

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Gabriel Rocha Figueira Caldeira**

**Correlação dos teores de cálcio, ferro e oxalato em plantas alimentícias não convencionais (Panc): Uma avaliação analítica de diferentes métodos de preparo de amostra.**

Juiz de Fora  
2026

**Gabriel Rocha Figueira Caldeira**

**Correlação dos teores de cálcio, ferro e oxalato em plantas alimentícias não convencionais (Panc): Uma avaliação analítica de diferentes métodos de preparo de amostra**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Modelagem Computacional. Área de concentração: Química

Orientador: Rafael Arromba de Sousa

Juiz de Fora  
2026

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da  
Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo autor

Caldeira, Gabriel Rocha Figueira .

Correlação Dos Teores De Cálcio, Ferro E Oxalato Em Plantas Alimentícias  
Não Convencionais (Panc): Uma Avaliação Analítica De Diferentes Métodos  
De Preparo De Amostra. / Gabriel Rocha Figueira Caldeira. -- 2026.

80 f. : il.

Orientador: Rafael Arromba de Sousa

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de  
Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química,  
2026.

1. Espectrometria. 2. cálcio. 3. ferro. 4. preparos de amostra. 5. plantas  
alimentícias não convencionais. I. de Sousa, Rafael Arromba, orient. II. Título.

**Gabriel Rocha Figueira Caldeira**

**Correlação Dos Teores De Cálcio, Ferro E Oxalato Em Plantas Alimentícias Não Convencionais (Panc): Uma Avaliação Analítica De Diferentes Métodos De Preparo De Amostra.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química

Aprovada em 10 de fevereiro de 2026

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Guilherme Dias Rodrigues  
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dra. Juliana de Carvalho da Costa  
Universidade Federal de Juiz de Fora



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Arromba de Sousa, Professor(a)**, em 10/02/2026, às 11:39, [conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.](#)



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Dias Rodrigues, Usuário Externo**, em 10/02/2026, às 14:43, [conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.](#)



Documento assinado eletronicamente por **Juliana de Carvalho da Costa, Professor(a)**, em 10/02/2026, às 18:31, [conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.](#)



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2862660** e o código CRC **E39B3AAA**.

Dedico aos meus pais, Orme e Sebastiana, pelo incentivo e compreensão, ao meu noivo Mariano pelo apoio incondicional e à toda minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Orme e Sebastiana pelo incentivo e por me possibilitarem as condições para realizar o mestrado.

Ao meu noivo Mariano, que sempre me apoiou e me incentivou a seguir meus sonhos.

Ao professor Rafael A. de Sousa pela amizade, orientação, paciência e ensinamentos recebidos.

Aos professores Marcos Vidal e Vânia Nakajima pelas colaborações e importantes sugestões durante a qualificação.

Aos colegas de mestrado Eduardo e Marina pela amizade, colaboração e por compartilhar soluções para os desafios encontrados ao longo dessa trajetória.

Ao amigo e aluno de iniciação científica Lucas de Moraes pela amizade e colaboração durante as análises de oxalato.

Às amigas alunas do Grupo Baccan, Alice Ruback e Caroline Paz, pela amizade e apoio.

Aos demais professores do Grupo Baccan, pelas sugestões durante as prévias apresentadas para o grupo.

Aos professores com quem eu tive oportunidade de cursar disciplinas que muito contribuíram para a minha formação.

Ao departamento de química por proporcionar a estrutura necessária para a realização do estudo.

À UFJF, CNPq e CAPES pelo aporte financeiro.

## RESUMO

Este trabalho descreve a avaliação analítica dos teores de cálcio e oxalato em espécies de Plantas Alimentícias Não Convencionais (Panc), com ênfase na correlação entre esses constituintes e na influência dos métodos de preparo de amostras e das técnicas analíticas empregadas, considerando o potencial nutricional dessas matrizes vegetais e os fatores que podem afetar a biodisponibilidade mineral. Posteriormente, foi implementada a quantificação de ferro como um segundo mineral para expandir a análise elementar e testar as capacidades do método otimizado. As amostras vegetais foram submetidas a procedimentos padronizados de preparo, incluindo limpeza, secagem, moagem e homogeneização, garantindo representatividade e repetibilidade. A determinação de cálcio foi realizada após extração assistida por ultrassom, técnica selecionada por apresentar maior eficiência e menor consumo de reagentes quando comparada a métodos convencionais de preparo de amostra, sendo a quantificação conduzida por espectrometria de absorção atômica por chama e por espectrometria de emissão atômica por chama. A otimização do preparo de amostras foi conduzida por meio de um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$ , no qual foram avaliados fatores experimentais relacionados às condições de extração e à técnica instrumental, permitindo a identificação das variáveis mais significativas e de suas interações com redução do número de ensaios experimentais. Os métodos espectrométricos apresentaram excelente desempenho analítico, com curvas analíticas lineares em toda a faixa de trabalho avaliada, coeficientes de determinação superiores a 0,99 e desvios padrão relativos inferiores a 5%, indicando elevada precisão. Os limites de detecção (0,7 mg L<sup>-1</sup> de Ca e 0,2 mg L<sup>-1</sup> de Fe) e quantificação (2,1 mg L<sup>-1</sup> de Ca e 0,6 mg L<sup>-1</sup> de Fe) obtidos mostraram-se adequados para a análise das matrizes vegetais, e os ensaios de recuperação apresentaram valores próximos à faixa ideal, evidenciando boa exatidão e baixa influência de efeitos de matriz. A comparação entre os resultados obtidos para cálcio pelas duas técnicas espectrométricas, revelou forte correlação linear, confirmando a equivalência analítica dos métodos nas condições otimizadas. Os teores de cálcio determinados nas espécies analisadas situam-se em faixas expressivas, variando conforme a espécie vegetal e o método de preparo (cozimento), com valores

comparáveis ou superiores aos relatados para hortaliças convencionais, evidenciando o potencial dessas Panc como fontes alternativas do mineral. O mesmo se observou para o ferro, que demonstrou comportamento conciso e coerente com os teores reportados na literatura para diferentes técnicas analíticas. Paralelamente, o oxalato foi determinado por titulometria redox, por permanganometria e por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível, métodos que apresentaram boa concordância entre si. As curvas analíticas para oxalato também exibiram coeficientes de determinação elevados, superiores a 0,99, e precisão adequada, com desvios padrão relativos inferiores a 5%, além de validação estatística satisfatória por análise de variância, indicando significância da regressão e ausência de falta de ajuste. Os teores de oxalato encontrados variaram entre as espécies analisadas, situando-se em faixas que podem influenciar de maneira distinta a biodisponibilidade do cálcio, dependendo da razão entre esses constituintes. A análise conjunta dos resultados permitiu observar que espécies com elevados teores de cálcio nem sempre apresentam maior potencial nutricional efetivo, uma vez que concentrações mais altas de oxalato podem limitar a absorção do mineral. Assim, a correlação entre os teores de cálcio e oxalato mostrou-se fundamental para uma interpretação mais realista do valor nutricional das Panc estudadas.

**Palavras-chave:** espectrometria, cálcio, ferro, Panc (plantas alimentícias não convencionais), preparo de amostra, planejamento de experimentos.

## ABSTRACT

This work describes the analytical evaluation of calcium and oxalate content in species of Unconventional Food Plants (PANC), emphasizing the correlation between these constituents and the influence of sample preparation methods and analytical techniques employed, considering the nutritional potential of these plant matrices and the factors that can affect mineral bioavailability. Subsequently, iron quantification was implemented as a second mineral to expand the elemental analysis and test the capabilities of the optimized method. The plant samples were subjected to standardized preparation procedures, including cleaning, drying, grinding, and homogenization, ensuring representativeness and repeatability. Calcium determination was performed after ultrasound-assisted extraction, a technique selected for its greater efficiency and lower reagent consumption compared to conventional sample preparation methods, with quantification conducted by flame atomic absorption spectrometry and flame atomic emission spectrometry. Sample preparation optimization was conducted using a  $2^{5-1}$  fractional factorial design, in which experimental factors related to extraction conditions and instrumental technique were evaluated, allowing the identification of the most significant variables and their interactions with a reduction in the number of experimental trials. The spectrometric methods showed excellent analytical performance, with linear analytical curves throughout the evaluated working range, coefficients of determination greater than 0.99, and relative standard deviations less than 5%, indicating high precision. The limits of detection ( $0.7 \text{ mg L}^{-1}$  of Ca and  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$  of Fe) and quantification ( $2.1 \text{ mg L}^{-1}$  of Ca and  $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  of Fe) obtained were adequate for the analysis of plant matrices, and the recovery assays showed values close to the ideal range, demonstrating good accuracy and low influence of matrix effects. The comparison between the results obtained for calcium by the two spectrometric techniques revealed a strong linear correlation, confirming the analytical equivalence of the methods under optimized conditions. The calcium levels determined in the analyzed species are within significant ranges, varying according to the plant species and the preparation method (cooking), with values comparable to or higher than those reported for conventional vegetables, highlighting the potential of these unconventional edible plants (PANC) as alternative sources of the mineral. The same was observed for iron, which showed consistent

behavior consistent with the levels reported in the literature for different analytical techniques. In parallel, oxalate was determined by redox titrimetry, permanganometry, and molecular absorption spectrophotometry in the ultraviolet-visible region, methods that showed good agreement with each other. The analytical curves for oxalate also exhibited high coefficients of determination, greater than 0.99, and adequate precision, with relative standard deviations of less than 5%, in addition to satisfactory statistical validation by analysis of variance, indicating significance of the regression and absence of lack of fit. The oxalate levels found varied among the analyzed species, falling within ranges that can distinctly influence calcium bioavailability, depending on the ratio between these constituents. The combined analysis of the results showed that species with high calcium levels do not always present greater effective nutritional potential, since higher oxalate concentrations can limit mineral absorption. Thus, the correlation between calcium and oxalate levels proved fundamental for a more realistic interpretation of the nutritional value of the studied unconventional food plants (PANC). Keywords: spectrometry, calcium, iron, PANC (unconventional food plants), sample preparation, experimental design.

**Keywords:** spectrometry, calcium, iron, NCEP (non-conventional edible plants), sample preparation, experimental design.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação gráfica da significância das variáveis estudadas e suas interações.....	25
Figura 2 - Distribuição linear entre os ensaios de quantificação de Ca por F AES e F AAS.....	30
Figura 3 - Curva de calibração para análise de Fe nos lotes de Panc por F AAS.....	36
Figura 4 - Curva de calibração para quantificação de Ca nos lotes de Panc por F AAS. .....	38
Figura 5 - Comparação visual do teor de cálcio por espécie de Panc. ....	40
Figura 6 - Comparação visual do teor de ferro por espécie de Panc. ....	40
Figura 7 - Curva analítica de oxalato por Espectrofotometria UV-Vis. ....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ordem dos experimentos para otimizar o método de análise .....	12
Tabela 2 - Parâmetros Instrumentais utilizados para determinação de Ca por F AAS. ....	13
Tabela 3 - Parâmetros Instrumentais empregados na determinação de Ca por F AES, conforme as recomendações do fabricante do equipamento.....	13
Tabela 4 - Parâmetros Instrumentais empregados determinação de Fe por F AAS. ....	15
Tabela 5 - Figuras de mérito para a quantificação de cálcio por F AAS.....	20
Tabela 6 - ANOVA e Validação do modelo da curva analítica. ....	20
Tabela 7 - Matriz X de sinais das variáveis da matriz do planejamento fatorial fracionário .....	22
Tabela 8 - Planejamento Fatorial dos experimentos com as respostas obtidas.....	23
Tabela 9 - Valores médios do ensaio de adição e recuperação de Ca em amostras fortificadas.....	28
Tabela 10 - Valores médios do ensaio de adição e recuperação de Fe em amostras fortificadas.....	29
Tabela 11 - Correlação entre a relação F AES e F AAS. ....	31
Tabela 12 - Cinzas vs Extração Assistida por Ultrassom (EAU). ....	33
Tabela 13 - Figuras de mérito para a quantificação de ferro por F AAS. ....	36
Tabela 14 - ANOVA e Validação do modelo da curva analítica. ....	36
Tabela 15 - Figuras de mérito para a quantificação de cálcio por F AAS.....	37
Tabela 16 - Teor m/m de cálcio e ferro por espécie de Panc.....	38
Tabela 17 - Resultados obtidos para o CRM em análise de ferro por F AAS .....	41
Tabela 18 - Concentração em mol L-1 e massa em mg para 1,5 g de amostra.....	42
Tabela 19 - Concentração em mol L-1 e massa (mg em 100 g) .....	42
Tabela 20 - Absorbância e concentração de oxalato em mol L-1. ....	43
Tabela 21 - Absorbância, concentração em mol L-1 e massa em mg para 1,5 g de amostra. ....	44
Tabela 22 - Concentração em mol L-1 e massa em mg para 100 g de amostra.....	45

Tabela 23 - Comparação das massas de oxalato quantificadas por permanganometria (titulação) e espectrofotometria UV-Vis (instrumental - inst). .....	45
Tabela 24- Figuras de mérito para a quantificação do oxalato por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis. ....	46
Tabela 25 - ANOVA e Validação do modelo da curva analítica para a quantificação do oxalato por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis.....	47
Tabela 26 - Teores de oxalato em Panc e plantas alimentícias tradicionais.....	48
Tabela 27 - Teores de cálcio e oxalato em amostras de Panc e relação entre eles. ....	49

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Limite de detecção de cálcio por F AAS. ....	16
Equação 2 - Limite de quantificação de cálcio por F AAS.....	16
Equação 3 - Porcentagem de recuperação de cálcio por F AAS. ....	16
Equação 4 - Efeitos das variáveis do planejamento fatorial fracionário $2^{5-1}$ .....	24
Equação 5 - Efeito da média das variáveis do planejamento fatorial fracionário $2^{5-1}$ ....	24
Equação 6 - Variância individual/Efeito das interações entre as variáveis.....	26
Equação 7 - Variância Conjunta.....	26
Equação 8 - Estimativa do erro padrão do efeito. ....	26
Equação 9 - Significância dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial fracionário $2^{5-1}$ .....	26
Equação 10 - Análise de correlação de Pearson. ....	30
Equação 11 - Teste t pareado.....	34
Equação 12 - Graus de liberdade. ....	34
Equação 13 -Titulação redox de $C_2H_2O_4$ por permanganometria.....	41
Equação 14 - Estimativa da massa de oxalato por 100 g de amostra.....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>a</i>	inclinação da curva analítica
AAS	Espectrometria de absorção atômica
EAU	Extração Assistida por Ultrassom
F AAS	Espectrometria de absorção atômica por chama
F AES	Espectrometria de emissão atômica por chama
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica por forno de grafite
HG AAS	Espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos
ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
INAA	Ativação neutrônica instrumental
LA-ICP-MS	Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
L.T.D.A	Sociedade Limitada
MQR	Média Quadrática da Regressão
MQr	Média Quadrática do Resíduo
$\Omega$ m	Ohm-metro
P.A	Padrão analítico
Panc	Plantas alimentícias não convencionais
pH	Potencial hidrogeniônico
<i>r</i>	Coeficiente de correlação de Pearson
$R^2$	Coeficiente de determinação
RSD (%)	Desvio Padrão Relativo em Porcentagem
<i>s</i>	Desvio-padrão das leituras de soluções do branco analítico

