

Determinação de metais em açúcares em diferentes solventes correlacionando com métodos quimiométricos

Determination of metals in sugars in different solvents correlating with chemometric methods

**David Junior Falkowski¹, Marcilene F. Barriquello Consolin¹, Flávia Vieira da Silva
Medeiros², Rogério Antonio Sartori³, Patrícia Valderrama⁴, Paulo Henrique Marçó⁴,
Nelson Consolin Filho^{1,*}**

¹Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 87301-899 Campo Mourão – PR, Brasil

²Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 87301-899, Campo Mourão – PR, Brasil

³Centro de Ciências Biológicas e da Natureza, Universidade Federal do Acre, 69920-900 Rio Branco – AC, Brasil

⁴Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 87301-899, Campo Mourão – PR, Brasil

Resumo

Nove amostras de açúcares de diferentes tipos foram adquiridas em supermercados da região de Campo Mourão – Paraná e submetidas a análises de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) para determinação do teor de metais pesados e por Espectroscopia de Infravermelho (IV-NIR) para avaliar possíveis diferenciações entre os açúcares. Para as análises em FAAS os açúcares foram preparados em quatro tipos de água como solvente, sendo: água deionizada, deionizada com ácido nítrico, da estação de tratamento de água da cidade de Campo Mourão e da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Campo Mourão. Para critério de comparação, as amostras foram submetidas a um processo de digestão por incineração. As soluções obtidas em ambas as etapas foram analisadas em busca dos metais pesados chumbo, cobre, alumínio e ferro. A espectroscopia de infravermelho foi empregada como uma possível alternativa mais rápida para caracterização dos açúcares, onde as amostras foram preparadas e acondicionadas em sacos plásticos transparentes para obtenção dos espectros que por sua vez passaram por tratamentos de dados. Os resultados sugerem que ligações presentes em comprimentos de onda específicos são responsáveis pela diferenciação dos açúcares e que dessa forma podem ser monitorados a fim de investigar o efeito da composição mineral.

Palavras-chave: açúcares, solventes, métodos quimiométricos.

Abstract

Nine samples of sugars of different types were obtained from supermarkets in the Campo Mourão - Paraná region and subjected to analysis of Atomic Absorption with Flame Spectrometry (FAAS) for determination of heavy metal content and by Infrared Spectroscopy (IR-NIR) and chemiometric methods for to evaluate possible differentiations between sugars. The sugars were prepared in four types of water as solvent, being: deionized water, deionized with nitric acid, the water treatment of the

city of Campo Mourão and the Federal Technological University of Paraná Campo Mourão campus. The solutions obtained in both steps were analyzed for heavy metals lead, copper, aluminum and iron. The results were negative for lead and copper in all conditions, whereas for aluminum and iron the contents varied according to the samples of sugars and solvents used. Infrared spectroscopy was used as a possible faster alternative for the characterization of sugars. The results suggest that bonds present at specific wavelengths are responsible for the differentiation of sugars and that in this way they can be monitored in order to investigate the effect of the mineral composition.

Keywords: sugars, solvents, chemometric methods.

Introdução

A cana-de-açúcar é a matéria prima para produção de uma abundante gama de produtos alimentícios dentre os quais o de maior destaque é o açúcar. O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo onde os períodos de safra variam nas regiões do país de modo com que a produção ocorra o ano todo. O açúcar é caracterizado como ingrediente alimentar atestado como seguro para o consumo e a cada ano tem sua demanda aumentada [1].

Porém, acredita-se que podem ocorrer inserções de contaminantes inorgânicos por uma série de fatores naturais que podem ser desde o tipo de solo plantado, presença de irrigação e uso de fertilizantes orgânicos como fatores que contribuem para gerar resquícios de contaminantes. Outro aspecto de grande importância é o processo de produção do açúcar que conta com uma série de etapas envolvendo procedimentos de moagem e adição de produtos químicos que podem acabar incorporando na composição natural a presença de metais pesados [2].

As agroindústrias canavieiras, também chamadas de sucroalcooleiras pela produção do etanol, são muito importantes no Brasil por ser um setor moderno e competitivo que gera empregos, renda, produtos e subprodutos de grande importância não só no Brasil, mas no mundo [3]. A cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) é uma das maiores e mais antigas culturas exploradas nos solos brasileiros, de fácil cultivo por causa das ótimas condições climáticas [4], pois necessitam de chuva (ou irrigação), radiação solar e períodos mais secos para germinação e maturação [5]. O Brasil é líder na produção mundial da cana-de-açúcar, mesmo tendo recentemente um balanço negativo nas safras de 2017 e 2018 em relação aos anos anteriores, o setor é um dos que continua contribuindo fortemente para a economia [6].

O açúcar é o termo empregado para designar a sacarose e pode ser extraído não somente da cana-de-açúcar, mas em razão do seu elevado teor de sacarose que pode chegar a 70%, a cana é escolhida por ser mais vantajosa em comparação a beterraba utilizada em outros países, por exemplo, que possui o percentual de 15 a 20%. O açúcar é feito a partir da extração do caldo com o esmagamento da cana-de-açúcar que passa por vários processos até chegar ao destino, seja o consumidor ou a indústria [7].

Atualmente, dentre os maiores produtores de cana-de-açúcar no Brasil por estado, estão: São Paulo correspondendo a 365 mil toneladas, Goiás 67 mil toneladas, Minas Gerais 63 mil toneladas, Mato Grosso do Sul 50 mil toneladas e Paraná 40 mil toneladas. Esses estados juntos fazem com que a região centro-sul seja líder na produção nacional de cana-de-açúcar, além de serem também os maiores estados exportadores de açúcar e etanol [8].

No caldo extraído do colmo da cana-de-açúcar estão presentes água (80%) e sólidos dissolvidos (20%) dos quais o de maior destaque é o açúcar composto pela sacarose (17%), além de glicose (0,4%) e frutose (0,2%). A sacarose é um dissacarídeo formado pela união dos açúcares invertidos glicose e frutose através da junção pela ligação α (1,2). O caldo tem aparência opaca amarela esverdeada e de diversificada composição [5]. Existem ainda outros micronutrientes que desempenham funções no metabolismo da planta como Fe, Mn, Cu e Zn que podem ser encontrados em quantidades variáveis de acordo com a safra [4]. Os metais pesados podem se encontrar normalmente distribuídos no solo pela ação da natureza, de origem geoquímica ou antrópica, mas a principal contaminação tem sido através das tentativas de correção, adubação e uso de resíduos, podendo elevar o teor desses elementos no solo, passar para a planta e a partir daí serem introduzidos na cadeia alimentar da nutrição humana [9]. A

espécie química desses metais também afeta seu potencial de toxicidade e não somente da quantidade na qual o elemento se encontra, pois, dependendo da biodisponibilidade do elemento químico pode haver maior ou menor absorção tanto na biota quanto nos organismos vivos [10].

Os açúcares disponíveis no mercado partem da mesma matéria prima e o que faz com que realmente sejam diferentes é seu tipo de processamento. O mais comum e utilizado na confeitaria é o açúcar refinado dividido em granulado e amorfo, onde o primeiro não recebe adição de corantes e possui cristais definidos e uniformes, enquanto o segundo de grão finos é utilizado no consumo doméstico e confeitaria. O açúcar cristal denomina todo açúcar branco produzido pelo caldo sulfitado na usina que recebe filtração e secagem. O demerara por sua vez não sulfita seu caldo e nem passa pelo refinamento ou lavagem, o que mantém a cor escura, é muito parecido com o mascavo que é extraído somente com o cozimento do caldo da cana, processo que permite manter maiores concentrações de micronutrientes. O que difere o açúcar orgânico dos demais é a não adição de aditivos químicos e agrícolas. Outros açúcares que podem surgir são o de confeitiro (glaúcar) parecido com o refinado, invertido por apresentar glucose e frutose e VHP (Very High Polarization) utilizado como matéria prima para outros processos [11].

