



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

THIAGO ELIAS MILANI

**ANÁLISE POR TXRF DE SUCO DE LARANJA IN NATURA E
PASTEURIZADO**

Londrina
2019

THIAGO ELIAS MILANI

**ANÁLISE POR TXRF DE SUCO DE LARANJA IN NATURA E
PASTEURIZADO**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

T422 Milani, Thiago.
Análise por TXRF de suco de laranja in natura e pasteurizado / Thiago Milani.
- Londrina, 2019.
114 f. : il.

Orientador: Avacir Casanova Andrello.
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.
Inclui bibliografia.

1. TXRF - Tese. 2. suco de laranja - Tese. 3. agrotóxicos - Tese. 4. concentração elementar - Tese. I. Casanova Andrello, Avacir. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

THIAGO ELIAS MILANI

**ANÁLISE POR TXRF DE SUCO DE LARANJA IN NATURA E
PASTEURIZADO**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Leonardo Carmezini Marques
Instituto Federal do Paraná – IFPR

Prof. Dr. Fabio Luiz Melquiades
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Fabio Lopes
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 02 de abril de 2019.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido a oportunidade de continuar me aperfeiçoando com saúde e determinação.

Aos meus pais Alfredo Elias Milani e Helena R. T. Milani, por enxugar minhas lágrimas, pelo apoio, amor e não me deixarem desanimar com nenhum problema que eu tenha que enfrentar em minha vida, por mais difíceis que estes sejam.

À minha esposa Jaqueline Mendes por ser meu forte, sonhar a meu lado me dando todo o suporte necessário, amor e incentivo para que eu consiga seguir adiante e realizar todos os nossos sonhos.

Ao meu filho Filipe E. Milani, que com um simples sorriso faz com que eu esqueça de todos os problemas e dificuldades, renovando minha força para que eu consiga enfrentá-los.

Ao meu irmão Lucas E. Milani por ser meu melhor amigo e pela inspiração para que eu alcance meus objetivos.

À minha irmã Isadora Milani, por mesmo de longe, ser um exemplo de dedicação e superação para mim.

Ao Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello pela orientação, carinho e amizade que levarei para sempre.

Ao Prof. Dr. Carlos Appoloni pela amizade, conselhos e carinho durante todo meu ciclo no laboratório de Física Nuclear Aplicada.

Aos professores Dr. Fabio Lopes, Dr. Fabio Melquiades e Dr. Leonardo Carmezini por terem aceito de imediato fazer parte da minha banca.

Ao grupo do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL pela amizade e companheirismo.

À CAPES pelo apoio financeiro e ao Departamento de Física (estudantes, professores e funcionários).

MILANI, Thiago Elias. **Análise por TXRF de suco de laranja in natura e pasteurizado**. 2019. 122 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

O presente trabalho desenvolvido no LFNA (Laboratório de Física Nuclear Aplicada), da Universidade Estadual de Londrina, trata da aplicação da técnica de fluorescência de raios X por reflexão total em amostras de suco de laranja in natura e pasteurizado, além de defensivos agrícolas, a fim de caracterizá-los quanto à concentração elementar. O sistema utilizado para as análises de TXRF foi o S2 Picofox da Bruker S.A. Ele é composto por um espectrômetro e um notebook. Para a primeira etapa, foram analisadas amostras de suco de laranja in natura provenientes das áreas comerciais e rurais da cidade de Itápolis-SP e Londrina-PR, sucos pasteurizados de três marcas comerciais diferentes e quatro defensivos agrícolas. Na segunda etapa de medidas foram analisadas 10 amostras de suco de laranja da zona rural da cidade de Itápolis, 40 amostras de suco de laranja in natura fornecidas por uma indústria de sucos pasteurizados, 40 amostras de suco pasteurizados fornecido por essa mesma empresa, 6 amostras de sumo da casca de laranjas coletadas na zona rural de Itápolis e o defensivo propargito diluído em água deionizada. Não é possível afirmar, levando-se em conta o limite de detecção do equipamento utilizado, que os elementos microcontaminantes presentes nas amostras de suco de laranja analisadas são provenientes de defensivos agrícolas. O elemento chumbo foi detectado nas amostras de laranja in natura provenientes da zona rural de Londrina, mesmo estas não sendo cultivadas com o auxílio de defensivos. O que evidencia uma possível contaminação do solo. Foi detectada a presença de alumínio nas amostras de suco de laranja pasteurizado, o que caracteriza a influência da embalagem de armazenamento na composição elementar do produto. A concentração elementar das amostras coletadas na indústria de sucos anteriormente e posteriormente ao processo de pasteurização estão em concordância.

Palavras-chave: Agrotóxicos. Contaminação. Concentração elementar.

MILANI, Thiago Elias. **TXRF analysis of fresh and pasteurized orange juice**. 2019. 122 p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

The present work developed in the LFNA (Laboratory of Applied Nuclear Physics), State University of Londrina, deals with the application of X-ray fluorescence technique by total reflection in samples of fresh orange juice and pasteurized, as well as agricultural defenses, in order to characterize them as to the elemental concentration. The system used for the TXRF analyzes was the Picofox S2 from Bruker S.A. It consists of a spectrometer and a notebook. For the first stage, samples of fresh orange juice from the commercial and rural areas of the city of Itápolis-SP and Londrina-PR, pasteurized juices from three different commercial brands and four agricultural pesticides were analyzed. In the second stage of measurements were analyzed 10 samples of orange juice from the rural area of the city of Itápolis, 40 samples of fresh orange juice supplied by a pasteurized juice industry, 40 samples of pasteurized juice supplied by the same company, 6 samples of orange peel collected in the rural area of Itápolis and the propargite defensive diluted in deionized water. It is not possible to state, taking into account the limit of detection of the equipment used, that the micro-contaminant elements present in the samples of orange juice analyzed come from agricultural pesticides. The lead element was detected in samples of fresh orange from the rural area of Londrina, even though they were not cultivated with the aid of pesticides. This shows a possible contamination of the soil. The presence of aluminum in the samples of pasteurized orange juice was detected, which characterizes the influence of the storage packaging on the elemental composition of the product. The elemental concentration of the samples collected in the juice industry before and after the pasteurization process are in agreement.

Key words: Pesticides. Contamination. Elementary concentration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Propagação de uma onda eletromagnética no espaço	24
Figura 2	– Espectro detalhado da onda eletromagnética	25
Figura 3	– Representação esquemática do efeito fotoelétrico	27
Figura 4	– Representação esquemática do Efeito Auger em um átomo de Mg	28
Figura 5	– Esquema de espalhamento Compton	28
Figura 6	– Representação esquemática do espalhamento Rayleigh	31
Figura 7	– Representação do processo de produção de pares.....	32
Figura 8	– Probabilidade Relativa de ocorrência dos processos citados	33
Figura 9	– Primeira radiografia realizada por Röntgen em novembro de 1895	34
Figura 10	– Tubo de Coolidge.....	34
Figura 11	– Representação esquemática da emissão dos raios X característicos	35
Figura 12	– Transferência dos elétrons e seus subníveis	36
Figura 13	– Etapas básicas da análise por ED-XRF	38
Figura 14	– Ilustração da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.....	39
Figura 15	– Representação geométrica de excitação/detecção da TXRF, com linhas contínuas representando os raios X incidentes e espalhados. As linhas tracejadas representam os raios X característicos.....	40
Figura 16	– Refletividade e profundidade de penetração obtida para o raio X Mo-K α incidindo sobre um suporte de quartzo.....	42
Figura 17	– Perfil de latossolo localizado no município de Cianorte-PR	44
Figura 18	– Perfil de neossolo localizado no município de Guarapuava-PR.....	45
Figura 19	– Perfil de argilossolo localizado no município de Paranavaí-PR	46
Figura 20	– Perfil de nitossolo localizado no município de Borrazópolis-PR.....	46
Figura 21	– Perfil de cambissolo localizado no município de Pinhais-PR.....	47
Figura 22	– Perfil de gleissolo localizado no município de Colombo-PR	48
Figura 23	– Perfil de espodossolo localizado no município de Paranaguá-PR	49
Figura 24	– Perfil de organossolo localizado no município de Pinhais-PR	49

Figura 25	– Perfil de chernossolo localizado no município de Água Doce-SC.....	50
Figura 26	– Perfil de planossolo.....	51
Figura 27	– Mapa pedológico do Estado de São Paulo	51
Figura 28	– Representação das principais partes de uma laranja.....	58
Figura 29	– Processo de escolha da fruta.....	60
Figura 30	– Processo de extração da fruta	62
Figura 31	– Separação das partes da fruta	62
Figura 32	– Processos de pasteurização e resfriamento	64
Figura 33	– Processo de envase.....	65
Figura 34	– Porta amostra e seu respectivo suporte para deposição	66
Figura 35	– Sistema utilizado para a análise de TXRF	71
Figura 36	– Esquema do espectrômetro do TXRF	72
Figura 37	– Interface do software Spectra	73
Figura 38	– Espectro do branco obtido a partir do software Spectra.....	74
Figura 39	– Espectro obtido para a amostra 4 do comércio de Itápolis-SP.....	78
Figura 40	– Espectro obtido para a amostra de suco 7.....	86
Figura 41	– Espectro obtido para a amostra 8.L2	91
Figura 42	– Um dos espectros obtido para a amostra N8.L1	94
Figura 43	– Um dos espectros obtido para a amostra P10.L1	98
Figura 44	– Espectro obtido para a amostra N2.L2.....	100
Figura 45	– Espectro obtido para a amostra N5.L3.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Concentração média dos elementos no suco da laranja.....	52
Tabela 2	–	Composição média da laranja Pêra.	58
Tabela 3	–	Concentrações das amostras certificadas e quantificadas para a amostra NIST 1640	75
Tabela 4	–	Concentrações das amostras certificadas e quantificadas para a amostra NIST 1643	75
Tabela 5	–	Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 1 a 3, do comércio de Londrina.....	76
Tabela 6	–	Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 4 a 6, do comércio de Itápolis.	77
Tabela 7	–	Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 7 a 9, da zona rural de Londrina.	79
Tabela 8	–	Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 10 a 12, da zona rural de Londrina.	79
Tabela 9	–	Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 7 a 9, da zona rural de Londrina.	80
Tabela 10	–	Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 16 a 18, da zona rural de Londrina.	81
Tabela 11	–	Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 19 e 20, da zona rural de Londrina.	82
Tabela 12	–	Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras suco da marca 1, da zona rural de Londrina.	83

Tabela 13 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras suco da marca 2, da zona rural de Londrina.	84
Tabela 14 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras suco da marca 3, da zona rural de Londrina.	85
Tabela 15 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de defensivos agrícolas.....	87
Tabela 16 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de defensivos agrícolas.....	87
Tabela 17 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura 1.L.2, 2.L2 e 3.L2 da zona rural de Itápolis-SP	89
Tabela 18 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura 4.L.2, 5.L2 e 6.L2 da zona rural de Itápolis-SP	89
Tabela 19 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura 7.L.2, 8.L2 e 9.L2 da zona rural de Itápolis-SP	90
Tabela 20 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura 10.L.2 da zona rural de Itápolis-SP	90
Tabela 21 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N1.L1, N2.L1, N3.L1.....	92
Tabela 22 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N4.L1, N5.L1, N6.L1.....	92
Tabela 23 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N7.L1, N8.L1, N9.L1.....	93

Tabela 24 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N10.L1.....	93
Tabela 25 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P1.L1, P2.L1, P3.L1.....	95
Tabela 26 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P4.L1, P5.L1, P6.L1.....	95
Tabela 27 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P7.L1, P8.L1, P9.L1.....	96
Tabela 28 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P10.L1.	96
Tabela 29 – Média da concentração de cada elemento e seu respectivo desvio padrão calculado para as amostra de suco de laranja in natura e pasteurizado do lote 1.....	97
Tabela 30 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N1.L2, N2.L2, N3.L2.....	98
Tabela 31 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N4.L2, N5.L2, N6.L2.....	99
Tabela 32 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N7.L2, N8.L2, N9.L2.....	99
Tabela 33 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N10.L2.....	99
Tabela 34 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P1.L2, P2.L2, P3.L2.....	101

Tabela 35 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P4.L2, P5.L2, P6.L2.....	101
Tabela 36 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P7.L2, P8.L2, P9.L2.....	102
Tabela 37 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P10.L2.	102
Tabela 38 – Média da concentração de cada elemento e seu respectivo desvio padrão calculado para as amostra de suco de laranja in natura e pasteurizado do lote 2.	103
Tabela 39 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N1.L3, N2.L3, N3.L3.....	103
Tabela 40 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N4.L3, N5.L3, N6.L3.....	104
Tabela 41 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N7.L3, N8.L3, N9.L3.....	104
Tabela 42 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N10.L3.....	105
Tabela 43 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P1.L3, P2.L3, P3.L3.....	106
Tabela 44 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P4.L3, P5.L3, P6.L3.....	106
Tabela 45 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P7.L3, P8.L3, P9.L3.....	107

Tabela 46 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P10.L3.	107
Tabela 47 – Média da concentração de cada elemento e seu respectivo desvio padrão calculado para as amostra de suco de laranja in natura e pasteurizado do lote 3.	108
Tabela 48 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N1.L4, N2.L4, N3.L4.	109
Tabela 49 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N4.L4, N5.L4, N6.L4.	109
Tabela 50 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N7.L4, N8.L4, N9.L4.	110
Tabela 51 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja in natura N10.L4.	110
Tabela 52 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P1.L4, P2.L4, P3.L4.	111
Tabela 53 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P4.L4, P5.L4, P6.L4.	111
Tabela 54 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P7.L4, P8.L4, P9.L4.	112
Tabela 55 – Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P10.L4.	112
Tabela 56 – Média da concentração de cada elemento e seu respectivo desvio padrão calculado para as amostra de suco de laranja in natura e pasteurizado do lote 4.	113

Tabela 57 – Elementos presentes nas amostras de sumo medidas de forma qualitativa	114
Tabela 58 – Média da concentração de cada elemento e seu respectivo desvio padrão calculado para a amostra de Piridabem diluído em água deionizada, bem como LLD e LQ	114

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
3	REVISÃO DA LITERATURA	20
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
4.1	RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	24
4.2	PARTÍCULAS ALFA (A), BETA (B) E RAIOS GAMA (Γ)	25
4.3	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA	26
4.4	PRODUÇÃO DE RAIOS X	33
4.5	TUBO DE RAIOS X.....	36
4.6	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	36
4.7	TXRF- FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL	38
4.7.1	Ângulo crítico.....	40
4.7.2	Refletividade E Profundidade De Penetração	42
4.8	LLD- LIMITE MÍNIMO DE DETECÇÃO E LQ- LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO.....	43
4.9	SOLO	43
4.10	METAIS PESADOS	51
4.10.1	Alumínio.....	53
4.10.2	Cloro.....	54
4.10.3	Ferro.....	54
4.10.4	Zinco.....	55
4.10.5	Chumbo	55
4.10.6	Cromo.....	56
4.11	PROCESSAMENTO DO SUCO DE LARANJA.....	56
4.11.1	Suco De Laranja.....	56
4.11.2	Pocessamento Do Suco	58
4.11.3	Recebimento	59
4.11.4	Lavagem.....	60
4.11.5	Extração Do Suco De Laranja	60
4.11.6	Pasteurização.....	63

5	MATERIAIS E MÉTODOS	66
5.1	PORTA AMOSTRAS.....	66
5.2	AMOSTRAS	66
5.2.1	Primeira Etapa.....	66
5.2.2	Segunda Etapa.....	67
5.2.3	Defensivos Agrícolas	68
5.2.3.1	Carfentrazona etílica	68
5.2.3.2	Metarhizium	68
5.2.3.3	Propargito.....	69
5.2.3.4	Piridabem	69
5.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	70
5.4	AMOSTRAS CERTIFICADAS DE ÁGUA	70
5.5	SISTEMA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL	70
5.5.1	Espectrômetro	71
5.5.2	Computador.....	72
5.6	MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL.....	73
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
6.1	ESPECTRO DO BRANCO	74
6.2	AMOSTRAS CERTIFICADAS NIST 1640 E NIST 1643.....	75
6.3	PRIMEIRA ETAPA DE ANÁLISE	76
6.3.1	Suco De Laranja In Natura	76
6.3.2	Suco De Laranja Pasteurizado	82
6.3.3	Comparação Suco In Natura X Suco Pasteurizado.....	86
6.3.4	Análise Dos Defensivos.....	87
6.4	SEGUNDA ETAPA DE ANÁLISE	88
7	CONCLUSÕES	116
	REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

De nome científico *Citrus sinensis* (L.) Osbeck, da família Rutaceae a popular laranja é nativa da Ásia, mas sua região de origem é motivo de grande discussão. Alguns historiadores acreditam que os cítricos teriam surgido no leste asiático, regiões que atualmente incluem Índia, China, Butão, Birmânia e Malásia. A mais antiga descrição desse fruto é encontrada na literatura chinesa, por volta do ano 2000 a.C (GOMES, 2006).

A laranjeira possui, geralmente, oito metros de altura, tronco com casca castanho-acinzentada e copa densa de formato arredondado. Suas folhas possuem textura firme e bordos arredondados, exalando um aroma característico quando macerados. As flores são pequenas, de coloração alva, aromáticas e atrativas para as abelhas. A laranja é um fruto tipo hesperídio, possuindo formato e coloração variável. Comumente sua casca é de coloração alaranjada, envolvendo uma polpa aquosa de coloração variável entre amarelo-claro e o vermelho. O fruto apresenta sementes arredondadas e achatadas, de coloração verde-esbranquiçada. A laranjeira possui frutificação durante o ano inteiro, concentrando-se um período de maior produtividade entre o outono e a primavera, e sua propagação ocorre por enxertia ou semente (CAIXETA FILHO, 2006).

Com um território tendo mais de um milhão de hectares de plantas cítricas, o Brasil, se tornou o maior produtor mundial na década de 80. O estado de São Paulo se destaca por ser responsável por 70% das laranjas e 98% do suco que o Brasil produz.

A laranja atende cerca de 50% da demanda e 75% das transações internacionais, acarretando anualmente em mais de um bilhão de dólares em divisas (meios de pagamento nomeados em moeda estrangeira e mantidos pelos residentes de um país) para o Brasil, gerando um PIB equivalente a cinco bilhões de dólares. O setor emprega diretamente cerca de 400 mil pessoas, sendo uma essencial atividade econômica em 322 municípios paulistas e 11 mineiros, ou seja, a maior citricultura do mundo (Banco de apostilas, 2017).

Em 2000, o parque citrícola decaiu para 700 mil hectares e 180 milhões de árvores, ou seja, redução de 12% na área plantada e de 11% no número de árvores. Apesar disso a produção cresceu em 30%, demonstrando o

significativo aumento de produtividade e capacitação do setor produtivo brasileiro (Banco de apostilas, 2017).

O sistema agroindustrial da laranja é sem dúvida um caso de sucesso no Brasil, mas em novembro de 2016, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) divulgou o relatório do Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), apontando a laranja como o produto com maior risco relacionado ao agrotóxico carbofurano, presente em situações de risco em 11% das amostras analisadas. Tal agrotóxico se encontra, atualmente, em processo de reavaliação pela Anvisa (Anvisa, 2016).

As irregularidades encontradas aumentam de forma significativa os riscos ao agricultor, se for levado em consideração o uso dos agrotóxicos em desacordo com as recomendações de uso autorizadas pelos órgãos competentes, no entanto essa situação não apresenta risco apreciável à saúde do consumidor do ponto de vista agudo. É considerado risco agudo as intoxicações que podem ocorrer dentro de um período de 24 horas após o consumo do alimento que contenha resíduos.

As análises do programa são realizadas com o alimento inteiro, incluindo a casca, ou seja, descartando-se a casca a possibilidade de risco é diminuída. Isso se deve ao fato de que a casca da laranja tem baixa permeabilidade aos principais agrotóxicos detectados, reduzindo assim, a possibilidade de contaminação da polpa.

Tais irregularidades podem indicar uso excessivo do produto ou mesmo a colheita do alimento antes do período de carência descrito na bula do agrotóxico. Outros tipos de contaminações, tais como as situações de contaminação por deriva, contaminação cruzada e solo, também podem ocasionar a presença de resíduos irregulares na laranja, principalmente quando estes são encontrados em baixas concentrações (FERNANDES, 2010).

É neste contexto, que um estudo sobre os elementos químicos presentes no suco de laranja ganha uma extrema relevância. Por fim, a associação destes com os elementos presentes em amostras de agrotóxicos é o principal objetivo deste trabalho.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é quantificar pela técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) os elementos presentes no suco de laranja *in natura* e pasteurizado para verificar a presença ou não de elementos metálicos presentes nos agrotóxicos utilizados na cultura da laranja e, desse modo, verificar se existe a contaminação dos sucos por estes elementos. A determinação de contaminação foi estabelecida com base na comparação da concentração elementar com os limites estabelecidos pela legislação brasileira (ANVISA, 2005).

Também verificar possíveis mudanças na composição elementar do suco de laranja antes e após o processo de pasteurização e se há contaminação devido ao processo de pasteurização e as embalagens utilizadas. Por fim, foi analisado o sumo das cascas das laranjas provenientes de pomares industriais para verificar a possível contaminação por resíduos de agrotóxicos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Oliveira, A.L. et al. (2006) determinou a concentração de macro (K e Ca) e micro elementos (Mn, Fe, Cu, Zn e Br) em oito frutos tropicais exóticos brasileiros, tais como: abiu (*Lucuma caimito*), jenipapo (*Genipa americana L.*), jambo rosa (*Eugenia jambos L.*), jambo vermelho (*Syzygium malaccence L.*), macaúba (*Acrocomia aculeata*), mangaba (*Hancornia speciosa*), pitanga (*Eugenia uniflora L.*) e tamarindo (*Tamarindus indica L.*) através da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). Os frutos jambo vermelho e macaúba apresentaram altas concentrações de K, 1.558 e 1.725 mg a cada 100 g, respectivamente. As concentrações de Ca foram maiores na macaúba (680 mg a cada 100 g) e jenipapo (341 mg a cada 100 g). As concentrações em micro elementos nestes oitos frutos variaram: de 0,9 a 2 mg a cada 100 g para o Mn, de 3,9 a 11,4 mg a cada 100 g para o Fe, de 0,6 a 1,5 mg a cada 100 g para o Zn e de 0,3 a 1,3mg a cada 100 g para o Br. As quantidades destes elementos nos oito frutos analisados foram comparadas com outros frutos tropicais e pôde-se constatar que alguns deles podem ser classificados como fontes ricas em minerais.

Filadelfo, C.T. et. al. (2013) analisaram minerais essenciais em cascas e sementes de butiá através da técnica de EDXRF. As amostras de butiá foram inicialmente fragmentadas separando a casca, polpa e sementes e, posteriormente, dessecadas em uma estufa sob temperatura de aproximadamente 60°C por um tempo de 120 horas. As amostras de semente e casca dessecadas foram moídas e homogeneizadas em almofariz de ágata até granulometria de 150-200µm. Cerca de 2,0 g de cada amostra na forma de pó foram colocadas em um porta amostra e submetidas ao espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia. A semente mostrou percentuais inferiores porem, não desprezíveis, sugerindo que estas possam servir na complementação nutricional sob a forma de farinhas. Em contrapartida, a casca apresenta substancial quantidade de minerais não devendo ser desprezada em relação à aplicação na alimentação.

Santos, E. S. et al. (2013) realizou uma revisão analítica de Fluorescência de raios X (FRX), utilizada para uma avaliação tanto qualitativa quanto quantitativa de espécies químicas em vários tipos de amostras de

interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental. A técnica, por ser instrumental e não destrutiva, e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, tem um elevado potencial de aplicação em várias áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos.

Wastowski (2010) caracterizou os níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando a técnica de Fluorescência de raios X por dispersão de energia. O solo não apresentou diferença nas concentrações médias dos elementos químicos analisados nos perfis, mas os sistemas apresentaram diferentes concentrações de elementos metálicos.

Alvarez, A.M. et al (2000) realizaram um procedimento a fim de determinar Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb em água de chuva utilizando a técnica de EDXRF. A influência de diferentes fatores (o tempo de repouso do precipitado, as concentrações de APDC, o transportador de metal e o agente oxidante, entre outros) sobre a precipitação e filtração de metais foi investigada. Utilizou-se um método EDXRF absoluto para a quantificação dos teores de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb.

Carvalho, M.S. et al. (2002) propuseram um método para determinação direta de tório em águas naturais utilizando a técnica de Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF). A primeira etapa do trabalho consistiu na pré-concentração de tório em solução ligeiramente ácida em espuma de poliuretano (PUF) como fase sólida, impregnada com o reagente ácido 2-etil-hexil fosfônico (EHPA). Os limites de detecção e quantificação para a determinação de tório foram de 4,0 10,0 mg/l, respectivamente. O método foi aplicado em análises de água natural e o resultado obtido estão em concordância com valores de referência de amostras de água, com um nível de confiança de 95%.

Staniszewski, B. et al (2008) desenvolveram uma metodologia experimental com o objetivo de determinar arsênio em amostras de água através da técnica de Fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), principalmente em amostras de água do mar. O experimento consistiu em reduzir o arseniato utilizando uma solução de L-cisteína, seguida de uma complexação do arsênio com dibenzilditiocarbonato de sódio e extração em

fase sólida. Tal metodologia permitiu uma determinação simultânea de As, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb e U na água salina por TXRF.

Nakano, k. et al propuseram uma metodologia de pré-concentração de K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, e Pb em águas naturais usando o polímero natural ágar. Filmes finos de Agar pré-concentrados com os metais citados foram conduzidos diretamente ao equipamento de Fluorescência de raios X (XRF) para análise. Essa metodologia foi aplicada em amostras de águas ambientais.

Consoli, L. (2012) desenvolveu uma metodologia para determinar o conteúdo mineral de bebidas à base de frutas através da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. Foram avaliadas bebidas processadas a partir de variedades de frutas orgânicas e convencionais, a fim de comparar o seu valor nutricional. A verificação foi dividida em três etapas: primeiramente foi realizada uma medição direta das amostras, ou seja, sem preparação prévia. Na segunda etapa, as curvas padrão foram preparadas com os elementos de cálcio e de potássio, com base na categoria de "amostras finas". Por fim, estas curvas foram utilizadas para determinar as concentrações de cálcio e potássio nas amostras de sucos e polpas preparadas como "amostras finas". Os resultados das "amostras finas" mostraram-se mais eficiente quando confrontado com o obtido a partir das medições diretas. A partir dos dados avaliados, não foi possível atribuir uma melhor qualidade nutricional para qualquer uma das amostras orgânicas ou convencionais.

Vives, A.E.S. et al (2006) desenvolveu um estudo com o objetivo de utilizar a análise de fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF), para a determinação de metais e outros elementos em alimentos disponíveis para a população em estabelecimentos comerciais, a fim de avaliar os riscos de contaminação que estes podem proporcionar. As espécies analisadas eram vegetais, vegetais de folhas, frutas, cereais e grãos. Os resultados indicaram que algumas espécies estavam contaminadas por cromo (Cr), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) com concentrações muito superiores aos valores de referência.

Paula, F.J.A, et AL (2015) desenvolveu um estudo de fatores pré e pós colheita que determinam os níveis dos elementos de risco selecionados em 100% de suco de frutas através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os fatores de pré-colheita (origem, fruto e

agricultura) e os fatores pós-colheita (mistura, embalagem, conservação, pasteurização e processo) foram avaliados de acordo com as informações dos fabricantes e correlacionados com os elementos de concentração dos sucos de frutas. Os elementos Cd, Cr, Pb, Ni, Zn e Fe foram quantificados com concentrações de 1,597 $\mu\text{g/l}$, 2,767 $\mu\text{g/l}$, 20,75 $\mu\text{g/l}$, 73,37 $\mu\text{g/l}$, 545,9 $\mu\text{g/l}$ e 1792 $\mu\text{g/l}$, respectivamente. Uma forte relação foi detectada entre as espécies frutíferas utilizadas para a produção de suco (ou seja, fator pré-colheita) e suas concentrações elementares. Além disso, a análise de correspondência múltipla foi usada para reduzir a dimensão dos dados agrupando os fatores.