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1 ELEMENTOS DE INTERESSE NESSE ESTUDO .....</b>	<b>21</b>
<b>1.2 CÁLCIO.....</b>	<b>22</b>
<b>1.3 FERRO.....</b>	<b>22</b>
<b>1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS.....</b>	<b>23</b>
<b>1.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....</b>	<b>24</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
<b>2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>26</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 VIDRARIAS E UTENSÍLIOS.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES .....</b>	<b>27</b>
<b>3.3 EQUIPAMENTOS.....</b>	<b>27</b>
<b>3.4 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>28</b>
<b>3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2<sup>5-1</sup>.....</b>	<b>28</b>
<b>3.6 PREPARO DE AMOSTRA E QUANTIFICAÇÃO DO CÁLCIO POR F AAS E F AES .....</b>	<b>28</b>
<b>3.7 CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS PARA A QUANTIFICAÇÃO DE CÁLCIO .....</b>	<b>30</b>
<b>3.8 CONDIÇÕES DE PREPARO DE AMOSTRA E QUANTIFICAÇÃO DO FERRO POR F AAS.....</b>	<b>31</b>
<b>3.9 CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS PARA A QUANTIFICAÇÃO DE FERRO .....</b>	<b>31</b>
<b>3.10 VALIDAÇÃO ANALÍTICA.....</b>	<b>32</b>
<b>3.11 QUANTIFICAÇÃO DO OXALATO POR TITULAÇÕES REDOX DE PERMANGANOMETRIA.....</b>	<b>34</b>
<b>3.12 DETERMINAÇÃO DO OXALATO POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.....</b>	<b>34</b>

<b>4 RESULTADOS GERAIS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>4.1 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO.....</b>	<b>38</b>
<b>4.2 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS APLICADAS NO FATORIAL FRACIONÁRIO 2<sup>5-1</sup> .....</b>	<b>39</b>
<b>4.3 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS.....</b>	<b>42</b>
<b>4.4 AVALIAÇÃO DA SIGNIFICÂNCIA DOS EFEITOS .....</b>	<b>43</b>
<b>4.5 TESTES DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO DO MÉTODO OTIMIZADO .....</b>	<b>46</b>
<b>4.6 AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO F AAS X F AES .....</b>	<b>47</b>
<b>4.7 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM .....</b>	<b>50</b>
<b>4.8 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DA QUANTIFICAÇÃO DE FERRO .....</b>	<b>53</b>
<b>4.9 DETERMINAÇÃO DE FERRO E CÁLCIO EM AMOSTRAS DE PANC.....</b>	<b>54</b>
<b>4.10 QUANTIFICAÇÃO DO OXALATO POR TITULAÇÕES REDOX DE PERMANGANOMETRIA.....</b>	<b>59</b>
<b>4.11 DETERMINAÇÃO DO OXALATO POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.....</b>	<b>60</b>
<b>4.12 CONFORMIDADE E COMPARAÇÃO DOS TEORES DE OXALATO ENTRE DEMAIS ESPÉCIES VEGETAIS .....</b>	<b>65</b>
<b>4.13 CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CÁLCIO E OXALATO.....</b>	<b>67</b>
<b>5 PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>69</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>
<b>ANEXO I - PROGRESSO ACADÊMICO E PRODUÇÃO CIENTÍFICA .....</b>	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que possui uma grande riqueza de espécies vegetais devido às suas variadas características climáticas e geológicas que proporcionam ambientes distintos nos quais a biodiversidade é abundante. Devido a essa grande biodiversidade algumas espécies vegetais com potencial alimentício e nutricional ainda não são totalmente conhecidas ou ainda não foram devidamente exploradas. Como é o caso das Panc (plantas alimentícias não convencionais), também designadas como plantas alimentícias da agrobiodiversidade, que são nativas, cultivadas ou espontâneas, exóticas e silvestres, que possuem uma ou mais porções que podem ser consumidas na alimentação humana (Padilha et. al, 2023; Kelen et. al, 2015).

Nesse sentido, as Panc despertam interesse como possíveis alimentos fontes de nutrientes, principalmente as que já são consumidas em detrimento da cultura regional do local onde são nativas ou cultivadas. Desse modo, as Panc podem contribuir na geração de renda e na sustentabilidade, se inseridas na alimentação diária (Jacob, 2020), como também no fortalecimento da segurança alimentar e segurança nutricional (Domene et al. 2023), devido aos seus possíveis teores nutricionais.

Dentre os principais nutrientes provenientes da alimentação estão os minerais, que são essenciais para a manutenção e funcionamento do organismo, como por exemplo, cálcio, sódio, potássio e magnésio que estão associados à formação de ossos e dentes, comunicação entre as células nervosas, regulação das funções nervosas, contrações dos músculos, dentre várias outras funções (Schieferdecker, *et al.*, 2015). A relevância nutricional dos minerais pode ser vista através das recomendações de ingestão diária estabelecidas por organizações internacionais (World Health Organization, 2004). Para adultos, a ingestão diária recomendada de cálcio situa-se em torno de 1000 mg dia<sup>-1</sup>, podendo chegar a 1200 mg dia<sup>-1</sup> para idosos e mulheres acima de 50 anos, devido ao maior risco de perda de massa óssea. O magnésio apresenta IDR (índice diário recomendado) entre 310 e 420 mg dia<sup>-1</sup>, dependendo do sexo e da faixa etária, estando associado à função muscular, à transmissão nervosa e ao metabolismo energético. Para o ferro, as recomendações variam de 8 mg dia<sup>-1</sup> para homens adultos a 18 mg dia<sup>-1</sup> para mulheres em idade reprodutiva, refletindo diferenças fisiológicas e

perdas menstruais, enquanto o potássio e o sódio apresentam valores de ingestão adequada próximos a 3400 mg dia<sup>-1</sup> e 1500 mg dia<sup>-1</sup>, respectivamente. Apesar dessas recomendações bem estabelecidas, dados populacionais (FAO, 2015), indicam que uma parcela significativa da população não atinge as IDR de minerais essenciais, especialmente cálcio e magnésio, o que reforça a importância de identificar fontes alimentares alternativas e de avaliar não apenas o teor total desses nutrientes nos alimentos, mas também fatores que podem comprometer sua biodisponibilidade, como a presença de compostos antinutricionais.

No entanto, a deficiência nutricional é um dos maiores problemas relacionados à alimentação na atualidade. Estima-se que a deficiência de nutrientes atinja mais de 2 bilhões de pessoas em todo o mundo, superando até mesmo os números de casos de diversas doenças relacionadas à fome, como a desnutrição crônica (795 milhões), e também a obesidade (1,5 bilhões) (FAO, 2015). Além disso, a Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF) 2017-2018 revelou que a maior parte da população brasileira apresenta a deficiência de pelo menos um nutriente, dentre eles, com alta taxa de inadequação está o cálcio, cujo a deficiência pode causar diversos danos ao organismo humano, além de predispor o desenvolvimento de osteoporose (Zillotti et. al, 2003; Weinsier, Krumdieck, 2000).

Nesse contexto, as Panc podem ser uma alternativa para suprir a deficiência de cálcio. Uma vez que, a dieta dos brasileiros muitas vezes não contempla as quantidades necessárias de alimentos ricos neste mineral devido a alguns fatores, como por exemplo, intolerância à lactose, custo dos produtos alimentícios, disponibilidade dos alimentos, tradições locais e familiares, falta de conhecimento nutricional, preferências sensoriais, entre outros (Lloyd et. al, 1995; Lennermas et. al, 1997; Nestle, 2007).

Posto isso, não só a quantificação de cálcio como também a de inibidores nutricionais, como os fitatos e oxalatos são de um interesse crescente entre pesquisadores da ciência dos alimentos. Entretanto, o acervo literário acerca dos teores minerais presentes nas espécies de PANC ainda é pequeno ou muitas vezes apresentam metodologias complexas para a extração e quantificação do mineral cálcio e de seus inibidores de absorção. Além disso, quanto aos métodos de análise, sabe-se da importância de se planejar inicialmente um ensaio químico para interpretar os dados de

forma eficaz, de maneira que os resultados sejam representativos para todo o conjunto de fatores do preparo de amostras e condições experimentais. Pois a influência de vários fatores sobre o experimento, como por exemplo temperatura, pressão, volume dos reagentes, composição da amostra, entre outros, são importantes para entender os processos que estão sendo monitorados a fim de maximizar os ganhos de um determinado sistema de análise (Silva et. al 2023).

Sabendo disso, ferramentas quimiométricas podem ser usadas tanto para otimizar as condições de realização de experimentos, quanto para melhorar a interpretação dos resultados obtidos. Tendo em vista que a quimiometria é uma área da química que utiliza conhecimentos de matemática e estatística para a identificação de informações relevantes de um problema em estudo (Lavine. Workman, 2002; Kjeldahl. Bro, 2010; Pereira Filho, 2018).

Um exemplo dessas ferramentas são os planejamentos fatoriais, que são empregados em virtude de extrair o máximo de informação com o menor número de experimentos possível. Dessa forma, os planejamentos fatoriais podem suprir a necessidade de métodos de estatísticas multivariadas que possibilitam a interpretação dos resultados de forma conjunta sem prejudicar ou encobrir efeitos e interações importantes entre as variáveis de um sistema (Silva et. al 2023; Breitzkreitz et. al 2014; Barros Neto et. al 2010; IUPAC, 2024),

Nesse contexto, esse trabalho se propõe a quantificação do teor de cálcio e ferro em cinco espécies de Panc: Taioba (*Xanthosoma sagittifolium*), Bertalha (*Basella alba*), Caruru (*Amaranthus deflexus*), Peixinho da Horta (*Nematanthus gregarius*) e Ora Pro Nobis (*Pereskia aculeata*) por espectrometrias de Absorção (F AAS) e de Emissão (F AES) atômica por chama, além disso determinou-se os teores de oxalato (inibidor nutricional) presente em cada uma delas por titulações redox de permanganometria com a finalidade de traçar o perfil nutricional do Ca em cada uma das espécies avaliadas analiticamente após usar um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  para a otimização dos métodos de preparo de amostra e análises.

## 1.1 ELEMENTOS DE INTERESSE NESSE ESTUDO

Minerais como Ca, Cu, Fe, Mn e Zn são nutrientes essenciais para conservação e renovação dos tecidos, para o bom funcionamento das células nervosas e por participarem de muitas reações que ocorrem no organismo (Ibourki *et al.*, 2023). Esses elementos atuam como componentes estruturais, cofatores enzimáticos e agentes reguladores de processos fisiológicos fundamentais, sendo indispensáveis para o crescimento, desenvolvimento e manutenção da saúde (Rodrigues *et al.*, 2025). A ingestão inadequada desses minerais pode resultar em distúrbios metabólicos, comprometimento do sistema imunológico e aumento da suscetibilidade a doenças crônicas.

Entre os principais fatores antinutricionais presentes em alimentos de origem vegetal destacam-se os oxalatos (Franceschi, Nakata., 2005; Siener *et al.*, 2006; Huang, Huang, Liebman, Al-Wahsh., 2015), compostos orgânicos capazes de formar sais insolúveis com minerais divalentes, especialmente cálcio e ferro, reduzindo sua absorção intestinal. A presença de oxalato nos alimentos não implica necessariamente em prejuízo nutricional; contudo, quando em concentrações elevadas, pode comprometer a biodisponibilidade mineral e, em casos extremos, estar associada à formação de cálculos renais em indivíduos predispostos (Sánchez, Zúñiga, Meneses., 2019). Dessa forma, a quantificação simultânea de minerais essenciais e de oxalato torna-se fundamental para uma avaliação mais realista do valor nutricional de espécies vegetais, particularmente no caso das plantas alimentícias não convencionais.

Nesse contexto, o estudo dos teores de cálcio, ferro e oxalato em Panc adquire relevância tanto do ponto de vista nutricional quanto analítico, uma vez que essas espécies apresentam grande variabilidade composicional, influenciada por fatores genéticos, ambientais e pelo método de preparo de amostra (Barreira *et al.*, 2021). Assim, a caracterização química dessas plantas contribui para o melhor entendimento de seu potencial nutricional e fornece subsídios científicos para sua inserção segura e consciente na alimentação humana.

## 1.2 CÁLCIO

O cálcio destaca-se por ser o mineral mais abundante no organismo humano, estando majoritariamente associado à formação e manutenção de ossos e dentes, além de desempenhar papel fundamental na contração muscular, na coagulação sanguínea e na transmissão de impulsos nervosos (Schieferdecker, *et al.*, 2015; Naves *et al.*, 2007). A deficiência de cálcio ao longo da vida pode levar à redução da densidade mineral óssea e aumentar o risco de fraturas e osteoporose, especialmente em populações mais vulneráveis, como idosos e mulheres pós-menopausa (World Health Organization, 2004; Weinsier. Krumdieck, 2000). Apesar de sua importância, a ingestão de cálcio pela população brasileira ainda se encontra abaixo das recomendações nutricionais (Pesquisa de Orçamentos Familiares POF 2017-2018), o que reforça a necessidade de identificar e valorizar fontes alimentares alternativas desse mineral.

## 1.3 FERRO

O ferro é um micronutriente essencial para o metabolismo humano, sendo componente fundamental da hemoglobina, da mioglobina e de diversas enzimas envolvidas no transporte de oxigênio e nas reações de oxirredução. Sua carência constitui a principal causa de anemia ferropriva em escala global, na qual há redução na quantidade de hemoglobina ou de eritrócitos, resultando na diminuição da capacidade do sangue de transportar oxigênio pelo organismo (Campos-Rosa *et al.*, 2022). Conforme reportado pela Sociedade Brasileira de Pediatria no CONSENSO SOBRE ANEMIA FERROPRIVA (2018), essa condição afeta especialmente crianças, gestantes e mulheres em idade reprodutiva, com consequências que incluem fadiga, prejuízo cognitivo e comprometimento imunológico. A biodisponibilidade do ferro dietético varia conforme sua forma química: o ferro heme, presente em alimentos de origem animal, é absorvido com maior eficiência do que o ferro não heme, predominante em alimentos vegetais. A absorção do ferro não heme é fortemente modulada por fatores dietéticos, como a presença de antinutrientes (oxalatos, fitatos e polifenóis), que se ligam ao ferro no intestino e formam complexos difíceis de absorver; por outro lado, compostos

promotores de absorção, como a vitamina C, podem aumentar significativamente sua biodisponibilidade (Oliveira, Naozuka., 2021). Assim, a determinação apenas do teor total de ferro em alimentos vegetais pode superestimar seu potencial nutricional real, reforçando a importância de considerar as interações bioquímicas entre o ferro e os componentes da matriz alimentar para avaliar adequadamente sua disponibilidade biológica.

#### 1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS

As técnicas analíticas para determinação de metais evoluíram consideravelmente, oferecendo um leque de abordagens capazes de atender diferentes requisitos de sensibilidade, seletividade e capacidade multielementar. Entre as técnicas instrumentais mais consolidadas estão a espectrometria de absorção atômica (AAS), que pode ser empregada tanto em chama (F AAS) quanto com atomização eletrotérmica (GF AAS) e ainda por geração de hidretos (HG AAS) sendo esses dois últimos modos, amplamente utilizados para quantificação de metais em concentrações de traço e ultra traço com boa precisão e robustez experimental.

Outro segmento de técnicas de destaque são as espectrometrias com plasma indutivamente acoplado, em particular a ICP OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) e a ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), que permitem análises multielementares simultânea com limites de detecção extremamente baixos e ampla faixa linear de resposta, sendo consideradas como métodos de referência em análise avançadas. Revisões recentes (Vesković, Onija., 2025) demonstram que o ICP-MS, em especial, alcança limites de detecção na faixa abaixo de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e é capaz de realizar especiação química quando acoplado a técnicas de separação, como a cromatografia líquida, o que é fundamental para aplicações em toxicologia, ambiental e farmacêutica, onde a forma química do elemento influencia diretamente sua toxicidade e biodisponibilidade.

Métodos eletroanalíticos, como as técnicas de voltametria de redissolução anódica, oferecem alternativas sensíveis e de menor custo para detecção de íons metálicos em soluções, com limites de detecção comparáveis em alguns casos às

técnicas espectrométricas, sendo especialmente úteis em análises de campo ou quando recursos instrumentais mais sofisticados não estão disponíveis (Muñoz; Almeida; Angnes, 2017).