Materiais e Métodos

Foram coletadas diferentes amostras sólidas de açúcar ou adoçantes disponíveis em estabelecimentos comerciais locais. Os açúcares facilmente encontrados foram do tipo: açúcar cristal (AC), açúcar cristal orgânico (ACO), açúcar mascavo (AM), açúcar mascavo orgânico (AMO), sucralose (SU), açúcar refinado granulado (AR), açúcar demerara (AD), açúcar demerara orgânico (ADO) e aspartame (AS). Informações como local do cultivo da cana-de-açúcar utilizada como matéria prima, do processamento bem como produção e origem vegetal não foram considerados.

Foram utilizadas soluções-padrão com reagentes de grau analítico (SpecSol) para os elementos (Fe, Pb, Cu e Al) de interesse da análise. Os solventes utilizados foram: água deionizada; água deionizada com HNO₃; amostra de água da estação de tratamento fornecida pela cidade; amostra de água da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Campo Mourão/Pr UTFPR-CM).

Para eliminar possíveis contaminações residuais todo material de vidro ou plástico (polipropileno) utilizados para preparo ou armazenamento das amostras foram previamente lavados e armazenados em temperatura ambiente até a secagem. Posteriormente foram submetidos ao enxague ácido em uma solução de limpeza preparada com ácido nítrico e água deionizada em uma fração de 500 mL de ácido em 4500 mL de água (HNO₃ aproximadamente 1,1 mol/L), onde foram mantidos por 24 horas e em seguida lavados com água destilada. A limpeza dos cadinhos utilizados para a digestão sucedeu-se com a mesma solução de limpeza, onde se realizou o enxague ácido três vezes passando em seguida quatro vezes o volume do cadinho de água deionizada. Logo após, os cadinhos foram colocados na mufla a 550° C por 24 horas.

As soluções de açúcar foram preparadas com massa de 2 g pesadas em balança analítica de quatro casas ($\pm 0,001$ mg de precisão), transferidas para um balão volumétrico de 100 mL completando até o menisco para diluição em cada solvente, totalizando 36 amostras conforme apresentado na Tabela 1.

O processo de digestão se deu por meio de incineração das amostras, adotando a metodologia relatada por Cumont et al. [12] com algumas alterações metodológicas. Foi utilizado massa de 2,5 g de cada açúcar pesado diretamente no cadinho limpo e em seguida colocados na mufla com controlador automático de temperatura. A temperatura inicial adotada foi de 50° C onde se incorporou uma taxa de acréscimo de temperatura de 50° C a cada hora até que se alcançasse a temperatura de incineração de 450° C, onde as amostras permaneceram por mais 8 horas. Após a incineração das amostras, os cadinhos foram preservados em dessecador de vidro contendo sílica gel até que atingissem temperatura ambiente. Posteriormente, acrescentou-se diretamente ao cadinho 5 mL de ácido clorídrico 6 M para

embeber o meio em ácido e evaporou-se aos poucos em chapa de aquecimento a uma temperatura média de 100° C ($\pm 10^\circ$ C).

Tabela 1 – Preparo dos açúcares em águas de diferentes fontes.

Tipos de açúcar	Tipos de água como solvente			
AC	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
ACO	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
AM	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
AMO	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
AD	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
ADO	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
AR	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
SU	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM
AS	H ₂ O deionizada	H ₂ O deionizada + HNO ₃	H ₂ O da estação de tratamento	H ₂ O da UTFPR-CM

Fonte: Autoria própria, 2019.

O resíduo restante foi diluído em 12,5 mL de ácido nítrico 0,1 mol/L e 12,5 mL de água deionizada. A solução obtida foi diluída na proporção 5:1 e em seguida armazenada em refrigeração até a realização da análise.

As análises de chumbo (Pb), cobre (Cu), alumínio (Al) e ferro (Fe) foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica com chama marca Analytik Jena, modelo NOVAA300. As soluções analíticas contendo estes metais foram preparados a partir de soluções-padrão comerciais com concentração de 1000 $\pm$ 2 mg/L (SpecSol), com diluição rigorosa em água deionizada. As condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica foram pré-definidas no comprimento de onda característico para cada elemento químico com lâmpada específica, largura de fenda, intensidade da lâmpada e correção de ruído.

O equipamento utilizado para a análise das amostras no infravermelho foi um espectrofotômetro (MicroNIRTM 1700 JDSU) com resolução de 6 nm. A calibração do equipamento foi realizada utilizando-se o saco plástico transparente utilizado para acondicionar a amostra com o equipamento na temperatura de 50 °C. Para a realização das análises foi feita a homogeneização dos açúcares por meio da utilização de gral (almofariz) com pistilo, de forma a evitar que as possíveis diferenciações fossem causadas por conta da granulometria característica em cada açúcar. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos transparentes e então submetidas ao espectrofotômetro NIR, de forma que as medidas das amostras foram adquiridas focalizando-se o feixe de radiação do equipamento na parte superior do saco plástico contendo a amostra, com todas as leituras sendo realizadas em triplicata para posterior aferição da média.

Os dados de infravermelho e composição mineral foram processados através do software Matlab (R2019a) utilizando-se o método quimiométrico PCA (análise de componentes principais) pelo algoritmo SVD (Decomposição em vetores singulares) do pacote de ferramentas computacionais PLS-Toolbox®, fornecido pela EMBRAPA Solos, do Rio de Janeiro.

A partir dos dados espectrais tratados, foi aplicada a metodologia de análise de componentes principais (PCA, do inglês Principal Components Analysis) para verificar as semelhanças e diferenças vibracionais apresentadas.

Resultados e Discussão

Concentração de metais pesados em açúcares preparados em diferentes soluções aquosas e submetido a digestão

As curvas de calibração obtidas a partir das diluições dos metais de padrão analítico de interesse atenderam a verificação de linearidade, apresentando coeficiente de correlação (R^2) maiores que 0,99. Os valores apresentados pelas equações de regressões lineares e faixas dinâmicas são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos nas curvas de calibração para cada elemento.

Elementos	Parâmetros		
	Regressão	R^2	Faixa dinâmica (mg/L)
Chumbo	$y = 0,005711 x - 0,000747$	0,9987	0,1 – 10,0
Cobre	$y = 0,040097 x + 0,000266$	0,9984	0,1 – 10,0
Alumínio	$y = 0,000816 x - 0,000245$	0,9984	0,1 – 10,0
Ferro	$y = 0,024417 x + 0,000825$	0,9989	0,1 – 10,0

Fonte: Autoria própria, 2019.

Os resultados para os teores de metais apresentados nos gráficos foram obtidos respeitando a razão entre a massa utilizada e volume de diluição. Os números foram arredondados seguindo metodologia da regra de arredondamento na numeração decimal proposta pela ABNT (NBR 5891, 2014) a fim de facilitar a interpretação dos resultados [13].

Concentração de chumbo (Pb)

Os açúcares preparados por solução em diferentes tipos de água não demonstraram valores expressivos na detecção de contaminação para chumbo. De acordo com a curva de calibração obtida para o elemento chumbo (Pb) mostrada na Figura 1, pode-se notar um coeficiente de linearidade (R^2) crescente, que atendeu aos critérios de verificação como mostrado anteriormente. Cabe salientar que para o espectrofotômetro de absorção atômica a unidade de medida é mg/L, ou seja, miligrama de metal por litro de solução, considerando a densidade da água de 1 g/mL, a medida para sólidos será de mg/Kg, no caso dos açúcares, miligrama de metal por quilograma de açúcar.

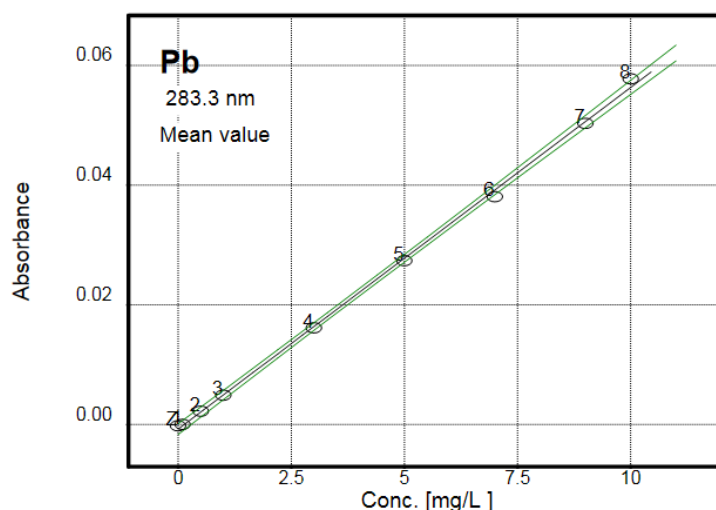


Figura 1 – Curva de calibração obtida para o elemento chumbo, fornecida pelo software do aparelho.
Fonte: Autoria própria, 2019.