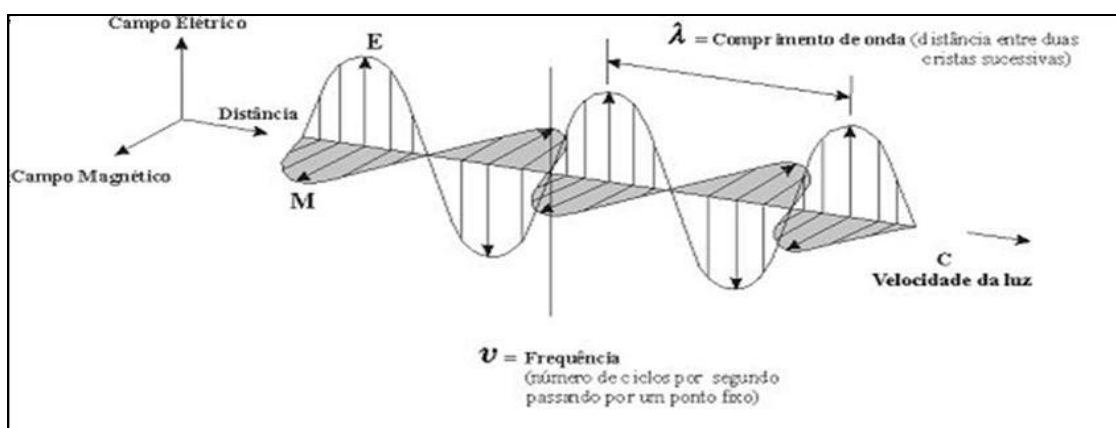
Floyd, K.M. e Rogers, G.R (1969) desenvolveram um estudo sobre a composição química do suco de laranja simples e concentrado da Flórida através de um método publicado no 'Official methods of analysis'. Foram analisados K_2O , P_2O , aminoácidos entre outros para a determinação dos efeitos da concentração destes na composição química. Nenhum efeito significativo foi encontrado na composição química do suco de laranja concentrado comparados aos sucos simples.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Radiação eletromagnética

Todo corpo que possua temperatura acima do zero absoluto (escala Kelvin) emite energia eletromagnética. Tal energia não necessita de um meio de propagação, e tem como definição uma energia que se move em forma de onda (com componentes elétricos e magnéticos). A figura 1 evidencia como uma onda eletromagnética se propaga no espaço.

Figura 1. Propagação de uma onda eletromagnética no espaço.



Fonte: HEU, 2013, *apud* ENDO, 2013.

A energia dessa radiação é definida pelo postulado de Planck, na equação:

$$E = h\nu. \quad (1)$$

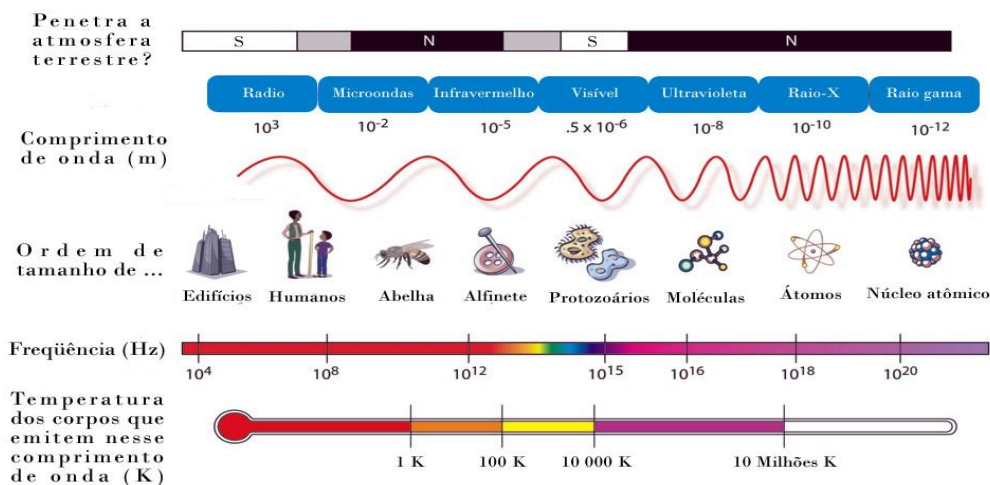
onde h representa a constante de Planck e ν a frequência de oscilação.

É possível ordenar de maneira contínua a energia eletromagnética em função de sua frequência ou de seu comprimento de onda. Sendo assim, definimos o espectro eletromagnético.

Quanto maior a frequência da onda maior será a energia associada, dessa forma o comprimento de onda é inversamente proporcional à sua energia. A figura 2 demonstra o espectro eletromagnético associando suas aplicações conforme a energia.

Figura 2. Espectro detalhado da onda eletromagnética

O ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO



Fonte: Ciência e Cultura, 2019.

4.2 Partículas alfa (α), beta (β) e raio gama (γ)

A radiação alfa (α) é composta por partículas subatômicas formadas por dois nêutrons e dois prótons, apresentando carga positiva +2 e número de massa igual a quatro. As partículas alfa são deste modo, núcleos de hélio emitida por núcleos instáveis de massa atômica elevada.

A radiação beta (β) é originada a partir da emissão de um elétron ou um pósitron por um núcleo instável quando um nêutron se transforma em próton ou um próton se transforma em nêutron, respectivamente, acompanhada de uma partícula de massa desprezível, denominada de neutrino (EISBERG e RESNICK, 1979).

Embora seja mais penetrante que as partículas alfa, atravessando, por exemplo, folhas de papel ou alguns milímetros do tecido humano, a radiação beta possui um poder de penetração considerado pequeno e depende de sua energia.

Por fim, a radiação gama é emitida por núcleo atômico em estado excitado após a transição de um próton ou nêutron para um menor nível de energia. Devido ao seu pequeno comprimento de onda, os raios gama possuem uma energia muito alta, tendo em vista que quanto menor o comprimento de onda, maior a energia da radiação, possuindo um alto poder de penetração (EISBERG e RESNICK, 1979).

4.3 Interação da radiação com a matéria

A Física das Radiações é a área que estuda a interação das radiações ionizantes com a matéria, a qual possui grande interesse nos resultados da transferência de energia da radiação para o meio. Radiação eletromagnética com energia de fóton acima de 12 eV (raios X, raios X característicos de partículas carregadas desaceleradas), partículas eletricamente carregadas que possuem energia cinética superior a energias de ligação dos elétrons atômicos e nêutrons livres são alguns exemplos das radiações ionizantes freqüentemente estudadas.

Radiações na faixa de energia dos raios X e gama podem interagir com átomos, elétrons e núcleos atômicos. A probabilidade ou não de interação depende das características do meio e da radiação incidente.

Espalhamento coerente (efeito Rayleigh), efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares elétron-pósitron são as principais interações da radiação ionizante com a matéria, levando-se em conta fótons de poucos keV até dezenas de MeV.

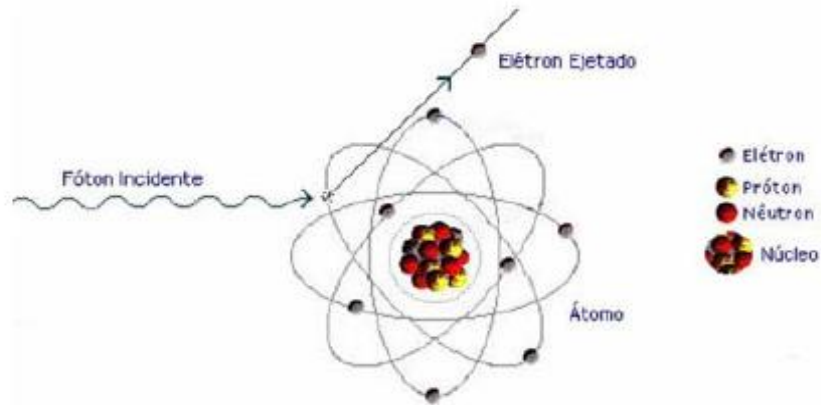
O efeito fotoelétrico consiste em um processo no qual um fóton é absorvido pelo átomo, liberando um elétron atômico para se mover no material. A energia cinética com que o elétron atômico é ejetado é estabelecida pela diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron ao átomo.

A energia do fotoelétron é apresentada pela equação 2:

$$E_k = h\nu - W \quad (2)$$

onde E_K é a energia cinética do fotoelétron e $h\nu$ a energia do fóton incidente; e W representa a energia de ligação do elétron ao átomo. A figura 3 representa esquematicamente o efeito fotoelétrico.

Figura 3. Representação esquemática do efeito fotoelétrico



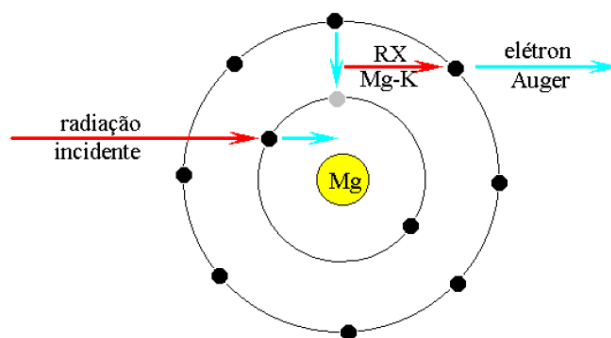
Fonte: MOREIRA, 2006.

A probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico, ou seja, a seção de choque, considerando energias suficientes para ionização de elétrons da camada K, é dada pela equação.

$$\sigma_F = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 Z^5 \alpha^4 4\sqrt{2} \left(\frac{m_0 c^2}{h\nu} \right)^{\frac{7}{2}}, \quad (3)$$

em que $\alpha=1/137$ é a constante de estrutura fina e m_0c a energia de repouso do elétron. Devido à conservação de momento do elétron, existe uma maior probabilidade deste efeito nesta camada, pois seu momento de recuo é absorvido pelo núcleo atômico. Após este efeito, existe a possibilidade de ser emitido um raio X característico do material, ou então, a emissão de um elétron conhecido como elétron Auger. A figura 4 representa este efeito de maneira esquemática.

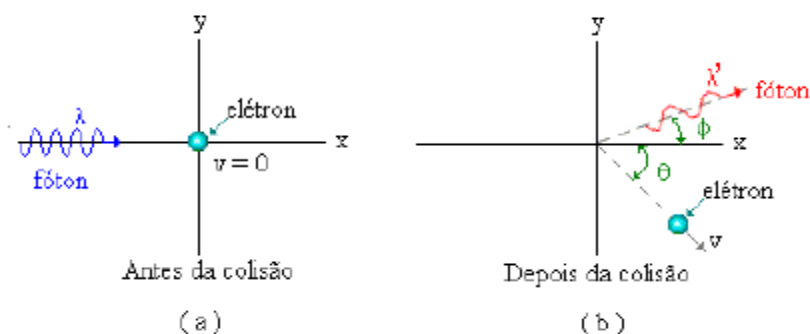
Figura 4. Representação esquemática do Efeito Auger em um átomo de Mg



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999.

O efeito Compton, conhecido também como espalhamento inelástico consiste no espalhamento de fótons por elétrons livres. Neste processo parte da energia do fóton é transferida para o elétron e um fóton com a energia restante é espalhado em outra direção. A energia do fóton espalhado depende do ângulo de espalhamento θ . A figura 6 representa esquematicamente o espalhamento Compton para um fóton de energia $h\nu$ e comprimento de onda λ , que ao colidir com um elétron pouco ligado em repouso é espalhado em um ângulo ϕ e com comprimento de onda λ' . De acordo com o esquema o elétron é espalhado de um ângulo θ .

Figura 5. Esquema de espalhamento Compton



Fonte: MOREIRA, 2006.

É possível estabelecer uma relação entre a transferência de energia e o ângulo de espalhamento para qualquer interação utilizando a conservação de

energia e momento. A energia com que o fóton é espalhado é dada pela equação 4.

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \alpha(1 - \cos\phi)} \quad , \quad (4)$$

em que $\alpha = \frac{h\nu}{mc^2}$.

A energia cinética do elétron ejetado é dada por:

$$T = h\nu \frac{\alpha(1 - \cos\phi)}{1 + \alpha(1 - \cos\phi)} \quad . \quad (5)$$

Estabelecendo essa energia pelo ângulo de espalhamento do elétron, temos:

$$T = h\nu \left[\frac{2\alpha}{1 + 2\alpha(1 + \alpha)^2 \operatorname{tg}^2 \theta} \right] \quad . \quad (6)$$

Sendo que a relação entre os ângulos de espalhamento do fóton e do elétron são dadas por (KNOLL, 2000):

$$\cos\phi = 1 - \frac{2}{(1 + \alpha)^2 \operatorname{tg}^2 \theta + 1} \quad (7)$$

$$\cot g\theta = (1 + \alpha) \operatorname{tg} \left(\frac{\phi}{2} \right) \quad . \quad (8)$$

A probabilidade de que o espalhamento Compton ocorra aumenta conforme a energia de ligação dos elétrons (camadas mais externas) se torna desprezível quando comparada com a energia do fóton incidente. Assim, a interação da radiação assume um comportamento como se houvesse elétrons livres.

A secção de choque do elétron para os fótons espalhados com um ângulo sólido $d\Omega$ em uma direcção ϕ foi calculada por Klein e Nishima e é mostrada na equação 9:

$$\frac{d_e \sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{h\nu'}{h\nu} \right) \left(\frac{h\nu}{h\nu'} + \frac{h\nu'}{h\nu} - \text{sen}^2 \phi \right) . \quad (9)$$

Substituindo a equação $\sigma_T = \frac{8\pi}{3} r_0^2$ na equação anterior obtemos:

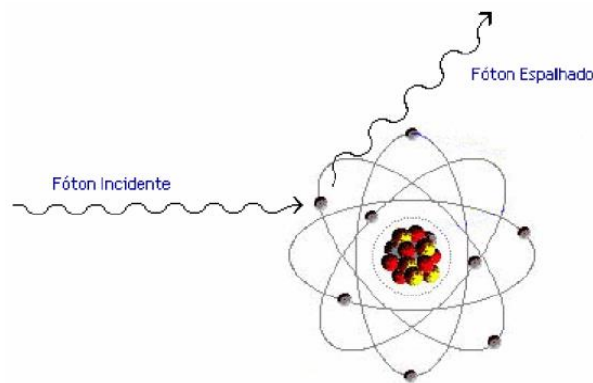
$$\frac{d_e \sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left\{ \left\{ \frac{1}{[1 + \alpha(1 - \cos\phi)^2]} \left[1 + \cos^2 \phi + \frac{\alpha^2(1 - \cos\phi)^2}{[1 + \alpha(1 - \cos\phi)]} \right] \right\} \right\} . \quad (10)$$

No limite para baixas energias, ou seja, $\alpha < 1$, a equação anterior passa a descrever a sessão de choque para o espalhamento Thomson. Integrando tal equação é obtida a sessão de choque total para o espalhamento Compton (KNOLL, 2000):

$$\sigma = 2\pi r_0 \left\{ \frac{1 + \alpha}{\alpha^2} \left[\frac{2(1 + \alpha)}{1 + 2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1 + 2\alpha) \right] + \frac{1}{2\alpha} \ln(1 + 2\alpha) - \frac{1 + 3\alpha}{(1 + 2\alpha)^2} \right\} . \quad (11)$$

O espalhamento Rayleigh ocorre quando um feixe de fótons colide elasticamente com os elétrons pertencentes à eletrosfera atômica do material alvo. Os fótons sofrem uma mudança em sua trajetória sem perder energia, pois nesse caso temos um espalhamento elástico. O espalhamento é mostrado esquematicamente na figura 6.

Figura 6. Representação esquemática do espalhamento Rayleigh



Fonte: MOREIRA, 2006.

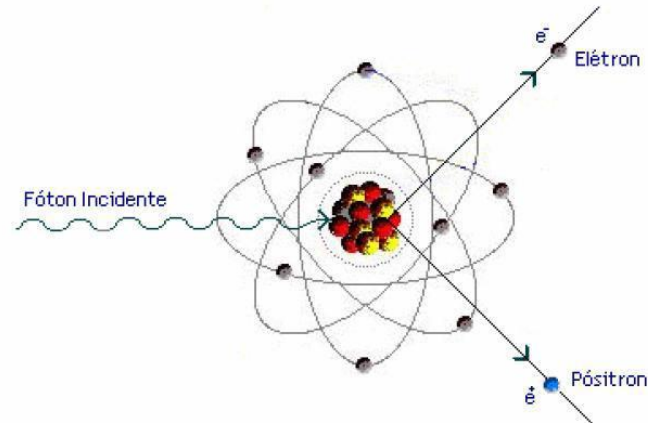
A sessão de choque para o espalhamento Rayleigh, para energias não relativísticas ($h\nu \ll m_0c^2$) é expressa segundo a equação:

$$d\sigma_r(E) = r_0 |f_\theta|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) d\Omega \quad . \quad (12)$$

Sendo $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ corresponde ao raio clássico do elétron, f_θ o fator de espalhamento atômico que leva em consideração a distribuição de carga da nuvem eletrônica e $d\Omega$ é o ângulo sólido para o ângulo de difusão θ (TAUHATA, 2003).

O processo pelo qual um fóton é absorvido e toda sua energia é convertida em massa de repouso e energia cinética de um par elétron – pósitron recebe o nome de produção de pares. Em seguida, o pósitron sofre aniquilação com algum elétron disponível no material, produzindo um par de raios γ com energias de 511 keV. A figura 7 representa esquematicamente a produção de pares.

Figura 7. Representação do processo de produção de pares



Fonte: MOREIRA, 2006.

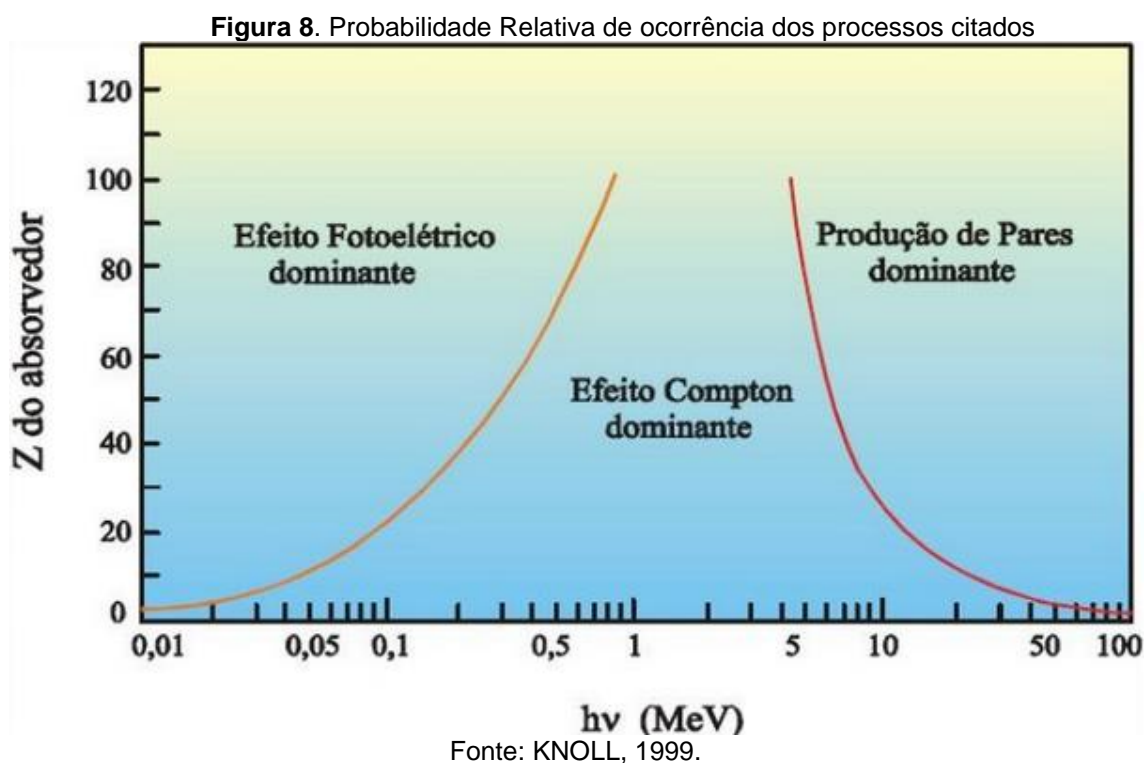
Não existe possibilidade de ocorrência deste efeito para fótons de energia menor que 1,02 MeV, no entanto a seção de choque vai aumentando para fótons de maiores energias e é proporcional a Z^2 . A equação diferencial da seção de choque para a formação de pares, tendo a emissão de um pósitron com energia cinética dada por T_+ é descrita como (BURCHAM, 1974):

$$d\sigma_p = \frac{\sigma_0 Z^2 p}{h\nu - 2m_0 c^2} dT_+ . \quad (13)$$

Temos que $\sigma_0 = \frac{1}{137} \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_0} \right)^2 = 5,8 \cdot 10^{-32} m^2$ e $P = p(h\nu, Z)$ a distribuição de energia entre os elétrons e pósitrons.

Em se tratando de radiação gama, existe uma probabilidade de ocorrência destes três processos. Essa probabilidade depende da energia do raio γ e do número atômico Z do material absorvedor. O efeito fotoelétrico é predominante para raios γ de baixa energia e para alto número atômico.

O efeito Compton predomina para energias intermediárias e baixo número atômico; já a produção de pares é predominante na região de altas energias e alto número atômico. A fig. 8 ilustra a probabilidade relativa de ocorrência destes três processos.

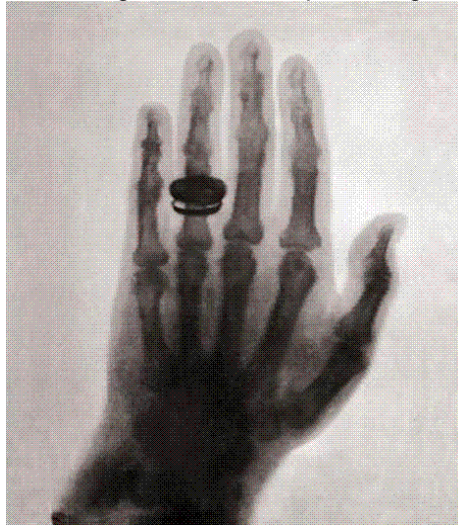


4.4 Produção de raio x

Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), físico alemão, foi o responsável por descobrir acidentalmente os raios x. Essa descoberta aconteceu por meio de experimentos de raios catódicos em meados de 1895 rendendo ao físico o prêmio Nobel da física em 1901.

Esses raios contribuíram com relevância em termos de aplicabilidade na área médica, pois possuem capacidade de penetração em tecidos moles e atenuação em sólidos. Um ano após a descoberta desses raios foi realizada a primeira radiografia, e a figura 9 mostra uma estrutura óssea da mesma.

Figura 9. Primeira radiografia realizada por Röntgen em novembro de 1895.



Fonte: ENDO, 2013.

A radiografia mostra a mão da esposa de Röntgen, sendo perceptível até mesmo seu anel de noivado. Os raios X produzidos no alvo de um tubo de raios X, mostrado na figura 10, são gerados através de dois processos que ocorrem em nível atômico: Bremsstrahlung e raios X característicos.

Figura 10. Tubo de Coolidge.



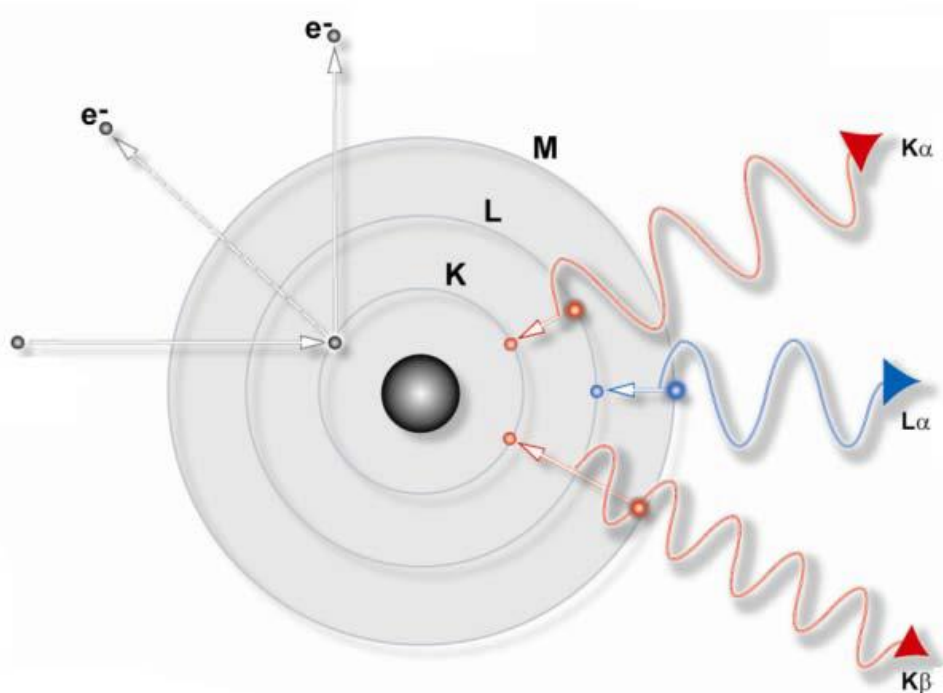
Fonte: KRAVETZ, 2001.

O processo Bremsstrahlung ocorre quando elétrons em alta energia são acelerados por uma diferença de potencial e sofrem uma colisão com o alvo do tubo. Esses elétrons são desacelerados e emitem um espectro contínuo de radiação eletromagnética. Os raios X característicos originam-se através da transição eletrônica dos elétrons. O elétron acelerado ioniza o átomo nos níveis

mais internos (K, L, M), deixando uma vacância nesses níveis. A desexcitação ocorre quando um elétron de um dos subníveis preenche essa vacância e emite um raio X de energia igual a diferença de energia de ligação entre os dois níveis.

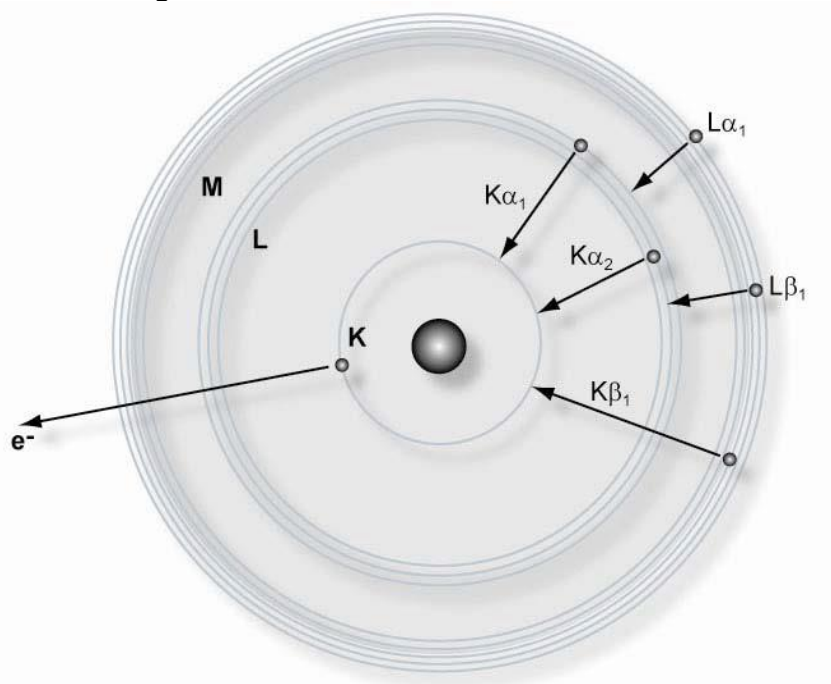
. Os raios X emitidos são chamados de K_{α} quando o elétron sai do nível L e preenche o nível K, são chamados de K_{β} quando a vacância estiver no nível K e for preenchida pelo elétron proveniente do nível M, quando a vacância tiver origem no nível L e esta for preenchida por um elétron da camada M serão chamados de L_{α} e assim por diante. Cada nível é dividido em subníveis, por esta razão a radiação K_{α} pode ser dividida em $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, K_{β} em $K_{\beta 1}$ e $K_{\beta 2}$, dentre outros. As figuras 11 e 12 ilustram a transição eletrônica de um elétron e a conseqüente emissão de um raio x característico.

Figura 11. Representação esquemática da emissão dos raios X característicos.



Fonte: MANUAL S2 PICOFOX.

Figura 12. Transferência dos elétrons e seus subníveis.



Fonte: MANUAL S2 PICOFOX.

4.5 Tubo de raio X

O tubo de Coolidge, mais popularmente conhecido como tubo de raios X, consiste de um tubo de vidro (ampola) evacuado interiormente, o que permite proporcionar uma livre aceleração aos elétrons. Um dos extremos possui um filamento (cátodo) feito, por exemplo, de tungstênio, e no outro extremo um anteparo (alvo), podendo ser também constituído de tungstênio (ânodo). No momento em que a corrente elétrica circula através do filamento, aquece-o a alta temperatura, liberando elétrons, os quais são acelerados em direção ao ânodo. Ao ser polarizado a uma alta tensão positiva, o ânodo, atrai os elétrons à altíssimas velocidades, e ao atingirem o anteparo, produzem raios x devido a interação com os átomos que constituem o material. O alvo converte cerca de 99% da energia dos elétrons em calor e apenas 1% em raios X.