Além disso, revisões críticas (Ogrizek; Kroflič; Šala, 2022) apontam para técnicas complementares de espectrometria de massas acoplada a lasers (LA-ICP-MS) e ativação neutrônica instrumental (INAA) como ferramentas valiosas quando se busca perfis elementares com alta resolução espacial ou quando a preparação de amostras líquidas não é simples.

Em suma, a escolha da técnica analítica apropriada depende de fatores como a faixa de concentração dos metais de interesse, a complexidade da matriz, os requisitos de detecção e a necessidade de análise multielementar ou especiação química, contribuindo para uma análise mais abrangente e confiável em diferentes áreas da química analítica moderna.

## 1.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O planejamento experimental constitui-se em ferramenta metodológica de triagem fundamental para a investigação científica, pois permite estruturar a coleta de dados de modo a minimizar o número de ensaios sem sacrificar a validade das conclusões, dentro de um limite de experimentos estabelecido pela fração utilizada. Nesse sentido, delineamentos fatoriais são empregados para identificar, de forma eficiente, fatores que influenciam nas respostas esperadas, além de detectar interações relevantes entre variáveis (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

Quando o número de fatores cresce, os planejamentos fatoriais fracionários ( $2^{k-b}$ ) surgem como estratégia pragmática de triagem: ao admitir que interações de ordem superior são, em geral, pouco significativas, esses delineamentos “confundem” efeitos de alta ordem com efeitos principais, permitindo executar apenas uma fração dos experimentos do fatorial completo sem perda substancial de informação sobre os fatores mais influentes (Teófilo; Ferreira, 2006). Essa abordagem torna-se particularmente útil em fases iniciais do projeto, quando o objetivo é selecionar variáveis candidatas para etapas subsequentes de otimização, ao passo que, após a triagem, recorre-se a

planejamentos de superfície de resposta (por exemplo CCD ou Doehlert) para estimar parâmetros ótimos e modelar curvaturas nas regiões de interesse (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010). Assim, o uso combinado de fracionamento para triagem e de métodos de otimização para refinamento constitui um fluxo lógico e eficiente para experimentos complexos, assegurando rigor estatístico e economia de recursos.

## 2 OBJETIVOS

Quantificar os teores de cálcio, ferro e oxalato em plantas comestíveis não convencionais (Panc) utilizando planejamento fatorial para a otimização do preparo da amostra.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desenvolver e otimizar o preparo de amostras de Panc para a determinação de cálcio por F AAS e F AES, utilizando planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  como método de triagem experimental;
2. Validar o método analítico proposto quanto aos parâmetros de precisão, exatidão, linearidade e limite de detecção;
3. Aplicar e validar o método desenvolvido para a determinação de ferro por F AAS;
4. Avaliar o perfil mineral das espécies vegetais com base na concentração de cálcio e ferro determinadas;
5. Quantificar o teor de oxalato por titulometria redox e espectrofotometria UV-Vis para estimar sua interferência na biodisponibilidade de cálcio;

### 3 METODOLOGIA

Nesta seção serão descritos os recursos metodológicos que tornaram viáveis a execução deste trabalho.

#### 3.1 VIDRARIAS E UTENSÍLIOS

Foram utilizadas vidrarias e demais utensílios, de precisão volumétrica ou não, que comumente são empregados em laboratórios preparatórios e estão disponíveis no Laboratório Baccan, onde o projeto foi desenvolvido. Tais materiais foram higienizados com água e sabão neutro e, em seguida, descontaminados em ácido nítrico 10% v v<sup>-1</sup>, em tempo de 12 a 24h. Por fim os materiais foram enxaguados com água deionizada e secos à temperatura ambiente.

#### 3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para a quantificação do cálcio por extração assistida por ultrassom, foram preparadas soluções padrões a partir de um padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> de cálcio (SpecSol). No preparo de amostras, ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (65% v v<sup>-1</sup> P.A, Alphatec), ácido clorídrico HCl (37% v v<sup>-1</sup> P.A, Anidrol) e peróxido de hidrogênio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v v<sup>-1</sup>, Synth), todos de grau analítico, foram empregados em meio aquoso, usando água deionizada (18.2 Ωm). Também foi utilizado EDTA (Dinâmica ®) como agente quelante.

Para a determinação do teor de oxalato por extração via úmida e quantificação por permanganometria, foi necessário o preparo das soluções padrão a 2,0 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98,08% v v<sup>-1</sup> P.A Reagen), permanganato de potássio KMnO<sub>4</sub> (Cinética Reagentes e Soluções L.T.D.A) a 0,02 mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1000 mg L<sup>-1</sup> (Isofar Produtos Químicos L.T.D.A) e água deionizada foram utilizadas.

#### 3.3 EQUIPAMENTOS

Para o desenvolvimento deste trabalho os seguintes equipamentos e acessórios foram necessários: Espectrômetro de absorção atômica com chama (F AAS) (Thermo Fisher Scientific, Solaar iCE 3500, EUA), o fotômetro de chama (F AES) (Digimed, DM-64-4E, Brasil) e demais equipamentos disponíveis no Departamento de Química da UFJF

tais como: banho ultrassônico (Elga, Elmasonic Select, Alemanha), phmetro de bancada (Mettler Toledo, Five Easy, China), balança analítica (Mettler Toledo, ME204, China), Estufa (Odontobras, EL1.3, Brasil) e deionizador (Elga, 18.2  $\Omega$ m, Purelab Select-Q, Inglaterra) utilizados para o preparo das amostras. Além disso também foram usados: Espectrofotômetro UV-Vis (Ocean Optics USB4000), Banho de Ultrassom (Elma, Elmasonic Select), Bomba de Vácuo (Solab SL 60) e Chapa de Aquecimento (Thelga), que estavam disponíveis nas dependências do Departamento de Química, onde o projeto foi executado.

### **3.4 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS**

Cerca de 500 g de cada uma das cinco espécies (Taioba, Caruru, Peixinho da Horta, bertalha e Ora pro nobis) foram coletadas e fornecidas pelo Departamento de Nutrição da Universidade Federal de Juiz de Fora, oriundas de cultivo próprio na horta do mesmo Departamento.

### **3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2<sup>5-1</sup>**

Foi elaborado e realizado um planejamento fatorial fracionário com 5 fatores (Técnica, tempo de reação, aquecimento, mistura reagente e agente quelante) para estabelecer um método robusto para o preparo das diferentes amostras de plantas, previamente às análises. Através de uma triagem desses fatores (variáveis) realizada pelo planejamento, na qual cada um dos fatores é variado em 2 níveis (+ e -). Alguns dos níveis de variação fatorial foram escolhidos a partir das informações concebidas por testes preliminares, como os das misturas reagentes e temperaturas envolvidos nos processos de solubilização e extração dos analitos. Enquanto outros níveis de variação foram escolhidos devido ao uso das diferentes técnicas de análise (-; F AES e +; F AAS)

### **3.6 PREPARO DE AMOSTRA E QUANTIFICAÇÃO DO CÁLCIO POR F AAS E F AES**

Para a quantificação do cálcio, as amostras de Panc foram desidratadas e secas em estufa durante 2 horas a 105°C, em seguida, pulverizadas em um mixer utilizado como moinho de facas. Após isso, foram pesadas 16 amostras compostas de 1 g contendo alíquotas de aproximadamente 0,200 g de cada uma das cinco espécies de

Panc estudadas. Seguindo o planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$ , apresentado na **Tabela 1**, as amostras foram submetidas à extração assistida por ultrassom. Para isso, as amostras foram acondicionadas em tubos falcon, onde foi adicionado a mistura reagente equivalente para cada ensaio de acordo com o planejamento: 2,00 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado + 6,00 mL de  $\text{HCl}$  concentrado ( $v v^{-1}$ ) e a segunda mistura 4,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  29% ( $v v^{-1}$ ) + 6,00 mL de  $\text{HCl}$  concentrado. Depois foram adicionados 100 mg do agente quelante EDTA às amostras correspondentes.

Tabela 1 – Ordem dos experimentos para otimizar o método de análise.

Ensaio	Equipamento (E)	Tempo (T) (min)	Aquecimento (A)	Mistura reagente (MR)	Agente quelante (Q)(EDTA)
1	F AES (-)	15 (-)	sem (-)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}(+)$	com (+)
2	F AAS (+)	15 (-)	sem (-)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}(+)$	sem (-)
3	F AES (-)	30 (+)	sem (-)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}(+)$	sem (-)
4	F AAS (+)	30 (+)	sem (-)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}(+)$	com (+)
5	F AES (-)	15 (-)	com (+)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}(+)$	sem (-)
6	F AAS (+)	15 (-)	com (+)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}(+)$	com (+)
7	F AES (-)	30 (+)	com (+)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}(+)$	com (+)
8	F AAS (+)	30 (+)	com (+)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}(+)$	sem (-)
9	F AES (-)	15 (-)	sem (-)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} (-)$	sem (-)
10	F AAS (+)	15 (-)	sem (-)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} (-)$	com (+)
11	F AES (-)	30 (+)	sem (-)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} (-)$	com (+)
12	F AAS (+)	30 (+)	sem (-)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} (-)$	sem (-)
13	F AES (-)	15 (-)	com (+)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} (-)$	com (+)
14	F AAS (+)	15 (-)	com (+)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} (-)$	sem (-)
15	F AES (-)	30 (+)	com (+)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} (-)$	sem (-)
16	F AAS (+)	30 (+)	com (+)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} (-)$	com (+)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

### 3.7 CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS PARA A QUANTIFICAÇÃO DE CÁLCIO

As análises das amostras foram feitas por F AAS e F AES, com base nas condições recomendadas pelos fabricantes dos equipamentos para a análise de soluções aquosas. Os parâmetros instrumentais principais são mostrados na Tabela 2 para F AAS e na Tabela 3 para F AES.

**Tabela 2.** Parâmetros Instrumentais utilizados para determinação de Ca por F AAS.

<b>Ca</b>	
<b>Comprimento de Onda (nm)</b>	317,933
<b>Corrente da lâmpada (mA)</b>	10
<b>Resolução espectral (nm)</b>	0,5
<b>Faixa de Trabalho (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1,0 - 20,0 <sup>a</sup>
<b>Vazão do acetileno (L/min)</b>	4,0
<b>Mistura Gasosa</b>	Acetileno - óxido nitroso

Fonte: Manual do Espectrômetro, 2004; (a) Moreira, 2023.

**Tabela 3.** Parâmetros Instrumentais empregados na determinação de Ca por F AES, conforme as recomendações do fabricante do equipamento.

<b>Ca</b>	
<b>Faixa de trabalho (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1-100
<b>Volume de aspiração (mL/min)</b>	7,0
<b>Mistura gasosa</b>	Butano - ar comprimido

Fonte: Manual do Espectrômetro. Disponível em [www.digimed.ind.br](http://www.digimed.ind.br) Acesso em 05 de abril de 2024.

### **3.8 CONDIÇÕES DE PREPARO DE AMOSTRA E QUANTIFICAÇÃO DO FERRO POR F AAS**

Foram pesados 1 grama de amostra de cada uma das cinco espécies de Panc avaliadas, que então foram submetidas às mesmas etapas de secagem e pulverização descritas no item 3.6. Posteriormente o processo de extração assistida por ultrassom foi aplicado conforme o resultado mais assertivo para a determinação do cálcio, obtido do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$ .

Essa estratégia foi tomada como parte da avaliação de parâmetros como seletividade, precisão e exatidão referentes à metodologia empregada neste estudo de caso. Os resultados elucidando a escolha das variáveis aplicadas para a quantificação do ferro serão expostos e discutidos no item 3.9.

### **3.9 CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS PARA A QUANTIFICAÇÃO DE FERRO**

Os parâmetros instrumentais principais são mostrados na Tabela 4. As análises das amostras foram feitas por F AAS, assim como para cálcio, com base nas condições recomendadas para a análise de soluções aquosas, pelos fabricantes dos equipamentos. Por se tratar da mesma matriz, não foram necessárias muitas alterações nas condições de análise, limitando-se somente aos parâmetros ópticos do equipamento e à mistura gasosa, que não é a mesma para os dois elementos estudados.

**Tabela 4.** Parâmetros Instrumentais empregados na determinação de Fe por F AAS.

	<b>Fe</b>
<b>Comprimento de Onda (nm)</b>	248,3
<b>Corrente da lâmpada (mA)</b>	10
<b>Resolução espectral (nm)</b>	0,2 <sup>a</sup>
<b>Faixa de Trabalho (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,5 - 5,0
<b>Vazão do acetileno (L min<sup>-1</sup>)</b>	1,1-1,3
<b>Mistura Gasosa</b>	Acetileno - ar comprimido

Fonte: Manual do Espectrômetro, 2004; (a) Moreira, 2023.

### 3.10 VALIDAÇÃO ANALÍTICA

A validação do método proposto foi aplicada por meio da avaliação de parâmetros de mérito como exatidão, precisão e linearidade. Para o cálculo ou obtenção dos limites de detecção e quantificação foram utilizadas soluções do branco analítico, correspondente ao procedimento de preparo das amostras (extração). Estes brancos foram analisados pelas técnicas de F AAS e F AES empregando as condições de preparo otimizadas.

A partir dessas análises, foram calculadas as características de desempenho da quantificação do cálcio: coeficiente angular e linear das curvas analíticas, os valores de LD e LQ e os coeficientes de determinação. Além disso, empregou-se a análise da variância (ANOVA) para avaliar a regressão e falta de ajuste das curvas analíticas estabelecidas.

O limite de detecção foi calculado pela Equação 1, de acordo com as recomendações do INMETRO (INMETRO, 2020).

$$LD = \frac{(3 \cdot s)}{a} \quad \text{Eq. (1)}$$

$s$  = desvio-padrão das leituras de soluções do branco analítico;

$a$  = inclinação da curva analítica

Já o LQ foi determinado pela Equação 2, sendo que após seu cálculo o valor encontrado foi testado utilizando amostras independentes, para confirmar se o valor estimado é representativo e corresponderia a leituras com precisão adequada (INMETRO, 2020).

$$LQ = \frac{(10 \cdot s)}{a} \quad \text{Eq. (2)}$$

Por fim, a linearidade foi definida avaliando-se o coeficiente de correlação linear das curvas analíticas, construídas com no mínimo cinco níveis de concentração e em triplicatas autênticas. (INMETRO,2020). A exatidão determinada deu-se por meio de ensaios de adição e recuperação de analito, sendo feita pela adição de diferentes concentrações do analito na amostra antes do preparo e, em seguida, realizando com as amostras adicionadas (ou fortificadas) todo o procedimento analítico (INMETRO, 2020). O cálculo utilizado para obter o valor de recuperação, em porcentagem, é obtido pela Equação 3.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{(C1 - C2)}{(C3)} \cdot 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

$C1$ : concentração do analito na amostra fortificada

$C2$ : concentração do analito na amostra não fortificada

C3: concentração do analito adicionado à amostra fortificada (INMETRO, 2020).

### **3.11 QUANTIFICAÇÃO DO OXALATO POR TITULAÇÕES REDOX DE PERMANGANOMETRIA**

A partir da metodologia adaptada de Pinheiro *et al.* 2021, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas com papel toalha para posteriormente serem pesadas e maceradas em um cadinho de porcelana. O material macerado foi transferido para um béquer de 100 mL onde foram adicionados 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . As amostras foram aquecidas à 100 °C em banho-maria durante uma hora para a extração do ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Após resfriar à temperatura ambiente, a mistura resultante foi filtrada em um kitassato usando um funil de porcelana, bomba de vácuo e papel de filtro e levada a repouso por 24 horas dentro de tubos Falcon. Feito isso, foi pipetado o volume de 1,00 mL do filtrado e transferido para um erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 mL de solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e fenolftaleína. Foi utilizada a permanganometria para a determinação dos teores de oxalato. Para isso, uma solução padrão de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) 0,02 mol  $\text{L}^{-1}$  foi preparada para a titulação das amostras. O ponto final da titulação foi aferido quando o titulado, solução incolor, apresentou a permanência da coloração rosa claro.