Os valores de concentração utilizados em ordem crescente de 0,1 mg/L a 10,0 mg/L na construção da curva são relativamente baixos e indicam que no caso de ocorrência de contaminação dessa natureza nas amostras, haveria detecção. Isso seria possível em quantidades menores que 0,1 mg/L, pois como pode ser observado a curva suporta ser extrapolada para limites próximos de 0,01 mg/L, o que tornaria capaz de ao menos constatar a presença de chumbo, ou ainda, construir outra curva de calibração com valores menores que 0,1 mg/L ao identificar essa necessidade.

A legislação brasileira atual que determina o limite máximo de contaminantes inorgânicos em diversos gêneros alimentícios é a Resolução – RCD N°- 42, de 29 de agosto de 2013 (BRASIL, 2013), onde na categoria açúcares define um valor máximo de 0,1 mg/kg para o chumbo. Antes de essa lei ser atualizada em 2013, a determinação desses valores estava descrita na portaria nº16 de 13 de março de 1990 (BRASIL, 1990), que permitia 2 mg de chumbo para cada quilograma de açúcar, ou seja, o dobro do valor atualmente permitido, sendo a atual legislação mais benéfica que a anterior na perspectiva de segurança alimentar.

Concentração de Cobre (Cu)

Igualmente ao chumbo, não foram encontrados teores de cobre (Cu) nas amostras analisadas. A curva de calibração para o elemento é mostrada na Figura 2, atendendo aos padrões de verificação por apresentar boa linearidade.

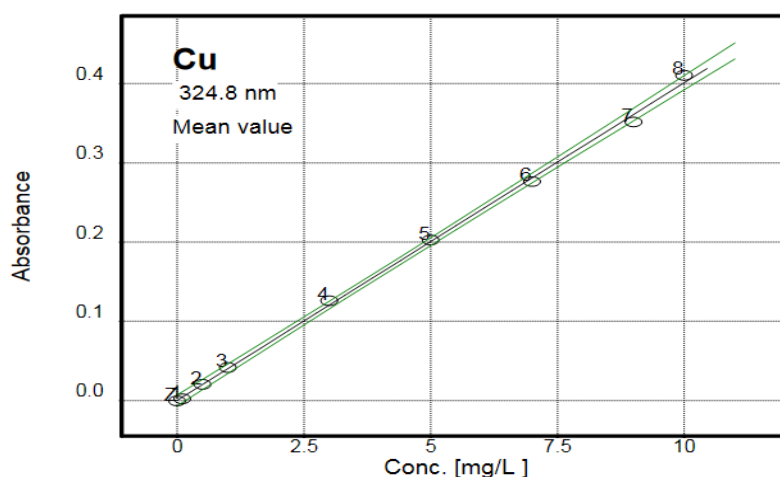


Figura 2 – Curva de calibração obtida para o elemento cobre, fornecida pelo software do aparelho.

Fonte: Autoria própria, 2019.

No entanto, diferentemente do chumbo, o cobre não está descrito na resolução citada acima (BRASIL, 2013) utilizada como parâmetro para a legislação brasileira que atende à categoria açúcares. A ausência desse dado pode estar ligada ao caráter atribuído ao elemento cobre, que é um mineral essencial para os seres humanos, apesar de ser considerado um metal pesado e tóxico em concentrações elevadas. Dessa forma, o cobre apresenta valor nutritivo e é facilmente encontrado no caldo da cana-de-açúcar além de estar distribuído em uma ampla variedade de alimentos.

Concentração de Alumínio (Al)

A curva de calibração embora não possua valores menores que 1,0 mg/L atendeu as necessidades de medição, uma vez que os açúcares testados apresentaram altos teores de alumínio. A curva obtida está representada na Figura 3, as amostras de açúcares apresentaram vários níveis de concentração de alumínio.

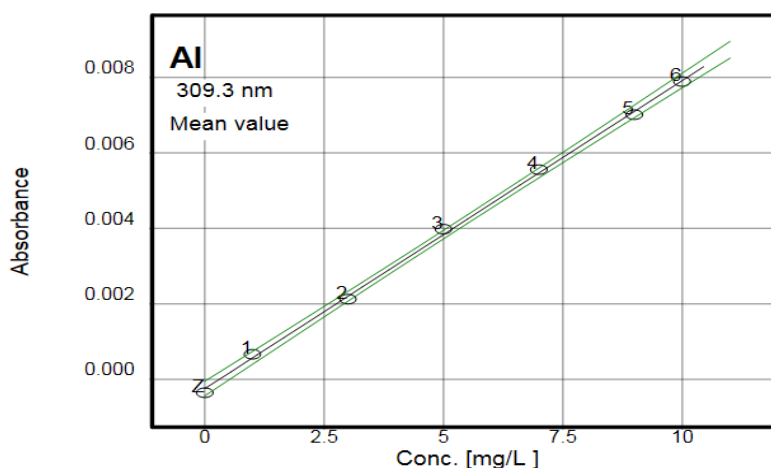


Figura 3 – Curva de calibração obtida para o elemento Alumínio, fornecida pelo software do aparelho.
Fonte: Autoria própria, 2019.

Por apresentar massa específica de $2,7 \text{ g/cm}^3$ o alumínio não se encaixa na definição de metal pesado, e, por conta disso não é considerado tão tóxico quando comparado aos metais que se enquadram nesta categoria. Como consequência, a legislação brasileira não estipula por meio de portarias ou resoluções como visto anteriormente, quais seriam os limites máximos de alumínio permitidos em alimentos ou outros gêneros alimentícios como o açúcar, indicando a deficiência de normas abrangentes acerca de contaminantes desse gênero. O descaso com normas mais completas por parte da legislação não reflete no impacto que o consumo desse metal pode causar a saúde humana, pois o alumínio pode provocar problemas de saúde por conta do seu potencial toxicológico em ocasiões de exposição a altas concentração ou períodos prolongados.

Esse metal é muito bem distribuído pela crosta terrestre sendo o terceiro mais abundante, o que facilita a manipulação e consequentemente a exposição que pode acontecer pelo ar, alimentação e consumo de água. Ao contrário de outros elementos que podem ser considerados metais pesados e ao mesmo tempo terem função de nutrientes essenciais para o organismo humano em quantidades adequadas, como por exemplo, zinco, cromo, cobre etc. O alumínio não tem atribuição nutricional por não participar de atividades biológicas nos seres humanos, e, seu consumo não confere qualquer benefício para quem o consome. Contudo, existem valores de dose de ingestão provisória tolerável de alumínio descrito pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) juntamente com a Organização Mundial de Saúde (OMS) em um relatório conjunto que declara medidas de ingestão por semana, sendo de 2 mg por kg de massa corporal por semana. Em vista disso uma pessoa de 80 kg poderia consumir 160 mg por semana, cerca de 22,9 mg/dia em valores aproximados [14].

No Brasil, apesar de não haver uma legislação voltada em particular para os níveis seguros de alumínio em alimentos, ainda podem ser encontradas informações dessa natureza no documento que trata de limites máximos para aditivos alimentares, a Resolução RCD N°46 de 03 de novembro de 2010 da Anvisa, formulada com base nos dados disponibilizados pelo relatório da FAO/OMS, a qual considera como instrução que a dose tolerável por semana não ultrapasse limites entre 1 e 7 mg/kg por peso corporal.

Atenção maior deveria ser voltada aos valores estabelecidos que assumam uma ampla faixa sem critérios precisos, tolerando limites bem maiores que o estipulado no documento em que foi baseado, pois se levado em consideração uma pessoa com a mesma massa de 80 kg e o maior valor possível, de 7 mg/kg, a quantidade máxima por semana que essa pessoa poderia consumir seria 560 mg por semana, ou 80 mg por dia, que por sua vez ultrapassa em 3,5 vezes o valor máximo recomendado por semana pela FAO/WHO ao dia [15].