4.6 Fluorescência de raios X

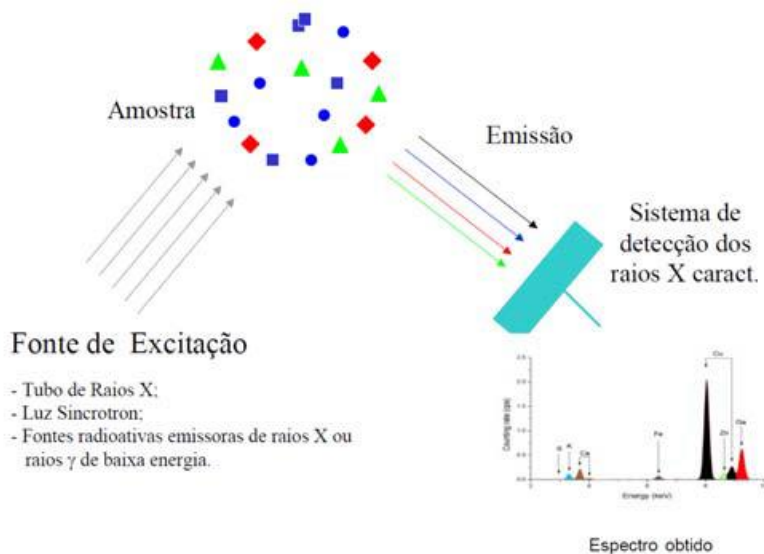
A Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica não destrutiva que permite tanto uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), quanto uma análise quantitativa (concentração dos elementos presentes na amostra). A XRF consiste

primeiramente da excitação dos elementos químicos que constituem a amostra, posteriormente da emissão dos raios X dos elementos e, por fim, a detecção dos raios X.

O material a ser analisado com essa técnica, pode ser excitado de diferentes maneiras: partículas carregadas aceleradas (elétrons, prótons ou íons), partículas alfa e beta, raios X e raios gama de baixa energia. Os raios X característicos emitidos podem ser detectados pelos seguintes detectores: proporcional, cristal cintilador de iodeto de sódio NaI(Tl), semicondutores de Si(Li), Si(PIN) e Ge(Li).

Quando se realiza um experimento de XRF, a amostra é primeiramente excitada por um feixe primário de raios X, resultando na emissão das linhas espectrais com energias características de cada elemento presente na amostra (NASCIMENTO FILHO, V. F., 1999). O feixe secundário emitido pela amostra (fluorescência) é detectado e os elementos identificados de acordo com sua energia. O espectro de fluorescência fornece informações sobre concentrações de elementos na amostra, possível presença de determinado elemento, perfis de profundidade de filmes finos, mapeamento químico (análise localizada da concentração de elementos na amostra) entre outras, de acordo com sua aplicação. Existem várias ramificações de um experimento de XRF, cada qual tentando otimizar uma medida, minimizando efeitos indesejados, realizando análise localizada, etc. Dentre essas ramificações estão as seguintes variantes: EDXRF, WDXRF e a sub-variante da EDXRF, a fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF). A figura 13 representa as etapas básicas de análise por EDXRF.

Figura 13. Etapas básicas da análise por ED-XRF.

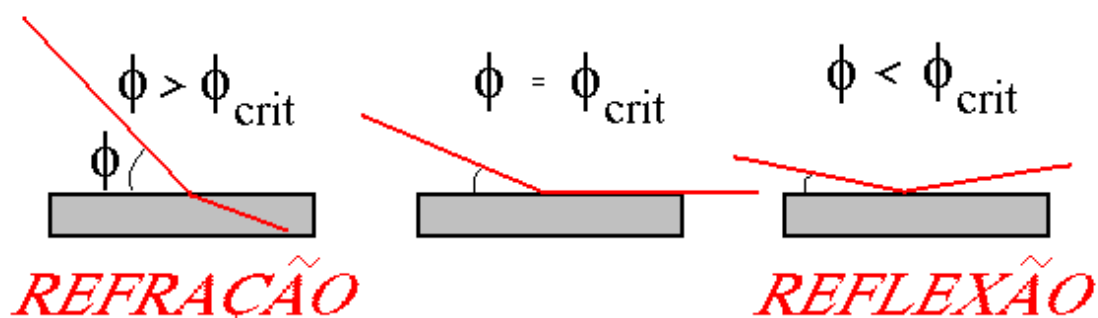


Fonte: PARREIRA, 2007.

4.7 TXRF- Fluorescência de raios X por reflexão total

De acordo com o eletromagnetismo, quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, pode ocorrer refração (através da penetração no material), absorção e reflexão (refletido pela superfície em um ângulo igual ao ângulo de incidência do feixe). Quando uma onda eletromagnética monocromática se propaga de um meio mais refringente para um meio menos refringente com um ângulo de incidência menor que o ângulo crítico Φ_c , o feixe incidente não penetra no segundo meio, ou seja, ele é completamente refletido ao meio de origem, deixando de sofrer refração. A esse fenômeno, dá-se o nome de reflexão total, ilustrado na figura 14.

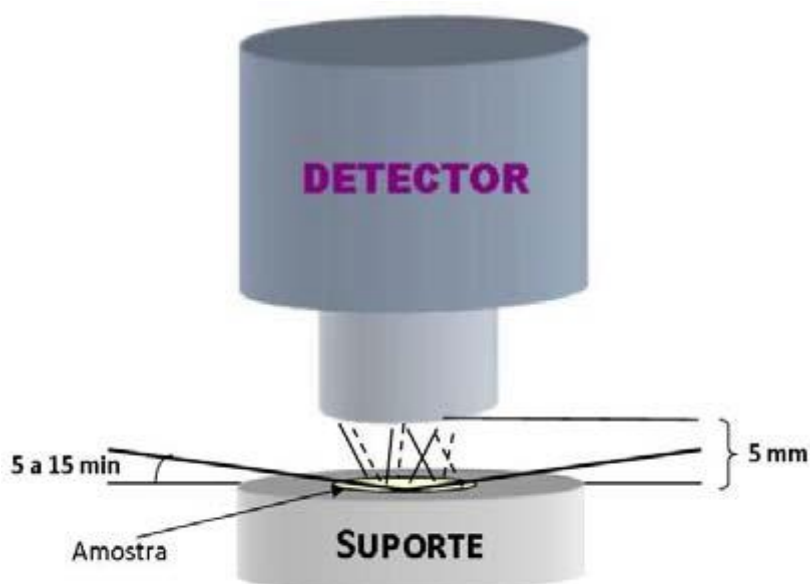
Figura 14. Ilustração da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.



Fonte: Próprio autor.

Na técnica de TXRF os raios X são incididos com um ângulo menor que o ângulo crítico, ou seja, rasante à superfície de tal forma que ocorra a reflexão total. Devido a reflexão total, a ausência de espalhamento pelo suporte, reduz o espalhamento do feixe primário com uma significativa redução da radiação do fundo no espectro de pulsos produzidos pelo detector. Dessa forma, o feixe incidente não interage com o suporte, mas consegue atravessar todo o filme fino formado pela deposição da amostra, aumentando a probabilidade de excitar os átomos da superfície da amostra, resultando em raios X característicos cuja fluorescência é detectada por detectores posicionados muito próximos a amostra. A representação esquemática da TXRF é ilustrada na figura 15.

Figura 15. Representação geométrica de excitação/detecção da TXRF, com linhas contínuas representando os raios X incidentes e espalhados. As linhas tracejadas representam os raios X característicos.



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999.

O efeito da reflexão total minimiza a intensidade da radiação de fundo, possibilitando uma melhora no sinal de fluorescência. A baixa radiação de fundo é resultado, principalmente, da menor profundidade de penetração com ângulos inferiores ao ângulo crítico de reflexão total (KLOCKEMKÄMPER et al.; 1996). A eficiente detecção do sinal de fluorescência proveniente da amostra é resultado da pequena distância (apenas alguns milímetros) entre a amostra e o detector. A técnica TXRF está sendo muito utilizada nos últimos anos e vem sendo aplicada principalmente na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas da ordem de microlitros. São três os parâmetros que caracterizam o efeito de excitação em XRF utilizando a reflexão total, são eles: o ângulo crítico, a refletividade e a profundidade de penetração.

4.7.1 Ângulo crítico

O ângulo crítico depende da energia do feixe incidente e da densidade do material, ou seja, cada material possui um ângulo crítico diferente para uma mesma energia de feixe incidente. O índice de refração é dado pela seguinte equação:

$$n = 1 - \delta - \beta , \quad (14)$$

Onde δ representa a dispersão, dependendo da densidade do material, e β representa atenuação na matéria, dependendo do coeficiente de absorção. Cada parâmetro é representado por:

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2}, \quad (15)$$

e,

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi}, \quad (16)$$

sendo que n representa a densidade eletrônica, e é a carga elementar do elétron, m significa a massa do elétron, c é a velocidade da luz, μ e λ representam, respectivamente, o coeficiente de absorção e o comprimento de onda (Handbook of X Ray Spectrometry, 1993).

A densidade eletrônica pode ser calculada através da equação 17, a seguir:

$$n = \frac{N_A \rho Z}{A}, \quad (17)$$

temos que N_A é o número de Avogadro, constante adimensional (não possui unidade, logo não representa uma grandeza) que indica a quantidade de átomos de Carbono-12 que, juntos, representam 12g da substância, ou seja, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$, sendo que ρ, Z, A representam, respectivamente, a densidade do material (expressa em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), o número de elétrons em um átomo ou molécula do material e átomo-grama ou molécula-grama do material (que possui como unidade $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Os valores de δ e β são valores pequenos, bem menores que 10^{-6} . Podemos encontrar o valor do ângulo crítico pela lei de Snell.

$$\cos\phi_C = 1 - \delta, \quad (18)$$

Para valores pequenos usa-se a expansão em série no cosseno, então tem-se:

$$\cos\phi_C = \sqrt{2\delta}, \quad (19)$$

Substituindo as equações (15) e (17) na equação (19), obtemos a equação do ângulo crítico:

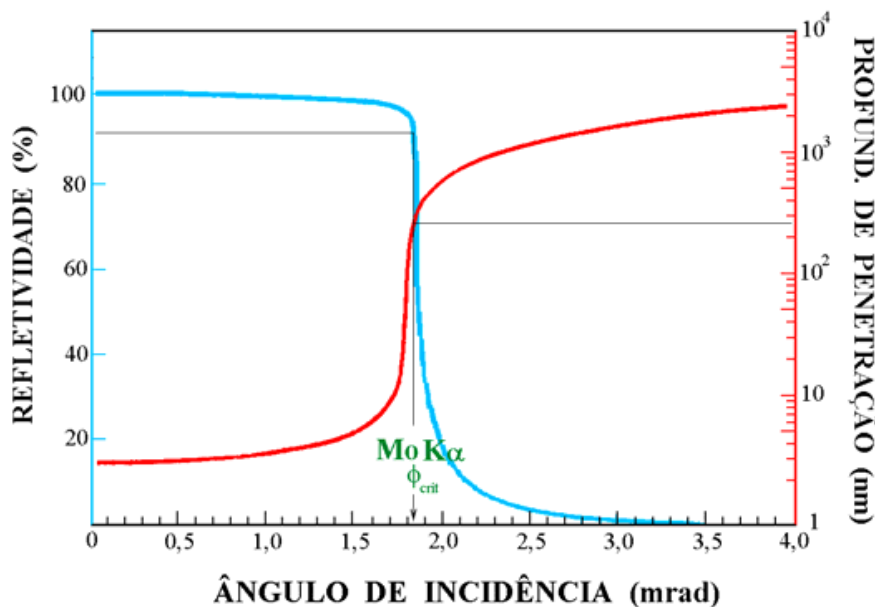
$$\phi_c = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{Z\rho}{A}}, \quad (20)$$

onde ϕ_c representa o ângulo crítico (minutos de grau) e E é a energia da radiação (keV).

4.7.2 Refletividade e profundidade de penetração

A refletividade representa a razão entre as intensidades do feixe refletido e incidente, e pode ser obtida através do ângulo de incidência, como apresentado na figura 16. Outra característica importante na reflexão é a profundidade de penetração, definida como a profundidade (distância normal à superfície) a ser atravessada pelo feixe incidente para que a sua intensidade seja reduzida a 36,8%. Tal parâmetro também pode ser obtido pelo ângulo de incidência, como ilustrado na figura 16. Para ângulos maiores que o ângulo crítico a refletividade cai e a profundidade cresce rapidamente.

Figura 16. Refletividade e profundidade de penetração obtida para o raio X Mo K α incidindo sobre um suporte de quartzo



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999.

4.8 LLD-limite mínimo de detecção e LQ-limite de quantificação

O Limite mínimo de detecção (LLD) representa a menor quantidade (concentração, massa, volume, etc.) que pode ser discriminada estatisticamente de uma medida em relação ao background, sendo uma grandeza de extrema importância para análises quantitativas.

Para a técnica de TXRF, os LLD's são menores que para a fluorescência convencional, isso é devido a três fatores: baixa intensidade do background sob os picos característicos, fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra é mais efetivo e a proximidade entre a amostra e o detector de raios X. O LLD_i (contagem) para cada elemento *i* está diretamente relacionado com a intensidade do background (contagem) sob o pico desse elemento. O LLD será estabelecido pelo próprio software utilizado para a análise e quantificação deste trabalho com um grau de confiança de 95%.

Outro fator importante é o limite de quantificação (LQ), definido como a menor concentração do elemento da amostra, que pode ser quantificada com precisão aceitável (Currie, L. A.; 1968). O limite de quantificação (LQ) é calculado através da equação abaixo (Moreira, S. et AL; 2006):

$$LQ = K_Q \cdot \sigma_Q, \quad (22)$$

Onde σ_Q é o desvio padrão e K_Q é um fator igual ao desvio padrão relativo. O valor padrão estabelecido pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) para K_Q é 10, portanto neste caso o limite de quantificação é apenas 3,04 vezes o limite de detecção.

4.9 Solo

Esta seção tem a finalidade de conhecermos um pouco mais acerca da região de cultivo das amostras utilizadas neste trabalho. Classificar os tipos de solos permite conhecer as qualidades e limitações dos mesmos, possibilita a troca de informações técnicas entre as pessoas que utilizamos solos, além de identificar o uso mais adequado de cada tipo de solo. Atualmente, tal classificação é estabelecida pelo Sistema Brasileiro de Classificação de solos

(SiBCS), onde as propriedades em comum são utilizadas para agrupar os solos em categorias.

O sistema de identificação, classificação e mapeamento dos solos brasileiros teve início na década de 50, culminando com o atual Sistema Brasileiro de Classificação de solos (Embrapa, 2006). A partir de agora, serão definidas as características dos solos dos estados do Paraná e São Paulo com o intuito de um maior conhecimento dos solos onde as amostras de laranja analisadas foram cultivadas.

Os solos são divididos em 13 ordens pelo sistema (SibCS), sendo que no Paraná os mais comuns são: neossolos, cambissolos, argissolos, nitossolos, latossolos, espodossolos, gleissolos e organossolos.

Os latossolos, também conhecido por terra roxa, são solos profundos intemperizados (velhos e alterados em relação à rocha). Esse tipo é a principal classe de solo encontrada no Paraná, ocupando aproximadamente 31% do território estadual. Suas características, tais como boa profundidade, relevo quase plano, ausência de pedras, grande porosidade, boa drenagem e permeabilidade fazem com que sejam os mais utilizados na produção rural. É caracterizado pela sua cor avermelhada inconfundível, devida à presença do mineral magnetita, um óxido de ferro (EMBRAPA, 2006).

Figura 17. Perfil de latossolo localizado no município de Cianorte-PR.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

Os neossolos são solos rasos em estágio inicial de evolução predominando em 22% do território paranaense. O relevo declivoso e a presença de pedras são os principais obstáculos à utilização agrícola.

Figura 18. Perfil de neossolo localizado no município de Guarapuava-PR.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

Os argissolos apresentam acúmulo de argila e reduzida capacidade de reter nutrientes para as plantas. Predominam em 15,5% do território paranaense ocupando, normalmente, relevos moderadamente declivosos. Dependendo da rocha de origem pode ser utilizado para fins agrícolas.

Figura 19. Perfil de argilossolo localizado no município de Paranavaí-PR.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

Os nitossolos apresentam um brilho superficial causado pela presença de argila e predominam em 15% do Paraná. Possuem boa fertilidade, no entanto os relevos acidentados prejudicam a mecanização do solo ou aumentam o risco de erosão.

Figura 20. Perfil de nitossolo localizado no município de Borrazópolis-PR.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

Os cambissolos apresentam fertilidade bastante variável, dependendo da rocha de origem e clima. Esse solo predomina em 11% do território estadual. Apesar do relevo acidentado, quando férteis são extremamente utilizados.

Figura 21. Perfil de cambissolo localizado no município de Pinhais-PR.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

Predominante em apenas 1% do território paranaense, os gleissolos possuem como característica a cor acinzentada. Pode ser utilizado para a agricultura após ser drenado, embora apresente baixa fertilidade e grande necessidade de correção.

Figura 22. Perfil de gleissolo localizado no município de Colombo-PR.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

Os espodossolos são solos arenosos, com acúmulo de matéria orgânica e óxidos de ferro, ocorrendo relevo plano predominando em apenas 0,5% do estado (planície litorânea). Devido a grande quantidade de areia, apresentam baixa fertilidade e capacidade de adsorção de nutrientes, portanto são utilizados apenas esporadicamente para a agricultura em pequenas áreas.

Figura 23. Perfil de espodossolo localizado no município de Paranaguá-PR.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

Os organossolos apresentam elevados conteúdos de material orgânico e cor muito escura na superfície do solo. A grande quantidade de matéria orgânica é devida ao acúmulo de restos vegetais em ambientes saturados por água. Devido à falta de oxigênio, a decomposição é lenta e a matéria orgânica é acumulada ao longo dos anos. Predominam em 0,5% do território paranaense e, devido as suas características, sua utilização para fins agrícolas foi crescente desde o início da agricultura no Paraná.

Figura 24. Perfil de organossolo localizado no município de Pinhais-PR.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

Além de ser constituído por todos os tipos de solo presentes no Estado do Paraná, o estado de São Paulo apresenta em seu mapeamento pedológico outros dois tipos de solo: chernossolos e planossolos.

Os chernossolos são originários de rochas ricas em cálcio e magnésio, além de minerais que atribuem alta atividade da argila e eventual acúmulo de carbonato de cálcio. Esse tipo de solo apresenta alto potencial agrícola devido a sua alta fertilidade natural, associada aos altos teores de cálcio, magnésio e matéria orgânica. Em relação às suas características físicas, variam de pouco profundos a profundos, sendo capaz de ser suscetível a processos erosivos.

Figura 25. Perfil de chernossolo localizado no município de Água Doce-SC.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

Os planossolos ocorrem tipicamente em áreas de costas baixas e planas. Geralmente são pouco profundos e apresenta elevada saturação por bases e sorção de sódio, o que lhes permite grande capacidade de fornecer nutrientes às plantas. Por ser plano não apresenta empecilho à mecanização agrícola, com exceção às áreas encharcadas.

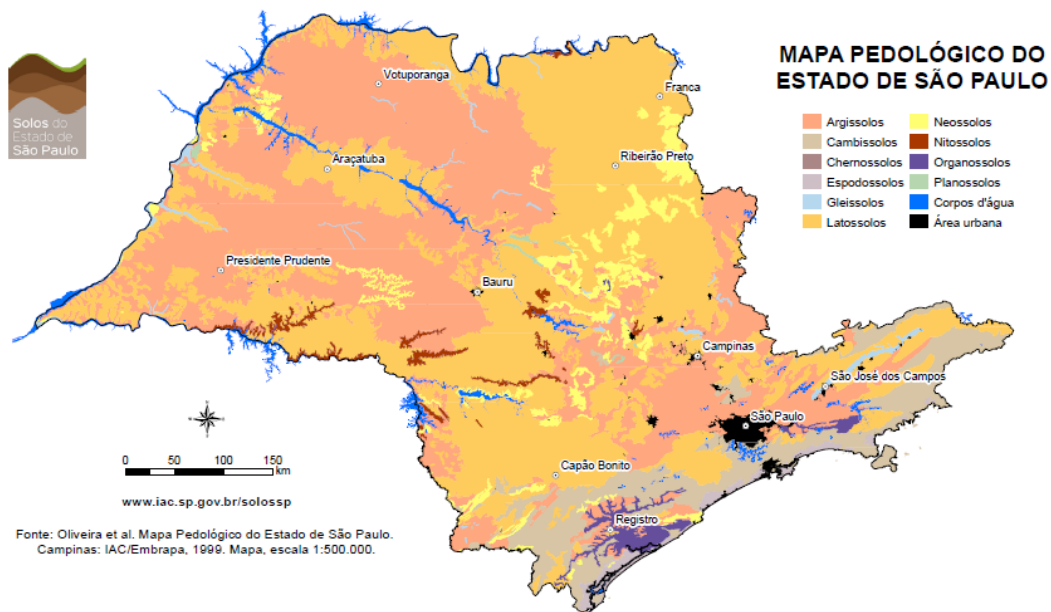
Figura 26. Perfil de planossolo.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

A figura 27 apresenta o mapa pedológico do estado de São Paulo.

Figura 27. Mapa pedológico do Estado de São Paulo.



Fonte: EMBRAPA, 2006.

4.10 Metais pesados e toxicidade

Os elementos químicos que apresentam densidade maior que 5 g/cm^3 são considerados metais pesados, sendo estes os agentes tóxicos mais antigos conhecidos pelo homem. Em baixas concentrações muitos metais são

essenciais para o crescimento de organismos desde as bactérias até o ser humano, mas quando presentes acima da concentração essencial podem causar sérios danos à saúde. Os metais são classificados em elementos essenciais (sódio, potássio, cálcio, ferro, e magnésio), micro-contaminantes (arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio) e elementos essenciais e micro-contaminantes simultaneamente (cromo, cobre, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel) (VIVES, 2006). A tabela 1 mostra a concentração média dos elementos essenciais e micro-contaminantes simultaneamente exclusivamente para o suco da laranja, ou seja, elementos com concentrações acima dessas são deixam de atuar como elemento essencial e passam a atuar como um micro-contaminante.

Tabela 1: Concentração média dos elementos no suco da laranja

Elementos	Concentração média (mg/l)
P	390
K	2000
Ca	180
Fe	2,6
Cu	7

Fonte: VIVES, 2006.

Os metais pesados são introduzidos ao meio ambiente principalmente através de fertilizantes, defensivos agrícolas, combustão de carvão, emissões veiculares, mineração e fundição, constituindo assim, a maior fonte poluidora inorgânica de solos e águas (SCHWANZ, 2008). A toxicidade de cada metal varia de acordo com a espécie, sendo que a manifestação dos efeitos tóxicos está diretamente relacionada à dose e pode afetar todo o organismo.

As preocupações com a consequência que estes metais podem causar ao ecossistema e a saúde humana tem despertado grande interesse no meio científico (ABREU, 1998). O acúmulo desses elementos através de atividades industriais ou de produtos de sistema de tratamento de alimentos é o principal fator poluente do solo, podendo ser apresentados nas formas sólida, semi-sólida, líquida ou gasosa (OLIVEIRA, 2002). Estudos mostram que metais

como o Pb, Cr, Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados (GEE, 1997; SHEPPARD, 1992).

O chumbo (Pb) é um metal cinza-azulado, de peso atômico 207,19 u. Possui baixo ponto de fusão e de ebulição, 327,5 °C e 1717°C respectivamente. Devido a sua facilidade em formar ligas metálicas era utilizado na fabricação de armas, adornos e utensílios. Tal elemento também é muito relacionado às indústrias extrativa, petrolífera, de baterias, tintas e corantes, cerâmica, cabos, tubulações e munições. Tal elemento é um dos metais mais utilizados na indústria, apenas sendo ultrapassado por outros metais como o ferro, o cobre, o zinco e o alumínio (RUPPENTHAL, 2013). Além disso, é presença constante na composição dos defensivos agrícolas.

Embora ainda insuficientes algumas empresas brasileiras, as quais utilizam o Pb como matéria prima, adotaram medidas de controle para evitar as contaminações. A contaminação do solo, considerado um dos principais depósitos de Pb, pode ocorrer de forma natural (geológica), por atividades de mineração, indústrias e transporte.

4.10.1 Alumínio (FERREIRA, 2008)

O corpo humano contém em média de 35 mg a 50 mg de alumínio, dos quais a metade estão nos pulmões, enquanto que o restante é dividido entre os tecidos moles e ossos. Não existe um papel biológico conhecido para o alumínio e, devido a isso, o corpo humano possui barreiras eficazes contra sua absorção. Apenas uma fração mínima do alumínio presente na dieta é absorvida pelo trato digestivo e, em indivíduos saudáveis, a maior parte dela é excretada rapidamente pelos rins.

O excesso de alumínio no corpo humano pode causar sérios danos à saúde humana e, de acordo com a literatura o excesso desse elemento impacta diretamente na ocorrência de doenças neuro degenerativas especialmente Alzheimer, doenças auto-imunes e até mesmo câncer de mama.

Outros problemas que este elemento pode causar no organismo humano são: alterações crônicas de problemas intestinais, como a síndrome do intestino irritável ou agravamento de hemorróidas, inchaço abdominal, problemas de pele, dores nas articulações e musculaturas, queda de cabelo, perda de peso, cansaço, entre outros sintomas.

4.10.2 Cloro (MEYER, 1994)

O cloro é um elemento comumente associado à água, pois é utilizado para eliminar microorganismos resistentes tornando a água mais utilizável para o consumo humano, ou seja, potável. Apesar de seu caráter benéfico à saúde humana quando observado por esse ponto de vista, o cloro é um elemento considerado tóxico para o organismo humano, principalmente quando este se encontra em concentrações elevadas. As principais conseqüências do consumo elevado de cloro são: aumento da adesão de colesterol LDL na parede das artérias (resultando em maior risco de doenças cardiovasculares), risco elevado de desenvolvimento de cânceres na região dos rins, bexiga e outras vias urinárias, aumentam o risco de desenvolvimento de bronquite e asma (causados pela inalação excessiva de vapor de cloro em banhos e águas quentes), irritações de pele e queda na qualidade dos fios de cabelos e unhas, irritação respiratória grave, desenvolvimento de eczema (doença de pele caracterizada por coceiras, ressecamento e elevação de temperatura da pele, além de náuseas e indigestão. Segundo a Organização Mundial de Saúde o excesso de cloro no organismo humano pode causar complicações como a acidose metabólica, quadros intensos de cefaléia e confusões mentais.

4.10.3 Ferro (GROTTO, 2010)

O ferro é um elemento essencial para o organismo humano, pois são componentes da hemoglobina (proteína carregadora do oxigênio do sangue) e de algumas enzimas necessárias para a produção de ATP, captando oxigênio dos pulmões e carregando para o restante do corpo, através do sangue. Porém, o excesso de ferro pode resultar na hemocromatose, doença causada pelo acúmulo de ferro nos tecidos, quando a concentração de Fe é excedida no organismo. Praticamente todos os portadores dessa doença apresentam pigmentação da pele com aparência cinza-azulada ou metálica, em virtude do aumento do ferro nas células da epiderme. Os sintomas dependem da quantidade de ferro acumulada no organismo do indivíduo, havendo a possibilidade de que não apareça nenhum deles durante os primeiros anos da doença. À medida que a concentração de ferro se torna elevada a pessoa

começa a sentir fraqueza, dor abdominal, perda de peso, impotência, amenorréia nas mulheres, dores nas juntas, entre outros.

4.10.4 Zinco (CRUZ, 2011)

O zinco é essencial para que nosso corpo continue funcionando de maneira eficiente, além de proteger o ser humano de um grande número de doenças e combater outras já instaladas no organismo. De acordo com a OMS, pessoas que não consomem quantidades suficientes de zinco têm maiores chances de sofrer com ação de agentes infecciosos, e por isso, passam mais tempo doentes se comparadas com aquelas que têm uma ingestão de zinco adequada.

Por sua ação oxidante, o zinco diminui a quantidade de radicais livres (afeta negativamente as funções das células, aumentando as chances de desenvolvimento tipos diferentes de câncer) em nosso corpo.

Embora a grande importância deste elemento para nosso organismo, o excesso deste (mais de 50 miligramas por dia durante semanas) pode acarretar em graves danos à saúde. Quando a concentração de zinco está muito elevada no organismo, a quantidade de cobre diminui de forma a ocasionar uma deficiência deste segundo elemento. Os principais sintomas de excesso de zinco e falta de cobre no organismo são diarreia, sonolência, letargia, enjôo e vômitos freqüentes.

4.10.5 Chumbo

Presente naturalmente no meio ambiente e intensificado por sua utilização industrial, o chumbo é um elemento cumulativo no organismo e demanda um elevado cuidado quanto à sua concentração.

O chumbo pode adentrar no organismo por via respiratória ou digestiva, sendo que a absorção intestinal desse elemento depende, principalmente, de fatores dietéticos, tais como: o estado de jejum, ingestão de proteínas e outros elementos como o cálcio, ferro e fósforo. É importante salientar que a deficiências dos elementos citados eleva a absorção de chumbo. Após ocorrida a absorção, o metal alcança a corrente sanguínea, sendo distribuído de maneira imediata para os tecidos moles, onde parte é excretada juntamente

com a bile. Parte adentra na circulação na forma de fosfato de chumbo e é redistribuído para o organismo. Tal metal é capaz de transpor a barreira placentária, igualando os níveis de chumbo entre o feto e a mãe (OLIVEIRA, 2002).

