*Pyrus pyrifolia*) fruit. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, Special**, v.7, 2985-2995, 2018.

VITALI, D. et al. 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.

VUDAGANDLA, Sreenivasulu et al. Determination of boron, phosphorus, and molybdenum content in biosludge samples by microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES). **Applied Sciences**, v. 7, p. 264, 2017.

WANG, Xiaoqian, et al. Phenolic compounds and antioxidant activity in red-fleshed apples. **Journal of functional foods**, v. 18 p. 1086-1094, 2015.

WHO - World Health Organization. **World Health Organization, Diet, Nutrition and the Prevention of Chronic Diseases**. World Health Organization (WHO), Geneva. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/42665>> Acesso em: 12 abril 2022.

WREGGE, M.S. et al. Zoneamento agroclimático para pereira no Rio Grande do Sul. Pelotas: **Embrapa Clima Temperado**, p. 29, 2006.

Wu, J.; GAO, H.; ZHAO, L.; LIAO, X.; CHEN, F.; WANG, Z.; HU, X. Chemical compositional characterization of some apple cultivars. **Food Chemistry**, v. 103, p. 88-93, 2007.

Wu, Zhichao, and Chen Pan. "State Analysis of Apple Industry in China." *IOP Conference Series: **Earth and Environmental Science***, V.831, 2021.

XIA, Qiang, et al. Minerals in vitro bioaccessibility and changes in textural and structural characteristics of uncooked pre-germinated brown rice influenced by ultra-high pressure. **Food Control**, v. 71, p. 336-345, 2017.

YOUNG, M.; et al. Serum hepcidin is significantly associated with iron absorption from food and supplemental sources in healthy young women. **American Journal Clinical Nutrition**, v. 89, p.533-8, 2009.