Mesmo que os alimentos sejam apontados como a principal fonte de entrada de alumínio no corpo humano, existem ainda preocupações acerca da quantidade que pode ser ingerida através da água disponibilizada pelas estações de tratamento (ETA's) para o uso da população em geral. Essa

preocupação é sustentada por conta de o tipo de alumínio encontrado na água ser absorvido pelo organismo com maior facilidade por apresentar forma mais biodisponível, já que nos alimentos uma grande quantidade é removida através da urina ou fezes, mas que podem contribuir para elevação dos níveis totais [15].

A água utilizada como solvente no preparo das soluções pode interferir nos resultados já que pode estar sujeita a contaminação pelo metal analisado em consequência de vários fatores, tornando necessário investigar separadamente água e açúcar para que não ocorram equívocos acerca dos resultados encontrados. Logo, a água deionizada deve ser livre de interferentes para servir como um padrão de comparação entre águas provenientes de outras fontes. A presença de ácido nítrico é outro parâmetro importante que pode servir de comparação, tendo em vista que o ácido é capaz de disponibilizar em solução metais como o alumínio que poderiam estar ligados ou complexados a estrutura molecular dos açúcares, que nessas condições possa não se apresentar como elementos, mas sim como moléculas que podem não ser ionizadas em chama. Contudo, diferentemente do que se esperava, a água deionizada pura sem e com ácido apresentaram praticamente os mesmos teores de alumínio, 0,47 e 0,48 mg/L respectivamente.

Os valores encontrados de alumínio nas amostras diluídas em água destilada e água destilada com HNO_3 variaram entre 23,5 a 75,5 e 32 a 69 mg/kg, como mostrado nas informações do Gráfico 1.

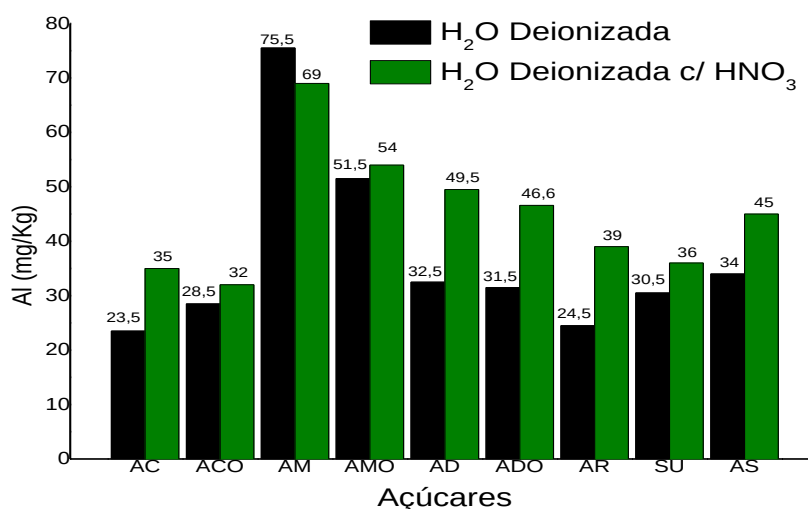


Gráfico 1 – Teor de Alumínio em diferentes açúcares preparados em água deionizada.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Inicialmente, pode ser constatado que as amostras solubilizadas somente em água deionizada apresentaram valores consideravelmente menores que aquelas que contavam com a presença de ácido nítrico. Logo, se entende que os açúcares possuem quantidades maiores de alumínio quando submetidos a condições capazes de disponibilizar o metal, como no caso do ácido nítrico, ou até mesmo do próprio aparelho digestivo humano, que conta com sugo gástrico no estômago rico em ácido clorídrico. A única amostra que manifestou restrição quanto ao fenômeno observado foi o açúcar mascavo (AM) que teve uma diminuição de alumínio em 6,5 mg/kg na presença do ácido, mas que permaneceu sendo o de maior teor frente às outras amostras. Isso pode ser explicado devido a ampla variedade de constituintes presente nesse tipo de açúcar como por exemplo, sódio, potássio, fósforo, magnésio, cálcio e entre outros que por sua vez podem vir a ser substituídos pelo alumínio por decorrência de maior afinidade, uma vez que o ácido pode favorecer a remoção de metais já estabelecidos na estrutura.

Contudo, amostras solubilizadas em água com elevado grau de purificação, como é o caso da água deionizada, não condizem com uma situação real já que diferentes fontes podem possuir níveis contaminação. Assim, é possível observar um considerável aumento no teor de alumínio com a mudança da água utilizada conforme apresentado no Gráfico 2.

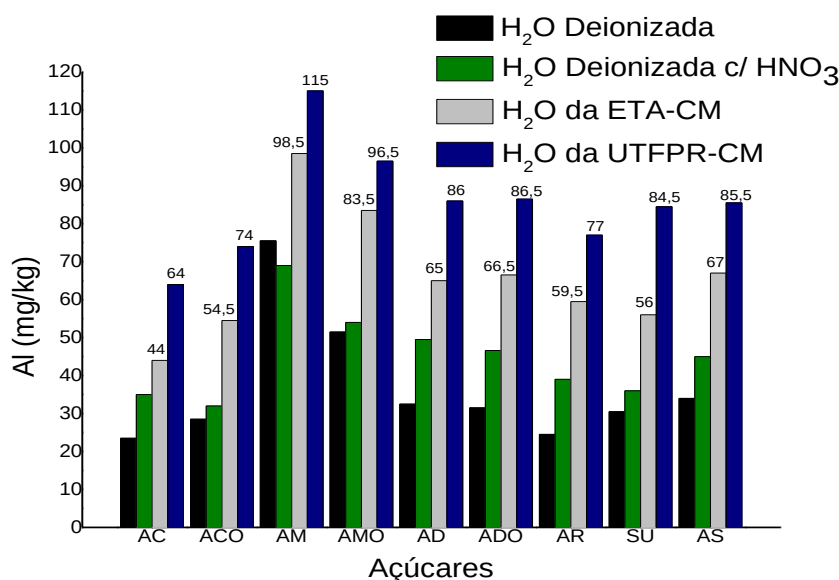


Gráfico 2 – Teor de Alumínio em diferentes açúcares preparados em água de diferentes fontes.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Entre as amostras houve aumento no teor de alumínio frente a água deionizada, mas esse aumento não ocorreu de forma proporcional sendo notório disparidades entre açúcares e água, mostrando que a disposição de alumínio muda conforme a natureza do açúcar.

Utilizando as recomendações de consumo de açúcar disponibilizadas pela OMS, de 18,25 kg ao ano e confrontados com dados reais de consumo recolhidos pela pesquisa POF do IBGE (2011) [16] de 30,07 kg ao ano, construiu-se uma simulação com os açúcares testados para facilitar a comparação de dados, onde os teores de alumínio encontrados nas amostras solubilizadas com água deionizada na presença de HNO₃, ETA-CM e da UTFPR-CM foram multiplicados pelos valores recomendados e reais para obtenção da quantidade de alumínio que seria ingerida por pessoa de acordo com a quantidade de açúcar consumido anualmente. Os valores semanais em mg aproximados são dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Teores de Alumínio ingerido semanalmente em mg para cada tipo de açúcar de acordo com o consumo recomendado pela OMS e o consumo real relatado pela POF.