Em adultos, as manifestações clínicas ocorridas são: mudança de personalidade, presença de dores de cabeça, sabor metálico na boca, perda de apetite e incômodos abdominais que culminam em vômitos e prisão de ventre. A lesão cerebral é pouco comum nesta faixa etária. Em crianças, os sintomas começam com a irritabilidade, surgindo conseqüentemente sintomas mais severos que evoluem rapidamente, como vômitos violentos e persistentes, instabilidade da deambulação, confusão, sono e, por fim, incontroláveis convulsões e coma. Essa situação indica lesão nervosa (OLIVEIRA, 2002).

4.10.6 Cromo (RUPPENTHAL, 2013)

O Cromo é um elemento essencial à saúde do ser humano, é considerado um elemento traço, no entanto em alguns casos pode ser tóxico, tal fator depende da forma como é encontrado. Uma carência deste mineral pode ocasionar sintomas referentes aos da diabetes e doenças cardiovasculares. É de extrema importância manter uma alimentação que contenha cromo em uma quantidade necessária ao organismo. Mas assim como outros elementos, o cromo pode atuar como um micro-contaminante quando encontrado em concentrações excessivas no organismo. Em excesso, tal elemento pode causar efeitos colaterais, como cansaço, perda de apetite, tendência a hematomas, náuseas, dores de cabeça, tonturas, alterações urinárias, sangramento nasal e reações cutâneas tipo urticária.

4.11 Processamento do suco de laranja

4.11.1 Suco de laranja

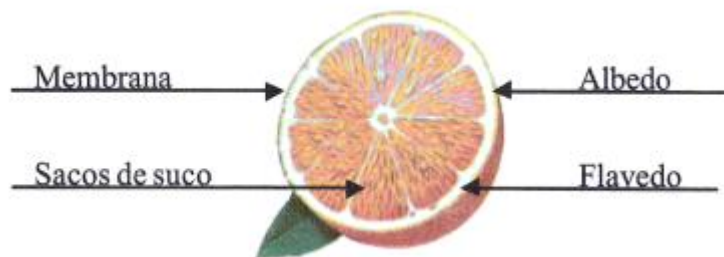
O suco de laranja é uma bebida não fermentada e não diluída, obtida a partir da parte comestível da laranja através de processo tecnológico adequado, respeitando às características de aroma, cor, sabor e composição

de acordo com a legislação. Os principais parâmetros analisados em relação à composição são sólidos solúveis (°Brix), Ratio (g de ácido cítrico anidro/100 g de suco), açúcares totais naturais da laranja (g/100g), ácido ascórbico (mg/100g) e porcentagem de óleo essencial. É importante ressaltar que o °Brix representa uma escala numérica de índice de refração (o quanto a luz desvia em relação ao desvio provocado por água destilada) de uma solução, freqüentemente utilizada para determinar, de forma indireta, a quantidade de compostos solúveis numa solução de sacarose, empregada de maneira geral para suco de fruta.

O suco de laranja pasteurizado, analisado neste trabalho, é um suco composto de diferentes variedades de laranja. Tal suco é encontrado no mercado e necessita apresentar como características um teor de sólidos solúveis em °Brix de no mínimo 10,5 e Ratio mínimo de 7,0 (BRASIL, 1999). A laranja Pêra é uma das mais utilizadas na fabricação deste tipo de suco no Estado de São Paulo. Esta variedade possui como características uma forma praticamente esférica, cor alaranjada e casca de espessura fina a média. A laranja Pêra, que também foi analisada de forma in natura durante o trabalho, possui de três a quatro sementes, uma massa média de 145 g, sendo que desta, 52 g representam a massa de suco de maneira aproximada. Outra característica importante é a acidez titulável (expressa por g de ácido cítrico anidro/100 g de suco), com valores de 0,95% e 11,9 °Brix.

Quanto ao valor do Ratio da laranja Pêra, a literatura apresenta divergências, ou seja, alguns autores consideram um valor médio de 12,5, enquanto outros consideram uma faixa que varia de 12,94 a 20,75 (DE NEGRI 1999 e DONADIO, 1999 apud TRIBESS, 2003).

As três partes principais que constituem a laranja são o flavedo (parte externa e colorida da casca), o albedo (porção interna esbranquiçada e esponjosa da laranja) e gomos, revestidos por uma membrana e preenchidos por pequenos sacos de suco e sementes, conforme ilustra a figura 28 .

Figura 28- Representação das principais partes de uma laranja

Fonte: ABECITRUS,2006.

Considerada uma fonte de beta-caroteno, tiamina, folato e potássio, a laranja possui um baixo teor calórico, aproximadamente 60 calorias a cada 100 gramas. A tabela 2 apresenta a composição média da laranja Pêra.

Tabela 2. Composição média da laranja Pêra.

Composição da laranja Pêra em 100g de produto	
Calorias	62 kcal
Carboidratos	15,4 g
Proteínas	1,2 g
Fibras	3,1 g
Gordura	0,2 g
Potássio	237 mg
Vitamina C	69,7 mg

Fonte: NETLIGHT, 2002 apud TRIBESS, 2003.

Entretanto, a composição das frutas cítricas é afetada por diversos fatores, segundo Tressler & Joslyn (1961), tais como: diferentes práticas e tratamentos de cultivo, maturidade, condições de crescimento e clima. Portanto, a mesma variedade cultivada apresenta diferenças em sua composição dependendo o local de cultivo.

4.11.2 Processamento do suco

A principal função do processamento de um alimento é a conservação da qualidade do mesmo, ou seja, nenhum processo pode melhorar a qualidade de um produto, apenas manter suas características originais. Assim, a fruta utilizada para a produção do suco da laranja deve ser sadia, mesmo que apresente pequenos problemas de manchas ou cor inadequada.

No Brasil são produzidos alguns tipos de suco quase que exclusivamente para o mercado externo e outros para o mercado interno. De acordo com a Abecitrus (2006), o suco de laranja concentrado congelado representa aproximadamente 70% da produção nacional de laranjas, sendo que grande parte é voltado para a exportação, e uma pequena parte da produção é utilizada no processamento do suco de laranja reconstituído no Brasil. Além do suco de laranja concentrado congelado, o suco de laranja pasteurizado e o suco de laranja fresco, também são produzidos para o consumo interno.

Todas as formas de processamento apresentam as mesmas etapas iniciais. A colheita é desempenhada em pomares da própria indústria ou de terceiros cadastrados junto à empresa produtora do suco. Esta é feita de forma manual, com auxílio de escadas e caixas sendo, posteriormente descarregadas nos caminhões destinados aos pátios de cada unidade da empresa produtora de suco. Como o fruto não pode sofrer batidas que causem deformações externas e internas, como por exemplo a perda do óleo encontrado na casca e o rompimento celular interno, todo cuidado deve ser tomado durante o manuseio e o transporte. As principais etapas do processamento de laranjas na produção de suco pasteurizado são: recebimento, lavagem, seleção e classificação, extração, acabamento, pasteurização, resfriamento e armazenamento. Estas etapas serão descritas a seguir.

4.11.3 Recebimento

As laranjas colhidas são transportadas em carretas até o pátio das empresas, onde são armazenadas nas docas de recepção. Assim, são realizadas análises de pH, °Brix, índice de acidez total e relação acidez/°Brix (ratio), ou seja, parâmetros de qualidade que influenciam diretamente no planejamento da produção e no controle de qualidade do suco.

As empresas armazenam um histórico da variedade e qualidade dos pomares associados, a fim de obter uma aquisição das frutas durante a safra de maneira satisfatória. Os caminhões que chegam ao interior do pátio passam por uma pesagem e são encaminhados para o descarregamento. Conseqüentemente, é realizada a primeira seleção dos frutos através de inspeção visual da superfície do fruto. Para tanto, são observados estágio ideal

de maturação, ferimentos na casca, presença de fungos e leveduras na casca e as dimensões adequadas para o processamento. O processo da escolha da fruta é ilustrado na figura 29.

Figura 29- Processo de escolha da fruta.



Fonte: Próprio autor

Os frutos inadequados são removidos do processo e transportados para a alimentação animal.

4.11.4 Lavagem

Por conseguinte, as laranjas são lavadas com água clorada na parte superior em esteiras equipadas com esguichos. Na parte inferior, escovas rotativas são responsáveis pela limpeza mecânica e deslocamento dos frutos. A principal função desta etapa é a remoção de possíveis sujidades presentes na casca dos frutos.

Este processo evidencia deformações que prejudicam a qualidade do produto final, assim é necessária uma segunda seleção através de inspeção visual. Novamente, os funcionários da empresa retiram os frutos em más condições, reaproveitando-os em forma de ração animal.

4.11.5 Extração do suco de laranja

A extração do suco é realizada em equipamentos que operam à base de compressão do fruto integral, de forma a possibilitar saída do suco através de

um cilindro, impedindo a incorporação de material estranho ao mesmo (TOCCHINI, et al., 1995).

Para tanto, existem dois tipos de extratoras. A primeira é a Brown, que realiza um corte nas laranjas, dividindo-as em duas metades, que são prensadas contra extratores rotativos similares aos extratores domésticos. O segundo tipo é uma extratora da FMC Technologies, a qual é constituída de dois corpos em forma de dedos comprimindo o fruto inteiro. O corpo inferior é dotado de um tubo, com a função de escoamento do suco. Cada equipamento possui a capacidade de processar aproximadamente 500 laranjas por minuto. A principal função deste tubo é reter parte da poupa e demais partes sólidas, de maneira a impedir que estes se incorporem ao suco. Para completar o processo de extração, um dispositivo comprime a parte da laranja armazenada dentro do tubo. Assim, a fruta é separada em casca, suco polposo, emulsão de óleo e sólidos em suspensão. A casca e o bagaço são reaproveitados em forma de ração animal, a emulsão de óleo é encaminhada para a linha de extração do óleo essencial e o suco polposo é transportado até os turbo filtros (FERRARA, 2003). As figuras 30 e 31 ilustram o processo de extração em máquinas FMC.

Figura 30- Processo de extração da fruta.



Fonte: Próprio autor.

Figura 31- Separação das partes da fruta.



Fonte: Próprio autor.

Todas as extratoras são instaladas em plataforma elevada, a fim de adequação ao processo industrial, pois o suco de laranja é ejetado das extratoras através de tubulações instaladas na parte inferior das máquinas (YAMANAKA, 2005).

A limpeza nas extratoras é realizada a cada 24 horas, em caso de fluxo contínuo. Quando a fábrica cessa sua produção, é feita uma limpeza geral, na

qual a máquina é aberta e qualquer tipo de resíduo de laranja é retirado (FERRARA, 2003).

Posteriormente a extração, o suco com alto teor de polpa, aproximadamente 30%, é conduzida a uma unidade denominada “finisher” ou turbo filtro, que tem como função a remoção de partículas insolúveis do suco, como, por exemplo, fragmentos de casca e semente (TOCCHINI, et al., 1995). Este processo é um contínuo peneiramento de microsólidos insolúveis em suspensão através da ação dinâmica da turbulência sobre o líquido a ser filtrado. O turbo possui, interiormente, uma rosca helicoidal em aço inoxidável que realiza movimentos circulares com a função de extrair o suco.

Assim, o suco é dirigido para os tanques de alimentação da centrífuga e as partículas insolúveis para uma segunda prensagem a fim de diminuir as perdas do produto (FERRARA,2003). O rendimento e a qualidade do suco podem ser controlados através do ajuste no grau de retenção do suco filtrado.

O produto resultante do processo finisher é bombeado para um tanque de equilíbrio para a manutenção do fluxo da linha (TOCCHINI, et al., 1995). Após esta operação, ocorre a diferenciação dos diversos tipos de suco conforme a continuidade do processo. O suco pode tanto ser submetido à pasteurização quanto a uma prévia pasteurização e posteriormente concentrado. Outra opção é o suco reconstituído, obtido a partir da adição de água potável ao suco concentrado congelado a fim de reduzir o teor de sólidos solúveis. Além de água, são adicionados aromas e essências de laranja ou frutas cítricas conforme regulamentação da ANVISA.

4.11.6 Pasteurização

A etapa de pasteurização consiste de um tratamento térmico moderado utilizado em alimentos para o aniquilamento de microorganismos vegetativos, tais como os patogênicos, e inativação de enzimas. Após este processo, os alimentos devem ser armazenados sob refrigeração com o objetivo de minimizar a proliferação microbiológica. No entanto, as características sensoriais e o valor nutritivo destes alimentos são minimamente afetados, devido ao moderado tratamento térmico (JOGEM, 2002). Um parâmetro importante é o pH desses alimentos, que são classificados como altamente

ácidos (pH menor que quatro), moderadamente ácidos (pH entre 4 e 4,5) e pouco ácidos (pH maior que 4,5).

Levando-se em consideração o suco de laranja, o tratamento prévio à evaporação (ou envase, para o caso de suco pasteurizado) é constituído de uma pasteurização, a fim de eliminar a maior parte da flora microbiana, além de inativar a pectinesterase. Tal enzima tem a capacidade de destruir a estabilidade da suspensão, fazendo com que o líquido se torne límpido na porção superior, alterando o seu aspecto natural (TOCCHINI, et al., 1995). Uma modificação do gosto, aroma e cor do suco pode ser causada pela oxidação de gases dissolvidos no suco, como por exemplo, o oxigênio. Isto se torna mais evidente quando o suco contém óleo essencial em quantidades maiores que o previsto, decorrente de extratores que retiram o suco da polpa misturando-o aos óleos da casca.

Algumas indústrias de suco realizam um tratamento térmico preliminar a pasteurização, embora este não seja obrigatório. Tal tratamento é realizado a uma temperatura próxima de 92°C, durante um tempo aproximado de 45 segundos. O processo de pasteurização da laranja ocorre a uma temperatura mínima de 95°C, durante 20 segundos, para posteriormente ser resfriado e envasado (LD CITRUS apud TRIBESS, 2003). As figuras 32 e 33 ilustram os processos de pasteurização, resfriamento e envase.

Figura 32- Processos de pasteurização e resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

Figura 33- Processo de envase.

Fonte: Próprio autor.

O parâmetro que define a temperatura do tratamento do suco e o tempo de retenção é o pH, o qual se eleva com avanço da safra se tornando cada vez mais ideal para a atividade enzimática. Nesse caso, existe a necessidade de um tratamento mais severo (TOCCHINI, et al., 1995). O controle da atividade enzimática tem como objetivo controlar os parâmetros físico-químicos do suco tais como, °Brix, pH e acidez titulável.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Porta amostras

Para este trabalho foi utilizado um porta amostra do tipo pastilha cilíndrica de acrílico com três centímetros de diâmetro. Este possui películas protetoras para que não seja contaminado do mesmo. Essas películas são retiradas antes da deposição das amostras para análise. O porta amostra é colocado sobre um suporte (com uma marca central), a fim de que a deposição amostral seja precisa. A Figura 34 mostra o porta amostra junto à seu suporte para deposição.

Figura 34. Porta amostra e seu respectivo suporte para deposição.



Fonte: Próprio autor.

5.2 Amostras

No presente trabalho foram analisadas amostras de suco de laranja *in natura*, amostras de suco pasteurizado de diferentes marcas, algumas variedades de defensivos agrícolas e amostras de sumo da casca.

Para uma melhor compreensão e organização, o trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira consiste em uma análise preliminar dos elementos presentes nas amostras coletadas. A segunda etapa, foi elaborada de forma a facilitar a comparação de amostras antes e após o processo de pasteurização. Além disso, analisar amostras de sumo e uma amostra de defensivo diluído na proporção utilizada pelo agricultor.

5.2.1 Primeira etapa

A princípio, foram analisadas três amostras de suco de laranja *in natura* da variedade Pêra, adquiridas em um comércio da cidade de Londrina-PR, três

amostras de laranja da mesma variedade citada anteriormente adquiridas em um comércio da cidade de Itápolis-SP, nove amostras de laranja de diferentes variedades, coletadas em um sítio situado na cidade de Londrina-PR e cinco amostras de laranja Pêra de um sítio localizado na cidade de Itápolis-SP. Nesta mesma propriedade foram obtidas as amostras de agrotóxicos utilizados na cultura da laranja.

Foram analisadas amostras de três diferentes marcas de suco pasteurizado, sendo que para cada marca, foram analisadas três caixas (três amostras) do produto. Para cada amostra foram preparados três replicatas, sendo que cada replicata foi medida em triplicata, resultando em um total de nove espectros. Do total de dados obtidos, foi calculada a média e o seu respectivo desvio padrão. As amostras de defensivos agrícolas serão discutidas adiante. A metodologia de preparação destas amostras foi a mesma que a utilizada para os discos de sucos. É importante ressaltar que foi analisada apenas uma amostra de cada defensivo, sendo preparado um total de três replicatas para cada.

5.2.2 Segunda etapa

Para a segunda etapa de análise foram analisadas 10 amostras de suco de laranja *in natura* da zona rural de Itápolis, a fim de uma comparação com as amostras da primeira etapa. Com o intuito de comparar a concentração elementar das amostras de suco de laranja antes e após o processo de pasteurização foram selecionadas 40 amostras de suco de laranja *in natura* e 40 amostras de suco de laranja pasteurizado de quatro diferentes lotes, sendo cada lote composto por dez amostras de suco *in natura* e dez amostras de suco pasteurizado. As amostras foram cedidas por uma empresa de suco pasteurizado do interior de São Paulo. As amostras foram coletadas nos meses de julho, agosto, setembro e dezembro de 2018, respectivamente. É importante ressaltar que a embalagem dos sucos pasteurizados referente a essa segunda etapa de análise não são constituídas de alumínio, diferenciando-as em relação as amostras de suco pasteurizados da primeira etapa de análise.

Foi extraído o óleo da casca de seis amostras de suco de laranja coletados na zona rural de Itápolis, a fim de uma melhor comparação com os defensivos utilizados.

Por fim, foi quantificada uma amostra do defensivo Piridabem, defensivo este com grande concentração elementar de chumbo. Tal defensivo é um acaricida de contato aplicado diretamente no fruto. Para esta etapa de análise o defensivo foi diluído na proporção utilizada por um agricultor, ou seja, 1 ml do defensivo para cada litro de água. A preparação das amostras será discutida nos tópicos a seguir.

5.2.3 Defensivos agrícolas (ADAPAR, 2019)

As amostras de agrotóxicos analisadas foram: Carfentrazona Etílica (herbicida), Metarhizium (inseticida), Propargito (acaricida) e Piridabem (acaricida). A função e características de cada serão discutidas a seguir.

5.2.3.1 Carfentrazona etílica

É um herbicida pós-emergente, do grupo triazolona, seletivo condicional de ação não sistêmica do grupo químico triazolona, que atua na inibição da planta infestante Trapoeraba de nome científico *Commelina benghalensis*. Em apenas uma única aplicação é alcançado o objetivo de eliminação das plantas infestantes. O momento da aplicação ocorre quando as plantas estão em atividade máxima, ou seja, em condições climáticas caracterizadas por alta umidade relativa à alta temperatura, desde que não associadas ao stress hídrico e murchamento da planta. Para que ocorra um aumento da velocidade de ação e eficiência do herbicida, é importante contar com luz intensa durante e após a aplicação.

5.2.3.2 Metarhizium

É um inseticida microbiológico de contato indicado para o controle da praga cigarrinha-das-raízes. A aplicação deste ocorre por pulverização terrestre ou aérea, sendo que deve ser proporcionado o contato direto entre o produto e as pragas alvo. Esta deve ser feita preferencialmente no final da tarde ou em dias nublados, com temperaturas entre 25°C e 35°C e umidade relativa do ar mínima em 60%.

5.2.3.3 Propargito

É um acaricida do grupo químico sulfito de alquila. Este acaricida é utilizado ao combate de pragas, tais como: *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro da falsa ferrugem), *Panonychus citri* (ácaro purpúreo), *Eutetranychus banksi* (ácaro texano) e *Brevipalpus phoenicis* (ácaro da leprose). Em se tratando de citricultura deverão ser aplicados cinco litros da calda por planta (árvores de porte médio) a 10 litros (árvores de porte grande).

A aplicação deve ser iniciada assim que for atingido o nível de dano econômico, uma única vez por ciclo da cultura. O produto é emulsionável em água, devendo ser uniformemente distribuído no tanque do pulverizador antes da aplicação ser iniciada.

5.2.3.4 Piridabem

É um acaricida de contato, do grupo químico Piridazinona, atuando particularmente contra todas as fases móveis de ácaros fitófagos. O produto apresenta uma rápida ação inicial e um prolongado período de ausência de infestação, motivado pelo eficiente controle inicial, inibindo focos para reinfestações nas culturas tratadas. Este acaricida também é utilizado para o controle das pragas *Phyllocoptruta oleivora* e *Brevipalpus phoenicis*. O ácaro da falsa ferrugem ocorre com maior frequência na parte externa da copa das plantas, pelo que o tratamento pode ser feito com pulverizador turbinado ou com pistolas de jato regulável. Enquanto que o ácaro da leprose ocorre com maior frequência na parte interna da copa das plantas, pelo que é preferível o tratamento com pistolas de jato regulável, sendo opcional, contudo, o uso de pulverizador turbinado.

O produto deve ser misturado com água, formando-se uma emulsão, a ser aplicada por pulverização sobre as partes das plantas a proteger. É importante utilizar um volume de calda que permita uma boa cobertura, pois o acaricida possui ação de contato.

5.3 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas utilizando o mesmo procedimento. Um volume de 180 μl de cada amostra foram pipetados em um eppendorf e misturados a 20 μl de uma solução padrão contendo Gálio, resultando em uma concentração de 1 ppm de Ga. Um volume de 5 μl da solução resultante foi pipetado sobre um dos lados do disco de acrílico. As amostras foram colocadas para secagem em estufa a uma temperatura de 80°C por aproximadamente 20 minutos, a fim de produzir uma película fina sobre o substrato, antes da análise por TXRF. Todos os eppendorfs, discos e agulhas utilizadas para pipetagem foram colocados em uma solução de ácido nítrico por um mínimo de 24 horas, a fim de evitar possível contaminação e influência de fatores externos. Todos os equipamentos e procedimentos experimentais foram realizados no laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA), localizado na Universidade Estadual de Londrina (UEL). As únicas amostras preparadas de maneira diferente foram as amostras do óleo da casca. Devido a dificuldade de remoção do óleo da casca, estas foram pressionadas diretamente sob o disco de acrílico e secas a uma estufa, onde foi produzido vácuo através de uma bomba mecânica. Tal procedimento possibilita apenas uma análise qualitativa, tendo em vista que no disco não estava presente a solução padrão.

5.4 Amostras certificadas de água

A fim de validar o resultado obtido para a concentração de cada elemento obtida pelo equipamento de TXRF utilizado neste trabalho foram utilizadas as amostras certificadas de água NIST 1640 e 1643e. As amostras certificadas seguiram o mesmo procedimento de preparação das amostras quantificadas neste trabalho e, as concentrações elementares obtidas para estas, bem como os valores certificados são apresentados na sessão 6.

5.5 Sistema de fluorescência de raios X por reflexão total

O sistema utilizado para as análises de TXRF foi o S2 Picofox da Bruker S.A. Ele é composto por um espectrômetro e um notebook. A figura 35 apresenta o sistema utilizado.

Figura 35. Sistema utilizado para a análise de TXRF.

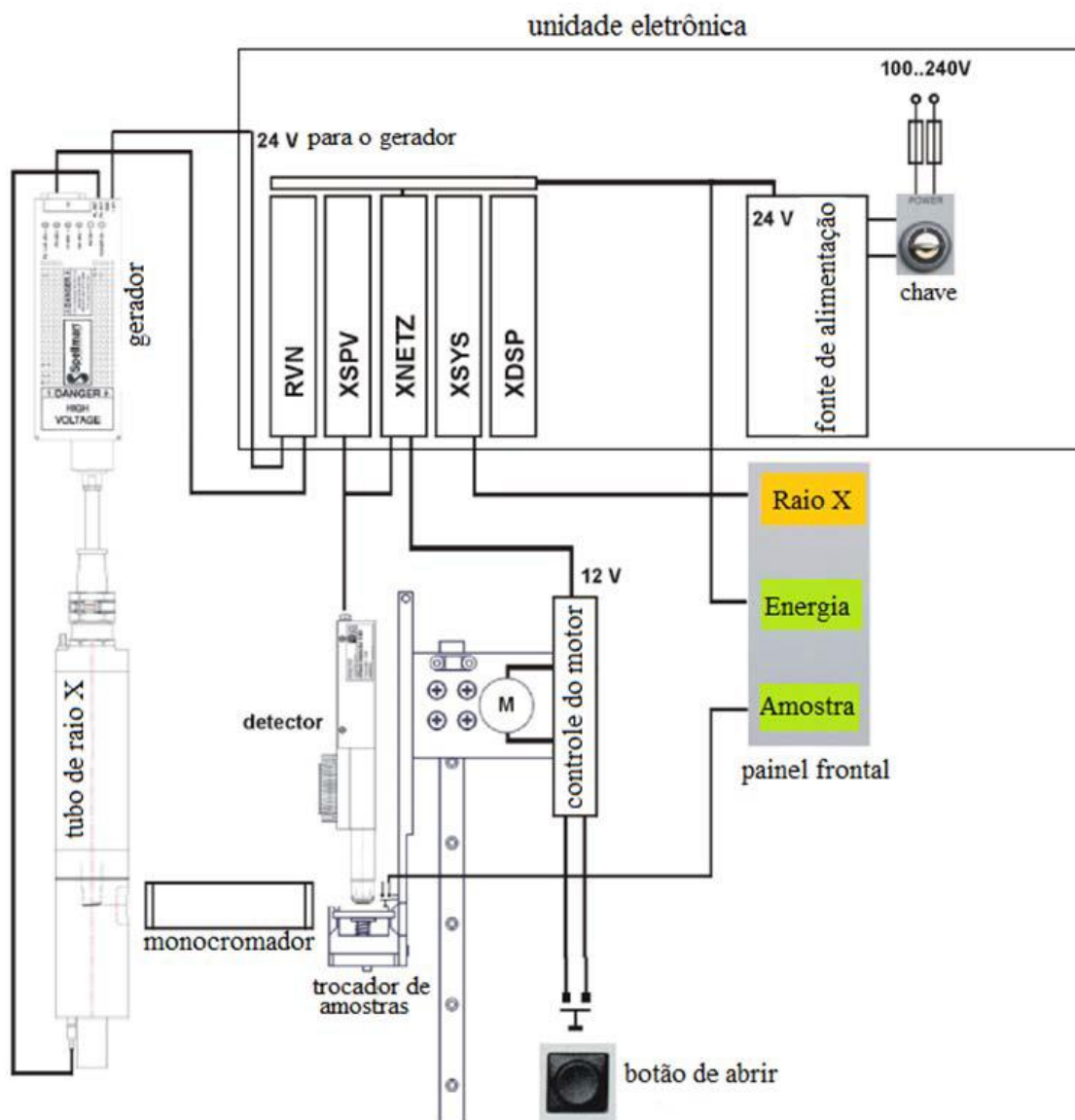


Fonte: Próprio Autor

5.5.1 Espectrômetro

O espectrômetro de TXRF determina de forma quantitativa os elementos presentes na amostra a ser analisada. O equipamento é portátil e possui o objetivo de fornecer uma micro análise multielementar, em fases líquidas ou sólidas, através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios x por reflexão total. É possível dividir o espectrômetro em componentes principais, tais como: unidade eletrônica, gerador de raios X, monocromador, detector e trocador de amostras. Tal esquema é ilustrado na figura 36.

Figura 36. Esquema do espectrômetro do TXRF.



Fonte: MANUAL S2 PICOFOX.