### **3.12 DETERMINAÇÃO DO OXALATO POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS**

Inicialmente foi preparada uma solução padrão de ácido oxálico 1000 mg  $\text{L}^{-1}$ , que deu origem a soluções de 10, 30, 60, 90, 120 e 160 mg  $\text{L}^{-1}$  para que a curva de padronização fosse construída. Em seguida, foram pipetados 0,50 mL da solução de amostra, transferindo-a diretamente para uma cubeta e completando o volume com 2,50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 mol  $\text{L}^{-1}$  e 1 mL de  $\text{KMnO}_4$  0,003 mol  $\text{L}^{-1}$ . Em seguida, o espectrofotômetro foi calibrado, definindo o “zero de absorvância” com o porta cubetas vazio e calibrado. Posteriormente, foi lido o branco e as amostras nos comprimentos de onda de 650 a 450 nm, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm. Nessa etapa foi identificado o comprimento

de onda de máxima absorvência, no qual os valores obtidos foram usados para os cálculos. Todo o procedimento foi realizado em duplicata.

#### 4 RESULTADOS GERAIS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados e discutidos, inicialmente, as condições analíticas de desempenho instrumental alcançadas para realizar a determinação e quantificação do cálcio por F AAS. Os estudos de validação da curva analítica e a construção e avaliação do Planejamento Fatorial Fracionário  $2^{5-1}$  foram realizados utilizando o software Microsoft Excel 365. Após a avaliação das variáveis do Planejamento e suas significâncias para a extração e quantificação do analito, são apresentados os resultados do teste de adição e recuperação e a comparação entre F AAS x F AES no que diz respeito à quantificação do cálcio nas condições indicadas pelo Planejamento Fatorial Fracionário  $2^{5-1}$ , como também para a melhor condição encontrada para ambas as técnicas, ou seja, o ensaio que obteve a melhor resposta entre os dois equipamentos. Além disso, foi feito um estudo de validação da eficiência da Extração Assistida por Ultrassom (EAU), método escolhido para extrair o cálcio das amostras nos estudos. Essa validação foi feita comparando a EAU com resultados obtidos através da calcinação em forno do tipo mufla, que é um método clássico bem estabelecido, no qual não sobra resíduos da amostra e a obtenção do analito não volátil em forma livre é considerada de alta eficiência. Os experimentos por EAU e forno mufla realizados para esse estudo seguiram as condições experimentais obtidas do ensaio de melhor desempenho do Planejamento Fatorial Fracionário  $2^{5-1}$ , a fim de se garantir uma padronização entre os métodos para compará-los a 95% de confiança.

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho indicam que as metodologias adotadas foram adequadas para a determinação de cálcio, ferro e oxalato nas espécies de Panc avaliadas, permitindo não apenas a quantificação desses constituintes, mas também uma interpretação integrada de seus efeitos no perfil nutricional das amostras.

Para o ferro, a extração assistida por ultrassom seguida de determinação por F AAS apresentou desempenho analítico satisfatório, evidenciado pela boa linearidade da curva analítica ( $R^2 = 0,995$ ) e por limites de detecção e quantificação de  $0,19 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,58 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, valores compatíveis com a faixa de concentração esperada para matrizes vegetais (Rodrigues; Pereira-Filho; Pereira, 2024). Os ensaios

de recuperação, com valores entre 97,3 % e 101,4 %, associados a baixos desvios padrão, reforçam a confiabilidade do método, assim como a análise do material de referência de folhas de espinafre, cujo resultado ( $4,27 \pm 0,45 \text{ mg g}^{-1}$ ) mostrou boa concordância com o valor certificado. Esses dados indicam que o procedimento foi capaz de fornecer resultados precisos e exatos mesmo em matrizes complexas, como folhas vegetais.

Quanto ao oxalato, os resultados evidenciaram diferenças marcantes entre as espécies estudadas, com teores variando de  $23,5 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$  para a ora-pro-nóbis até  $114,5 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$  para o caruru. A taioba também apresentou teor elevado ( $97,7 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ), enquanto bertalha ( $87,8 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ) e Peixinho da Horta ( $33,1 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ) exibiram valores intermediários ou mais baixos. Esses dados confirmam a elevada variabilidade do oxalato entre Panc, reforçando que generalizações sobre seu potencial antinutricional devem ser feitas com cautela. A comparação entre os métodos de permanganometria e espectrofotometria UV-Vis mostrou concordância satisfatória na maioria das amostras, com RSDs geralmente inferiores a 6%, indicando boa precisão. Entretanto, observou-se uma maior discrepância para a ora-pro-nóbis (RSD = 16,1%), sugerindo influência mais pronunciada de efeitos de matriz ou interferências espectrais nessa espécie, o que aponta para limitações do método instrumental para algumas espécies vegetais.

#### 4.1 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de desempenho alcançados para a quantificação do cálcio por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama F AAS.

**Tabela 5.** Figuras de mérito para a quantificação de cálcio por F AAS.

Elemento	<sup>a</sup> Sensibilidade	<sup>b</sup> Intercepto	<sup>c</sup> LD (mg L <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> LQ (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ca	0,038 ± 0,001	-0,029±0,01	0,710	2,134	0,9997 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>coeficiente angular da curva analítica. <sup>b</sup>coeficiente linear da curva analítica. <sup>c</sup>valores de LD dentro dos parênteses em % m/m de cálcio. <sup>d</sup>coeficiente de determinação.

Fonte: Autoria Própria

O valor de Ca quantificado para os 16 experimentos mostrou-se maior que o LQ, o que indica que a quantificação foi realizada com coerência. Além disso, foi empregada a análise de variância (ANOVA) para avaliar a regressão e falta de ajuste da curva analítica (Tabela 6).

Tabela 6 – ANOVA e Validação do modelo da curva analítica.

Fonte de Validação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F Calculado	F (5%) tabelado
<b>Regressão</b>	0,0185	2 (p - 1)	0,0020	MQR/MQr = 49,41	F <sub>2,10</sub> = 4,10
<b>Resíduos</b>	0,0003	15 (n - p)	0,0003		

Variância Explicada = 99,0%. MQR (Média Quadrática da Regressão), MQr (Média Quadrática do Resíduo), p (Número de parâmetros no modelo); n (Número total de observações) F<sub>2,10</sub> (Teste F tabelado para os graus de liberdade utilizados)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A linearidade da curva analítica do cálcio foi expressa usando o coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,999$ ), indicando uma ótima relação linear. Contudo, para validação de procedimentos analíticos é recomendado que a linearidade seja avaliada por métodos estatísticos de análise de variância (ANOVA), conforme aplicado por Silva et. al 2023 e Souza et. al 2020. Foi aplicado o teste F para verificar a significância da regressão, uma vez que um  $F_{\text{calculado}}$  maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  indica uma regressão linear adequada e, conseqüentemente, um modelo matemático que represente satisfatoriamente o experimento. O modelo apresenta um  $F_{\text{calculado}}$  (49,414) maior que o  $F_{2,10\text{tabelado}}$  (4,10) indicando uma regressão linear ideal. Desse modo, pode se considerar, com 95% de confiança, que a curva analítica está significativamente adequada e bem ajustada para a quantificação do cálcio.

#### **4.2 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS APLICADAS NO FATORIAL FRACIONÁRIO $2^{5-1}$**

Foi construído um Planejamento Fatorial Fracionário  $2^{5-1}$  para elaborar a triagem de cinco variáveis experimentais com o objetivo de descartar aquelas que não são significativas para o objetivo do experimento, ou seja, o resultado esperado, a partir de uma avaliação quantitativa sobre a influência de cada uma sobre a resposta de interesse e também a de possíveis interferências provocadas por interações de alguns fatores sobre outros. O planejamento construído e as concentrações de cálcio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidas pelas técnicas espectrométricas (F AES e F AAS) são apresentados na Tabela 4. A Tabela 8 foi construída com base na Matriz X do planejamento fracionário  $2^{5-1}$  (Tabela 7) e apresenta as cinco variáveis e os dois níveis de avaliação (positivo (+) e negativo (-)), obtendo-se 16 experimentos; nela estão expressas as concentrações em  $\text{mg g}^{-1}$  de Ca obtidas dos experimentos

Tabela 7 – Matriz X de sinais das variáveis da matriz do planejamento fatorial fracionário.

Ensaio	Média	1	2	3	4	5=1 234	1,2	1,3	1,4	1,5	2,3	2,4	2,5	3,4	3,5	4,5
1	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
2	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
3	+	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+
4	+	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-
5	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-
7	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-
8	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+
9	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-
10	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+
11	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+
12	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-
13	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+
14	+	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-
15	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 8 – Planejamento Fatorial dos experimentos com as respostas obtidas.

Ensaio	Equipamento	Tempo (min)	Aquecimento	Mistura reagente	Agente quelante (EDTA)	Ca (mg g <sup>-1</sup> )
1	F AES	15	sem	HNO <sub>3</sub> + HCl	com	60,94
2	F AAS	15	sem	HNO <sub>3</sub> + HCl	sem	63,47
3	F AES	30	sem	HNO <sub>3</sub> + HCl	sem	62,21
4	F AAS	30	sem	HNO <sub>3</sub> + HCl	com	72,03
5	F AES	15	com	HNO <sub>3</sub> + HCl	sem	65,75
6	F AAS	15	com	HNO <sub>3</sub> + HCl	com	59,75
7	F AES	30	com	HNO <sub>3</sub> + HCl	com	62,63
8	F AAS	30	com	HNO <sub>3</sub> + HCl	sem	66,12
<b>9</b>	<b>F AES</b>	<b>15</b>	<b>sem</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HCl</b>	<b>sem</b>	<b>58,26<sup>a</sup></b>
10	F AAS	15	sem	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCl	com	62,68
11	F AES	30	sem	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCl	com	65,43
12	F AAS	30	sem	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCl	sem	72,03
13	F AES	15	com	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCl	com	67,90
14	F AAS	15	com	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCl	sem	65,73
15	F AES	30	com	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCl	sem	64,78
<b>16</b>	<b>F AAS</b>	<b>30</b>	<b>com</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HCl</b>	<b>com</b>	<b>76,79<sup>b</sup></b>

<sup>a</sup> ensaio com o menor teor de Ca (mg g<sup>-1</sup>) obtido; <sup>b</sup> ensaio com o maior teor de Ca (mg g<sup>-1</sup>) obtido.  
 Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

### 4.3 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS

Foi realizado o cálculo dos efeitos de cada variável e dos efeitos das suas interações e para isso, foi necessário transpor a Matriz X e multiplicá-la pelo vetor  $\mathbf{y}$ , que é a coluna com as respostas da concentração de cálcio. Após isso, a multiplicação da Matriz X Transposta pelo vetor de respostas ( $\mathbf{X}^t \times \mathbf{y}$ ) foi dividida pela metade do número de experimentos diferentes realizados, obtendo-se os valores dos efeitos das variáveis e de suas interações. Os efeitos se referem à subtração entre duas médias, a média do nível superior (+) menos a média do nível inferior (-), encontrando-se a diferença entre elas. Como a metade dos experimentos é realizada em cada nível, os valores dos efeitos são divididos pela metade do número de ensaios realizados.

$$Efeitos = \frac{X^t * y}{2^{5-2}} \quad (\text{Eq. 4})$$

O efeito da média foi obtido dividindo a multiplicação ( $\mathbf{X}^t \times \mathbf{y}$ ) (Eq. 4) pelo número total de experimentos, obtendo assim o efeito global médio (Eq. 5).

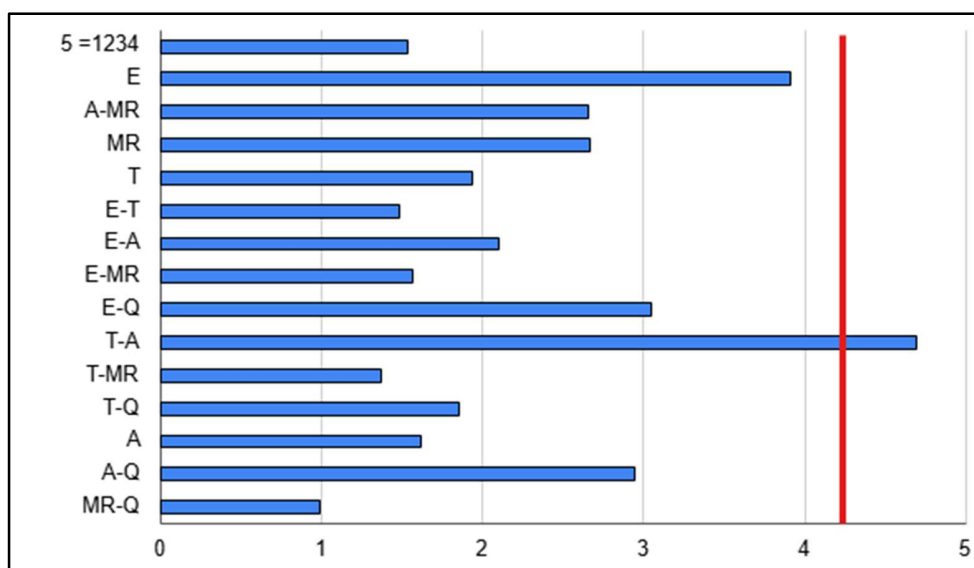
$$Efeito\ da\ média = \frac{X^t * y}{2^{5-1}} \quad (\text{Eq. 5})$$

A estimativa da incerteza para cada efeito foi analisada com 95% de confiança através das interações dos efeitos de maior ordem e considerando um grau de liberdade para cada um desses efeitos, totalizando 10 graus de liberdade ( $t_{student} = 2,228$ ). O efeito da interação das variáveis tempo e aquecimento ( $X_{TA}$ ) foi o que apresentou o maior valor dentre as interações, ficando muito acima quando comparado com os demais, e por isso, a estimativa da incerteza foi calculada somente com as outras 9 interações dos efeitos de maior ordem. E considerando um grau de liberdade para cada um desses efeitos, totalizando 9 graus de liberdade ( $t_{student} = 2,262$ ).

#### 4.4 AVALIAÇÃO DA SIGNIFICÂNCIA DOS EFEITOS

A Figura 1 mostra os efeitos significativos das variáveis avaliadas. Nela, as variáveis que ultrapassam o limite crítico calculado, representado pela linha vermelha, são consideradas significativas para a extração e quantificação do cálcio das amostras avaliadas.

Figura 1 – Representação gráfica da significância das variáveis estudadas e de suas interações.



A(Aquecimento), E (Equipamento F AAS ou F AES), T (Tempo), Q (Agente Quelante - EDTA), MR (Mistura Reagente).

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Pode-se observar que somente a interação entre as variáveis tempo de extração (T) e aquecimento (A) foram significativas e positivas para a extração e quantificação do cálcio pelas técnicas de espectrometria de absorção e emissão atômica por chama. Nota-se também uma tendência da variável equipamento (E) em se aproximar do limite de significância, visto que valores maiores de cálcio foram quantificados ao utilizar a espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS). Porém isso não ocorre de maneira significativa pois os valores das concentrações obtidas se mantêm próximos entre si independente da técnica utilizada, como mostrou a Tabela 4, indicando que o

método de preparo de amostra desenvolvido aplica-se satisfatoriamente em ambas as técnicas avaliadas, atingindo os limites de detecção e de quantificação esperados.