Tipos de Açúcares	H ₂ O deionizada + HNO ₃		H ₂ O da estação de tratamento CM		H ₂ O da UTFPR-CM	
	OMS	POF	OMS	POF	OMS	POF
AC	12	20	15	25	22	37
ACO	11	18	19	31	26	43
AM	24	40	34	57	40	66
AMO	19	31	29	48	33	56
AD	17	28	23	37	30	49
ADO	16	27	23	38	30	50
AR	14	22	21	34	27	44
SU	13	21	20	32	30	49
AS	16	26	23	37	30	49

Adotou-se o valor recomendado pela OMS de 18,25 kg e o descrito pela pesquisa POF do IBGE (2011), de cerca de 30,07 kg de açúcar consumido ao ano por pessoa. Os valores foram multiplicados pelo teor de Alumínio obtido

em água deionizada com HNO_3 , ETA-CM e da UTFPR-CM e em seguida dividiu-se o resultado por 365 dias de um ano para só então multiplicar por 7 dias semanais e alcançar ao valor apresentado.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Quando comparados os diferentes tipos de açúcares e quantidade máxima de ingestão de alumínio permitida semanalmente pela FAO/WHO e ANVISA, entende-se que as amostras analisadas não oferecem risco por situar-se muito abaixo das sugestões em ambos os casos. Nas situações descritas, a amostra de maior quantidade do elemento disponível (AMO) não ultrapassa 57 mg por semana atendendo aos requisitos mais criteriosos da OMS. se levarmos em consideração que todo açúcar ingerido através da dieta não vem somente da cana-de-açúcar, já que em alguns alimentos possuem açúcar naturalmente em sua composição e que também são contabilizados, entende-se que o alumínio presente nas amostras analisadas nos diferentes tipos de água não são capazes de representar sozinhas um potencial risco toxicológico para os seres humanos [17].

Concentração de Ferro (Fe)

Igualmente aos demais metais testados, a curva de calibração para o ferro mostrada na Figura 4, atendeu aos teores do elemento contido nas amostras analisadas. Os valores variaram frente aos tipos de água utilizados e condições intrínsecas de cada açúcar, reforçando o comportamento visto para o alumínio anteriormente.

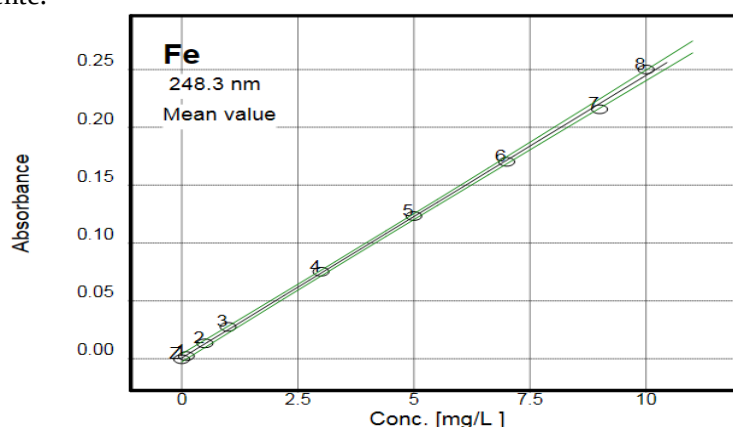


Figura 4 – Curva de calibração obtida para o elemento Ferro, fornecida pelo software do aparelho.

Fonte: Autoria própria, 2019.

O ferro é considerado um metal pesado e um mineral essencial para a manutenção de atividades do organismo humano, simultaneamente. A importância do consumo de ferro está ligada diretamente com os papéis que ele pode desempenhar nas atividades químicas e biológicas vitais para manutenção do corpo, tais como sua presença na molécula heme, formação de várias proteínas, transporte de oxigênio, geração de energia e ajuda na eliminação de substâncias nocivas ao organismo. Entretanto, o excesso de ferro pode reagir com oxigênio e gerar radicais hidroxil e ânions superóxidos que por sua vez tem capacidade de reagir com proteínas, lipídeos e o ácido desoxirribonucleico (DNA) ocasionando lesões celulares [18].

No entanto, a preocupação é maior quanto a deficiência de ferro por representar maiores riscos à saúde, sendo o principal problema a anemia ferropriva, caracterizada pela ausência de ferro em estoque no corpo juntamente com quantidades ingeridas insuficientes na alimentação. Tal condição faz com que a concentração sanguínea de hemoglobina abaixe a níveis considerados deficientes, podendo gerar diversos sintomas, inclusive a incapacidade de o sangue transportar oxigênio para células, tarefa essa atribuída especificamente a moléculas de hemoglobina. Esse tipo de anemia por deficiência de ferro é o mais comum, representando a maioria dos casos não só no Brasil, mas no mundo, sendo assim caracterizado como um problema de saúde público mundial descrito pela OMS, tendo no Brasil despertado atenção do ministério da agricultura para a fortificação de alimentos com ferro para

prevenção do déficit desse mineral, principalmente em grupos específicos como mulheres e crianças. [19].

Ressaltando a importância do consumo de ferro, a ANVISA (2005) [17] recomenda a ingestão diária de 14 mg para adultos, enquanto para crianças os valores são diferentes de acordo com a idade, podendo variar entre 0,27 e 9 mg ao dia. Os valores extremos para concentração de ferro em água deionizada foram 3,0 e 88,0 mg/kg, estando detalhadamente apresentados no Gráfico 3.

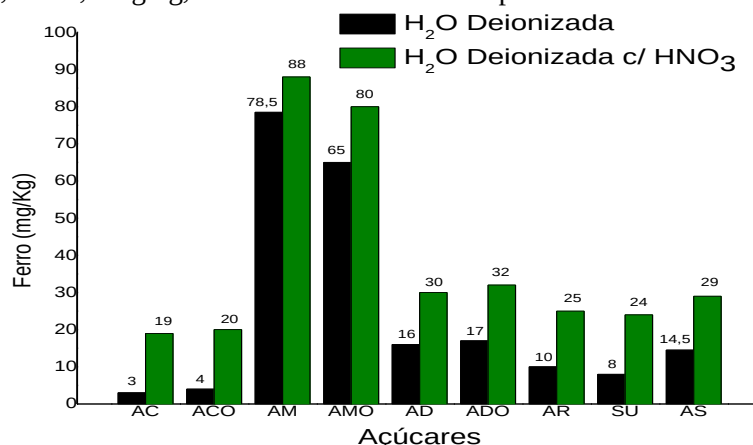


Gráfico 3 – Teor de Ferro em diferentes açúcares preparados em água deionizada.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Os resultados observados foram os mesmos vistos para o alumínio anteriormente, havendo maiores concentrações de ferro em água com ácido nítrico, tornando o meio mais rico no elemento analisado. Levando em consideração que o teor de ferro detectado em meio ácido é o teor total que os açúcares podem disponibilizar, mesmo que não seja encontrado livre inicialmente, compreende-se que o açúcar utilizado no ambiente doméstico pode contribuir para o consumo diário de ferro. Por outro lado, vale ressaltar que dentre as amostras analisadas todas não oferecem do risco de intoxicação por excesso, tendo em vista que os valores permanecem baixos sendo incapazes de ultrapassar os limites recomendados por si só. Da perspectiva nutricional, se utilizados os valores obtidos dentre as amostras analisadas e transformados no consumido diário por pessoa acordo a partir dos dados da pesquisa POF do IGBE (2011) [16], pode-se deduzir que os açúcares do tipo mascavo (AM e AMO) são os mais indicados para o consumo se tratando do alcance de ingestão diária de ferro, tendo se aproximado do recomendado pela ANVISA (2005) [17], uma vez que a concentração nessas amostras superou os demais açúcares analisados, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Porcentagem de ingestão de ferro ao dia atingida com consumo de cada açúcar comparado com a referência de Ingestão Diária Recomendada.

Tipos de açúcar	% IDR de Ferro
AC	11
ACO	12
AM	52
AMO	47
AD	18
ADO	19
AR	15
SU	14
AS	17

Adotou-se o valor descrito pela pesquisa POF do IBGE (2011) de cerca de 30,07 kg de açúcar consumido ao ano por pessoa, multiplicado pelo valor de ferro obtido em água deionizada com HNO_3 e em seguida dividiu-se o resultado por 365 dias de um ano para chegar ao valor apresentado em dias.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Quanto aos demais açúcares não houve diferenças significativas, com exceção dos açúcares cristais (AC e ACO) que apresentaram as menores concentrações de ferro. Em geral, admite-se que pequenas porcentagens, embora venham a colaborar para a quantidade de ferro total ingerida a partir da alimentação, não são capazes de atingir sozinhas níveis satisfatórios de consumo de ferro.

Já quando comparados os mesmos açúcares em diferentes tipos de águas não é possível observar um comportamento padrão de aumento de ferro disponível, tal como já constatado anteriormente com o alumínio. Os valores em água deionizada, deionizada com HNO_3 , ETA-CM e da UTFPR-CM estão expressos no Gráfico 4.