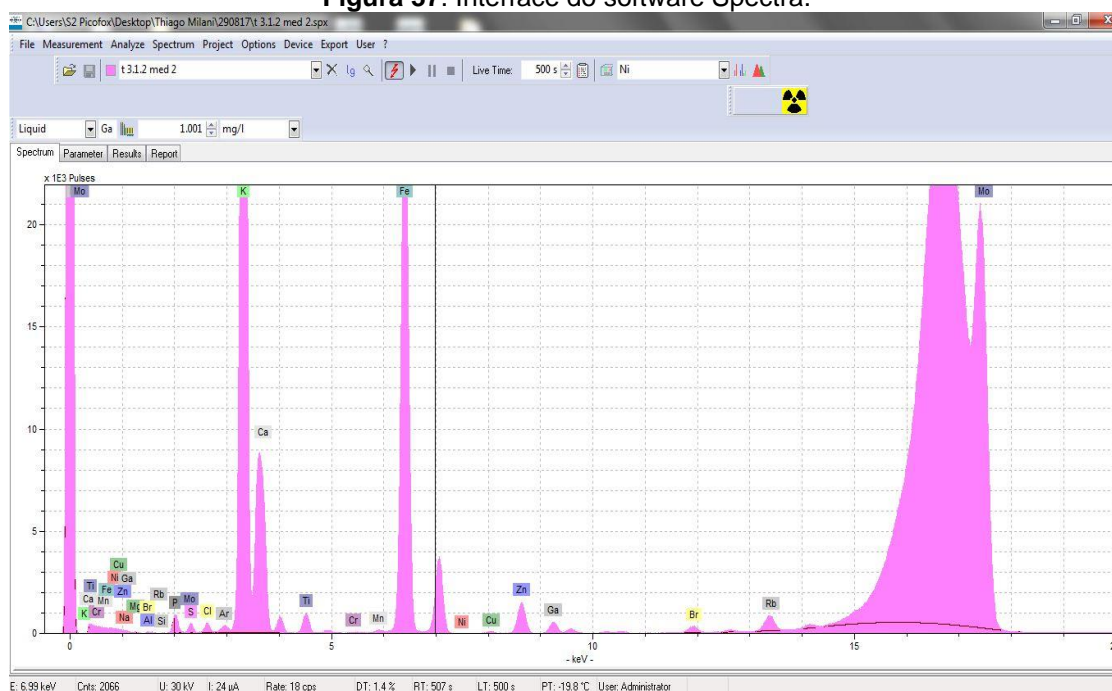
O tubo de raios X funciona a uma potência de 50 W, o anodo e o monocromador são compostos de molibdênio e o detector utilizado é de silício drift operando com resolução de 15 eV. O feixe de raios X interage com a amostra formando um ângulo menor que $0,1^\circ$.

5.5.2 Computador

O notebook utilizado para a análise dos dados possui um processador Intel Pentium com frequência superior a 1.5 GHz e memória RAM de 512 MB. O sistema de operação do computador é o Windows 7, e o software utilizado

para a análise dos espectros resultantes das amostras foi o SPECTRA. Através deste software é possível controlar e escolher o tempo de irradiação na amostra, introduzir elementos identificados, desconvolução de picos sobrepostos entre outras funcionalidades. A figura 37 apresenta a janela do software utilizado no trabalho.

Figura 37. Interface do software Spectra.



Fonte: Próprio autor

5.6 Medidas de fluorescência de raios X por reflexão total

Todo o sistema, eletrônica e tubo de raios X, foram ligados uma hora antes do começo de cada análise a fim de alcançar estabilização. Após isso, foi realizada a calibração do sistema para as medidas das amostras, sendo que as da primeira etapa foram irradiadas por 500 segundos, enquanto que as da segunda foram irradiadas por 150 segundos. A voltagem utilizada no tubo foi de 50 kV e corrente de 602 μ A.

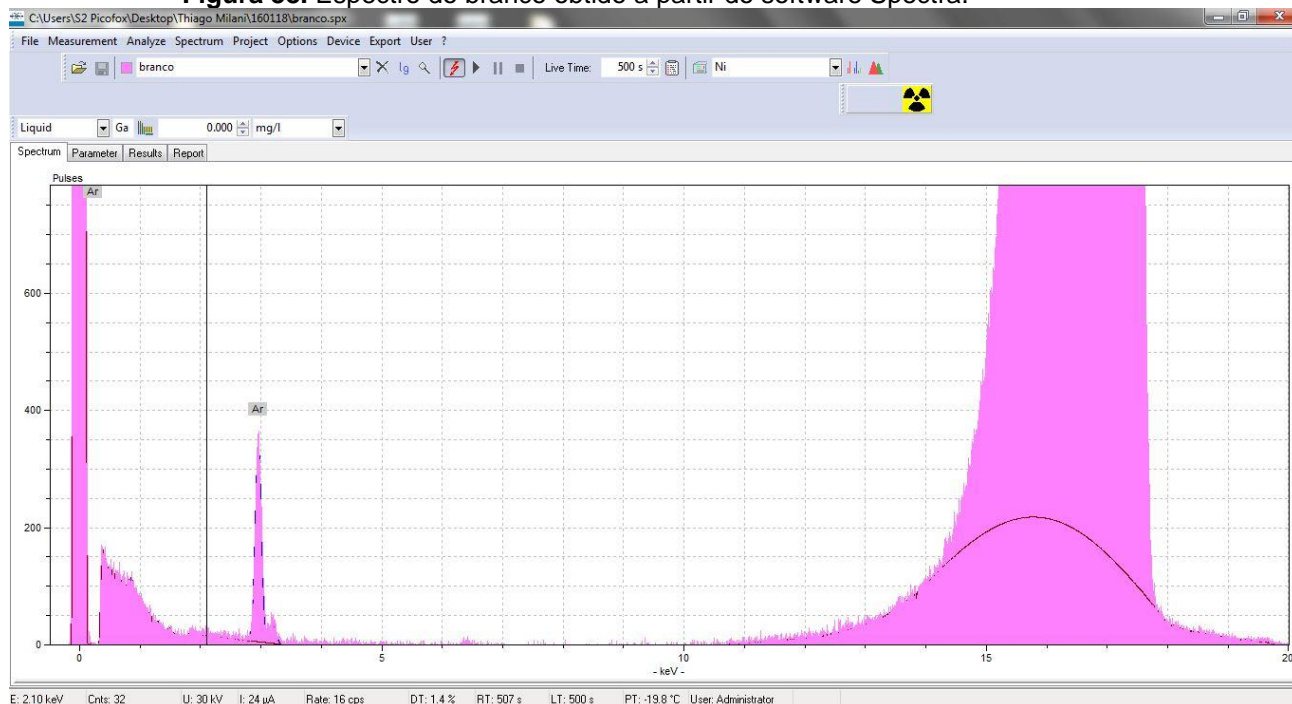
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Espectro do branco

A definição de branco da amostra consiste em uma matriz idêntica à da amostra, subtraindo os elementos que se deseja analisar. Ou seja, possui o objetivo de verificar a existência de interferências no procedimento analítico. No trabalho realizado, o branco é o disco de acrílico.

A figura 38 ilustra o espectro do branco, utilizado para a subtração dos elementos pré-existentes no disco de acrílico. É importante salientar que o tempo de irradiação é equivalente ao tempo de irradiação das amostras, ou seja, 500 segundos.

Figura 38. Espectro do branco obtido a partir do software Spectra.



Fonte: Próprio autor.

O único elemento observado foi o argônio (Ar), elemento inerte e componente do ar, estando presente assim, internamente no sistema, considerando que a medida não é realizada em vácuo. Tal elemento aparece em todos os espectros das amostras e foi, portanto, desconsiderado no momento da análise.

6.2 Amostras certificadas NIST 1640 e NIST 1643

O mesmo procedimento de preparação das amostras utilizado até aqui foi mantido para a preparação das amostras NIST. Foram preparadas três replicatas e as medidas foram realizadas em triplicatas. As amostras foram irradiadas por 1000s para a aquisição dos dados. Os resultados dos intervalos das concentrações elementares das amostras padrões, seus respectivos desvios e a comparação com as concentrações certificadas são apresentadas nas tabelas 3 e 4. É importante salientar que foram considerados três desvios, resultando em um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 3: Concentrações das amostras certificadas e quantificadas para a amostra NIST 1640

Elementos	Concentração média ($\mu\text{g/l}$)	Concentração Certificada ($\mu\text{g/l}$)	Limite Mínimo de Detecção LLD ($\mu\text{g/l}$)	Recuperação
Al	-	44 - 56	154	0%
K	927 - 1017	913 - 1075	2	100%
Ca	6052 - 6214	6778 - 7312	1	89%
Cr	20 - 44	33 - 45	0	100%
Mn	118 - 142	119 - 125	0	100%
Fe	28 - 40	28 - 40	0,001	100%
Zn	18 - 36	50 - 54	0,2	72%
Sr	79 - 109	121 - 127	0,2	91%
Ba	75 - 129	142 - 154	0,003	91%
Pb	5 - 11	27,7 - 28,3	0,1	40%

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Tabela 4: Concentrações das amostras certificadas e quantificadas para a amostra NIST 1643

Elementos	Concentração média ($\mu\text{g/l}$)	Concentração Certificada ($\mu\text{g/l}$)	Limite Mínimo de Detecção LLD ($\mu\text{g/l}$)	Recuperação
Al	-	117 - 171	180	0%
K	1176 - 1284	1947 - 2121	51	66%
Ca	39957 - 40431	29000-35600	34	112%
Cr	12 - 18	19,8 - 21,0	0	91%
Mn	18 - 42	36 - 42	0	100%
Fe	59 - 89	95 - 101	8	94%
Cu	9 - 15	21,9 - 23,7	0	69%
Zn	154 - 190	73 - 85	5	181%
Rb	1 - 7	13,4 - 14,6	2	51%
Sr	207 - 315	311 - 335	3	100%

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

O elemento Al não foi detectado devido a uma concentração abaixo do limite de detecção do sistema utilizado. Somente o elemento Pb, quantificado na amostra NIST 1640 obteve um fator de recuperação de 40%. Em relação à amostra NIST 1643, apenas os elementos Rb, K e Cu foram quantificados com um fator de recuperação entre 51% e 69%. Todos os outros elementos, considerando as duas amostras, foram quantificados com um excelente fator de recuperação.

6.3 Primeira etapa de análise

6.3.1 Suco de laranja in natura

Os resultados a seguir mostram a concentração de cada elemento nos discos das amostras adquiridas em um estabelecimento comercial da cidade de Londrina. É importante salientar que para cada amostra foram preparadas três replicatas, sendo que cada replicata foi medida em triplicata. Um total de nove espectros foram obtidos para cada amostra de laranja, e conseqüentemente foi calculada a média e o desvio padrão para a concentração de cada elemento. As tabela 5 mostra os resultados obtidos e calculados para as três amostras de laranja analisadas, bem como os respectivos limites mínimos de detecção e quantificação.

Tabela 5: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 1 a 3, do comércio de Londrina.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Amostra 1	Concentração média (mg/l) – Amostra 2	Concentração média (mg/l) – Amostra 3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	29 ± 5	14,8 ± 0,2	16,0 ± 0,5	0,06	0,2
S	3,1 ± 0,7	1,7 ± 0,2	1,84 ± 0,01	0,05	0,2
Cl	5 ± 1	2,6 ± 0,4	1,00 ± 0,05	0,05	0,2
K	445 ± 37	309 ± 2	300 ± 1	0,02	0,06
Ca	27 ± 4	9,52 ± 0,04	8,17 ± 0,07	0,01	0,03
Ti	1,8 ± 0,1	0,58 ± 0,04	0,4 ± 0,1	0,005	0,02
Mn	0,021 ± 0,002	0,084 ± 0,004	0,012 ± 0,004	0,005	0,02
Fe	3 ± 1	3,7 ± 0,3	0,76 ± 0,02	0,001	0,003
Cu	0,007 ± 0,001	-	-	0,001	0,003
Zn	1,4 ± 0,2	0,103 ± 0,004	-	0,001	0,003
Br	0,024 ± 0,002	0,024 ± 0,002	0,023 ± 0,002	0,001	0,003
Rb	1,7 ± 0,1	1,374 ± 0,006	1,319 ± 0,009	0,001	0,003
Pb	0,121 ± 0,007	0,10 ± 0,03	-	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Foram encontrados os elementos fósforo (P), enxofre (S), cloro (Cl), cálcio (Ca), manganês (Mn), ferro (Fe), Bromo (Br), potássio (K), rubídio (Rb) e titânio (Ti) para todas as amostras analisadas. Além disso, o chumbo (Pb), só não esteve presente na amostra de laranja 3. O cobre (Cu) foi encontrado na amostra de código 1. A importância dos elementos químicos para a dieta humana depende de suas concentrações médias nos alimentos consumidos pelos seres humanos.

De acordo com a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), o limite máximo estabelecido pela legislação brasileira para os elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb são, respectivamente, 0,1mg/g, 5 mg/g, 30 mg/g, 50 mg/g e 0.5 mg/g (ANVISA, 2015). O elemento Pb foi encontrado nas amostras de laranja 1 e 2, mas sua concentração se encontra dentro do limite estabelecido pela agência. Os elementos Cu e Zn também se enquadram no limite estabelecido pela legislação brasileira.

A tabela 6 apresenta os resultados obtidos para as amostras de laranja adquiridas em um comércio da cidade de Itápolis-SP. Da mesma forma, foi calculada a média de cada elemento e seu respectivo desvio padrão, considerando os nove espectros de cada amostra.

Tabela 6: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 4 a 6, do comércio de Itápolis.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Amostra 4	Concentração média (mg/l) – Amostra 5	Concentração média (mg/l) – Amostra 6	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	29 ± 5	41 ± 5	14,5 ± 0,8	0,08	0,2
S	5 ± 2	7 ± 1	2,1 ± 0,9	0,03	0,06
Cl	18 ± 7	26 ± 5	5,8 ± 0,6	0,04	0,1
K	602 ± 109	593 ± 32	243 ± 60	0,02	0,06
Ca	12 ± 5	13 ± 1	10 ± 2	0,01	0,03
Ti	3 ± 0,9	1,4 ± 0,4	1,0 ± 0,4	0,007	0,02
Cr	-	1,0 ± 0,4	0,017 ± 0,004	0,001	0,003
Mn	0,11 ± 0,05	0,09 ± 0,05	0,07 ± 0,02	0,002	0,006
Fe	4 ± 1	9 ± 4	4 ± 1	0,001	0,003
Cu	0,022 ± 0,005	-	0,021 ± 0,006	0,001	0,003
Zn	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,3	0,6 ± 0,2	0,001	0,003
Br	0,08 ± 0,01	0,090 ± 0,009	0,004 ± 0,002	0,001	0,003
Rb	0,6 ± 0,2	0,39 ± 0,08	-	0,001	0,003
Pb	0,13 ± 0,01	0,20 ± 0,01	-	0,001	0,003

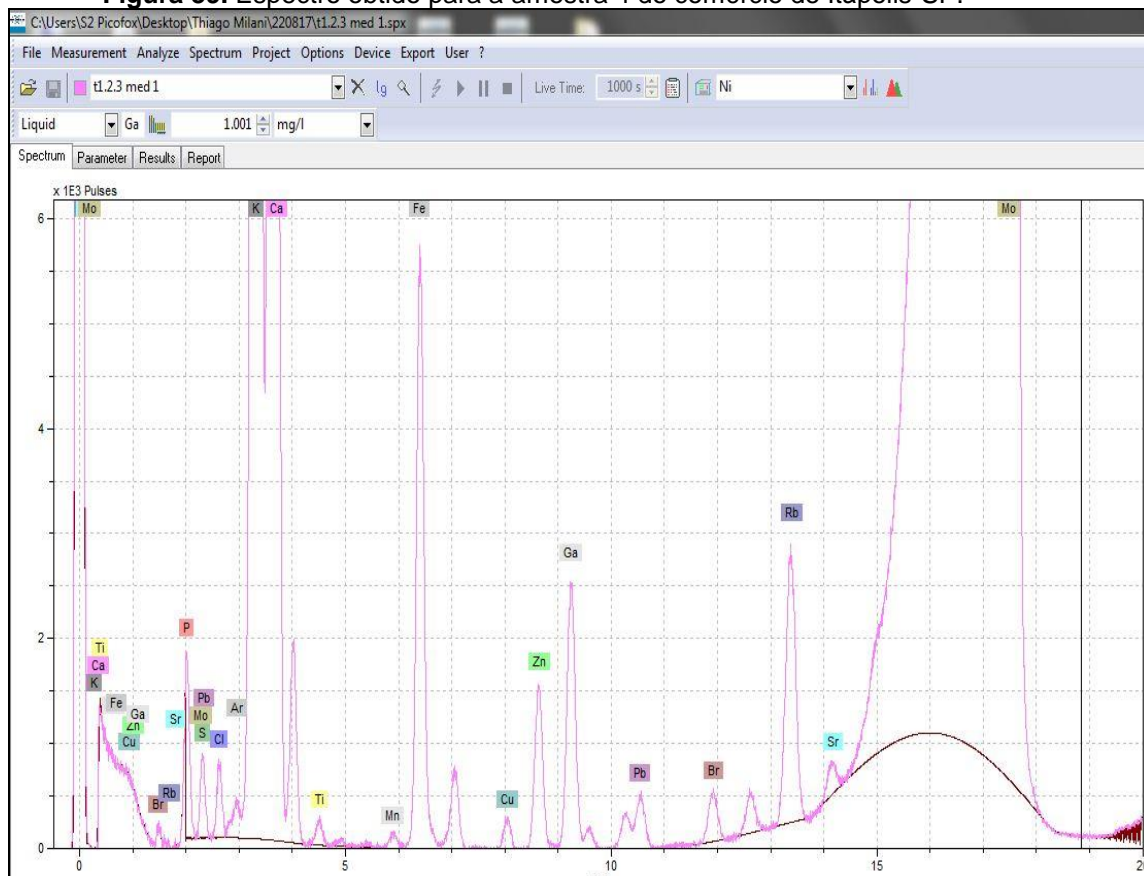
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Os elementos P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br e Rb foram encontrados em todas as amostras analisadas neste grupo. Além disso, os elementos Cr e Cu foram encontrados nas amostras de laranja 5 e 6.

Levando-se em conta as normas da ANVISA, a concentração de zinco está dentro do limite aceitável. Dentre os elementos micro-contaminantes, as amostras indicaram presença de chumbo, titânio, bromo e cromo (amostras 5 e 6). As concentrações de Pb estão dentro dos limites aceitáveis pela legislação brasileira. A ANVISA não estabelece limites para o Ti e Br. Ainda levando-se em consideração os limites aceitáveis pela legislação, a amostra de laranja 5 possui uma concentração de Cr acima do limite aceitável, ou seja, tal amostra está contaminada por este elemento.

A figura 39 ilustra um dos espectros obtidos para uma das amostras coletadas no comércio da cidade paulista.

Figura 39. Espectro obtido para a amostra 4 do comércio de Itápolis-SP.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

As tabelas 7 a 9 seguir contemplam os resultados obtidos para as amostras de laranja coletadas na zona rural da cidade de Londrina. É

importante salientar que tais amostras são de diferentes variedades de laranja e não é utilizado defensivos agrícolas na cultura dessas.

Tabela 7: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 7 a 9, da zona rural de Londrina.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Amostra 7	Concentração média (mg/l) – Amostra 8	Concentração média (mg/l) – Amostra 9	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	126 ± 14	42 ± 6	52,4 ± 0,9	0,09	0,3
S	22 ± 2	8 ± 1	7,4 ± 0,2	0,04	0,1
Cl	22 ± 11	4 ± 1	14 ± 2	0,04	0,1
K	1310 ± 60	597 ± 10	502 ± 2	0,02	0,06
Ca	100 ± 19	40 ± 2	37 ± 1	0,04	0,1
Ti	3 ± 1,4	0,3 ± 0,1	5,1 ± 0,2	0,005	0,02
Cr	1,1 ± 0,2	-	-	0,001	0,003
Mn	0,22 ± 0,03	0,14 ± 0,04	0,4 ± 0,2	0,001	0,003
Fe	12 ± 6	3 ± 1	16 ± 2	0,001	0,003
Cu	0,6 ± 0,2	0,08 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,001	0,003
Zn	0,9 ± 0,3	0,4 ± 0,1	5,07 ± 0,02	0,001	0,003
Br	0,09 ± 0,01	0,150 ± 0,005	0,107 ± 0,001	0,001	0,003
Rb	2,0 ± 0,7	0,82 ± 0,04	0,456 ± 0,002	0,001	0,003
Sr	-	0,078 ± 0,006	0,067 ± 0,009	0,001	0,003
Pb	0,7 ± 0,2	0,22 ± 0,06	0,27 ± 0,07	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 8: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 10 a 12, da zona rural de Londrina.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Amostra 10	Concentração média (mg/l) – Amostra 11	Concentração média (mg/l) – Amostra 12	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	21,5 ± 0,1	17,1 ± 0,5	44 ± 2	0,09	0,3
S	3,90 ± 0,07	2,8 ± 0,2	8,4 ± 0,5	0,04	0,1
Cl	2,16 ± 0,01	2,3 ± 0,7	6 ± 2	0,04	0,1
K	198,7 ± 0,2	157 ± 5	440 ± 7	0,02	0,06
Ca	16,47 ± 0,06	9,2 ± 0,8	41 ± 2	0,04	0,1
Ti	0,60 ± 0,04	0,5 ± 0,1	3 ± 1	0,005	0,02
Mn	0,075 ± 0,001	1,80 ± 0,08	-	0,001	0,003
Fe	2,0 ± 0,3	0,03 ± 0,02	4,2 ± 0,6	0,001	0,003
Cu	0,041 ± 0,005	0,22 ± 0,07	0,109 ± 0,009	0,001	0,003
Zn	0,20 ± 0,07	0,035 ± 0,06	0,40 ± 0,09	0,001	0,003
Br	0,035 ± 0,001	0,21 ± 0,08	0,05 ± 0,01	0,001	0,003
Rb	0,213 ± 0,004	1,80 ± 0,08	0,393 ± 0,009	0,001	0,003
Sr	0,067 ± 0,009	-	0,104 ± 0,009	0,001	0,003
Pb	-	0,09 ± 0,04	-	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 9: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 7 a 9, da zona rural de Londrina.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Amostra 13	Concentração média (mg/l) – Amostra 14	Concentração média (mg/l) – Amostra 15	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	119 ± 12	26 ± 2	13,7 ± 0,8	0,09	0,3
S	24 ± 3	4,2 ± 0,4	1,7 ± 0,1	0,04	0,1
Cl	17 ± 4	4 ± 2	1,8 ± 0,5	0,04	0,1
K	1176 ± 38	239 ± 11	126 ± 4	0,02	0,06
Ca	79 ± 7	13,7 ± 0,5	19 ± 4	0,04	0,1
Ti	1,4 ± 0,4	2 ± 1	0,4 ± 0,1	0,005	0,02
Fe	8 ± 1	3 ± 1	5 ± 1	0,001	0,003
Cu	0,17 ± 0,04	0,06 ± 0,01	-	0,001	0,003
Zn	0,4 ± 0,1	1,0 ± 0,4	0,08 ± 0,02	0,001	0,003
Br	0,439 ± 0,008	0,030 ± 0,003	-	0,001	0,003
Rb	1,21 ± 0,09	0,26 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,001	0,003
Sr	0,17 ± 0,05	-	0,061 ± 0,009	0,001	0,003
Pb	0,25 ± 0,08	0,09 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Os elementos P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Ti e Rb (rubídio) foram encontrados em todas as amostras analisadas. O elemento Pb só não foi medido na amostra de laranja 10, enquanto o elemento estrôncio (Sr) só não foi encontrado nas amostras de laranja 7, 11 e 14. Tal metal é bastante comum na terra, podendo ser encontrado na forma de carbonatos e sulfatos. A similaridade dos raios iônicos do cálcio e estrôncio permitem que este substitua o primeiro nas redes iônicas de suas espécies minerais.

As formas estáveis do estrôncio não apresentam nenhum perigo tóxico para os seres humanos e, assim como o cálcio é um elemento constituinte de ossos e dentes. Além disso, o elemento Br só não foi identificado na amostra de laranja 15, e o elemento Cr foi identificado apenas em uma amostra (laranja 7). O manganês foi identificado nas amostras de laranja 7, 8, 9 e 10. O cobre foi medido em todas as amostras analisadas deste grupo, com a exceção da amostra 15. O limite de concentração deste elemento não oferece riscos e não apresenta uma ação micro-contaminante levando-se em consideração o limite estabelecido pela legislação brasileira.

As amostras de laranja 7, 9, 13, 14 e 15 apresentam uma alta concentração do elemento ferro, caracterizando uma cultura em latossolo, solo este rico em óxido de ferro, correspondendo a 31% do solo paranaense. Vale

ressaltar que apesar de ser um elemento essencial para a saúde humana, o excesso de ferro no organismo pode causar hemocromatose.

Apesar de a maioria das amostras acusarem a presença de chumbo, apenas a amostra de laranja 7 apresentou uma situação preocupante, com uma concentração acima da permitida pela legislação brasileira. É importante salientar, que apesar de serem considerados micro-contaminantes, a ANVISA não estabelece um limite de concentração permitida para os elementos Br e Ti identificados nas amostras citadas anteriormente.

É importante frisar que não são utilizados defensivos agrícolas na cultura destas amostras, e que a presença de elementos micro-contaminantes como o chumbo pode ser de responsabilidade de outros fatores, tais como o solo de cultivo.

Os resultados apresentados nas tabelas 10 e 11 são referentes às amostras de laranja coletadas na zona rural da cidade de Itápolis-SP. Vale salientar que estas amostras foram cedidas pelo mesmo agricultor que forneceu as amostras de defensivos agrícolas, ou seja, tais amostras foram cultivadas com o auxílio dos defensivos medidos e analisados adiante. A média e o desvio padrão de cada amostra foram calculados da mesma forma das anteriores, bem como os LLD e LQ.

Tabela 10: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 16 a 18, da zona rural de Londrina.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Amostra 16	Concentração média (mg/l) – Amostra 17	Concentração média (mg/l) – Amostra 18	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	5 ± 1	3,9 ± 0,8	8 ± 2	0,2	0,6
S	1,3 ± 0,3	1,1 ± 0,3	3,3 ± 0,8	0,05	0,2
Cl	1,3 ± 0,2	1,8 ± 0,5	1,3 ± 0,2	0,03	0,09
K	182 ± 14	199 ± 20	197 ± 31	0,03	0,09
Ca	3,9 ± 0,2	4,8 ± 0,5	4,7 ± 0,6	0,05	0,2
Ti	0,009 ± 0,005	-	-	0,002	0,006
Fe	3,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,26 ± 0,02	0,001	0,003
Cu	0,069 ± 0,005	0,042 ± 0,006	0,300 ± 0,006	0,001	0,003
Zn	0,028 ± 0,005	0,028 ± 0,003	0,054 ± 0,004	0,001	0,003
Br	-	0,017 ± 0,002	0,012 ± 0,002	0,001	0,003
Rb	-	0,183 ± 0,005	0,140 ± 0,007	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 11: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de laranjas 19 e 20, da zona rural de Londrina.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Amostra 16	Concentração média (mg/l) – Amostra 17	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	7 ± 2	11 ± 3	0,2	0,6
S	3,3 ± 0,5	3,0 ± 0,2	0,05	0,2
Cl	1,1 ± 0,1	1,9 ± 0,3	0,03	0,09
K	206 ± 14	226 ± 7	0,03	0,09
Ca	4,1 ± 0,2	5,2 ± 0,3	0,05	0,2
Fe	0,087 ± 0,006	4 ± 1	0,001	0,003
Cu	0,060 ± 0,006	0,015 ± 0,005	0,001	0,003
Zn	0,035 ± 0,006	0,07 ± 0,02	0,001	0,003
Br	0,012 ± 0,001	-	0,001	0,003
Rb	0,132 ± 0,004	0,07 ± 0,02	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Em todas as amostras analisadas foram detectados os seguintes elementos P, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn e Rb. Dos elementos micro-contaminantes, o bromo só não foi detectado na amostra de laranja 20, enquanto que o elemento Ti foi detectado em uma concentração relativamente baixa na amostra 16.

Vale ressaltar que o elemento chumbo não foi detectado em nenhuma das amostras deste grupo, embora estas tenham sido tratadas com defensivos agrícolas, alguns destes analisados neste trabalho e que apresentaram concentração deste elemento.

6.2.2 Suco de laranja pasteurizado

Os resultados a seguir mostram a concentração de cada elemento nos discos das amostras de três diferentes marcas de suco pasteurizado. Os discos foram preparados da mesma forma que os de suco de laranja in natura. Novamente, foram preparadas três replicatas para cada amostra e estas medidas em triplicata. As tabelas 12 ilustra os resultados obtidos para as amostras codificadas como marca 1.

Tabela 12: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras suco da marca 1, da zona rural de Londrina.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Suco 1	Concentração média (mg/l) – Suco 2	Concentração média (mg/l) – Suco 3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
Al	0,30 ± 0,09	0,70 ± 0,2	0,60 ± 0,2	0,07	0,2
P	31 ± 7	15 ± 2	10,3 ± 0,3	0,09	0,3
S	8 ± 2	4,1 ± 0,3	2,9 ± 0,1	0,03	0,09
Cl	14 ± 3	9 ± 1	5,21 ± 0,03	0,02	0,06
K	461 ± 87	299 ± 32	206 ± 1	0,02	0,06
Ca	67 ± 18	45 ± 7	31,0 ± 0,2	0,007	0,02
Ti	0,6 ± 0,4	0,5 ± 0,1	0,251 ± 0,004	0,001	0,003
Cr	0,022 ± 0,004	-	-	0,001	0,003
Mn	0,19 ± 0,03	0,14 ± 0,03	0,099 ± 0,002	0,001	0,003
Fe	1,0 ± 0,4	1,8 ± 0,7	0,32 ± 0,06	0,001	0,003
Cu	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,022 ± 0,002	0,001	0,003
Zn	0,20 ± 0,01	0,10 ± 0,05	0,051 ± 0,002	0,001	0,003
Br	0,07 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,035 ± 0,002	0,001	0,003
Rb	-	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,001	0,003
Sr	-	0,26 ± 0,06	-	0,001	0,003
Pb	-	0,06 ± 0,02	0,010 ± 0,005	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

As amostras apresentadas nas tabelas acima apresentaram como elementos em comum P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb e Pb. Além disso, os elementos Sr, Br e Al (alumínio) foram encontrados nas amostras de suco 1 e 2, e o elemento Cr apenas na amostra de suco 1. O micro-contaminante chumbo está dentro do limite aceitável da ANVISA para as amostras analisadas. O que chama a atenção é a detecção do elemento Al nas amostras de suco pasteurizado, o que não foi encontrado nenhuma vez nas amostras de suco de laranja in natura analisadas até aqui. Fica evidente que o armazenamento do suco em embalagens de alumínio influenciou diretamente no resultado da análise. Embora o alumínio seja considerado um elemento micro-contaminante, a legislação brasileira não apresenta nenhuma informação sobre o limite aceitável para este elemento, assim como o Br e Ti também encontrados nas amostras analisadas. Na embalagem da amostras da marca 1 apenas o lacre é constituído por tal elemento, mesmo assim é suficiente para influenciar na composição do produto final. É importante ressaltar que em nenhuma etapa do processamento industrial são utilizados equipamentos

compostos pelo elemento Al. Todos os equipamento, tal como tanques de armazenamento são constituídos de aço inoxidável.