A significância de cada efeito foi calculada a partir da multiplicação do *t student*, 2,262 (95 % de confiança) pela estimativa do erro padrão do efeito. Para isso, a variância de cada efeito e a variância conjunta foram obtidas para o cálculo da estimativa da incerteza, como mostram as equações de 6 a 9.

$$Var\ individual = (X_{ij})^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

$X_{ij}$ : efeitos das interações entre as variáveis.

$$Var\ conj. = Média [(X_{12})^2 + \dots + (X_{45})^2] \quad (\text{Eq. 7})$$

$$s\ exp = \sqrt{Var\ conj.} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

s exp: estimativa do erro padrão do efeito.

$$Significância\ dos\ efeitos = t\ student\ (0.05) \times s\ exp \quad (\text{Eq. 9})$$

É de se esperar que o aquecimento durante o tempo de reação influencie positivamente e permita uma maior extração de um analito não volátil ao utilizar o procedimento de extração assistida por ultrassom. Durante o processo de sonicação, a aplicação de ondas ultrassônicas em amostras líquidas com partículas sólidas em suspensão provoca reações químicas e físicas relevantes, como o aumento da área de superfície de contato (sólido/líquido), causado pela fragmentação de partículas, facilitada pelo colapso de microbolhas de gás aquecido. Durante esse fenômeno, de acordo com Suslick *et al.*, (1999) o colapso das microbolhas produzidas pelo efeito do ultrassom resulta em temperaturas instantâneas da ordem de 5200 K na fase gasosa e 1900 K na interface gás/líquido, com taxa de aquecimento e resfriamento da ordem de  $10^{10}$  Ks<sup>-1</sup>. E além disso, geralmente são aplicadas temperaturas no entorno de 60 °C nos banhos de ultrassom, sendo fundamentais para otimizar a eficiência da extração. Nos

procedimentos de amostragem de suspensões com agitação ultrassônica uma fração significativa do analito é extraída para a fase líquida, melhorando, em alguns casos, a precisão e a exatidão (Suslick et. al, 1999).

A variável Mistura Reagente (MR) não se mostrou significativa para a extração e quantificação do cálcio nestes experimentos, sendo ambas as combinações empregadas, satisfatórias para o procedimento assistido por ultrassom, levando a desempenho semelhantes. Isso pode ser explicado por tanto na solução de água régia ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl} 1:3$ ) quanto para a de  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ , o ácido clorídrico libera íons de cloreto em alta concentração, que formam complexos solúveis em solução aquosa com os íons metálicos resultantes.

A variável Agente Quelante (Q), (aqui usados 0,5 g) de acordo com os dados obtidos do planejamento fatorial fracionário, também não se mostrou significativa para os resultados. O que pode ser explicado pelo teor de complexos solúveis formados a partir dos íons metálicos resultantes da degradação da amostra com os íons de cloreto dos reagentes empregados estarem influenciando uma competição ou uma baixa taxa de ligação destes íons com os átomos de nitrogênio e grupos carboxílicos do EDTA para a formação dos quelatos. Além disso, a constante de formação ( $K_f$ ) do complexo Ca-EDTA ( $\text{CaY}^{2-}$ ) é da ordem de  $10^{10}$ , o que, apesar de indicar uma interação significativa, pode não ser suficiente para garantir uma complexação eficiente em determinadas condições experimentais, como por exemplo, sob o efeito do pH do meio, visto que a constante de formação ( $K_f$ ) é dependente do pH. Nas soluções das amostras, o pH é de  $\approx 2$ , o que acaba influenciando na baixa complexação, pois o complexo  $\text{CaY}^{2-}$  é mais estável em pH entre 10 e 11 ( $\alpha_4 = 0,36$ ), que é onde o EDTA está quase totalmente na forma  $\text{Y}^{4-}$ . No meio ácido das soluções das amostras os grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) e grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ) do EDTA ficam protonados, interferindo negativamente na complexação, pois as carboxilas ficam estáveis como  $-\text{COOH}$  ao invés de  $-\text{COO}^-$ , que é a forma que se liga aos íons metálicos, assim como as aminas, que quando protonadas se apresentam como  $\text{NH}_3^+$ , perdendo a capacidade de coordenar com o cátion metálico. Nesse sentido, apesar do complexo Ca-EDTA ser relativamente estável, outros metais com EDTA possuem estabilidades superiores em pH mais baixo, como  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\log K_f =$

14,3),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\log K_f = 25,1$ ) ou  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\log K_f = 18,8$ ). Isso indica que, nessas condições, o cálcio pode não ser complexado, especialmente se houver outros íons competindo. O valor da constante reflete a estabilidade do complexo formado: quanto maior o  $K_f$ , mais favorecida é a formação do quelato. No entanto, a presença de íons competitivos e a possível complexação prévia do cálcio com outros ligantes presentes na matriz da amostra podem reduzir a efetividade do EDTA na quantificação. Dessa forma, nos 16 ensaios realizados a presença ou a ausência do EDTA não foi significativa para a quantificação do cálcio.

#### 4.5 TESTES DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO DO MÉTODO OTIMIZADO

Os testes de adição e recuperação foram realizados para cálcio e para ferro, adicionando-se diferentes proporções do analito em amostras previamente à etapa de preparo, sendo elas, 15, 20 e 25  $\text{mg L}^{-1}$  para cálcio e 0.5, 1.0 e 1.5  $\text{mg g}^{-1}$  para ferro. Os ensaios seguiram o procedimento analítico com a finalidade de validar a exatidão do método desenvolvido como parte complementar de sua otimização. A recuperação média foi de 98% para o cálcio e os demais percentuais de recuperação variaram de 87 a 109 %, adequando-se a uma faixa aceitável, com desvios padrão máximos inferiores a 2%, como mostra a Tabela 9. Os dados contidos na Tabela 9 indicam uma boa exatidão e repetibilidade. Assim, demonstrando a eficiência da EAU para a quantificação de cálcio nas cinco amostras de PANC estudadas.

Tabela 9 – Valores médios do ensaio de adição e recuperação de cálcio em amostras fortificadas (n = 3).

Amostra Composta	Adição Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Resultado ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
1	15	14,7 ± 1,60	98
2	20	19,2 ± 0,32	96
3	25	25,1 ± 0,01	101

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os ensaios de fortificação de ferro obtiveram uma variação de recuperação entre 97,3 a 101,4% com desvio padrão máximo inferior a 0,02. Valores satisfatórios para atestar uma boa exatidão acompanhada também de alta repetibilidade. A Tabela 10 contém os valores obtidos para as recuperações de Fe nas amostras fortificadas.

Tabela 10 – Valores médios do ensaio de adição e recuperação de ferro em amostras fortificadas (n = 3).

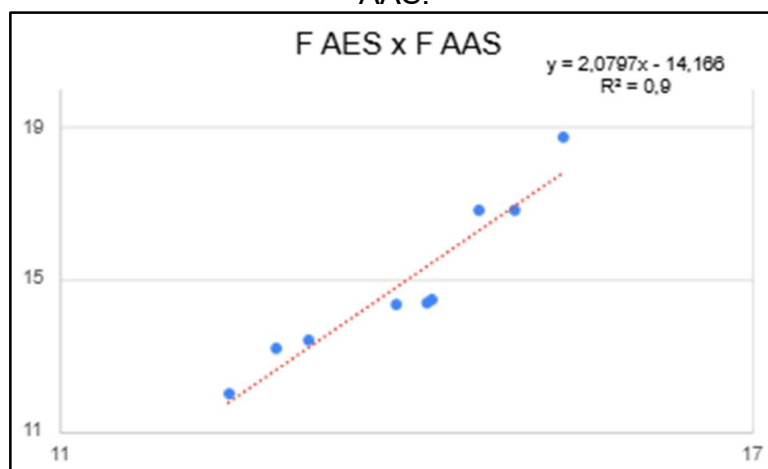
<b>Amostra</b>	<b>Adição Fe (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Resultado (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>1</b>	0,5	0,5 ± 0,005	97,9
<b>2</b>	1,0	1,0 ± 0,006	101,0
<b>3</b>	1,5	1,5 ± 0,014	100,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

#### 4.6 AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO F AAS X F AES

A avaliação da relação entre os ensaios realizados usando as técnicas de espectrometria atômica estudadas foi feita a partir da análise da linearidade entre os conjuntos de dados com testes estatísticos como a análise de correlação de Pearson (Equação 10) e teste t pareado (Equação 11), para uma comparação mais robusta, além das informações de significância de cada técnica como variáveis obtidas do planejamento fatorial fracionário.

Figura 2 – Distribuição linear entre os ensaios de quantificação de Ca por F AES e F AAS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O gráfico que ilustra a linearidade entre as técnicas de F AES e de F AAS é mostrado na **Figura 2**. A partir do gráfico foram calculados os coeficientes de determinação  $R^2$  e de correlação  $r$ , bem como parâmetros de desvio padrão e RSD (%). A Tabela 11 apresenta os resultados das avaliações estatísticas que comprovam a equiparidade das técnicas avaliadas para a determinação de cálcio nas condições de preparo de amostras desenvolvido.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{FAAS,i} - \underline{X}_{FAAS})(X_{FAES,i} - \underline{X}_{FAES})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{FAAS,i} - \underline{X}_{FAAS})^2 * \sum_{i=1}^n (X_{FAES,i} - \underline{X}_{FAES})^2}} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde:

$X_{FAAS,i}$  e  $X_{FAES,i}$ : são os valores individuais das concentrações obtidas por F AAS e F AES.

$\underline{X}_{FAAS}$  e  $\underline{X}_{FAES}$ : são as médias das concentrações obtidas de cada método.

Tabela 11 – Correlação entre a relação F AES e F AAS.

<b>Método</b>	<b>Média Ca (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Desvio Padrão da diferença</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Teste t pareado <math>\alpha = 0,05</math></b>	<b>Análise de correlação de Pearson (r)</b>
<b>F AES</b>	63,400	1,09	3,26	2,99	0,213
<b>F AAS</b>	67,400	2,03	6,10		

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O valor encontrado para o Teste t pareado sugere que há uma diferença significativa a 95% de confiança entre o uso das técnicas de F AAS e F AES na determinação do cálcio, pois o valor calculado é maior que t crítico (2,365), ou seja, fora da região de aceitação, logo tende-se a rejeitar a hipótese nula e constatar diferença entre os resultados obtidos das duas técnicas. No entanto, a análise de correlação de Pearson, também calculada, indica uma correlação fraca e positiva, uma vez que seu coeficiente varia de -1 a 1 e o valor calculado foi 0,213. Ou seja, embora o Teste t pareado indica a diferença entre as duas técnicas, elas não estão fornecendo resultados muito discrepantes, há variações que podem ser decorrentes de diferenças nos princípios analíticos de cada uma, em outras palavras, quando uma técnica detecta mais cálcio, a outra tende a detectar um pouco mais também, mas essa relação não é forte. Durante o cálculo do coeficiente da correlação de Pearson também obtém-se o p-valor, usado para testar hipóteses e avaliar a probabilidade de se obter correlação entre os objetos analisados. Neste caso, o valor de p encontrado foi de 0,613, ( $p > 0,05$ ) indicando que mesmo que a hipótese nula fosse aceita não há evidências estatísticas suficientes para afirmar que existe uma correlação real. Ou seja, a relação entre F AES e F AAS avaliada no Teste t como significativa não pode, sozinha, afirmar que uma das técnicas tenha sido mais significativa para a quantificação do cálcio do que outra. Isso corrobora com os resultados obtidos do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$ . Dessa forma outras formas de avaliação dessa variável podem ser feitas, como por exemplo, aumentando o N amostral.

#### 4.7 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

A quantificação do cálcio também foi realizada em amostras preparadas através da calcinação em forno do tipo mufla para fins de comparação da eficiência da extração assistida por ultrassom com um método clássico bem estabelecido. Para isso, foram preparadas 9 amostras de 1 g de amostra composta das 5 espécies vegetais avaliadas (Taioba, Bertalha, Caruru, Peixinho da Horta e Ora Pro Nobis) e levadas à calcinação na mufla a 550°C durante uma hora e meia para a obtenção das cinzas. Após isso, as cinzas foram solubilizadas em balão volumétrico de 50,00 mL de solução de HNO<sub>3</sub> 2% (v v<sup>-1</sup>) e filtradas em tubos falcon para posterior análise por F AAS. O resultado médio da quantificação do cálcio nas amostras obtidas das cinzas foi de 69,38 (mg g<sup>-1</sup>).

Os experimentos foram analisados por F AAS no mesmo dia que os ensaios do planejamento fatorial fracionário 2<sup>5-1</sup>, com a mesma calibração e características de precisão e exatidão da curva analítica, avaliadas por Sensibilidade, Intercepto, LD (mg L<sup>-1</sup>), LQ (mg L<sup>-1</sup>), R<sup>2</sup> e ANOVA que podem ser conferidos nas **Tabelas 5 e 6**. Os teores de cálcio obtidos dessas amostras estão próximos aos quantificados dos extratos assistidos por ultrassom, a comparação entre os métodos foi feita através dos parâmetros de desvio padrão e RSD entre os teores quantificados, como mostra a **Tabela 12**.

Tabela 12 – Cinzas vs Extração Assistida por Ultrassom (EAU).

<b>Método</b>	<b>Média Ca (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Teste t α = 0,05</b>
<b>Cinzas</b>	69,38	1,35	3,42	0,0031
<b>EAU</b>	65,41	1,87	3,19	

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Na da Tabela 12 é possível comparar as concentrações de cálcio das amostras obtidas do método de cinzas por calcinação em forno mufla e com os valores obtidos a partir da extração assistida por ultrassom, para atestar a eficiência da EAU perante ao método clássico e analisar alguns pontos relevantes. Em termos de concentração média do analito, o método de cinzas obteve uma média de 39,38 mg g<sup>-1</sup>, enquanto a EAU apresentou um valor ligeiramente inferior, de 35,31 mg g<sup>-1</sup>. Essa diferença sugere que o método de cinzas pode proporcionar uma extração levemente mais eficiente de cálcio. Contudo, a proximidade dos valores indica que a EAU é uma alternativa válida e capaz de extrair quantidades de cálcio compatíveis ao método de cinzas.

A análise dos parâmetros de desvio padrão e RSD (Coeficiente de Variação) revela que o método de cinzas apresenta um RSD de 3,42%, enquanto a EAU o RSD levemente inferior, de 3,19%. Esse valor de RSD próximo demonstra que a EAU mantém uma repetibilidade consistente e similar ao método de cinzas, ou seja, possuem precisão equivalente. O que favorece seu uso como alternativa. Além disso, a EAU apresenta vantagens operacionais, uma vez que é um método geralmente mais rápido e com menor consumo energético em relação ao forno mufla. Para estudos que demandam maior agilidade ou que buscam métodos alternativos ao processo de calcinação completo das amostras, a EAU pode ser uma opção atrativa, uma vez que também é um método simples e cada vez mais difundido, além de as amostras não ficarem confinadas dentro do forno durante o processo de preparo, o que permite um maior controle e vigilância do comportamento reacional, como também o fato de que os valores quantificados de cálcio se aproximam dos obtidos pelo método tradicional.

Para fins de comparação mais robustos entre a EAU e o método de cinzas por calcinação em forno mufla, foi realizado o teste *t* para avaliar a concordância entre os dados obtidos dos experimentos utilizando as duas técnicas no nível de confiança de 95%, a partir da fórmula do teste *t* para médias de duas amostras independentes, como mostra a Equação 11.

$$t = \frac{\underline{x}_1 + \underline{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde:

$\underline{x}_1$  e  $\underline{x}_2$ : médias das amostras (método de cinzas e EAU, respectivamente).

$s_1$  e  $s_2$ : desvios padrão das amostras.

$n_1$  e  $n_2$ : quantidade de amostras.

Com isso, o valor de  $t$  calculado é de aproximadamente 0,0031. Os graus de liberdade foram calculados a partir da fórmula conforme a Equação 12. Foi usada a variância agrupada devido à homogeneidade das variâncias avaliadas por um teste F para igualdade entre variâncias, dessa forma, a hipótese nula ( $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ ) é aceita, garantindo que as variâncias são estatisticamente iguais, justificando o uso da forma agrupada, reduzindo o erro padrão do teste t tornando-o mais eficiente.