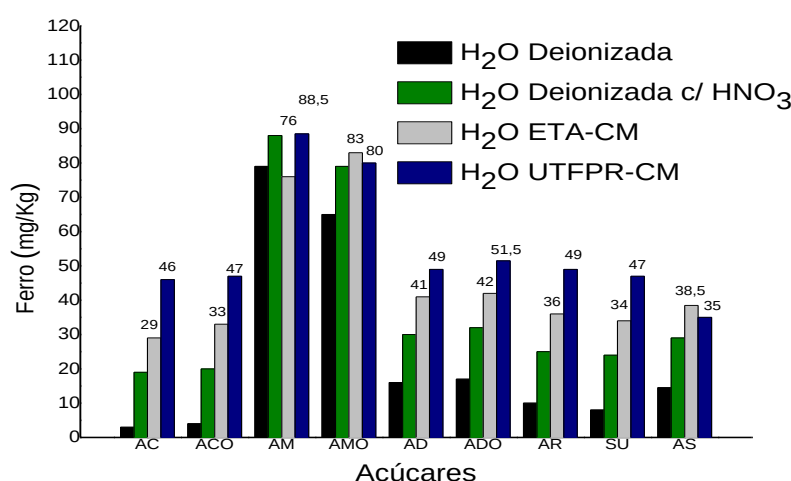


Gráfico 4 – Teor de Ferro em diferentes açúcares preparados em água de diferentes fontes.

Fonte: Autoria própria, 2019.

As amostras de açúcar mascavo (AM e AMO) apresentaram valores similares de ferro em água deionizada com HNO_3 e da UTFPR-CM, em oposição as demais, que tiveram um crescimento crescente nessas águas. A água da ETA-CM foi capaz de disponibilizar maior quantidade de ferro somente nas amostras de açúcar AMO e AS, permanecendo abaixo quando comparada a água da UTFPR-CM.

Concentração de metais pesados em açúcares submetidos a digestão

As amostras de açúcares submetidos a digestão por incineração apresentaram valores mínimo e máximo entre 106,5 e 347 mg/kg para o alumínio e 38 e 98,5 mg/kg para o ferro, seguindo a tendência do maior valor ser referente aos açúcares mascavos (AM e AMO). De modo geral, a digestão ampliou os teores de metais em relação a diluição nos diferentes tipos de água, indicando que em solução preparada somente dissolvendo açúcar em água o comportamento dos metais presentes pode ser diferente. Os resultados são preocupantes por mostrarem maiores quantidade de alumínio em um mesmo tipo de açúcar, metal este que não possui função para o organismo humano, diferentemente do ferro que poderia ser consumido para auxiliar no IDR pela alimentação, mas, encontra-se em menor quantidade, como pode ser visto no Gráfico 5.

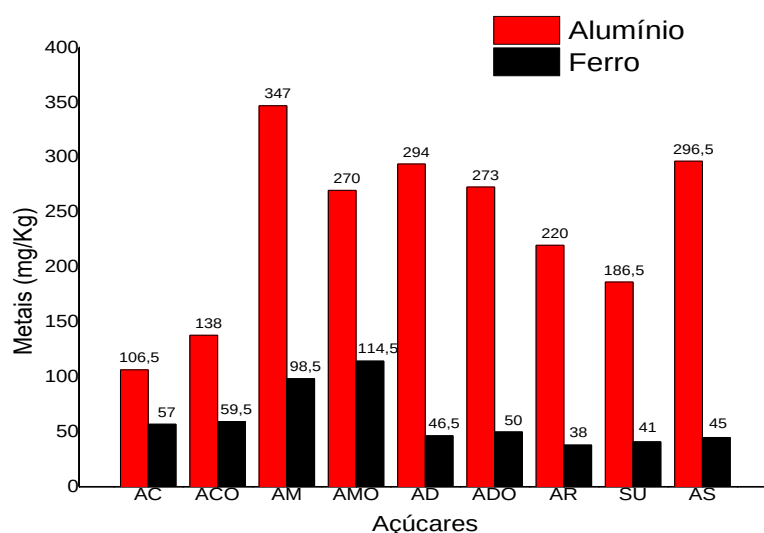


Gráfico 5 – Teor de Alumínio e Ferro em diferentes açúcares submetidos a digestão.
Fonte: Autoria própria, 2019

Apesar de serem detectados altos teores de alumínio, as amostras não representam riscos para o consumo, pois seriam necessárias quantidades elevadas tanto de consumo quanto de concentração para ultrapassar os limites estabelecidos.

Diferenciação dos açúcares por Espectroscopia de Infravermelho (IV-NIR)

As amostras de açúcar foram medidas em triplicata por espectroscopia de infravermelho próximo, e os espectros resultantes estão apresentados na Figura 5. As leituras em triplicata são justificáveis por permitirem a verificação da ocorrência de erros de medição capazes de alterar substancialmente as medidas.

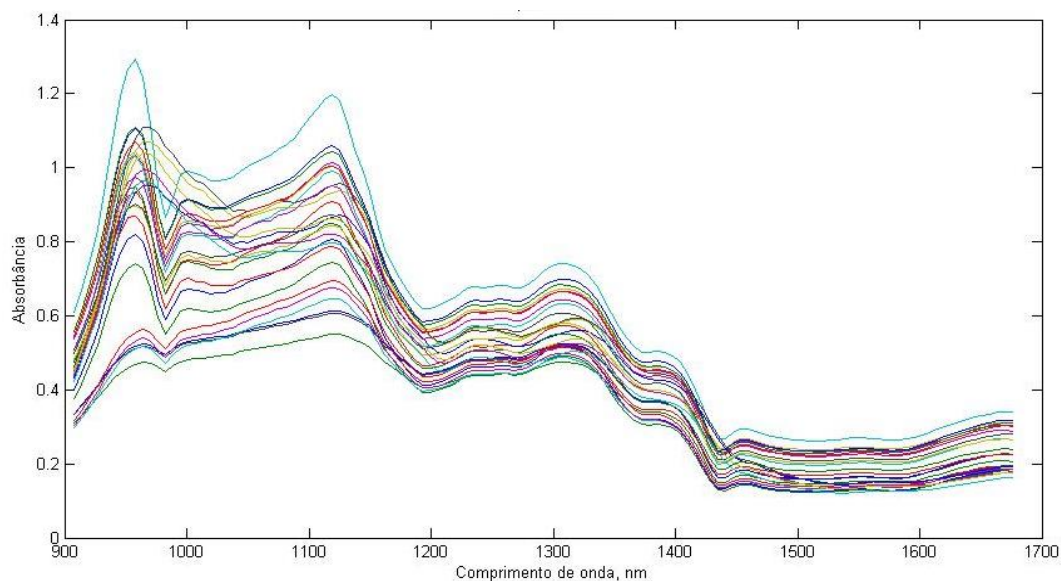


Figura 5 – Espectros brutos em triplicata das nove amostras de açúcares submetidas a espectroscopia de Infravermelho.

Fonte: Autoria própria, 2019

Embora as amostras tenham mostrado comportamento vibracional semelhante, não é possível fazer inferências sobre os dados obtidos na forma apresentada. Diante disto, utilizou-se a média entre as

triplicatas espectrais centrando-se os dados na média, ou seja, calculando-se a média das intensidades para cada comprimento de onda e subtraindo-se cada intensidade do respectivo valor médio. Também foi realizado um ajuste de linha base a partir da correção de espelhamento multiplicativo a fim de se uniformizar as variações espectrais [20].

O espectro ajustado está apresentado na Figura 6, onde se omitiu a legenda das linhas referente a cada amostra pela impossibilidade de diferenciação somente a partir dos espectros. Contudo, é notório que as amostras apesar de manifestarem comportamentos muito similares em virtude da mesma composição molecular, ainda apresentam regiões específicas de comprimento de onda que permitem diferenciação de composição.