A tabela 13 apresenta os resultados obtidos para o suco de laranja pasteurizado da marca 2.

Tabela 13: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras suco da marca 2, da zona rural de Londrina.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Suco 4	Concentração média (mg/l) – Suco 5	Concentração média (mg/l) – Suco 6	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
Al	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,06	0,2
P	32 ± 2	36 ± 6	27 ± 4	0,09	0,3
S	7,9 ± 0,6	9 ± 1	6,7 ± 0,8	0,03	0,09
Cl	3,9 ± 0,4	4,1 ± 0,6	4,8 ± 0,5	0,02	0,06
K	380 ± 36	403 ± 43	361 ± 10	0,02	0,06
Ca	15 ± 1	15 ± 1	14,6 ± 0,6	0,007	0,02
Ti	0,47 ± 0,05	-	0,19 ± 0,05	0,001	0,003
Mn	0,10 ± 0,01	0,12 ± 0,03	0,10 ± 0,03	0,001	0,003
Fe	1,2 ± 0,1	4 ± 1	1,48 ± 0,05	0,001	0,003
Cu	0,06 ± 0,02	0,05 ± 0,02	0,07 ± 0,02	0,001	0,003
Zn	0,11 ± 0,02	0,10 ± 0,04	0,12 ± 0,06	0,001	0,003
Br	0,08 ± 0,01	0,076 ± 0,06	0,07 ± 0,01	0,001	0,003
Rb	0,62 ± 0,08	0,66 ± 0,04	0,63 ± 0,07	0,001	0,003
Sr	-	0,03 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,001	0,003
Pb	0,015 ± 0,007	0,021 ± 0,007	0,09 ± 0,04	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Os elementos em comum em todas as amostras analisadas para a marca 2 foram: P, Al, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Pb e Sr. O titânio só foi encontrado na amostra de suco 6. Todas as amostras apresentaram uma pequena concentração do elemento Pb, ainda abaixo do limite estabelecido pela ANVISA. Assim como na análise da marca 1, o alumínio evidencia a influência da embalagem de armazenamento na concentração elementar do suco de laranja relacionada ao lacre da mesma.

Por fim, a tabela 14 apresenta os resultados referentes às caixas de suco da marca 3.

Tabela 14: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras suco da marca 3, da zona rural de Londrina.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Suco 7	Concentração média (mg/l) – Suco 8	Concentração média (mg/l) – Suco 9	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
Al	1,0 ± 0,5	1,3 ± 0,5	1,6 ± 0,5	0,06	0,2
P	21 ± 1	21 ± 1	14 ± 3	0,09	0,3
S	5,9 ± 0,2	6,0 ± 0,5	4,1 ± 0,9	0,03	0,09
Cl	4 ± 1	2,2 ± 0,4	1,9 ± 0,7	0,02	0,06
K	359 ± 5	408 ± 14	280 ± 20	0,02	0,06
Ca	17 ± 1	17,5 ± 0,6	14 ± 2	0,007	0,02
Ti	1,3 ± 0,7	0,08 ± 0,03	0,6 ± 0,2	0,001	0,003
Mn	0,13 ± 0,05	0,14 ± 0,02	0,13 ± 0,03	0,001	0,003
Fe	7 ± 1	2,6 ± 1	2 ± 1	0,001	0,003
Zn	0,14 ± 0,08	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,001	0,003
Br	0,004 ± 0,002	0,050 ± 0,003	0,038 ± 0,004	0,001	0,003
Rb	0,50 ± 0,02	0,57 ± 0,04	0,4 ± 0,1	0,001	0,003
Sr	0,09 ± 0,03	-	-	0,001	0,003
Pb	0,007 ± 0,004	-	0,05 ± 0,02	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Os elementos em comum em todas as amostras analisadas para a marca 3 foram: P, Al, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Rb e Ti. O elemento Pb só não foi detectado na amostra de suco 8, enquanto que o estrôncio só foi detectado na amostra de suco 7.

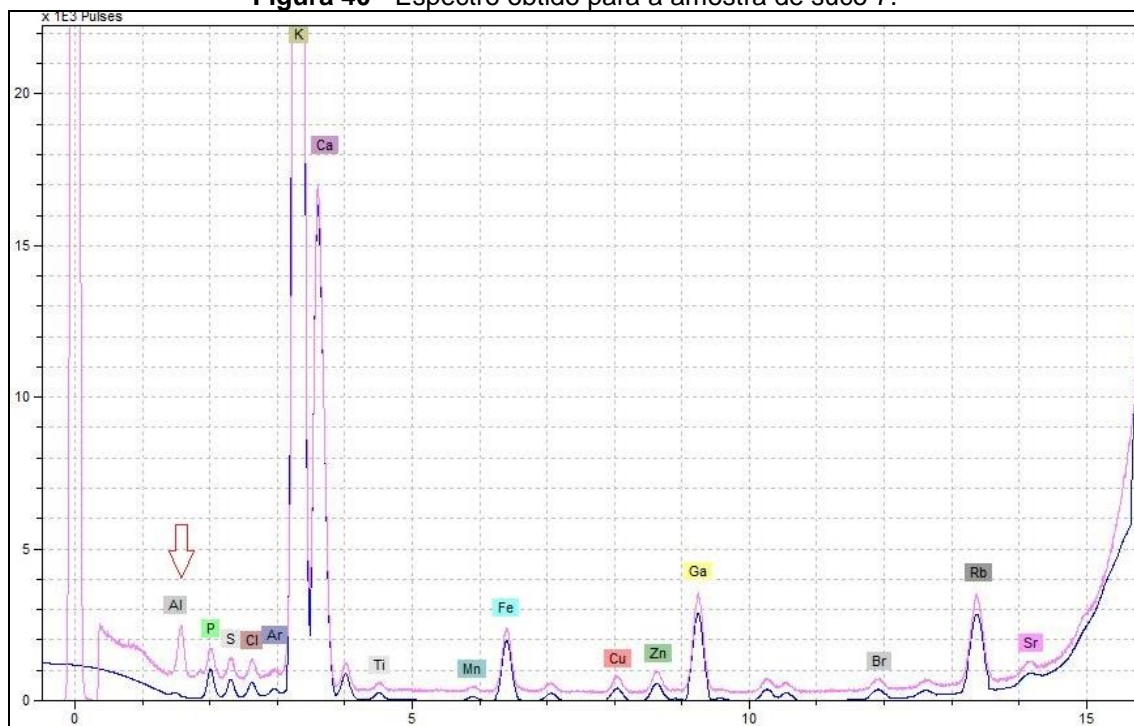
A concentração de ferro na amostra de suco 7 é mais elevada que as demais. Em relação à adsorção em óxido de metais no solo, Chiang et al. (2010) apontam a grande influência da adsorção de Sr em óxidos de Fe e Al na mobilidade de Sr²⁺.

Apesar da detecção do elemento chumbo, a concentração deste está em concordância com a legislação brasileira.

Vale ressaltar que todas as amostras de suco de laranja pasteurizado apresentam como elemento em comum, o alumínio, elemento este que não foi detectado nas amostras de suco de laranja in natura. A quantidade de alumínio nas amostras desta marca é mais elevada do que as outras duas analisadas, tendo em vista que as faces internas desta embalagem são constituídas por tal elemento.

A figura 40 ilustra um dos espectros obtidos para a amostra de suco 7.

Figura 40 - Espectro obtido para a amostra de suco 7.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018

6.3.3 Comparação suco *in natura* X suco pasteurizado

O elemento Cr foi detectado em apenas dois grupos de amostras, com destaque para o grupo comercial de Itápolis. O elemento Mn só não foi detectado nas amostras da zona rural da cidade paulista. Uma atenção maior deve ser dada ao elemento Sr, detectado apenas nas amostras de suco pasteurizado, sendo que nas amostras de suco da marca 1 se encontram em uma quantidade de aproximadamente cinco vezes mais do que nas amostras das outras duas marcas, devido a correlação (adsorção) com o elemento Fe.

O elemento alumínio é detectado apenas nas amostras de suco pasteurizado, evidenciando claramente uma alteração na composição do suco devido a embalagem do produto. Além disso, o grupo referente a marca 2 tem uma concentração aproximadamente duas vezes maior que o grupo da marca 3, e essa comparação aumenta quando comparado ao grupo de marca 1. O elemento micro-contaminante chumbo só não é detectado nas amostras coletadas na zona rural de Itápolis, no entanto todos os grupos possuem concentração que obedecem aos limites estabelecidos pela legislação brasileira.

6.3.4 Análise dos defensivos

Os resultados apresentados nas tabelas 15 e 16 mostram a concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ nos discos das amostras dos quatro defensivos agrícolas analisados.

Tabela 15: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de defensivos agrícolas.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Carfentrazona	Concentração média (mg/l) – Metarhizium	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P		5588 ± 285	0,001	0,003
S	916 ± 47	6 ± 2	0,2	0,6
Cl	12774 ± 1265	410 ± 82	0,3	0,9
K	12 ± 1	9340 ± 628	0,2	0,6
Ca	2,6 ± 0,6	72 ± 18	0,1	0,3
Ti	0,6 ± 0,2	15 ± 2	0,06	0,2
Fe	2 ± 1	42 ± 14	0,01	0,03
Cu	0,20 ± 0,04	-	0,001	0,003
Zn	8 ± 3	33 ± 11	0,01	0,03
Br	0,60 ± 0,08	-	0,001	0,003
Rb	-	1,3 ± 0,1	0,03	0,09
Sr	1,16 ± 0,03	-	0,01	0,03
Pb	0,35 ± 0,04	3 ± 1	0,01	0,03

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 16: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de defensivos agrícolas.

Elementos	Concentração média (mg/l) – Propargito	Concentração média (mg/l) – Piridabem	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	-	795 ± 68	4	12
S	3878 ± 343	5082 ± 444	6	18
Cl	176 ± 16	6785 ± 609	4	12
K	6,1 ± 0,1	983 ± 87	2	6
Ca	125 ± 4	517 ± 35	1	3
Ti	8 ± 2	41 ± 5	0,1	0,3
Fe	13 ± 5	144 ± 15	0,03	0,09
Zn	-	5 ± 1	0,001	0,003
Pb	1,0 ± 0,2	13 ± 1	0,03	0,09

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

O elemento S é medido em uma maior quantidade nos acaricidas Propargito e Piridabem. A quantidade de cloro encontrada no herbicida

Carfentrazona é aproximadamente 12 vezes maior que nos defensivos Metarhizium e Propargito, e aproximadamente o dobro da concentração do elemento para o defensivo Piridabem. O potássio também é medido com destaque para o inseticida Metarhizium.

A concentração dos elementos Ti e Fe são muito maiores no acaricida Piridabem, muito maior, inclusive, que a concentração destes elementos no outro acaricida analisado (Propargito). O cobre foi detectado apenas no defensivo Carfentrazona, em uma concentração muito pequena. O zinco é encontrado em maior concentração no inseticida Metarhizium. Os elementos Br e Sr também foram encontrados exclusivamente no defensivo Carfentrazona. O Rb foi encontrado somente na amostra do inseticida Metarhizium.

A concentração do elemento P é muito maior na amostra do inseticida Metarhizium, enquanto que a concentração do elemento Pb tem grande destaque para o acaricida Piridabem. Tal elemento também é encontrado em concentração significativa na amostra de inseticida. A grande diferença na concentração elementar dos acaricidas deve-se ao fato de pertencerem a grupos químicos distintos. Em se tratando dos elementos micro-contaminantes, o chumbo foi detectado em todas as amostras.

6.4 Segunda etapa de análise

A fim de comparação com os resultados preliminares da primeira etapa foram analisadas mais 10 amostras de um novo lote do suco de laranja *in natura* adquirido na zona rural da cidade de Itápolis. Da mesma forma, foram preparadas três replicatas para cada amostra, sendo que cada replicata foi medida em triplicata. A concentração média de cada elemento, bem como o desvio padrão, limite mínimo de detecção e limite de quantificação são ilustrados nas tabelas 17 a 20.

Tabela 17: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* 1.L.2, 2.L2 e 3.L2 da zona rural de Itápolis-SP

Elementos	Concentração média (mg/l) – 1.L2	Concentração média (mg/l) – 2.L2	Concentração média (mg/l) – 3.L2	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	16,58 ± 0,04	17,8 ± 0,2	17,9 ± 0,2	0,04	0,1
S	3,60 ± 0,08	3,70 ± 0,05	3,7 ± 0,1	0,03	0,09
Cl	1,5 ± 0,2	1,35 ± 0,02	1,46 ± 0,02	0,02	0,06
K	212 ± 1	213 ± 4	212 ± 2	0,01	0,03
Ca	4,4 ± 0,3	4,4 ± 0,3	4,8 ± 0,1	0,007	0,02
Mn	0,035 ± 0,001	0,041 ± 0,005	0,122 ± 0,004	0,001	0,003
Fe	0,19 ± 0,01	0,157 ± 0,01	1,51 ± 0,07	0,001	0,003
Cu	0,069 ± 0,005	0,084 ± 0,009	0,078 ± 0,001	0,001	0,003
Zn	0,034 ± 0,001	0,036 ± 0,001	0,037 ± 0,001	0,001	0,003
Br	0,014 ± 0,001	0,08 ± 0,01	0,013 ± 0,002	0,001	0,003
Rb	0,155 ± 0,004	-	0,172 ± 0,004	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 18: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* 4.L.2, 5.L2 e 6.L2 da zona rural de Itápolis-SP

Elementos	Concentração média (mg/l) – 4.L2	Concentração média (mg/l) – 5.L2	Concentração média (mg/l) – 6.L2	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	11 ± 1	16,7 ± 0,1	23 ± 2	0,1	0,3
S	1,7 ± 0,4	3,4 ± 0,4	5,7 ± 0,3	0,05	0,2
Cl	1,0 ± 0,1	1,36 ± 0,01	1,7 ± 0,1	0,03	0,09
K	162 ± 7	206 ± 2	291 ± 6	0,01	0,03
Ca	4,1 ± 0,2	4,84 ± 0,04	9,9 ± 0,2	0,008	0,02
Mn	0,046 ± 0,003	0,976 ± 0,007	0,087 ± 0,004	0,001	0,003
Fe	1,03 ± 0,07	0,080 ± 0,002	0,253 ± 0,005	0,001	0,003
Cu	0,022 ± 0,008	0,034 ± 0,003	0,035 ± 0,002	0,001	0,003
Zn	0,034 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,051 ± 0,001	0,001	0,003
Br	0,019 ± 0,001	0,164 ± 0,005	-	0,001	0,003
Rb	0,161 ± 0,003	16,7 ± 0,1	0,277 ± 0,008	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 19: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* 7.L.2, 8.L.2 e 9.L.2 da zona rural de Itápolis-SP

Elementos	Concentração média (mg/l) – 7.L.2	Concentração média (mg/l) – 8.L.2	Concentração média (mg/l) – 9.L.2	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	11 ± 1	13 ± 1	19 ± 6	0,1	0,3
S	2,8 ± 0,3	3,3 ± 0,1	5 ± 1	0,05	0,2
Cl	1,10 ± 0,01	1,2 ± 0,1	1,6 ± 0,2	0,03	0,09
K	216 ± 8	236 ± 8	268 ± 24	0,01	0,03
Ca	8,1 ± 0,3	8,5 ± 0,1	8,7 ± 0,3	0,008	0,02
Mn	0,06 ± 0,02	0,086 ± 0,002	0,07 ± 0,02	0,001	0,003
Fe	2,3 ± 0,9	0,239 ± 0,004	0,4 ± 0,1	0,001	0,003
Cu	0,019 ± 0,003	0,037 ± 0,004	0,04 ± 0,01	0,001	0,003
Zn	0,044 ± 0,005	0,051 ± 0,004	0,05 ± 0,01	0,001	0,003
Br	-	0,012 ± 0,001	-	0,001	0,003
Rb	0,27 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 20: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* 10.L.2 da zona rural de Itápolis-SP

Elementos	Concentração média (mg/l) – 10.L.2	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	12 ± 2	0,06	0,2
S	3,1 ± 0,1	0,04	0,1
Cl	1,0 ± 0,3	0,03	0,09
K	234 ± 8	0,02	0,06
Ca	7,9 ± 0,5	0,01	0,03
Mn	0,08 ± 0,03	0,001	0,003
Fe	0,224 ± 0,005	0,001	0,003
Cu	0,03 ± 0,01	0,001	0,003
Zn	0,05 ± 0,01	0,001	0,003
Br	0,014 ± 0,004	0,001	0,003
Rb	0,24 ± 0,01	0,002	0,006

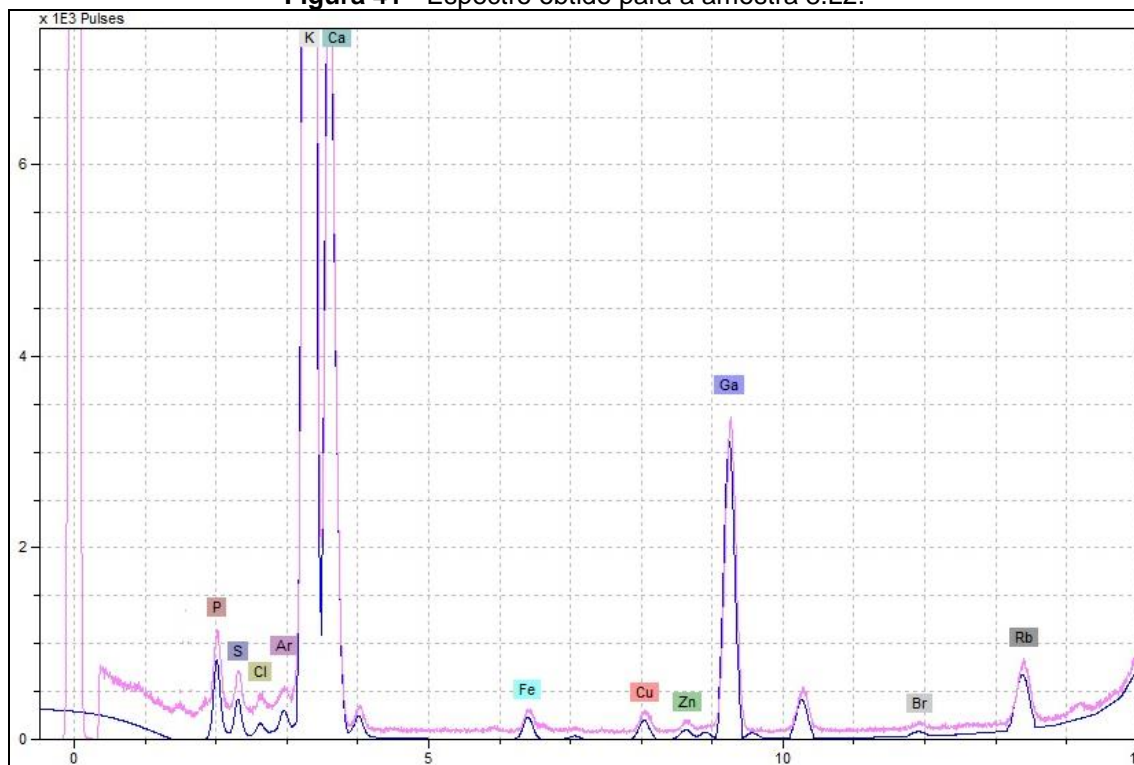
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Em todas as amostras analisadas foram quantificados os elementos P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu e Zn. Os elementos quantificados nesse segundo lote de amostras são coerentes com os mesmos encontrados no primeiro. Em relação à concentração elementar, o P apresentou um valor de aproximadamente duas vezes maior quando comparado a média deste mesmo elemento no primeiro. O Ca também foi quantificado com concentrações mais elevadas em metade das amostras analisadas no segundo lote. Outra

diferença em relação ao primeiro é a presença de Mn, mesmo que em uma concentração muito baixa. A concentração do elemento Fe continua abaixo de 2,5 mg/l, o que registra uma característica do solo de cultivo. Não foi detectada a presença de elementos micro-contaminantes, tais como Al, Cr e Pb, mesmo considerando a utilização de defensivos agrícolas na cultura destas amostras.

A figura 41 ilustra um dos espectros obtidos para este segundo lote de amostras.

Figura 41 - Espectro obtido para a amostra 8.L2.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

A análise a seguir é referente ao primeiro lote de amostras de suco de laranja *in natura* fornecidas pela indústria de sucos pasteurizados localizada na cidade de Itápolis-SP. Tais amostras foram coletadas diretamente da esteira das docas de recepção durante o processo de pasteurização em julho de 2018. Para este grupo de amostra foi utilizado o mesmo processo de análise, ou seja, para cada amostra foram preparadas três replicatas, sendo que essas replicatas foram medidas em triplicatas. As tabelas 21 a 24 ilustram a concentração elementar, desvio padrão, LLD e LQ de cada amostra pertencente a este lote.

Tabela 21: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N1.L1, N2.L1, N3.L1.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N1.L1	Concentração média (mg/l) – N2.L1	Concentração média (mg/l) – N3.L1	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	9,8 ± 0,3	5,0 ± 0,3	11,5 ± 0,4	0,2	0,6
S	1,6 ± 0,3	0,9 ± 0,1	1,85 ± 0,07	0,08	0,2
Cl	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,3	0,716 ± 0,05	0,06	0,2
K	101 ± 2	81 ± 1	109 ± 1	0,02	0,06
Ca	4,27 ± 0,04	3,53 ± 0,04	4,2 ± 0,1	0,01	0,03
Mn	-	0,010 ± 0,004	-	0,001	0,003
Fe	2,3 ± 0,2	0,17 ± 0,02	1,2 ± 0,3	0,001	0,003
Zn	0,015 ± 0,001	0,04 ± 0,01	0,003 ± 0,001	0,001	0,003
Rb	0,26 ± 0,01	0,256 ± 0,001	0,29 ± 0,01	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 22: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N4.L1, N5.L1, N6.L1.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N4.L1	Concentração média (mg/l) – N5.L1	Concentração média (mg/l) – N6.L1	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	6,5 ± 0,3	7 ± 1	5,34 ± 0,07	0,2	0,6
S	1,2 ± 0,1	1,11 ± 0,01	0,99 ± 0,07	0,08	0,2
Cl	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,4 ± 0,2	0,06	0,2
K	87 ± 1	108 ± 1	82,4 ± 0,1	0,02	0,06
Ca	3,7 ± 0,1	5,2 ± 0,1	2,8 ± 0,1	0,01	0,03
Fe	0,13 ± 0,01	0,26 ± 0,005	0,06 ± 0,01	0,001	0,003
Zn	0,016 ± 0,001	0,071 ± 0,005	0,017 ± 0,003	0,001	0,003
Rb	0,281 ± 0,001	0,012 ± 0,001	0,260 ± 0,002	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 23: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N7.L1, N8.L1, N9.L1.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N7.L1	Concentração média (mg/l) – N8.L1	Concentração média (mg/l) – N9.L1	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	12,4 ± 0,07	11,54 ± 0,01	10,8 ± 0,1	0,2	0,6
S	2,13 ± 0,08	2,0 ± 0,3	2,0 ± 0,1	0,08	0,2
Cl	0,70 ± 0,06	1,3 ± 0,3	0,92 ± 0,02	0,06	0,2
K	107,2 ± 0,2	133 ± 2	131 ± 1	0,02	0,06
Ca	3,7 ± 0,1	4,65 ± 0,03	4,75 ± 0,03	0,01	0,03
Cr	-	0,20 ± 0,05	0,119 ± 0,008	0,001	0,003
Mn	-	0,028 ± 0,003	0,022 ± 0,001	0,001	0,003
Fe	0,15 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,14 ± 0,03	0,001	0,003
Zn	0,022 ± 0,003	0,012 ± 0,002	0,016 ± 0,002	0,001	0,003
Rb	0,268 ± 0,002	0,045 ± 0,003	0,051 ± 0,002	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 24: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N10.L1.

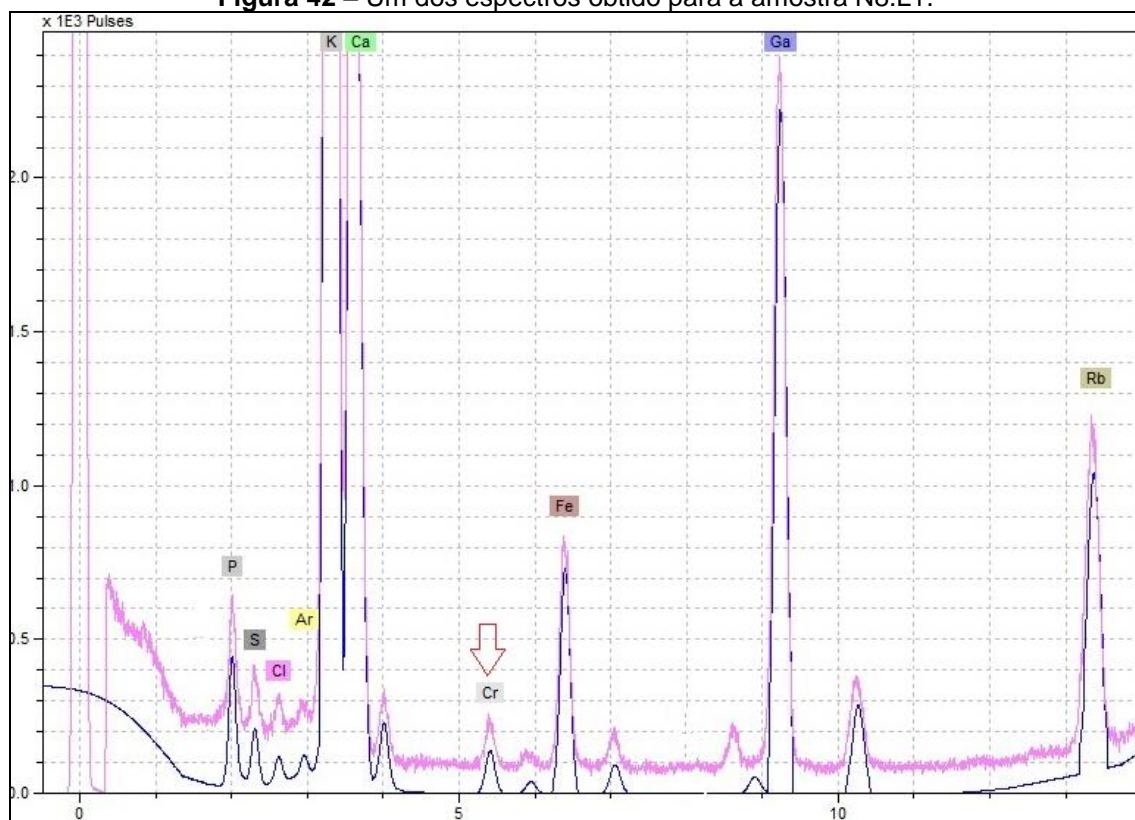
Elementos	Concentração média (mg/l) – N10.L1	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	9 ± 1	0,1	0,3
S	1,5 ± 0,1	0,06	0,2
Cl	0,62 ± 0,04	0,05	0,2
K	117 ± 5	0,02	0,06
Ca	5,61 ± 0,04	0,01	0,03
Fe	1,48 ± 0,08	0,001	0,003
Zn	0,02 ± 0,01	0,001	0,003
Rb	0,351 ± 0,001	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Em todas as amostras analisadas para este lote foram quantificados os elementos P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn e Rb. Algumas amostras apresentaram uma concentração de P aproximadamente duas vezes maior do que as outras do mesmo lote. A concentração do elemento Fe nas amostras deste grupo é inferior, por exemplo, a concentração das amostras coletadas na zona rural de Londrina. Isso evidencia claramente a influência do solo de cultivo, tendo em vista que as amostras de paranaenses em questão são cultivadas em latossolo. Não foi quantificado o elemento Pb em nenhuma das amostras deste lote analisadas. Em contrapartida, 20% das amostras analisadas (N8.L1 e N9.L1) apresentaram uma concentração de Cr acima do limite estabelecido

pela ANVISA, o que preocupa em relação a possíveis danos na saúde do consumidor. A figura 42 ilustra um dos espectros em que foi quantificado o elemento Cr.