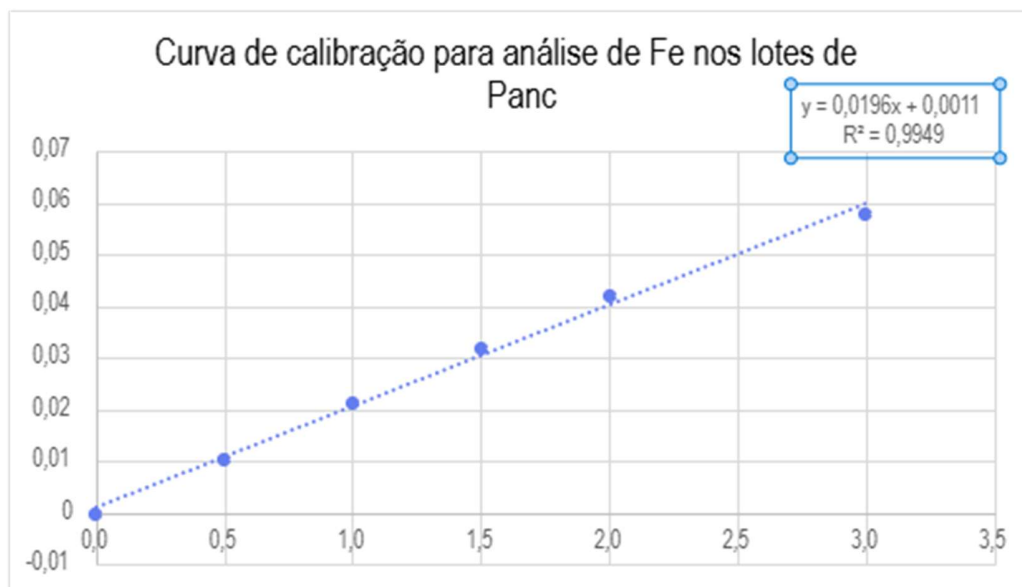
$$gl = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1-1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2-1}} \quad (\text{Eq. 12})$$

Os graus de liberdade obtidos são aproximadamente 19 (18,99), para estes graus de liberdade o valor de  $t$  crítico ( $t_{\text{tabelado}}$ ) é de 2,093. Como o valor de  $t$  calculado é menor que o tabelado, pode-se afirmar que não há uma diferença estatisticamente significativa entre os métodos de cinzas e EAU para a extração de cálcio das amostras a um nível de confiança de 95%. Dessa forma, ambos os métodos podem ser considerados comparáveis em termos de eficiência para a extração do analito para as amostras vegetais.

#### 4.8 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DA QUANTIFICAÇÃO DE FERRO

A Figura 3 representa a curva de calibração construída para as quantificações de ferro por F AAS.

Figura 3 – Curva de calibração para análise de Fe nos lotes de Panc por F AAS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A Tabela 13 apresenta os parâmetros de desempenho alcançados para a quantificação do ferro por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama F AAS.

Tabela 13 – Figuras de mérito para a quantificação de ferro por F AAS.

Elemento	<sup>a</sup> Sensibilidade	<sup>b</sup> Intercepto	<sup>c</sup> LD (mg L <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> LQ (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Fe	0,020 ± 0,001	0,0011 ± 0,02	0,19	0,58	0,995 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>coeficiente angular da curva analítica. <sup>b</sup>coeficiente linear da curva analítica. <sup>c</sup>valores de LD dentro dos parênteses em % m/m de ferro. <sup>d</sup>coeficiente de determinação.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A determinação do ferro para os experimentos realizados mostrou-se maior que o LQ, o que indica que a quantificação foi realizada com boa confiabilidade. Além disso, foi empregada a análise de variância (ANOVA) para avaliar a regressão e falta de ajuste da curva analítica (Tabela 14).

Tabela 14 – ANOVA e Validação do modelo da curva analítica.

Fonte de Validação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F Calculado	F (5%) tabelado
<b>Regressão</b>	0,0016	2 (p - 1)	0,0016	MQR/MQr = 17,01	F <sub>2,10</sub> = 4,10
<b>Resíduos</b>	0,0004	15 (n - p)	0,0003		

Variância Explicada = 99,0%. MQR (Média Quadrática da Regressão), MQr (Média Quadrática do Resíduo), p (Número de parâmetros no modelo); n (Número total de observações)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A linearidade da curva analítica do ferro foi expressa usando o coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,997$ ), indicando uma boa relação linear. Foi aplicado o teste F para verificar a significância da regressão, o modelo apresenta um  $F_{\text{calculado}}$  (17,01) maior que o  $F_{2,10\text{tabelado}}$  (4,10) indicando uma regressão linear ideal. Desse modo, pode se considerar, com 95% de confiança, que a curva analítica está significativamente correta e bem ajustada para a quantificação do ferro.

#### 4.9 DETERMINAÇÃO DE FERRO E CÁLCIO EM AMOSTRAS DE PANC

Foram realizados experimentos de quantificação de ferro e cálcio em amostra de Panc de diferentes seis lotes diferentes (de A a F) para atestar a aplicação do método quanto à seletividade e às suas precisões, exatidão e repetibilidade. As curvas de calibração usadas nas análises se encontram nas Figuras 3 para ferro e Figura 4 para o cálcio. Da

curva de calibração de ferro foi possível obter os parâmetros de desempenho alcançados para a quantificação por F AAS representados na Tabela 15.

Tabela 15 – Figuras de mérito para a quantificação de ferro por F AAS.

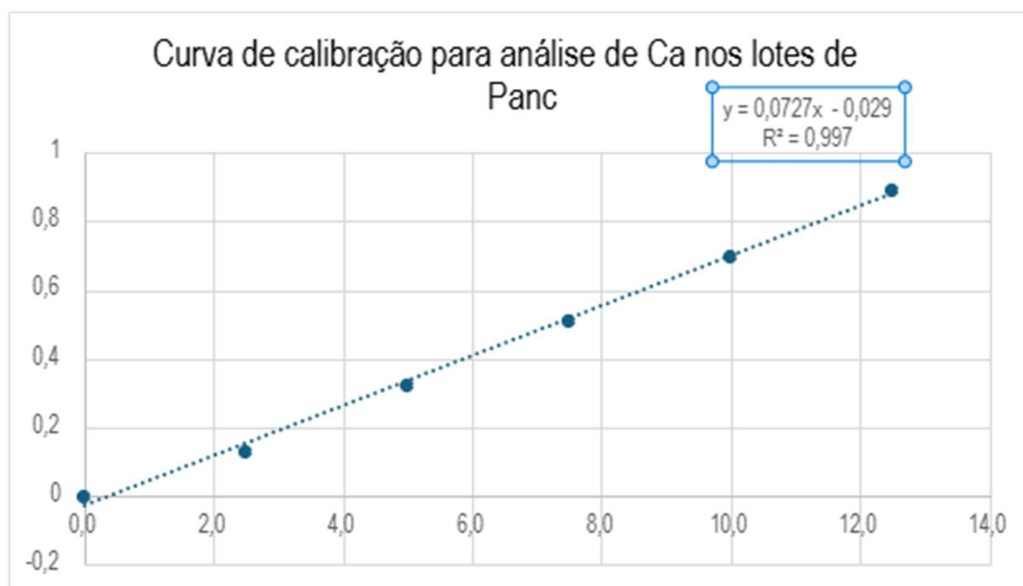
Elemento	<sup>a</sup> Sensibilidade	<sup>b</sup> Intercepto	<sup>c</sup> LD (mg L <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> LQ (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ca	0,073 ± 0,001	-0,029 ± 0,01	0,820	2,152	0,997 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>coeficiente angular da curva analítica. <sup>b</sup>coeficiente linear da curva analítica. <sup>c</sup>valores de LD dentro dos parênteses em % m/m de cálcio. <sup>d</sup>coeficiente de determinação.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Todas as figuras de mérito expressam boa regressão e linearidade, o que indica uma boa confiabilidade dos resultados obtidos nesta análise. Os resultados médios dos analitos obtidos em cada espécie de Panc em relação m/m são mostrados na Tabela 16.

Figura 4 – Curva de calibração para quantificação de Ca nos lotes de Panc por F AAS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 16 – Teor m/m de cálcio e ferro por espécie de Panc

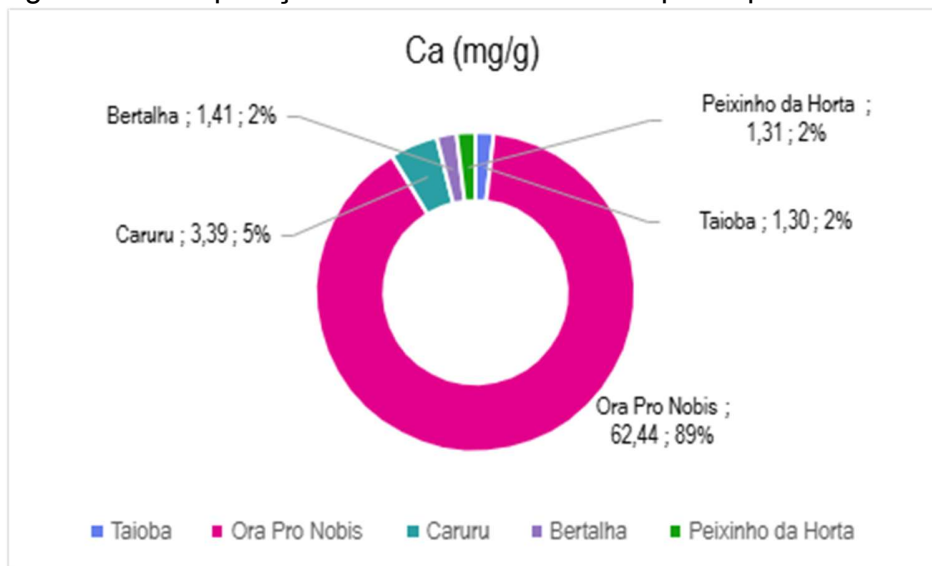
<b>Amostras</b>	<b>[Ca] (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>[Fe] (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>IDR Ca*(mg)</b>	<b>IDR Fe* (mg)</b>
<b>Taioba</b>	1,3 ± 0,14	0,02 ± 0,001		
<b>Ora Pro Nobis</b>	62,4 ± 0,93	1,06 ± 0,021		
<b>Caruru</b>	3,4 ± 0,10	0,05 ± 0,002	1000-1200*	8-18*
<b>Bertalha</b>	1,4 ± 0,29	0,03 ± 0,001		
<b>Peixinho da Horta</b>	1,3 ± 0,11	0,07 ± 0,003		

\*ingestão diária recomendada (IDR) para adultos de 18 a 59 anos.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

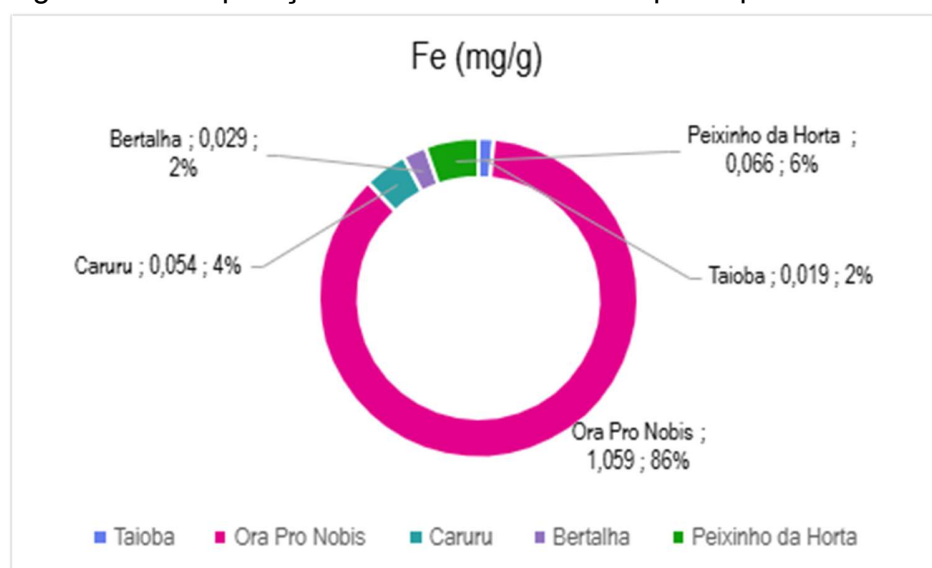
A partir das análises realizadas por espécie, de forma individual, foi possível compreender o comportamento das amostras compostas usadas nos ensaios de otimização. Para cálcio, consta-se que aproximadamente 82% do teor encontrado na amostra composta avaliada na melhor condição definida pelo planejamento fatorial (76,79 mg g<sup>-1</sup>) advém da Ora Pro Nobis (64,44 mg g<sup>-1</sup>). Enquanto Taioba e Peixinho apresentam as menores taxas de cálcio do conjunto de dados (≈ 1,7%). As Figuras 5 e 6 comparam os teores de cálcio e ferro entre as espécies.

Figura 5 – Comparação visual do teor de cálcio por espécie de Panc.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 6 – Comparação visual do teor de ferro por espécie de Panc.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os dados obtidos demonstram que a Ora Pro Nobis detém os maiores teores de cálcio e de ferro dentre as cinco espécies avaliadas, o que condiz com dados dispostos na literatura atual, como em Barreira *et al.* (2021) que avaliaram a composição centesimal, vitaminas e minerais da *Pereskia aculeata* (Ora Pro Nobis), destacando seu

elevado potencial nutricional. Como também relatam Rodrigues *et al.* (2025) ao investigar a composição mineral e elementos traço em plantas alimentícias não convencionais usando ICP-OES e técnicas quimiométricas, tendo reportado concentrações de 69,6 mg g<sup>-1</sup> de Ca e 1,32 mg g<sup>-1</sup> de Fe também para a Ora Pro Nobis, valores equiparáveis aos aqui quantificados (62,4 mg g<sup>-1</sup> de Ca e 1,06 mg g<sup>-1</sup> de Fe). Dessa forma, pode-se estimar que há coesão entre os dados obtidos com os dispostos na literatura. Além disso, o uso de diferentes técnicas e abordagens analíticas indica bons parâmetros de exatidão. Dessa forma, é possível investigar a capacidade nutricional dessas plantas baseada em seu perfil mineral, e ainda, inibidores nutricionais, contribuindo para a ampliação das informações disponíveis sobre essas espécies de Panc que, embora estejam ganhando uma certa notoriedade, pesquisas como essa envolvendo essas e outras espécies ainda são escassas na literatura.

Ainda sobre os dados obtidos, os teores totais de Fe nas Panc variam de 0,019 ± 0,00 mg g<sup>-1</sup> a 1,059 ± 0,021 mg g<sup>-1</sup> para as amostras de Taioba e Ora Pro Nobis, respectivamente. Vale ressaltar que não existem valores de Material Certificado de Referência (CRM) para esses vegetais folhosos em questão, isso ressalta a relevância e a contribuição desta determinação para a literatura científica nutricional. Para obter-se mais uma forma de avaliação da exatidão das análises, além dos ensaios de adição e recuperação e comparação literária, foi usado um CRM de folhas de espinafre, cujo valor é conhecido e atestado, assim pôde-se obter de uma matriz semelhante, resultados comparáveis (4,27 ± 0,45 mg g<sup>-1</sup>), a 95% de confiança ( $t_{cal} (n = 3, \alpha = 0,05) = 2,36$ ;  $t_{tab} (n = 3, \alpha = 0,05) = 2,76$ ), mostrados na Tabela 17. As altas recuperações encontradas também no CRM indicam uma boa exatidão do método.