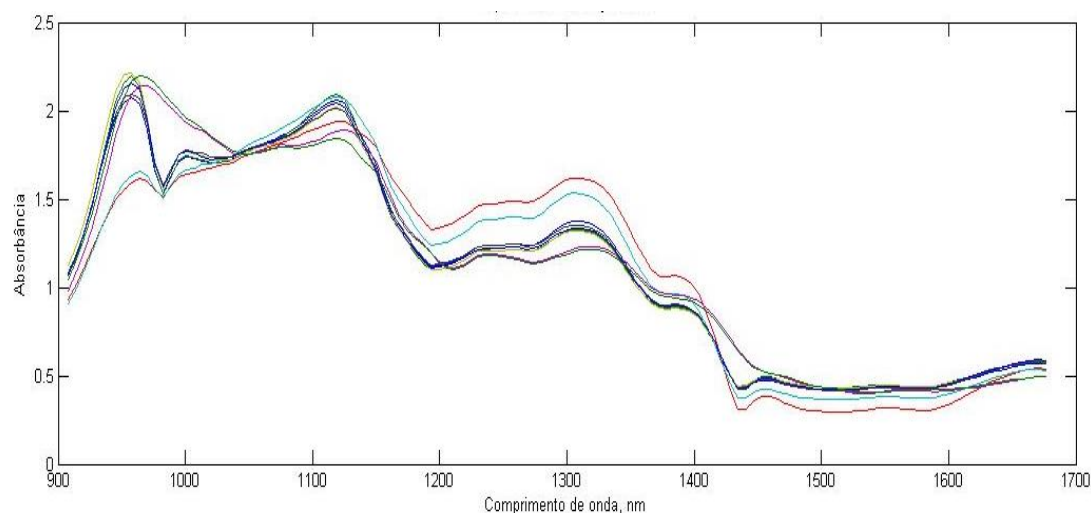


Figura 6 – Espectros ajustados após o cálculo da média, centralização na média e tratamento de espalhamento multiplicativo.

Fonte: Autoria própria, 2019

A partir dos dados espectrais tratados, foi aplicada a metodologia de análise de componentes principais (PCA, do inglês Principal Components Analysis) para verificar as semelhanças e diferenças vibracionais apresentadas. A projeção diferenciadora foi obtida contrapondo-se PC 1 versus PC 2, abrangendo nesta ordem 72,38% e 24,62%, respectivamente, do total da variância explicada, como pode ser visto na Figura 7.

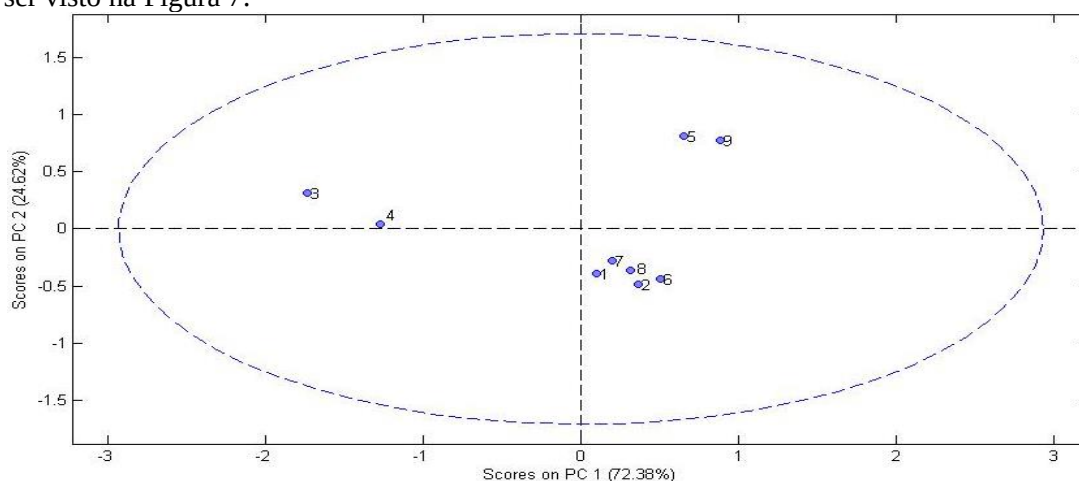


Figura 7 – Análise de componentes principais das nove amostras de açúcares submetidos a espectroscopia de infravermelho após tratamento de dados.

Fonte: Autoria própria, 2019

A PCA tornou possível visualizar as informações espectrais das regiões de vibração que promovem a diferenciação das amostras. Assim, as amostras foram agrupadas de acordo com as semelhanças, sendo os pontos 3 e 4 as amostras de açúcares mascavo, 5 e 9 sucralose e aspartame, enquanto 1, 2, 6, 7 e 8 os demais açúcares.

Ao averiguar o modo de produção e o tipo de processamento destes açúcares, admite-se que o processo de refino é uma etapa sem grande influência na separação, como pode ser constatado pelos açúcares cristal, refinado e demerara (1, 2, 6, 7 e 8), que são diferentes entre si mas aparecem agrupados na mesma região. A lógica da separação pode ser descrita ao se observar a separação promovida para as amostras de aspartame e sucralose (5 e 9), que apresentam estruturas moleculares muito diferentes daquelas que constituem os açúcares, enquanto os açúcares mascavos se diferenciam por possuírem maiores quantidades de componentes capazes de alterar o modo de absorção da radiação incidida.

As regiões do espectro responsáveis pelas separações observadas estão apresentadas na Figura 8, que ilustra o comportamento dos loadings (pesos) de separação.

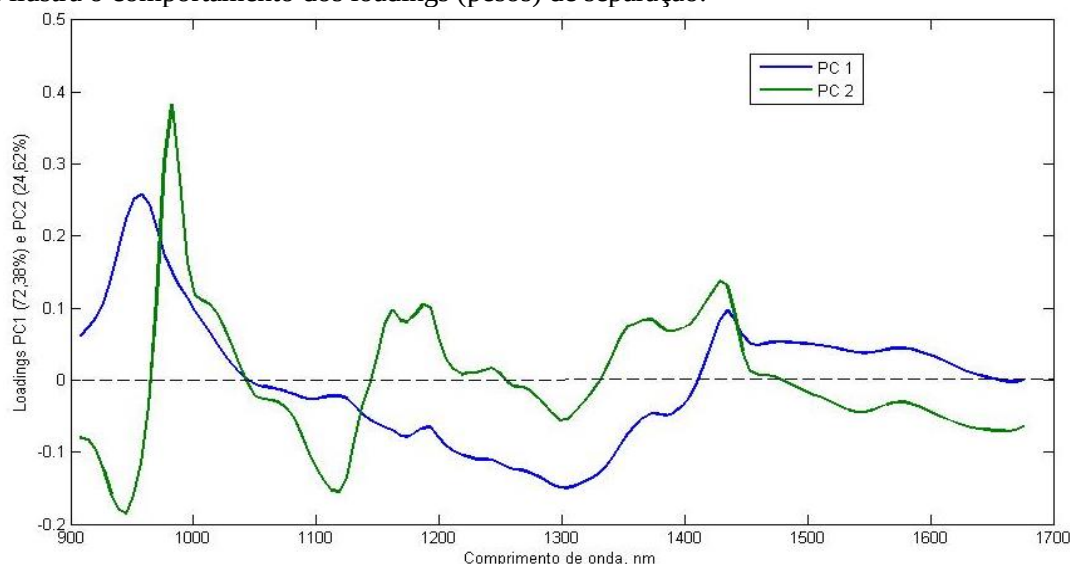


Figura 8 – Loadings para PC1 e PC2.

Fonte: Autoria própria, 2019

Separando as regiões coincidentes de PC1 e PC2, é possível demonstrar que caso seja feita uma seleção das variáveis (comprimentos de onda) a serem monitoradas para o controle de qualidade dos açúcares, pode-se utilizar regiões específicas: caso seja requerido verificar a adulteração por adição de aspartame/sucralose, é necessário avaliar as variáveis que se apresentam com valores de loadings positivos simultaneamente para PC1 e PC2, que neste caso se apresentam entre 960-1050 nm e 1400 – 1450 nm. Embora a espectroscopia de infravermelho não seja capaz de detectar metais/minerais na composição dos açúcares, é sensato suspeitar que avaliando comprimentos de onda específicos, metais complexados às estruturas moleculares possam causar alterações na absorção de radiação e com isso provocar alterações no espectro. Por essa perspectiva, a hipótese de formação de complexos vista anteriormente com os metais analisados por FAAS pode ser novamente retomada, indicando que as regiões de espectro responsáveis por separar os açúcares podem trazer informação acerca da constituição mineral, já que complexos metálicos tem capacidade de contribuir para realçar as diferenças.