Figura 42 – Um dos espectros obtido para a amostra N8.L1.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

A fim de comparação, também foi analisada a mesma quantidade de amostras, correspondente a este primeiro lote, após o processo de pasteurização. As tabelas 25 a 28 ilustram as 10 amostras de suco pasteurizado quantificadas aqui.

Tabela 25: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P1.L1, P2.L1, P3.L1.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P1.L1	Concentração média (mg/l) – P2.L1	Concentração média (mg/l) – P3.L1	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	7,3 ± 0,4	8 ± 1	8,1 ± 1	0,2	0,6
S	1,7 ± 0,1	1,41 ± 0,03	2,10 ± 0,05	0,07	0,2
Cl	0,93 ± 0,01	0,97 ± 0,01	0,93 ± 0,03	0,05	0,2
K	101 ± 1	104 ± 4	109 ± 6	0,02	0,06
Ca	5,3 ± 0,1	5,39 ± 0,01	5,60 ± 0,04	0,01	0,03
Mn	0,025 ± 0,005	0,13 ± 0,02	0,035 ± 0,005	0,001	0,003
Fe	0,134 ± 0,001	0,028 ± 0,005	0,13 ± 0,02	0,001	0,003
Zn	0,03 ± 0,01	0,010 ± 0,001	0,032 ± 0,005	0,001	0,003
Br	-	0,038 ± 0,003	0,012 ± 0,001	0,003	0,009
Rb	0,056 ± 0,006	0,016 ± 0,003	0,036 ± 0,003	0,003	0,009
Sr	-	-	0,018 ± 0,003	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 26: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P4.L1, P5.L1, P6.L1.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P4.L1	Concentração média (mg/l) – P5.L1	Concentração média (mg/l) – P6.L1	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	13 ± 1	7,5 ± 0,3	7,3 ± 0,3	0,2	0,6
S	2,5 ± 0,5	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,08	0,2
Cl	1,4 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,06	0,2
K	124 ± 3	101 ± 2	95 ± 2	0,02	0,06
Ca	5,6 ± 0,3	5,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1	0,01	0,03
Mn	-	0,010 ± 0,001	-	0,001	0,003
Fe	0,8 ± 0,5	0,15 ± 0,02	0,142 ± 0,03	0,001	0,003
Zn	0,009 ± 0,001	0,026 ± 0,004	0,024 ± 0,004	0,001	0,003
Br	0,006 ± 0,001	0,015 ± 0,001	0,016 ± 0,001	0,001	0,003
Rb	0,40 ± 0,06	0,038 ± 0,001	0,035 ± 0,001	0,001	0,003
Sr	0,006 ± 0,002	0,015 ± 0,004	0,016 ± 0,004	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 27: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P7.L1, P8.L1, P9.L1.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P7.L1	Concentração média (mg/l) – P8.L1	Concentração média (mg/l) – P9.L1	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	15,2 ± 0,5	14,6 ± 0,1	13,8 ± 0,4	0,2	0,6
S	2,7 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,3 ± 0,4	0,07	0,2
Cl	1,51 ± 0,01	1,3 ± 0,2	1,3 ± 0,1	0,06	0,2
K	131 ± 1	131 ± 1	127 ± 1	0,02	0,06
Ca	6,16 ± 0,02	6,13 ± 0,04	5,5 ± 0,2	0,01	0,03
Mn	-	0,010 ± 0,002	0,018 ± 0,002	0,001	0,003
Fe	1,04 ± 0,01	1,79 ± 0,03	1,3 ± 0,5	0,001	0,003
Zn	-	0,023 ± 0,004	0,020 ± 0,001	0,001	0,003
Br	--	0,008 ± 0,001	0,010 ± 0,001	0,001	0,003
Rb	0,05 ± 0,01	0,038 ± 0,001	0,04 ± 0,01	0,002	0,006
Sr	-	0,014 ± 0,003	0,010 ± 0,003	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 28: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P10.L1.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P10.L1	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	8,3 ± 0,3	0,2	0,6
S	1,5 ± 0,1	0,07	0,2
Cl	0,9 ± 0,1	0,06	0,2
K	105 ± 1	0,02	0,06
Ca	5,2 ± 0,1	0,01	0,03
Mn	0,02 ± 0,01	0,001	0,003
Fe	0,10 ± 0,02	0,001	0,003
Zn	0,020 ± 0,001	0,001	0,003
Rb	0,054 ± 0,006	0,002	0,006
Sr	0,015 ± 0,001	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

A fim de facilitar a análise e comparação das amostras pertencentes ao lote 1, foi calculada a média de cada elemento presentes para as 10 amostras de suco de laranja *in natura*, bem como a média dos elementos presentes nas 10 amostras de suco pasteurizado. Os resultados com seus respectivos desvios são ilustrados na tabela 29.

Tabela 29: Média da concentração de cada elemento e seu respectivo desvio padrão calculado para as amostra de suco de laranja *in natura* e pasteurizado do lote 1.

Elementos	Concentração média (mg/l) – <i>In Natura</i>	Concentração média (mg/l) – Pasteurizado
P	9 ± 3	10 ± 3
S	1,5 ± 0,5	2 ± 1
Cl	0,8 ± 0,3	1,1 ± 0,3
K	106 ± 18	113 ± 14
Ca	4 ± 1	5,5 ± 0,4
Zn	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01

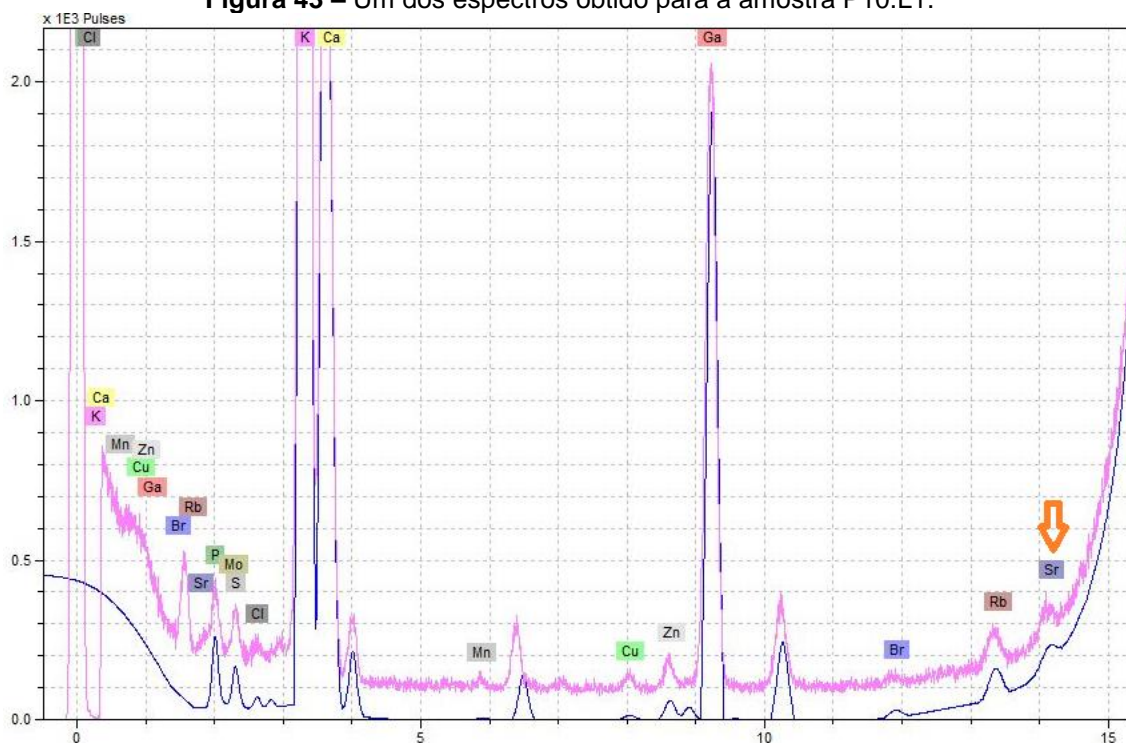
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A concentração média de alguns elementos, tais como Cr, Mn, Fe, Zn, Br, Rb e Sr não foram ilustradas na tabela 29, pois apresentaram desvio padrão maior ou igual a média calculada. O alto desvio deve-se ao fato de uma grande variabilidade na concentração elementar destes nas amostras quantificadas. O Cr, por exemplo, foi quantificado em apenas duas amostras de suco de laranja *in natura* dentre as 10 amostras analisadas. A concentração média dos elementos P, S, Cl, K, Mn, Fe, Zn e Rb estão em concordância, ou seja, não há diferença, considerando o desvio padrão, na concentração desses antes e depois do processo de pasteurização.

Um fato que chama a atenção é a presença do elemento Sr para as amostras de suco pasteurizado, bem como um pequeno acréscimo na concentração do elemento Ca nas mesmas. O Sr apresenta um comportamento químico semelhante ao Ca, a similaridade dos raios iônicos destes permite que o Sr substitua o Ca primeiro nas redes iônicas de suas espécies minerais. No entanto, se considerarmos dois desvios podemos afirmar que não existe diferença entre as amostras antes e após o processo de pasteurização.

A figura 43 ilustra um dos espectros obtidos para uma das amostras de suco de laranja pasteurizado analisadas neste primeiro lote.

Figura 43 – Um dos espectros obtido para a amostra P10.L1.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

As tabelas 30 a 33 ilustram os resultados obtidos para o segundo lote de 10 amostras suco de laranja in natura. As amostras foram fornecidas pela mesma indústria do primeiro lote e foram coletadas diretamente da esteira das docas de recepção em agosto de 2018.

Tabela 30: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N1.L2, N2.L2, N3.L2.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N1.L2	Concentração média (mg/l) – N2.L2	Concentração média (mg/l) – N3.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	10,4 ± 0,5	10,3 ± 0,2	5,11 ± 0,02	0,2	0,6
S	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,09	0,3
Cl	1,3 ± 0,1	1,47 ± 0,05	0,7 ± 0,1	0,07	0,3
K	126 ± 2	127 ± 1	78 ± 2	0,02	0,06
Ca	4,2 ± 0,1	4,5 ± 0,1	3,19 ± 0,05	0,01	0,03
Cr	0,04 ± 0,01	0,100 ± 0,005	-	0,001	0,003
Mn	0,011 ± 0,003	0,019 ± 0,004	-	0,001	0,003
Fe	0,29 ± 0,02	0,500 ± 0,005	1,3 ± 0,3	0,001	0,003
Cu	-	0,009 ± 0,004	-	0,001	0,003
Zn	0,035 ± 0,003	0,044 ± 0,003	0,013 ± 0,001	0,001	0,003
Rb	0,337 ± 0,005	0,353 ± 0,001	0,286 ± 0,001	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 31: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N4.L2, N5.L2, N6.L2.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N4.L2	Concentração média (mg/l) – N5.L2	Concentração média (mg/l) – N6.L3	LLD (mg/	LQ (mg/l)
P	10 ± 1	8,6 ± 0,1	8 ± 1	0,2	0,6
S	1,7 ± 0,1	1,3 ± 0,2	1,06 ± 0,04	0,09	0,3
Cl	1,1 ± 0,1	1,39 ± 0,01	1,1 ± 0,2	0,07	0,2
K	105 ± 1	100,3 ± 0,2	113 ± 1	0,02	0,06
Ca	4,05 ± 0,06	4,10 ± 0,04	5,01 ± 0,004	0,01	0,03
Fe	1,6 ± 0,5	1,587 ± 0,001	1,6 ± 0,1	0,001	0,003
Zn	-	-	0,035 ± 0,004	0,001	0,003
Rb	0,291 ± 0,001	0,257 ± 0,001	0,343 ± 0,004	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 32: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N7.L2, N8.L2, N9.L2.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N7.L2	Concentração média (mg/l) – N8.L2	Concentração média (mg/l) – N9.L3	LLD (mg/	LQ (mg/l)
P	5,7 ± 0,1	9,6 ± 0,4	12,5 ± 0,6	0,3	0,9
S	0,96 ± 0,01	1,4 ± 0,1	1,8 ± 0,2	0,1	0,3
Cl	0,732 ± 0,001	1,71 ± 0,03	1,30 ± 0,06	0,07	0,2
K	100,2 ± 0,2	101 ± 2	111 ± 2	0,03	0,06
Ca	4,6 ± 0,1	3,87 ± 0,01	3,98 ± 0,01	0,02	0,06
Fe	0,085 ± 0,001	2,0 ± 0,4	1,1 ± 0,3	0,001	0,003
Cu	0,009 ± 0,001	-	-	0,001	0,003
Zn	0,037 ± 0,001	0,019 ± 0,004	-	0,001	0,003
Rb	0,341 ± 0,002	0,26 ± 0,01	0,287 ± 0,003	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

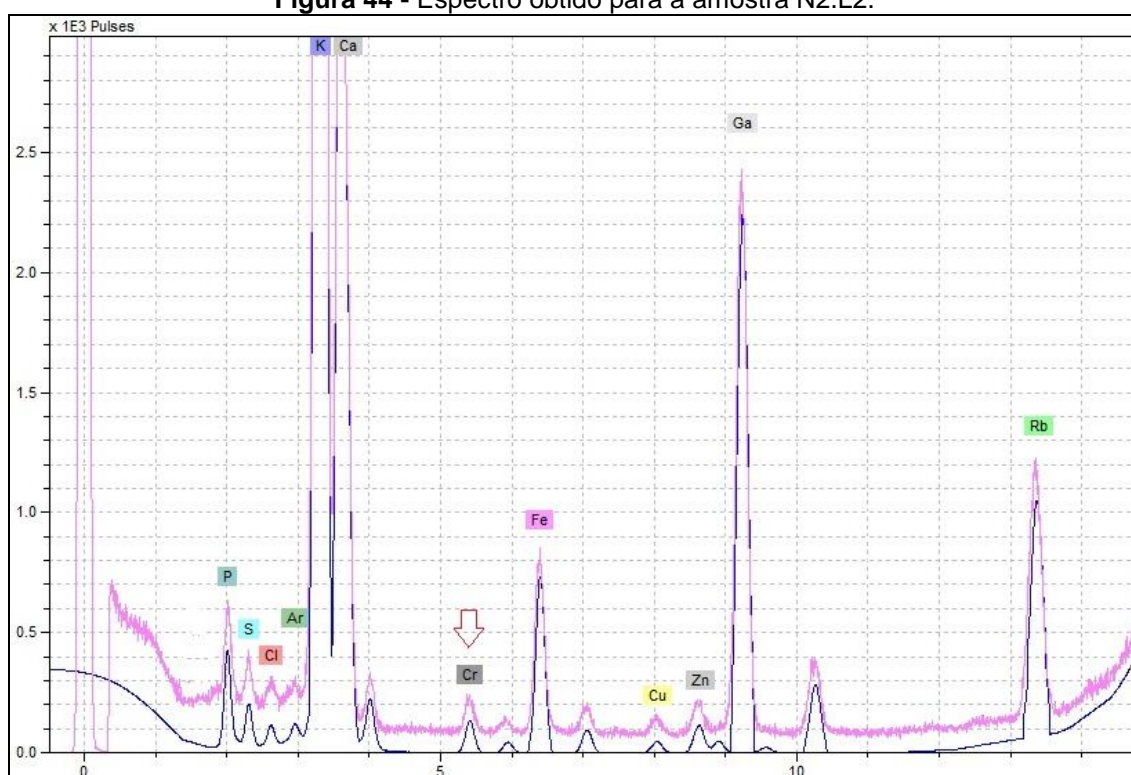
Tabela 33: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N10.L2.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N10.L2	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	5,6 ± 0,1	0,2	0,6
S	0,95 ± 0,01	0,06	0,2
Cl	0,69 ± 0,01	0,05	0,2
K	82 ± 2	0,02	0,06
Ca	3,4 ± 0,1	0,01	0,03
Fe	0,8 ± 0,2	0,001	0,003
Rb	0,283 ± 0,003	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Os elementos em comum em todas as amostras analisadas no segundo lote de suco *in natura* são: P, S, Cl, K, Ca, Fe e Rb. A concentração do elemento Fe está de acordo com a concentração do mesmo elemento no lote anterior. O elemento Cr foi quantificado mais uma vez em 20% das amostras analisadas (N1.L2 e N2.L2), sendo que na N2.L2 tal elemento apresentou a concentração limite estabelecida pela legislação brasileira. Apesar da utilização de defensivos agrícolas na cultura dessas amostras não foi quantificado o elemento Pb em nenhuma delas. A figura 44 ilustra um dos espectros em que foi quantificado o elemento Cr.

Figura 44 - Espectro obtido para a amostra N2.L2.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Assim como foi procedido no primeiro lote, foram analisadas 10 amostras de suco após o processo de pasteurização a fim de uma comparação elementar com as amostras do mesmo lote *in natura*. As tabelas 34 a 37 ilustram o resultado para as amostras de suco pasteurizado quantificadas.

Tabela 34: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P1.L2, P2.L2, P3.L2.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P1.L2	Concentração média (mg/l) – P2.L2	Concentração média (mg/l) – P3.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	8,2 ± 0,4	12 ± 1	8 ± 1	0,2	0,6
S	1,9 ± 0,1	2,4 ± 0,2	1,706 ± 0,004	0,07	0,2
Cl	0,87 ± 0,02	1,21 ± 0,04	0,9 ± 0,2	0,05	0,2
K	104 ± 1	123 ± 1	98 ± 1	0,02	0,06
Ca	4,8 ± 0,1	5,6 ± 0,1	5,05 ± 0,02	0,01	0,03
Mn	-	0,012 ± 0,003	-	0,001	0,003
Fe	0,121 ± 0,001	0,345 ± 0,003	0,13 ± 0,01	0,001	0,003
Zn	0,019 ± 0,002	0,019 ± 0,002	-	0,001	0,003
Br	-	0,008 ± 0,001	-	0,001	0,003
Rb	0,050 ± 0,005	0,039 ± 0,004	0,06 ± 0,01	0,002	0,006
Sr	0,015 ± 0,001	0,012 ± 0,001	-	0,003	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 35: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P4.L2, P5.L2, P6.L2.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P4.L2	Concentração média (mg/l) – P5.L2	Concentração média (mg/l) – P6.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	13 ± 1	8 ± 1	6,8 ± 0,2	0,3	0,9
S	2,3 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,46 ± 0,01	0,1	0,3
Cl	1,22 ± 0,02	0,91 ± 0,03	0,7 ± 0,1	0,08	0,2
K	125 ± 1	98 ± 1	97 ± 2	0,03	0,09
Ca	5,6 ± 0,1	5,2 ± 0,1	4,73 ± 0,01	0,02	0,06
Fe	0,508 ± 0,005	0,121 ± 0,001	0,18 ± 0,01	0,001	0,003
Zn	0,010 ± 0,005	-	0,010 ± 0,001	0,001	0,003
Br	0,009 ± 0,01	-	0,010 ± 0,001	0,001	0,003
Rb	0,037 ± 0,003	0,055 ± 0,003	0,032 ± 0,001	0,003	0,009
Sr	-	-	0,010 ± 0,001	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 36: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P7.L2, P8.L2, P9.L2.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P7.L2	Concentração média (mg/l) – P8.L2	Concentração média (mg/l) – P9.L2	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	8,9 ± 0,3	8,1 ± 0,2	16,9 ± 0,7	0,4	1
S	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,2	1,8 ± 0,2	0,2	0,6
Cl	1,1 ± 0,3	0,8 ± 0,1	1,5 ± 0,4	0,1	0,3
K	100 ± 1	97 ± 2	138 ± 4	0,04	0,1
Ca	5,2 ± 0,1	4,9 ± 0,1	6,4 ± 0,4	0,02	0,06
Mn	-	0,025 ± 0,001	-	0,002	0,006
Fe	0,095 ± 0,001	0,129 ± 0,006	1,10 ± 0,05	0,001	0,003
Zn	-	0,026 ± 0,003	-	0,001	0,003
Br	0,007 ± 0,001	0,014 ± 0,003	-	0,002	0,006
Rb	0,037 ± 0,001	0,039 ± 0,001	0,053 ± 0,001	0,005	0,02
Sr	-	0,015 ± 0,001	-	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 37: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P10.L2.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P7.L2	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	7 ± 1	0,3	0,9
S	1,2 ± 0,4	0,1	0,3
Cl	0,9 ± 0,1	0,08	0,2
K	94 ± 2	0,03	0,09
Ca	5,0 ± 0,2	0,02	0,06
Fe	0,12 ± 0,01	0,001	0,003
Br	0,007 ± 0,002	0,001	0,003
Rb	0,04 ± 0,01	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A tabela 38 apresenta, a fim de facilitar o processo de análise, a média de cada elemento presentes nas 10 amostras de suco de laranja *in natura*, bem como a média dos elementos presentes nas 10 amostras de suco pasteurizado pertencentes ao lote 2.

Tabela 38: Média da concentração de cada elemento e seu respectivo desvio padrão calculado para as amostra de suco de laranja *in natura* e pasteurizado do lote 2.

Elementos	Concentração média (mg/l) – <i>In Natura</i>	Concentração média (mg/l) – Pasteurizado
P	9 ± 2	10 ± 3
S	1,4 ± 0,4	1,7 ± 0,4
Cl	1,1 ± 0,4	1,0 ± 0,2
K	104 ± 16	107 ± 15
Ca	4,1 ± 0,5	5,2 ± 0,5
Rb	0,3 ± 0,1	0,044 ± 0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A concentração dos elementos P, S, Cl, K, e Ca estão de acordo quando é feita a comparação do suco *in natura* e pasteurizado. Assim como na tabela na tabela 29, só foram apresentadas a média dos elementos com desvio padrão menor do que a média calculada. Assim como no primeiro lote, é possível verificar a presença do elemento Sr, bem como um aumento na concentração de Ca das amostras de suco após o processo de pasteurização. Mas considerando dois desvios essa diferença passa a ser extinta.

As tabelas 39 a 42 representam os resultados obtidos para as 10 amostras de suco de laranja *in natura* pertencentes ao terceiro lote de amostras, coletadas na esteira nas docas de recepção da indústria itapolitana em setembro de 2018. Assim como nas análises anteriores, foram preparadas três replicatas, sendo estas medidas em triplicata.

Tabela 39: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N1.L3, N2.L3, N3.L3.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N1.L3	Concentração média (mg/l) – N2.L3	Concentração média (mg/l) – N3.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	9,1 ± 0,5	4,8 ± 0,4	11,1 ± 0,5	0,3	0,9
S	1,1 ± 0,4	0,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1	0,1	0,3
Cl	1,44 ± 0,02	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,3	0,09	0,3
K	100 ± 1	81 ± 1	109 ± 1	0,03	0,09
Ca	4,2 ± 0,1	3,5 ± 0,1	4,23 ± 0,01	0,02	0,06
Fe	2,4 ± 0,2	0,68 ± 0,05	1,02 ± 0,02	0,001	0,003
Zn	0,010 ± 0,003	-	-	0,001	0,003
Rb	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,290 ± 0,001	0,004	0,01

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 40: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N4.L3, N5.L3, N6.L3.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N4.L3	Concentração média (mg/l) – N5.L3	Concentração média (mg/l) – N6.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	6,3 ± 0,1	7,0 ± 0,2	12,7 ± 0,8	0,3	0,9
S	1,05 ± 0,04	1,23 ± 0,06	2,1 ± 0,2	0,1	0,3
Cl	0,83 ± 0,05	0,82 ± 0,02	1,0 ± 0,1	0,07	0,2
K	87 ± 1	109 ± 2	110 ± 1	0,03	0,09
Ca	3,7 ± 0,1	5,2 ± 0,5	3,8 ± 0,4	0,02	0,06
Cr	-	0,014 ± 0,001	0,007 ± 0,001	0,001	0,003
Mn	0,021 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,001	0,003
Fe	0,418 ± 0,004	0,073 ± 0,003	0,066 ± 0,001	0,001	0,003
Cu	-	0,010 ± 0,001	-	0,001	0,003
Zn	0,015 ± 0,001	0,039 ± 0,001	0,025 ± 0,001	0,002	0,006
Rb	0,280 ± 0,004	0,338 ± 0,007	0,261 ± 0,006	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 41: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N7.L3, N8.L3, N9.L3.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N7.L3	Concentração média (mg/l) – N8.L3	Concentração média (mg/l) – N9.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	11,8 ± 0,5	5,4 ± 0,2	11,5 ± 0,3	0,1	0,3
S	2,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	2,0 ± 0,3	0,05	0,2
Cl	1,5 ± 0,1	0,60 ± 0,05	1,6 ± 0,1	0,04	0,1
K	132 ± 2	82 ± 1	130 ± 3	0,02	0,06
Ca	4,7 ± 0,5	2,9 ± 0,2	4,7 ± 0,4	0,009	0,03
Cr	0,226 ± 0,004	-	0,119 ± 0,004	0,001	0,003
Mn	0,030 ± 0,005	0,010 ± 0,001	0,026 ± 0,001	0,001	0,003
Fe	0,82 ± 0,05	0,052 ± 0,001	0,52 ± 0,05	0,001	0,003
Cu	0,012 ± 0,001	-	0,015 ± 0,001	0,001	0,003
Zn	0,048 ± 0,001	0,012 ± 0,001	0,050 ± 0,006	0,001	0,003
Rb	0,341 ± 0,004	0,256 ± 0,005	0,355 ± 0,006	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 42: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N10.L3.

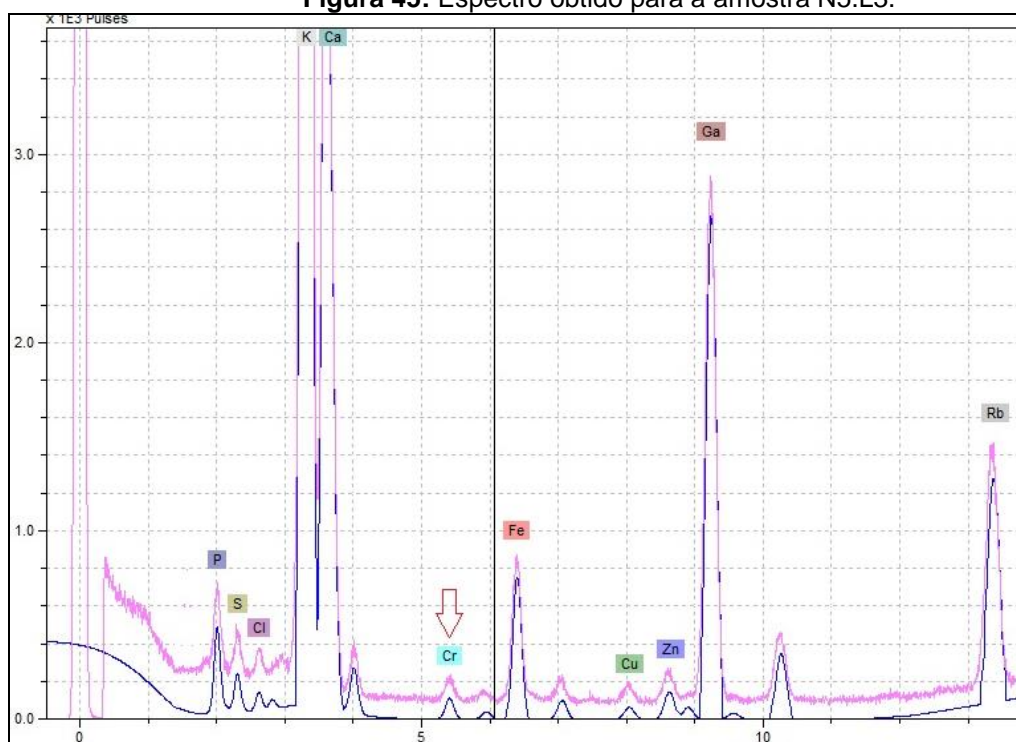
Elementos	Concentração média (mg/l) – N10.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	8,2 ± 0,2	0,2	0,6
S	0,80 ± 0,05	0,07	0,2
Cl	1,02 ± 0,01	0,05	0,2
K	117 ± 2	0,02	0,06
Ca	5,6 ± 0,2	0,01	0,03
Mn	0,015 ± 0,001	0,001	0,003
Fe	1,42 ± 0,06	0,001	0,003
Zn	0,029 ± 0,003	0,001	0,003
Rb	0,355 ± 0,005	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

O micro-contaminante Cr é encontrado em quatro (N5.L3, N6.L3, N7.L3 e N9.L3) das dez amostras analisadas para este lote, sendo que em duas delas a concentração é quantificada acima do limite estabelecido pela ANVISA. Este resultado se mostra preocupante quando considerado os riscos que esta contaminação pode causar ao consumidor.

A figura 45 ilustra um dos espectros em que foi quantificado o elemento Cr.