Tabela 17 – Resultados obtidos para o CRM em análise de ferro por F AAS

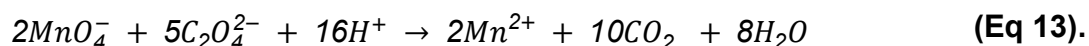
**Material Certificado de folhas de espinafre (*Spinacia oleracea*) NIST.**

<b>Valor certificado (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor obtido (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>R (%)</b>
4,28	4,27 ± 0,45	99,5 ± 1

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

#### 4.10 QUANTIFICAÇÃO DO OXALATO POR TITULAÇÕES REDOX DE PERMANGANOMETRIA

Após a realização das titulações redox de permanganometria descritas no item 3.11 e seguindo a Equação 13, foram obtidos os valores das concentrações de oxalato, em mol L<sup>-1</sup>.



Os resultados obtidos para as concentrações em mol L<sup>-1</sup> e em massa (mg) são reportados por espécie na Tabela 18.

Tabela 18 – Concentração de oxalato em mol L<sup>-1</sup> e massa em mg para 1,5 g de amostra.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração de oxalato (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Massa de oxalato (mg)</b>
<b>Taioba</b>	$3,40 \times 10^{-4} \pm 3,0 \times 10^{-1}$	$1,50 \pm 0,05$
<b>Caruru</b>	$4,00 \times 10^{-4} \pm 2,1 \times 10^{-1}$	$1,76 \pm 0,05$
<b>Bertalha</b>	$3,00 \times 10^{-4} \pm 1,9 \times 10^{-1}$	$1,32 \pm 0,05$
<b>Ora Pro Nobis</b>	$8,00 \times 10^{-5} \pm 1,8 \times 10^{-1}$	$0,35 \pm 0,05$
<b>Peixinho da Horta</b>	$1,20 \times 10^{-4} \pm 2,2 \times 10^{-1}$	$0,53 \pm 0,05$

%ER inferior a 3,0 % para todas as amostras.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A partir destes valores, foi feita a conversão para se obter o teor de oxalato em uma porção de 100 g de cada amostra. Estes dados são apresentados na Tabela 19. A conversão foi feita de acordo com a Equação 14.

Tabela 19 – Concentração em mol L<sup>-1</sup> e massa (mg em 100 g).

<b>Amostra</b>	<b>Concentração em mol L<sup>-1</sup></b>	<b>massa mg 100 g<sup>-1</sup></b>
<b>Taioba</b>	$2,22 \times 10^{-2} \pm 2,9 \times 10^{-1}$	$97,68 \pm 0,50$
<b>Caruru</b>	$2,60 \times 10^{-2} \pm 2,2 \times 10^{-1}$	$114,53 \pm 0,50$
<b>Bertalha</b>	$1,99 \times 10^{-2} \pm 2,0 \times 10^{-1}$	$87,83 \pm 0,50$
<b>Ora Pro Nobis</b>	$7,52 \times 10^{-3} \pm 1,9 \times 10^{-1}$	$23,47 \pm 0,50$
<b>Peixinho da Horta</b>	$5,33 \times 10^{-3} \pm 3,0 \times 10^{-1}$	$33,08 \pm 0,50$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

$$\frac{\text{Concentração (mol L}^{-1}\text{)} \times 100 \text{ (mg)}}{\text{massa (mg)}} \quad (\text{Eq 14}).$$

#### 4.11 DETERMINAÇÃO DO OXALATO POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Após realizar a construção da curva de padronização descrita no item 3.12, os seguintes resultados das concentrações de oxalato obtidas, em mol L<sup>-1</sup>, e a absorvância dos procedimentos experimentais são mostrados na Tabela 20.

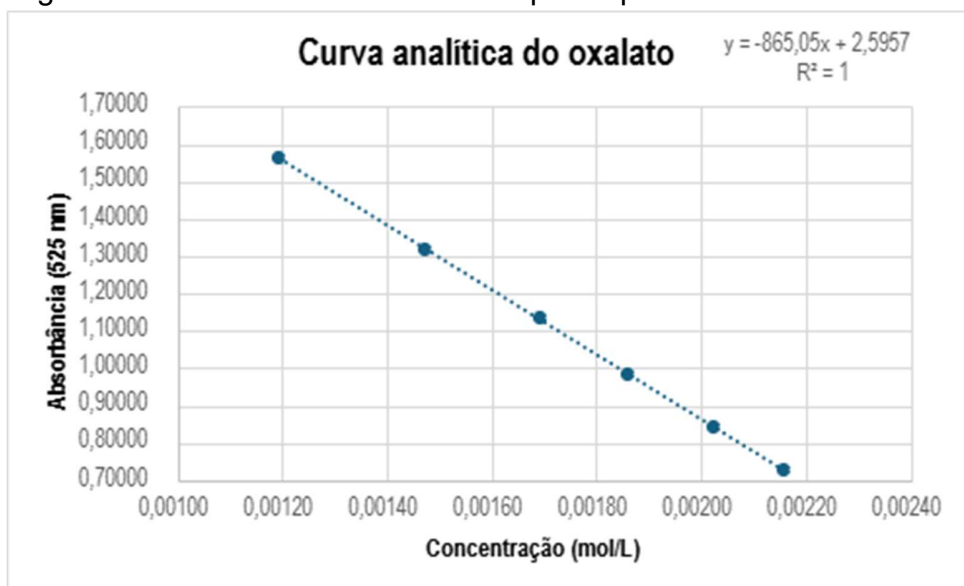
Tabela 20. Absorvância e concentração de oxalato em mol L<sup>-1</sup>.

<b>Amostra</b>	<b>Absorvância</b>	<b>Concentração de oxalato (mol L<sup>-1</sup>)</b>
<b>P1</b>	0,73	$2,16 \times 10^{-3} \pm 0,15$
<b>P2</b>	0,84	$2,02 \times 10^{-3} \pm 0,13$
<b>P3</b>	0,99	$1,86 \times 10^{-3} \pm 0,24$
<b>P4</b>	1,13	$1,69 \times 10^{-3} \pm 0,18$
<b>P5</b>	1,32	$1,47 \times 10^{-3} \pm 0,15$
<b>P6</b>	1,56	$1,19 \times 10^{-3} \pm 0,17$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A curva de padronização é representada na Figura 7. A partir dos resultados obtidos para a curva de padronização da espectrofotometria UV-Vis, foram iniciados os testes com as amostras de Panc. Após as leituras de cada Panc no espectrofotômetro, seguindo as mesmas proporções de volumes descritos no item 3.12, foram determinados os seguintes resultados de absorvância, concentração em mol L<sup>-1</sup> e massa em mg de oxalato de cada amostra, listados na Tabela 21.

Figura 7 – Curva analítica de oxalato por Espectrofotometria UV-Vis.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 21 – Absorbância, concentração em mol L<sup>-1</sup> e massa em mg para 1,5g de amostra.

<b>Amostra</b>	<b>Absorbância</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Massa (mg)</b>
<b>Taioba</b>	1,94	$2,24 \times 10^{-3} \pm 0,24$	$0,66 \pm 0,0019$
<b>Caruru</b>	1,96	$2,83 \times 10^{-3} \pm 0,29$	$0,65 \pm 0,0021$
<b>Bertalha</b>	1,87	$2,16 \times 10^{-3} \pm 0,21$	$0,71 \pm 0,0018$
<b>Ora Pro Nóbis</b>	2,53	$2,29 \times 10^{-3} \pm 0,21$	$0,29 \pm 0,0016$
<b>Peixinho da Horta</b>	2,26	$3,27 \times 10^{-3} \pm 0,31$	$0,46 \pm 0,0024$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A partir destes valores, foram realizados cálculos de proporção para se obter o teor de oxalato em uma porção de 100 g de cada amostra. Estes dados são apresentados na Tabela 22 usando a mesma conversão descrita pela Equação 14.

Tabela 22. Concentração em mol L<sup>-1</sup> e massa em mg para 100 g de amostra.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Massa (mg 100<sup>-1</sup>)</b>
<b>Taioba</b>	$3,07 \times 10^{-1}$	$91,25 \pm 0,2$
<b>Caruru</b>	$5,06 \times 10^{-1}$	$116,22 \pm 0,2$
<b>Bertalha</b>	$2,51 \times 10^{-1}$	$81,82 \pm 0,2$
<b>Ora Pro Nóbis</b>	$1,48 \times 10^{-1}$	$18,68 \pm 0,2$
<b>Peixinho da Horta</b>	$2,17 \times 10^{-1}$	$30,41 \pm 0,2$

Os valores de oxalato obtidos, permitiram comparar o método de permanganometria, com a espectrofotometria UV-Vis, os dados comparativos são dispostos na Tabela 23.

Tabela 23 – Comparação das massas de oxalato quantificadas por permanganometria (titulação) e espectrofotometria UV-Vis (instrumental - inst).

<b>Amostra</b>	<b>titulação (mg 100 g<sup>-1</sup>)</b>	<b>E. UV-Vis (mg 100 g<sup>-1</sup>)</b>	<b>ER (%)</b>
<b>Taioba</b>	97,68	91,25	4,8
<b>Caruru</b>	114,53	116,22	1,0
<b>Bertalha</b>	87,83	81,22	5,5
<b>Ora Pro Nóbis</b>	23,47	18,68	16,1
<b>Peixinho da Horta</b>	33,08	30,41	5,9

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os resultados apresentados na Tabela 24 permitem uma análise distinta entre precisão e exatidão dos métodos empregados para a determinação de oxalato nas amostras avaliadas. A baixa variabilidade observada para a maioria das amostras, refletida em valores de RSD inferiores a 6% para taioba, caruru, bertalha e Peixinho da Horta, indica elevada precisão do método espectrofotométrico UV-Vis, demonstrando boa repetibilidade e controle das condições experimentais.

No entanto, a comparação direta com os resultados obtidos por permanganometria, evidencia diferenças sistemáticas nos valores médios, caracterizadas principalmente por uma tendência de subestimação dos teores de oxalato pelo método instrumental. Esse comportamento aponta para possíveis limitações do método UV-Vis, possivelmente decorrentes de interferências da matriz vegetal, sobreposição espectral ou variações na eficiência da reação analítica utilizada para a detecção do analito. A amostra de ora-pro-nóbis destaca-se nesse contexto por apresentar não apenas menor exatidão, mas também comprometimento da precisão, conforme evidenciado pelo RSD de 16,1%, sugerindo maior sensibilidade do método instrumental à complexidade dessa matriz específica.

Assim, embora a espectrofotometria UV-Vis apresente desempenho satisfatório em termos de precisão para a maioria das amostras analisadas, os resultados indicam que sua exatidão pode ser dependente da matriz, reforçando a necessidade de avaliações adicionais, como estudos de recuperação, correção de efeitos de matriz ou uso de métodos comparativos, para assegurar a confiabilidade dos valores obtidos.

Dessa forma, a permanganometria mantém-se como um método mais robusto para quantificação absoluta, enquanto o método UV-Vis se mostra adequado para análises de rotina e estudos comparativos, desde que suas limitações sejam devidamente consideradas. A Tabela 24 apresenta os parâmetros de desempenho alcançados para a quantificação do oxalato por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis.

Tabela 24 – Figuras de mérito para a quantificação do oxalato por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis.

<b>Analito<sup>a</sup></b>	<b>Sensibilidade<sup>b</sup></b>	<b>Intercepto</b>	<b>LD (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQ (mol L<sup>-1</sup>)*</b>	<b>LQ (mol L<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Oxalato	865,05 ± 0,01	-2,59±0,01	5,48×10 <sup>-5</sup>	1,828 ×10 <sup>-4</sup>	2,16 ×10 <sup>-3</sup>	0,99

<sup>a</sup>coeficiente angular da curva analítica, <sup>b</sup>coeficiente linear da curva analítica, <sup>c</sup>coeficiente de determinação, \*.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A determinação do Oxalato para todos os experimentos mostrou-se maior que o LQ, o que indica que a quantificação demonstra ter boa confiabilidade. Além disso, foi empregada a análise de variância (ANOVA) para avaliar a regressão e falta de ajuste da curva analítica (Tabela 25).

Tabela 25 – ANOVA e Validação do modelo da curva analítica para a quantificação do oxalato por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis.

<b>Fonte de variação</b>	<b>Soma quadrática</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Média quadrática</b>	<b>F calculado</b>	<b>F tab</b>
<b>Regressão</b>	1,9 × 10 <sup>-2</sup>	3 (p-1)	2,0 × 10 <sup>-3</sup>	MQReg/MQRes	3,2
<b>Resíduos</b>	3,0 × 10 <sup>-4</sup>	16 (n-p)	3,0 × 10 <sup>-4</sup>	= 49,4	

Variância Explicada = 99,0%. MQR (Média Quadrática da Regressão), MQR (Média Quadrática do Resíduo), p (número de parâmetros no modelo); n (número total de observações)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O modelo apresenta um  $F_{\text{calculado}}$  (49,4) maior que o  $F_{2,10\text{tabelado}}$  (3,2) indicando uma regressão linear ideal. Desse modo, pode-se considerar, com 95% de confiança, que a curva analítica está significativamente correta e bem ajustada para a quantificação do oxalato.

#### 4.12 CONFORMIDADE E COMPARAÇÃO DOS TEORES DE OXALATO ENTRE DEMAIS ESPÉCIES VEGETAIS

Estudos reportam na literatura a determinação de oxalato em espécies vegetais realizada por permanganometria, principalmente em plantas com algumas propriedades medicinais, com enfoque na produção de insumos farmacêuticos, como Siener *et al.*, (2006), Huang, Huang, Liebman. (2015) e Brandão Filho *et al.*, (2022). Dentre algumas das espécies reportadas destacam-se a *Anacardium occidentale*, *Persea americana*, *artocarpus heterophyllus* e a *Psidium guajava* que são plantas alimentícias geradoras de frutos amplamente consumidos no Brasil: caju, abacate, jaca e goiaba, respectivamente.

Em relação às plantas alimentícias que tiveram teores de oxalatos de suas frações comestíveis descritos em outros estudos estão o espinafre (*Spinacia oleracea L*) por Wilson *et al.* (1982) usando high performance liquid chromatography (HPLC), a couve de bruxelas (*Brassica oleracea var. gemmifera*), o brócolis (*Brassica oleracea var. italica Plenck*) e a couve-flor (*Brassica oleracea var. botrytis*) por Korus *et al.* (2011). E também a quinoa (*Chenopodium quinoa*) e a beterraba (*Beta vulgaris L*) por Liebman. (2015).

Dessa maneira, é possível traçar uma comparação entre os teores de oxalato reportados em plantas alimentícias tradicionais e as Panc avaliadas. A Tabela 26 constata em mg 100g os teores de oxalato e os contrastes entre eles.

Tabela 26 – Teores de oxalato em Panc e plantas alimentícias tradicionais.

<b>Comparação entre os teores de oxalato (mg 100g)</b>			
<b>Amostras Panc</b>	<b>Oxalato (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Plantas tradicionais</b>	<b>Oxalato (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Taioba</b>	94,5 <sup>a</sup>	<b>Espinafre</b>	1370,0 <sup>b</sup>
<b>Ora Pro Nobis</b>	23,47 <sup>a</sup>	<b>Couve-flor</b>	95,0 <sup>c</sup>
<b>Caruru</b>	84,5 <sup>a</sup>	<b>Couve de Bruxelas</b>	50,0 <sup>c</sup>
<b>Bertalha</b>	21,1 <sup>a</sup>	<b>Brócolis</b>	67,0 <sup>c</sup>
<b>Peixinho da Horta</b>	31,7 <sup>a</sup>	<b>Beterraba</b>	160 <sup>d</sup>

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)., Wilson *et al.*, (1982)<sup>b</sup>, Korus *et al.*, (2011)<sup>c</sup> e Liebman. (2015)<sup>d</sup>.