As regiões primordiais que devem ser monitoradas para sustentar estes pressupostos são definidas para cada açúcar ao se avaliar os comprimentos de onda em relação a PC1 e PC2 dos Gráficos 8 e 9. Isso permite definir o comportamento das ligações químicas entre grupos responsáveis pela absorção de radiação, tal como resumido na Tabela 5.

Tabela 5 – Regiões do espectro mais importantes para avaliação dos açúcares de acordo com loadings de PC1 versus PC2.

Amostras e tipos de açúcares	PC1	PC2	Região do espectro (nm)	Comportamento do alongamento de ligação
1, 2, 6, 7 e 8; Cristal, refinado e Demerara	+	-	900 – 950	Terceiro sobretom C – H
			1150 – 1250	Segundo sobretom C – H
			1350 – 1400	Alongamento de lig. C – H
3 e 4; Mascavo	-	+	1150 – 1250	Segundo sobretom C – H
			1350 – 1450	C – H e/ou primeiro sobretom N – H
5 e 9; Aspartame e sucralose	+	+	950 – 1050	Segundo sobretom N – H e O – H
			1400 – 1450	Primeiro sobretom N – H e O – H

Fonte: Adaptado de Metrohm, 2013 [21].

Apesar dos comportamentos não serem bem definidos por conta das bandas de combinação que frequentemente se sobrepõe na região observada em todas as amostras, percebe-se que as ligações químicas envolvendo carbono hidrogênio (C – H) são intrínsecas a natureza dos açúcares cristal, refinado, demerara e mascavo, pois suas moléculas são constituídas predominantemente por esse tipo de ligação. Já para o aspartame e sucralose, ligações entre hidrogênio e oxigênio (H – O) pertencem a sua constituição molecular. Nota-se que foram detectadas ligações que não são naturalmente encontradas as estruturas, tais como ligações entre nitrogênio e hidrogênio (N – H) para os açúcares mascavos e sucralose.

Em virtude de as ligações apresentadas serem permanentemente encontradas nas estruturas moleculares destes açúcares, resta investigar com maior precisão a relação entre os comprimentos de onda apresentados e os teores de metais/minerais para determinar se a espectroscopia NIR pode além de oferecer informações como a diferenciação dos açúcares, trazer dados quantitativos de composição.

Considerações Finais

Dentre os teores de metais determinados por espectrometria de absorção atômica não foram encontrados traços de contaminação de chumbo e cobre, enquanto alumínio e ferro, mesmo presente em quantidades diferentes para cada amostra de açúcar, não ultrapassaram os valores recomendados pela legislação brasileira. Quanto aos diferentes tipos de água utilizadas como solventes, houve aumento significativo se comparada água deionizada com as demais, além da constatação de comportamentos atribuídos a formação de complexos entre os metais/minerais e as estruturas moleculares dos açúcares. O processo de digestão por incineração mostrou-se fundamental para detecção de metais que permaneceram ocultos em soluções, tendo valores maiores que os observados em relação às amostras solubilizadas em água. De modo geral, ocorreram alterações de concentração de metais dependendo da amostra e do solvente observado, podendo ser encontrados em maior ou menor concentração.

A espectroscopia de infravermelho mostrou-se uma ferramenta com capacidade de analisar açúcares, inclusive em relação aos componentes, pois com poucos tratamentos de dados foi capaz de classificá-los de acordo com suas propriedades e regiões de comprimento de onda de vibrações moleculares, necessitando apenas de aperfeiçoamento para devida aplicabilidade.

Referências

[1] Tfouni, S. A. V.; Vitorino, S. H. P.; Toledo, M. C. F. de. Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Revista Ciências e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 27 (2007), 76-82.

- [2] CAMILOTTI, F. ; Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. Revista engenharia Agrícola, Jaboticabal, 27 (2007), 284-293.
- [3] SILVA, R. B. D. ; Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para produção de açúcar. Revista GEPROS - Gestão da Produção, Operações e Sistemas, Rio de Janeiro, 1 (2009), 59-71.
- [4] SILVA, R. D. C. F. Teores de Fe, Mn, Zn e Cu em solos e cana-de-açúcar: reserva, disponibilidade e concentração na planta. Dissertação (trabalho de Pós-graduação em Ciência do solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2017.
- [5] LIMA, R. B. Processo de clarificação de caldo de cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados. Trabalho apresentado na dissertação de mestrado em ciências – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares autarquia associada à universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- [6] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Observatório Agrícola, v. 4, p. 1-73, abril 2018. ISSN 4. Disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar/item/download/17026_e0504d08aca77ee13e86c2e7e7f43424. Acesso em: 29 de out. de 2018.
- [7] SALLES, P. M. B. de.; MENEZES, M. Â. B. C.; CAMPOS, T. P. R. Elementos Inorgânicos presentes em açúcares consumidos no Brasil e na Argentina. 2015. Trabalho apresentado no X Congresso Regional Latinoamericano IRPA de Protección y Seguridad Radiológica, Buenos Aires, abril 2015.
- [8] UNICA (União da Indústria de Cana-de-açúcar). Cana-de-açúcar processada pelas usinas brasileiras. 2010. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/>>. Acesso em: 01 de nov. de 2018.
- [9] GRANJA, A. C. R. Elementos potencialmente tóxicos em caldo de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto. Trabalho apresentado na dissertação de mestrado em ciências. Centro de Energia Nuclear na Agricultura – unidade da USP, Piracicaba, 2009.
- [10] LUCHINI, P. D. Teores de nutrientes minerais e metais pesados em açúcar mascavo produzido por diferentes sistemas orgânicos e convencionais. Trabalho de dissertação de pós-graduação – Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2014.
- [11] FARIA, D. A. M. Estudo Nutricional e Sensorial de açúcares cristal, refinado demerara e mascavo orgânicos e convencionais. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2012.
- [12] CUMONT, G; Dypdahl, H. P; Gadd, K; Havre, G. N; Julshamn, K; Lind, B; Loimaranta, J; Merseburg, M; Olsson, A; Piepponen, S; Uppstad, B. J; Waaler, T. Journal of AOAC International, 83 (2000), 1204-1211.
- [13] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 5891. Regras de arredondamento na numeração decimal. ed. 2, p. 1. Rio de Janeiro, 2014.
- [14] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS; WORLD HEALTH ORGANIZATION (FAO/WHO). Join FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 2011. Disponível em: <https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/jecfa/en/>. Acesso em: 10 de jun. de 2019.

- [15] WORLD HEALTH ORGANIZATION (OMS/WHO). Aluminium in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, 2010. Disponível em: <https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/aluminium/en/>. Acesso em: 11 de jun. de 2019.
- [16] IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA. Pesquisa de Orçamentos Familiares: Análise do Consumo Alimentar Pessoal no Brasil. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv50063.pdf>>. Acesso em: 05 de jun. de 2019.
- [17] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Regulamento Técnico Mercosul sobre limites máximos de contaminantes em alimentos. Resolução nº42, de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico Mercosul sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Diário Oficial da União, 30 de agosto de 2013. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0042_29_08_2013.pdf/c5a17d2d-a415-4330-90db-66b3f35d9fbd. Acesso em: 22 de out. de 2018.
- [18] GROTTTO, H. Z. W. Metabolismo do ferro: uma revisão sobre os principais mecanismos envolvidos em sua homeostase. Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia, 32 (2010), 08-17.
- [19] WORLD HEALTH ORGANIZATION (OMS/WHO). Iron Deficiency Anaemia Assessment, Prevention, and Control: A guide for programme managers. 2001. Disponível em: <https://www.who.int/nutrition/publications/micronutrients/anaemia_iron_deficiency/WHO_NHD_01.3/en/>. Acesso em: 05 de jun. de 2019.
- [20] SOUZA, A. M; Breitzkreitz, M. C; Figueiras, P. R; ROHWEDDER, J. J. R; Poppi, R. J. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. Revista Química Nova (Impresso), 36 (2013), 1057-1065.
- [21] METROHM. NIR Spectroscopy. A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes. Herisau, Suíça, 2013.