Figura 45: Espectro obtido para a amostra N5.L3.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

As tabelas 43 a 46 ilustram a concentração média dos elementos quantificados para as 10 amostras de suco de laranja pasteurizado representantes do terceiro lote de amostras analisadas.

Tabela 43: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P1.L3, P2.L3, P3.L3.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P1.L3	Concentração média (mg/l) – P2.L3	Concentração média (mg/l) – P3.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	7 ± 0,2	8 ± 1	8 ± 1	0,2	0,6
S	1,5 ± 0,2	1,7 ± 0,4	2,1 ± 0,5	0,07	0,2
Cl	0,92 ± 0,02	0,9 ± 0,1	0,93 ± 0,04	0,05	0,2
K	98 ± 2	106 ± 1	108 ± 2	0,02	0,06
Ca	5,2 ± 0,1	5,46 ± 0,02	5,60 ± 0,03	0,01	0,03
Mn	0,014 ± 0,005	0,004 ± 0,001	-	0,001	0,003
Fe	0,118 ± 0,001	0,13 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,001	0,003
Cu	-	-	0,004 ± 0,001	0,001	0,003
Zn	0,024 ± 0,004	0,030 ± 0,004	0,032 ± 0,002	0,001	0,003
Br	-	0,012 ± 0,003	-	0,001	0,003
Rb	0,063 ± 0,005	0,052 ± 0,004	0,045 ± 0,004	0,003	0,009
Sr	-	-	0,018 ± 0,002	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 44: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P4.L3, P5.L3, P6.L3.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P4.L3	Concentração média (mg/l) – P5.L3	Concentração média (mg/l) – P6.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	13 ± 1	7,3 ± 0,1	6,9 ± 0,2	0,2	0,6
S	2,7 ± 0,2	1,63 ± 0,06	1,39 ± 0,07	0,08	0,2
Cl	1,37 ± 0,02	0,80 ± 0,08	0,88 ± 0,06	0,06	0,2
K	125 ± 1	101 ± 2	98 ± 1	0,02	0,06
Ca	5,7 ± 0,1	5,25 ± 0,01	5,24 ± 0,01	0,01	0,03
Fe	0,665 ± 0,001	0,174 ± 0,002	0,169 ± 0,005	0,001	0,003
Zn	0,012 ± 0,001	0,019 ± 0,003	0,03 ± 0,01	0,001	0,003
Br	-	0,013 ± 0,001	-	0,001	0,003
Rb	0,06 ± 0,01	0,045 ± 0,008	0,047 ± 0,005	0,003	0,003
Sr	0,010 ± 0,002	0,009 ± 0,001	0,015 ± 0,003	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 45: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P7.L3, P8.L3, P9.L3.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P7.L3	Concentração média (mg/l) – P8.L3	Concentração média (mg/l) – P9.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	14,8 ± 0,5	14,4 ± 0,4	13,2 ± 0,2	0,2	0,6
S	1,96 ± 0,06	2,7 ± 0,6	2,3 ± 0,2	0,08	0,2
Cl	1,3 ± 0,3	1,3 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,07	0,2
K	130 ± 3	130 ± 4	126 ± 3	0,02	0,06
Ca	6,2 ± 0,1	6,1 ± 0,1	5,6 ± 0,1	0,01	0,03
Fe	1,0 ± 0,3	1,8 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,001	0,003
Cu	-	-	1,8 ± 0,2	0,001	0,003
Zn	-	0,021 ± 0,003	0,028 ± 0,002	0,001	0,003
Rb	0,041 ± 0,004	0,044 ± 0,005	0,047 ± 0,002	0,003	0,009
Sr	0,012 ± 0,002	0,012 ± 0,002	0,017 ± 0,002	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 46: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P10.L3.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P10.L3	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	7,9 ± 0,1	0,2	0,6
S	1,8 ± 0,2	0,08	0,2
Cl	0,89 ± 0,05	0,07	0,2
K	105 ± 2	0,02	0,06
Ca	5,2 ± 0,1	0,01	0,03
Fe	0,119 ± 0,006	0,001	0,003
Zn	0,022 ± 0,002	0,001	0,003
Rb	0,058 ± 0,001	0,003	0,009
Sr	0,017 ± 0,002	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A fim de uma melhor comparação entre as amostras, a tabela 47 ilustra a média de cada elemento pertencentes a todas as amostras de suco de laranja *in natura* e pasteurizado do lote 3.

Tabela 47: Média da concentração de cada elemento e seu respectivo desvio padrão calculado para as amostra de suco de laranja *in natura* e pasteurizado do lote 3.

Elementos	Concentração média (mg/l) – <i>In Natura</i>	Concentração média (mg/l) – Pasteurizado
P	9 ± 3	9 ± 3
S	1,5 ± 0,5	1,8 ± 0,3
Cl	1,1 ± 0,3	1,0 ± 0,1
K	101 ± 17	109 ± 12
Ca	4,0 ± 0,7	5,5 ± 0,3
Br	–	0,002 ± 0,004
Rb	0,29 ± 0,04	0,05 ± 0,02
Sr	–	0,02 ± 0,02

- Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Considerando dois desvios padrão, a concentração elementar de cada elemento está em concordância com o esperado, tendo em vista que as amostras são do mesmo lote. Assim como nos lotes anteriores, só foram apresentadas as médias dos elementos com desvio padrão menores do que a média calculada

As tabelas 48 a 51 ilustram os resultados obtidos para mais dez amostras de suco de laranja *in natura* e outras dez amostras de suco de laranja pasteurizado. As amostras são constituintes do mesmo lote, denominado aqui de lote 4 e foram cedidas pela mesma indústria dos lotes anteriores em dezembro de 2018. Para estas também será adotado o mesmo procedimento de análise.

Tabela 48: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N1.L4, N2.L4, N3.L4.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N1.L4	Concentração média (mg/l) – N2.L4	Concentração média (mg/l) – N3.L4	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	10,7 ± 0,5	10,0 ± 0,2	4,57 ± 0,05	0,2	0,6
S	1,7 ± 0,1	1,90 ± 0,05	0,77 ± 0,04	0,08	0,2
Cl	1,41 ± 0,04	1,50 ± 0,05	0,56 ± 0,03	0,07	0,2
K	126 ± 2	127 ± 4	76 ± 1	0,02	0,06
Ca	4,3 ± 0,1	4,5 ± 0,2	3,1 ± 0,1	0,01	0,03
Cr	0,045 ± 0,005	0,088 ± 0,006	-	0,002	0,006
Mn	0,010 ± 0,003	0,015 ± 0,002	0,020 ± 0,002	0,001	0,003
Fe	0,29 ± 0,05	0,45 ± 0,04	1,5 ± 0,1	0,001	0,003
Cu	-	0,010 ± 0,002	-	0,001	0,003
Zn	0,033 ± 0,005	0,045 ± 0,007	0,008 ± 0,002	0,001	0,003
Rb	0,339 ± 0,008	0,359 ± 0,004	0,280 ± 0,005	0,003	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 49: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N4.L4, N5.L4, N6.L4.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N4.L4	Concentração média (mg/l) – N5.L4	Concentração média (mg/l) – N6.L4	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	10,8 ± 0,2	9,2 ± 0,3	8,2 ± 0,1	0,2	0,6
S	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,07	0,2
Cl	1,02 ± 0,02	1,53 ± 0,06	1,3 ± 0,1	0,07	0,2
K	105 ± 2	99 ± 2	114 ± 2	0,02	0,06
Ca	4,01 ± 0,05	4,05 ± 0,06	4,9 ± 0,2	0,01	0,03
Cr	0,012 ± 0,002	-	-	0,002	0,006
Mn	0,018 ± 0,002	-	0,013 ± 0,003	0,001	0,003
Fe	1,9 ± 0,3	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	0,001	0,003
Rb	0,281 ± 0,003	0,261 ± 0,007	0,031 ± 0,002	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 50: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N7.L4, N8.L4, N9.L4.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N7.L4	Concentração média (mg/l) – N8.L4	Concentração média (mg/l) – N9.L4	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	5,7 ± 0,2	8,7 ± 0,3	10,4 ± 0,2	0,2	0,6
S	0,95 ± 0,05	1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,2	0,07	0,2
Cl	0,75 ± 0,03	1,4 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,07	0,2
K	101 ± 1	100 ± 2	105 ± 1	0,02	0,06
Ca	4,6 ± 0,1	3,9 ± 0,2	4,0 ± 0,1	0,01	0,03
Mn	0,018 ± 0,002	-	-	0,001	0,003
Fe	0,068 ± 0,006	2,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,001	0,003
Cu	0,010 ± 0,002	-	-	0,001	0,003
Zn	0,038 ± 0,004	0,011 ± 0,002	-	0,002	0,006
Rb	0,347 ± 0,003	0,252 ± 0,003	0,281 ± 0,002	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 51: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja *in natura* N10.L4.

Elementos	Concentração média (mg/l) – N10.L4	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	5,6 ± 0,1	0,3	0,9
S	0,86 ± 0,02	0,1	0,3
Cl	0,82 ± 0,03	0,06	0,2
K	83 ± 1	0,01	0,03
Ca	3,5 ± 0,2	0,02	0,06
Fe	0,6 ± 0,1	0,001	0,003
Rb	0,281 ± 0,002	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Assim como nos três lotes anteriores, foi detectado o micro contaminante Cr em três (N1.L4, N2.L4 e N4.L4) das 10 amostras analisadas. Apesar de nenhuma das amostras deste lote apresentar concentração acima do limite estabelecido pela ANVISA, o resultado para estas é preocupante, tendo em vista que em algumas a concentração quantificada está muito próxima do limite de segurança estabelecido pela legislação. Se considerarmos os quatro lotes quantificados até aqui, o elemento Cr foi quantificado em uma média de aproximadamente 35% das amostras. As tabelas 52 a 55 apresentam os resultados para as amostras de suco de laranja pasteurizado referentes ao quarto lote.

Tabela 52: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P1.L4, P2.L4, P3.L4.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P1.L4	Concentração média (mg/l) – P2.L4	Concentração média (mg/l) – P3.L4	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	8,1 ± 0,2	13,3 ± 0,3	7,0 ± 0,2	0,2	0,6
S	1,69 ± 0,04	2,8 ± 0,2	1,70 ± 0,3	0,07	0,2
Cl	1,02 ± 0,03	1,20 ± 0,04	0,69 ± 0,03	0,05	0,2
K	103 ± 2	124 ± 3	98 ± 2	0,02	0,06
Ca	5,0 ± 0,3	5,7 ± 0,4	5,1 ± 0,2	0,01	0,03
Cr	-	0,007 ± 0,002	-	0,001	0,003
Mn	-	0,018 ± 0,002	-	0,002	0,006
Fe	0,11 ± 0,02	0,34 ± 0,01	0,131 ± 0,002	0,001	0,003
Zn	0,015 ± 0,003	0,018 ± 0,002	-	0,001	0,003
Rb	0,065 ± 0,002	0,058 ± 0,003	0,053 ± 0,002	0,002	0,006
Sr	-	0,019 ± 0,003	0,014 ± 0,001	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 53: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P4.L4, P5.L4, P6.L4.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P4.L4	Concentração média (mg/l) – P5.L4	Concentração média (mg/l) – P6.L4	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	13,3 ± 0,3	8,4 ± 0,1	8,6 ± 0,1	0,2	0,6
S	2,6 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,1	0,07	0,2
Cl	1,7 ± 0,04	1,01 ± 0,03	1,10 ± 0,05	0,06	0,2
K	124 ± 3	98 ± 2	96 ± 1	0,02	0,06
Ca	5,6 ± 0,1	5,1 ± 0,2	4,8 ± 0,2	0,01	0,03
Cr	-	-	0,011 ± 2	0,001	0,003
Fe	0,50 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,176 ± 0,009	0,001	0,003
Rb	0,054 ± 0,001	0,054 ± 0,001	0,056 ± 0,001	0,002	0,006
Sr	0,016 ± 0,002	-	-	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 54: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P7.L4, P8.L4, P9.L4.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P7.L4	Concentração média (mg/l) – P8.L4	Concentração média (mg/l) – P9.L4	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	10,1 ± 0,3	7,01 ± 0,02	7,5 ± 0,2	0,2	0,6
S	1,9 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,1	0,07	0,2
Cl	0,90 ± 0,04	0,80 ± 0,02	0,73 ± 0,01	0,06	0,2
K	101 ± 3	98 ± 1	95 ± 2	0,02	0,06
Ca	5,2 ± 0,1	4,9 ± 0,1	5,0 ± 0,2	0,01	0,03
Cr	-	0,014 ± 0,002	-	0,001	0,003
Mn	-	0,013 ± 0,003	-	0,001	0,003
Fe	0,064 ± 0,006	0,125 ± 0,006	0,116 ± 0,005	0,001	0,003
Zn	-	0,022 ± 0,005	-	0,001	0,003
Rb	0,075 ± 0,002	0,075 ± 0,003	0,055 ± 0,002	0,002	0,006

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Tabela 55: Média da concentração de cada elemento, seu respectivo desvio padrão, LLD e LQ calculado para as amostras de suco de laranja pasteurizado P10.L4.

Elementos	Concentração média (mg/l) – P10.L4	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
P	17,2 ± 0,5	0,2	0,6
S	3,0 ± 0,2	0,02	0,06
Cl	1,9 ± 0,1	0,06	0,2
K	137 ± 4	0,02	0,06
Ca	6,4 ± 0,4	0,01	0,03
Fe	1,01 ± 0,05	0,001	0,003
Rb	0,057 ± 0,002	0,002	0,006
Sr	0,017 ± 0,002	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Assim como nas análises anteriores, a tabela 56 é constituída da média da concentração elementar e o desvio padrão considerando todos os espectros obtidos para as amostras *in natura* e pasteurizadas do quarto lote, a fim de se obter uma visão mais clara e objetiva das possíveis concordâncias e diferenças antes e após o processo de pasteurização. É importante salientar que só foram apresentadas as médias dos elementos com desvio padrão menores do que a média calculada.

Tabela 56: Média da concentração de cada elemento e seu respectivo desvio padrão calculado para as amostra de suco de laranja *in natura* e pasteurizado do lote 4.

Elementos	Concentração média (mg/l) – <i>In Natura</i>	Concentração média (mg/l) – Pasteurizado
P	8 ± 2	10 ± 3
S	1,3 ± 0,4	2,0 ± 0,6
Cl	1,1 ± 0,3	1,1 ± 0,4
K	104 ± 16	107 ± 15
Ca	4,1 ± 0,5	5,3 ± 0,4
Rb	0,30 ± 0,04	0,06 ± 0,01

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A diferença em relação aos lotes anteriores de suco pasteurizado fica por conta da quantificação do elemento Cr em 30% das amostras (P2.L4, P6.L4 e P8.L4). Tal elemento já havia sido quantificado em algumas amostras de suco de laranja *in natura* e, não havia sido detectado em nenhuma amostra de suco pasteurizado. A não detecção deste elemento deve-se ao fato de que uma amostra de suco pasteurizado é constituída por várias amostras de suco *in natura*, fazendo com que tal elemento seja concentrado em um valor abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado aqui. Tanto que a concentração de Cr nas amostras de suco *in natura* na qual este foi detectado chega a ser aproximadamente uma ordem de grandeza maior em relação às amostras de sucos pasteurizados.

A fim de uma melhor comparação com os elementos constituintes dos defensivos agrícolas, foram obtidos de maneira qualitativa, os elementos presentes no sumo da casca de seis amostras de laranja coletadas na zona rural de Itápolis, pelo mesmo agricultor que contribuiu até aqui fornecendo as amostras dos defensivos utilizados nestas amostras de laranja. A tabela a 57 ilustra o resultado qualitativo obtidos para o sumo destas amostras.

Tabela 57: Elementos presentes nas amostras de sumo medidas de forma qualitativa

Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
-	P	P	P	P	-
S	S	S	S	S	P
Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	S
K	K	K	K	K	Cl
Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	K
Ti	Ti	-	Ti	Ti	Ca
Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	-
Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	-
Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Fe
Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Cu
Br	Br	Br	Br	Br	Zn
Rb	Rb	Rb	Rb	Rb	Rb

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

O único elemento medido o qual não foi quantificado em nenhuma das amostras de laranja coletadas na zona rural da cidade paulista é o Ti. Tal elemento foi quantificado em todas as amostras de defensivos agrícolas analisadas neste trabalho. Outro elemento que não foi quantificado nas amostras de sumo, sendo presença certa nas amostras de defensivos, é o micro contaminante Pb.

Para uma conclusão mais clara sobre o trabalho foram quantificados os elementos presentes em uma amostra de defensivo (Piridabem) diluído em água deionizada. A concentração de defensivo mediante a água é a mesma da concentração utilizada por um agricultor que aplica tal defensivo. Vale ressaltar que este defensivo foi escolhido por apresentar alta concentração do elemento micro contaminante Pb. A tabela 58 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 58: Média da concentração de cada elemento e seu respectivo desvio padrão calculado para a amostra de Piridabem diluído em água deionizada, bem como LLD e LQ.

Elementos	Concentração média (mg/l) –	LLD (mg/l)	LQ (mg/l)
S	5,8 ± 0,1	0,02	0,06
Cl	5,7 ± 0,2	0,02	0,06
K	0,101 ± 0,004	0,004	0,01
Ca	0,88 ± 0,03	0,002	0,006
Fe	0,042 ± 0,005	0,001	0,003

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Os elementos quantificados para a amostra de Piridabem diluída foram S, Cl, K, Ca e Fe. Todos os elementos foram quantificados em uma concentração bem abaixo de quando a amostra foi preparada sem diluição. Os únicos elementos que não foram quantificados no defensivo pós diluição são o Ti e o Pb. Elementos estes que estão presentes na composição elementar do defensivo e após o processo de diluição não foram possíveis quantificá-los, pois estes apresentaram concentração abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado. Isso sugere que os elementos Pb e Ti encontrados em algumas amostras de suco deste trabalho são provenientes de outras fontes e não de defensivos.

7 CONCLUSÕES

A técnica TXRF é um método muito eficiente quando se trata de analisar elementos em amostras de suco de laranja e defensivos agrícolas. Em comparação com os resultados obtidos por Vives (2006), através da análise de fluorescência de raios X por reflexão total com radiação sincrotron (SR-TXRF), na laranja (fruta), também foram detectados os elementos micro-contaminantes Cr e Pb em algumas das amostras analisadas neste trabalho por TXRF. Além disso, também foram quantificados, em concentrações bem menores que as quantificadas por Vives (2006), os elementos K, Ca e Fe. Paula (2015) quantificou, através da técnica FAAS, a presença dos elementos Cd, Cr, Pb, Ni, Zn e Fe.

O principal agente motivador para o uso desta técnica é correlacionar elementos de diferentes amostras de suco de laranja, bem como amostras de defensivos agrícolas, a fim de identificar possíveis contaminações no suco de laranja consumido pela população em geral. Não é possível afirmar, levando-se em conta o limite de detecção do equipamento utilizado, que os elementos micro-contaminantes presentes nas amostras de suco de laranja analisadas são provenientes de defensivos agrícolas, uma vez que em nenhuma das amostras de laranja coletadas na área rural de Itápolis foi quantificado o elemento Pb. Todos os defensivos agrícolas quantificados neste trabalho apresentaram uma concentração significativa de alguns micro-contaminantes, tais como Cr e Pb mas, quando o defensivo foi diluído em água deionizada na proporção utilizada pelo agricultor tais micro-contaminantes não puderam ser quantificados por apresentarem uma concentração abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado. Tais elementos também não foram identificados no sumo da casca das seis amostras cultivadas com os defensivos analisados neste trabalho.

É possível que diferenças na composição do solo influenciem diretamente a composição elementar do suco. Isso é notado, por exemplo, na concentração do elemento Fe quando comparadas as amostras coletadas no estado de São Paulo com as do estado do Paraná, considerando que o solo de cultivo paranaense é rico em Fe.

Em algumas das amostras coletadas no comércio de Itápolis-SP foi quantificado o elemento Pb, no entanto sua concentração está dentro do limite estabelecido pela legislação brasileira.

O elemento Cr foi quantificado em amostras coletadas no comércio de Londrina-PR, porém, em apenas uma o limite é superior ao estabelecido pela legislação brasileira. O elemento Pb foi quantificado em algumas das amostras coletadas na zona rural de Londrina-PR, o que mostra a influência do solo de cultivo na composição elementar do suco, considerando que as mesmas não são cultivadas com o auxílio de defensivos. Apesar disso, o limite de concentração elementar do Pb confere com limite aceitável pela legislação brasileira.

O elemento alumínio foi detectado em todas as amostras de suco de laranja pasteurizado referentes à primeira etapa de medidas, evidenciando claramente a influência da embalagem na concentração elementar do suco. Vale ressaltar que tal elemento não foi encontrado em nenhuma das 40 amostras de suco pasteurizado referentes à segunda etapa de medida. O motivo para a não identificação do Al nestas amostras se deve ao fato de que suas embalagens não são constituídas por tal elemento.

Na segunda etapa de medidas 80 amostras (40 de suco in natura e 40 de suco pasteurizado) foram quantificadas a fim de se estabelecer uma comparação elementar durante o processo de pasteurização. Neste contexto, a relação entre os elementos anterior e posterior o processo apresentaram concordância em suas concentrações. O micro-contaminante Cr foi quantificado em 27,5% das 40 amostras de suco de laranja in natura medidas neste trabalho, sendo que na maioria delas apresentou um valor superior à concentração limite estabelecida pela ANVISA. Em contrapartida, este elemento foi detectado em apenas 7,5% das 40 amostras de suco de laranja após o processo de pasteurização. Vale ressaltar que para um litro de suco é necessário aproximadamente 15 laranjas, o que explica a baixa concentração de Cr após o processo de pasteurização.

Considerando dois desvios, podemos concluir que não existe diferença na concentração elementar do suco antes e após o processo de pasteurização, bem como uma contaminação mediante esse processo.

Por fim, não é possível afirmar, considerando o limite de detecção do equipamento utilizado que os defensivos agrícolas influenciem na composição

elementar do suco. Como os defensivos apresentam cadeias de carbono em sua composição, uma análise molecular através da técnica de Espectroscopia Raman deve contribuir para uma melhor análise da influência ou não de tais defensivos.

REFERÊNCIAS

ABECITRUS, <www.abecitrus.com.br> Acessado em dezembro de 2017.

ADAPAR, < <http://www.adapar.pr.gov.br>> Acessado em março de 2019.

ANVISA, Maximum Limit of Tolerance of Inorganic Contaminants in Food, Brazilian Decree, No. 55.871, March 26, 1965. http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm, Acessado em novembro de 2015.

ANVISA,
http://portal.anvisa.gov.br/noticias/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/divulgadorelatoriosobrerresiduosdeagrotoxicosemalimentos/219201?inheritRedirect=false > Acessado em dezembro de 2017.

ALVAREZ, A.M. ET. al. **Heavy Metal Analysis of Rainwaters by Nuclear Related Techniques: Application of APDC Precipitation and Energy Dispersive X-ray Fluorescence.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 245, n. 3, p. 485-489, 2000.

Banco de apostilas. 2017. Disponível em <<http://www.ufrgs.br/afeira/materias-primas/frutas/laranja/historia-da-laranja>>. Acessado em 30/ 04/ 2017.

BURCHAM, E. M. **Física Nuclear.** Editorial Reverté, S. A, 1974.

CAIXETA FILHO, J.V.: Orange harvesting scheduling management: a case study. *Journal of the Operational Research Society*, v. 57, p. 637-642, 2006.

CARVALHO, M. S. et al. **Preconcentration method for the determination of thorium in natural water by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 253, n. 2, p. 253-256, 2002.

CHIANG, P. N., WANG, M. K., HUANG, P. M., WANG, J. J., & CHIU, C. Y. (2010). **Cesium and strontium sorption by selected tropical and subtropical soils around nuclear facilities.** *Journal of Environmental Radioactivity*, 101(6), 472–481.

CIÊNCIA E CULTURA. 2019. Disponível em <<http://stoa.usp.br/rafaelrubim/weblog/98168.html>>. Acessado em janeiro de 2019.

CRUZ, F. et. al. **Uma revisão sobre o zinco.** *Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde*, vol. 15, núm. 1, pp. 207-222, 2011.

CONSOLI, L. **Determination of mineral composition of organic and conventional beverages by dispersive energy x-ray fluorescence.** *BioEng, Tupã*, v.6 n.3, p. 89-101, Set/Dez., 2012.

EISEBERG, R., RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas.** Trad. Paulo Costa Ribeiro, Enio Frota da Silveira e Marta Feijó Barroso. 13 ed. Rio de Janeiro: Campus, 1979, 928 p.

EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa. [Home page]. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/>>. Acesso em: 18 fev. 2019.

ENDO, L. Y. **Análise de cosméticos de uso infantil e adulto através da metodologia de EDXRF portátil.** Dissertação (mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

FERNANDES, B.C. **Desenvolvimento histórico da citricultura.** Monografia (graduação em Ciências Econômicas) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

FERRARA, A. L., **A Logística na Indústria de Suco de Laranja Concentrado.** São Paulo, 2003. 49p. Monografia – Centro Universitário de Araraquara. Departamento de Ciências da Administração e Tecnologia – Curso Engenharia de Produção.

FERREIRA, P.C. et. al. **Alumínio como fator de risco para a doença Alzheimer,** 2008.

FILADELFO, C.T. et. al. **Análise de minerais essenciais em casca e semente de Butiá (Butia eriospatha) POR EDXRF.** 2013

FLOYD, K.M. and ROGERS, G.R. **Chemical composition of Florida Orange Juices and Concentrates.** J. Agric. Food Chem., 1969, 17 (5), pp 1119–1122

GOMES, M. S. **Estudo da pasteurização do suco de laranja utilizando Ultrafiltração.** Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

GmbH, B. N. **Manual: TXRF Spectrometer for Element Analysis. S2 PICOFOX,** p.25, 46, 76 2011.

GROTTO, H.Z.W. **Fisiologia e metabolism do ferro** – Revista brasileira de hematologia, vol. 32, p. 8-17, 2010.

JOGEN, W., **Fruit and Vegetable Processing** – Improving Quality, Washington: CRC Press, 397 p, 2002

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement.** 3 ed. Michigan. J. Wiley & Sons, INC, 2000.

KRAVETZ, R. E. X-Ray Tube. **Elsevier Science,** v. 96, n. 4, p. 53–57, 2001.

LEO, W. R. **Techniques for nuclear and particle physics experiments: a how to approach.** 2 ed. Springer, 2013.

MEYER, S.T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de

Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, 10 (1): 99-110, jan/mar, 1994.

MOREIRA, A. C. **Caracterização da microestrutura de materiais porosos por microtomografia de raios X e transmissão de raios gama.** Dissertação (mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

NAKANO, K.; OKUBO K.; TSUJI K. **Preconcentration of environmental waters by agar for XRF analysis.** Powder diffraction, v. 24, n. 2, p. 135-139, 2009.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e Reflexão Total (TXRF).** Centro de Energia Nuclear na Agricultura/CENA-USP, Piracicaba, 1999. 32p.

OLIVEIRA. **Composição mineral determinado por fluorescência de raios-X dispersiva de energia de frutos exóticos tropicais brasileiros.** Sci. agric. (Piracicaba, Braz.) [online]. 2006, vol.63, n.1, pp.82-84.

PAULA. F.J.A. et al. **Effects of Pre- and Post-Harvest Factors on the Selected Elements Contents in Fruit Juices.** Food Technology and Economy, Engineering and Physical Properties Czech J. Food Sci., 33, 2015.

PARREIRA, P. S.; **Metodologia de ED-XRF e Aplicações com um Sistema Portátil, Laboratório de Física Nuclear Aplicada** – Publicação técnica, 2007. Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

RUPPENTHAL, J.E. **Toxicologia** – Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria ; Rede e-Tec Brasil, 128 p, 2013.

SANTOS, E. S. et al. **Espectrometria de Fluorescência de raios- x na determinação de espécies químicas.** Enciclopédia Biosfern, 2013.

STANISZEWSKI, B.; FREIMANN, P. **A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence.** Spectrochimica Acta Part B, v.63, n. 11, p. 1333-1337, 2008.

TAUHATA, L. et al. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos.** Instituto de radioproteção e dosimetria, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 2003.

TOCCHINI, R.P. ET. al. **Industrialização de polpas, sucos e néctares de frutas.** Manual do ITAL. Campinas, 1995.

TRESSLER, T.B. ET. al. **Fruit and Vegetable Juice.** Processing Thecnology. Pennsylvania. Mack Printing Company, 1961.

TRIBESS, T.B. **Estudo da cinética da inativação térmica da pectinesterease em suco de laranja natural minimamente processado.**

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2003

VIVES, A.E.S et. al. **Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence (SR-TXRF) for evaluation of food contamination.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 270, No.1 (2006) 147–153)

WASTOWKI. **Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF).** Quimica Nova, v. 33, n. 7, p. 1449-1452, 2010.

YAMANAKA, H. T., Sucos cítricos. São Paulo: CETESB, 2005. 45 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acessado em novembro de 2017.