A partir da comparação realizada percebe-se que os teores de oxalato nas Panc avaliadas são, em geral, significativamente menores do que em algumas das plantas tradicionais amplamente consumidas, especialmente o espinafre, que apresenta um valor acima de 1000 mg 100g<sup>-1</sup>. É possível relatar que a bertalha é a Panc com o menor teor de oxalato (21,1 mg 100g<sup>-1</sup>) e que esse valor é inferior ao de várias hortaliças tradicionais e que a taioba e o caruru tem valores próximos ao da couve-flor, o que implica que as Panc estudadas podem ser consideradas alternativas de baixo oxalato em comparação com certas hortaliças tradicionais, o podendo ser uma vantagem nutricional e de segurança alimentar, especialmente para pessoas que precisam restringir o consumo de oxalato.

#### 4.13 CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CÁLCIO E OXALATO

Tabela 27 – Teores de cálcio e oxalato em amostras de Panc e relação entre eles.

<b>Correlação entre os teores de cálcio e oxalato (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>			
<b>Amostras</b>	<b>Ca (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Oxalato (mg 100g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Relação Oxalato/Ca</b>
<b>Taioba</b>	130,1	94,5	0,72
<b>Peixinho da Horta</b>	131,4	31,7	0,24
<b>Caruru</b>	338,9	84,5	0,25
<b>Bertalha</b>	141,2	21,1	0,15
<b>Ora Pro Nobis</b>	6244,0	23,47	0,001

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os dados apresentados na Tabela 27 evidenciam que não há uma correlação direta entre os teores totais de cálcio e oxalato nas amostras avaliadas, o que possui implicações nutricionais relevantes. Observa-se que amostras com elevado teor de cálcio, como a ora-pro-nóbis (6244 mg 100g<sup>-1</sup>), não apresentam necessariamente concentrações igualmente elevadas de oxalato, sendo essa na verdade, a menor taxa de relação entre estes componentes (0,001). Outras espécies, como a taioba, que apresenta o conteúdo de cálcio consideravelmente inferior, tem valores elevados de oxalato (94,5 mg 100g<sup>-1</sup>), gerando uma taxa de 0,72 em relação ao cálcio. Esse comportamento indica que a simples quantificação do cálcio total não é suficiente para avaliar seu potencial nutricional, uma vez que a biodisponibilidade desse mineral depende fortemente da fração que permanece solúvel e disponível para absorção intestinal.

Do ponto de vista nutricional, o oxalato é reconhecido como um fator antinutricional, capaz de formar complexos insolúveis com o cálcio, reduzindo sua absorção; entretanto, os resultados sugerem que essa interação varia amplamente

entre as matrizes vegetais, sendo influenciada pela composição química específica de cada alimento. A bertalha e o Peixinho da Horta, por exemplo, apresentam teores de cálcio semelhantes aos da taioba, mas com menores concentrações de oxalato, o que pode indicar maior fração de cálcio potencialmente biodisponível. Assim, a avaliação conjunta de cálcio e oxalato mostra-se essencial para uma interpretação nutricional mais realista desses alimentos, especialmente no contexto das panc, recentemente sendo promovidas como fontes minerais sem consideração dos fatores que afetam a absorção.

Dessa forma, os resultados reforçam a necessidade de cautela na extrapolação de dados de teor total para recomendações nutricionais, destacando a importância de considerar não apenas a quantidade de cálcio presente, mas também a presença de compostos que podem limitar sua utilização pelo organismo. Sendo assim, ensaios de bioacessibilidade e biodisponibilidade devem ser feitos para assegurar com maior certeza a garantia do perfil nutricional desses alimentos.

## 5 PERSPECTIVAS FUTURAS

Considera-se que as informações obtidas a partir deste estudo são de grande interesse químico e nutricional. Devido à riqueza de dados obtidos dos preparos de amostras, que permitiram traçar um perfil nutricional para cinco espécies de Panc avaliadas, faz-se relevante o aprofundamento dos estudos acerca desses objetos. Uma informação importante a ser explorada é a biodisponibilidade de cálcio e ferro, para mensurar, de maneira confiável, a fração desses minerais que permanece solúvel e disponível para absorção intestinal.

Os ensaios de biodisponibilidade estão sendo estruturados juntamente ao Departamento de Nutrição da UFJF e seguirão o protocolo INFOGEST<sup>tm</sup>, para simulação da digestão *in vitro*, que consiste na normalização das etapas que mimetizam as fases oral, gástrica e intestinal, por meio do controle de temperatura, pH, da aplicação de enzimas específicas, soluções com eletrólitos e água, sempre em temperatura e tempos fisiológicos (Costa-Santos *et al.*, 2024).

Com os resultados já registrados e juntamente aos que serão obtidos, pretende-se divulgá-los em periódicos científicos de alto impacto que proporcionem boa visibilidade para as informações do estudo. Além disso, os resultados serão apresentados em eventos como congressos científicos de áreas temáticas compatíveis com a totalidade temática do trabalho.

Espera-se ainda aplicar o preparo de amostras desenvolvido para outras espécies de Panc para ampliar a gama de informações sobre essa classe de vegetais, enriquecendo o acervo literário e explorando os limites das técnicas aplicadas.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou que a combinação de planejamento experimental (planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$ ), extração assistida por ultrassom e técnicas analíticas validadas constitui uma estratégia eficaz e reproduzível para a determinação de minerais em Panc, além de e compostos antinutricionais. As metodologias desenvolvidas apresentaram boas figuras de mérito analítico: curvas analíticas muito lineares ( $R^2 > 0,99$  para cálcio e oxalato;  $R^2 \approx 0,995$  para ferro), limites de detecção adequados à faixa de interesse e recuperações ideais tanto para cálcio quanto para ferro, atestando precisão e exatidão do método. A EAU mostrou-se tão eficiente quanto o método clássico de calcinação (mufla) para extração do cálcio, oferecendo certas vantagens operacionais por demandar menor tempo. A análise conjunta dos teores elementares e moleculares evidenciou que valores totais elevados de cálcio nem sempre podem implicar em uma maior disponibilidade nutricional, pois a presença de oxalato pode reduzir significativamente a fração absorvível; nesse sentido, a *Ora-Pro-Nóbis* destacou-se por concentrar altos teores de cálcio e ferro e relativos teores baixos de oxalato, fazendo com que se destaque como candidata promissora entre as Panc do ponto de vista nutricional para a inclusão na dieta regular diária ou na fabricação de alimentos. Em conclusão, é recomendado a complementação com estudos de bioacessibilidade/biodisponibilidade *in vitro* ou *in vivo* e a ampliação da amostragem (mais lotes e diferentes condições geográficas e climáticas) para consolidar as inferências nutricionais e apoiar recomendações de uso alimentar e políticas de promoção dessas espécies. As metodologias propostas que foram aplicadas (EAU para a determinação mineral de ferro e cobre e a permanganometria e espectrofotometria UV-Vis para a determinação de oxalato) oferecem uma base sólida e escalável para avaliações analíticas e nutricionais em matrizes vegetais folhosas, principalmente de plantas alimentícias não convencionais.

## REFERÊNCIAS

ASSIS, J. G. de A. *et al.*, Plantas alimentícias não convencionais na Bahia: uma rede em consolidação. **Agriculturas**, v. 13, n. 2, p. 16–20, jun. 2016.

BARRA, T. F. *et al.*, Nutrient content in ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Mill.): unconventional vegetable of the Brazilian Atlantic Forest. **Food Science and Technology**, v. 41, supl. 1, p. 47–51, 2021.

BARREIRA, L. C. M. *et al.* Effect of different processing and cooking methods on the chemical composition of plant foods. **Food Chemistry**, v. 343, p. 128–136, 2021.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BATISTA, G. F. Q. *et al.*, Ácido oxálico em plantas alimentícias não convencionais – PANC: Protocolo de revisão de escopo. **Research, Society and Development**, v. 14, n. 7, p. e0214749150, 2025.

BRANDÃO FILHO, J. O. C. *et al.* Extraction and quantification of oxalic acid in leaves of plant species used in the treatment of chronic non-communicable diseases. **Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas**, v. 51, n. 1, 2022.

CAMPOS-ROSA, J. *et al.* Ferrous sulfate and folic acid supplementation in pregnant people in primary health care: a cross-sectional study. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 31, n. 3, 2022.

CASCUDO, L. da C. **A alimentação**. São Paulo: Global Editora, 2012.

CAVALCANTE, F. R.; LÍBER, N. L.; COSTA, F. N. Imunidade: a importância de uma alimentação adequada em tempos de pandemia. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 14, p. e309101422177, nov. 2021.

COSTA-SANTOS, A. C. *et al.*, Characterization and estimation of the bioaccessibility of essential elements in organic milk by INFOGEST protocol. **Food Chemistry**, v. 433, p. 137327, 2024.

COSTA, T. de O. *et al.*, A one-class classification approach for authentication of specialty coffees by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). **Food Chemistry**, v. 442, p. 138268, jun. 2024.

DA-COL, J. A.; DANTAS, W.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para o mapeamento de pellets farmacêuticos utilizando espectroscopia de imagem na região do infravermelho próximo e resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: um tutorial, parte IV. **Química Nova**, v. 41, 2017.

DE CALDAS BRANDÃO FILHO, J. O. *et al.*, Extraction and quantification of oxalic acid in leaves of plant species used in the treatment of chronic non-communicable diseases. **Revista Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas**, v. 51, n. 1, p. 7–25, 2022.

DOMENE, S. M. Á. *et al.* **Segurança alimentar: reflexões sobre um problema complexo**. *Estudos Avançados*, São Paulo, v. 37, n. 109, p. 181–206, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0103-4014.2023.37109.012>

ELIANA, M.; THIEME, R. D.; HAUSCHILD, D. B. **Vitaminas, minerais e eletrólitos: aspectos fisiológicos, nutricionais e dietéticos**. São Paulo: Editora Rubio, 2015.

FERNANDO. **Financial liberalization and economic performance**. [S.l.]: Routledge, 2012.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Ending malnutrition: from commitment to action**. Rome: FAO, 2015.

FRANCESCHI, V. R.; NAKATA, P. A. Calcium oxalate in plants: formation and function. **Annual Review of Plant Biology**, v. 56, n. 1, p. 41–71, 2005.

GUIMARÃES, L. M.; OLIVEIRA, D. S. Influência de uma alimentação saudável para longevidade e prevenção de doenças. **Interciência & Sociedade**, v. 3, n. 2, p. 57-66, 2014. ISSN: 2238-1295.

HUANG, J.; HUANG, C.; LIEBMAN, M. Oxalate contents of commonly used Chinese medicinal herbs. **Journal of Traditional Chinese Medicine**, v. 35, n. 5, p. 594–599, 2015.

IBOURKI, M. *et al.*, Elemental Analysis in Food: An Overview. **Journal of Food Composition and Analysis**, p. 105330, abr. 2023.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Coordenação Geral de Acreditação (Cgcre). Documento de caráter orientativo DOQ-CGCRE-008, revisão 09. Rio de Janeiro: INMETRO, jun. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/cdtn/pt-br/centrais-de-conteudo/documentos-cgcre-abnt-nbr-iso-iec-17025/doq-cgcre-008/view>. Acesso em: Dezembro, 2025.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa de orçamentos familiares 2017–2018: tabela de medidas referidas para os alimentos consumidos no Brasil**. Rio de Janeiro: IBGE, 2023.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Chemometrics**. IUPAC eBooks, v. 1, 2014.

JACOB, M. M. Biodiversidade de plantas alimentícias não convencionais em uma horta comunitária com fins educativos. **DEMETRA: Alimentação, Nutrição & Saúde**, v. 15, p. e44037, jan. 2020.

JEFFERY, G. H. *et al.*, **Análise química qualitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992.

KELEN, M. E. B. *et al.* Plantas alimentícias não convencionais (PANCs): hortaliças espontâneas e nativas. Porto Alegre: UFRGS, 2015. **Cartilha técnica**. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/294178>

KJELDAHL, K.; BRO, R. Some common misunderstandings in chemometrics. **Journal of Chemometrics**, v. 24, n. 7–8, p. 558–564, jul. 2010.

KORUS, A. Effect of preliminary processing, method of drying and storage temperature on the level of antioxidants in kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) leaves. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1711–1716, 2011.

KORUS, A.; LISIEWSKA, Z. Effect of preliminary processing and method of preservation on the content of selected antioxidative compounds in kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) leaves. **Food Chemistry**, v. 129, n. 1, p. 149–154, 2011.

KORUS, A. Level of vitamin C, polyphenols, and antioxidant and enzymatic activity in three varieties of kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) at different stages of maturity. **International Journal of Food Properties**, v. 14, n. 5, p. 1069–1080, 2011.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 2. ed. rev. ampl. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2019.

LAVINE, B. K.; WORKMAN, J. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 12, p. 2763–2770, maio 2002.

LENNERNÄS, M. *et al.*, Influences on food choice perceived to be important by nationally representative samples of adults in the European Union. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 51, supl. 2, p. S8–S15, 1997.

LIEBMAN, M.; AL-WAHSH, I. A. Probiotics and other key determinants of dietary oxalate absorption. **Advances in Nutrition**, v. 2, n. 3, p. 254–260, 2011.

LLOYD, H. M.; PAISLEY, C.; MELA, D. J. Barriers to the adoption of reduced-fat diets in a UK population. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 95, n. 3, p. 316–322, mar. 1995.

MARIA, L. *et al.*, Use of MIP OES and FAAS/AES for determination of Ca, K, Na and Mg in Brazilian cream cheese. **Química Nova**, v. 40, 2017.

MICROSOFT. **Microsoft Excel (Microsoft 365)**. Redmond, WA: Microsoft Corporation, 2026. Disponível em: <https://www.microsoft.com/microsoft-365/excel>

MOREIRA, C. B. **Perfil mineral e avaliação da composição centesimal em amostras de leite orgânico e convencional**. 2023. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2023.

MUÑOZ, R. A. A.; ALMEIDA, E. S.; ANGNES, L. Sample preparation techniques for the electrochemical determination of metals in environmental and food samples. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. Amsterdam: Elsevier, 2017.

NAVES, M. M. V. *et al.*, Fortificação de alimentos com o pó da casca de ovo como fonte de cálcio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 99–103, jan.–mar. 2007.

NESTLE, M. **Food politics: how the food industry influences nutrition and health**. Berkeley: University of California Press, 2007.

OGRIZEK, M.; KROFLIČ, A.; ŠALA, M. Critical review on the development of analytical techniques for the elemental analysis of airborne particulate matter. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 33, p. e00155, 2022.

OLIVEIRA, A. P. de; NAOZUKA, J. Iron species and proteins distribution in unconventional food plants. **Revista Brasileira de Tecnologia de Alimentos**, v. 24, 2021.

PADILHA, A. F. *et al.*, Análise bibliométrica da produção científica sobre plantas alimentícias não convencionais. **Interações** (Campo Grande), v. 24, p. 427–443, ago. 2023.

PEREIRA, F. E. R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: EdUFSCar, 2018.

PINHEIRO, L. da S. *et al.*, Determinação do teor de oxalato em alimentos e a sua influência desse íon no organismo humano. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 15, p. e273101522622, nov. 2021.

RETANA SÁNCHEZ, K.; CASTRO ZÚÑIGA, O.; BLANCO MENESES, M. **Determinación de la presencia de cristales de oxalato de calcio asociados a la enfermedad abiótica conocida como “Mancha Blanca” en *Hylocereus costaricensis***. *Agronomía Costarricense*, 2019.

RODRIGUES, L. da S. *et al.*, Analytical chemistry nutritional insights: exploring ED-XRF, LIBS, and chemometric techniques for macronutrient determination in non-conventional food plants (PANC). **Food Analytical Methods**, v. 17, p. 358–365, 2024.

RODRIGUES, L. da S. *et al.*, Mineral and trace element analysis of non-conventional food plants using ICP OES and chemometric techniques. **Food Chemistry**, v. 472, p. 142854, 2025.

SARTARELLI, N. C. **Estudo do teor de ácido oxálico em hortaliças e frutos, seu potencial de cristalização in vitro e caracterização morfológica de cristais de oxalato de cálcio**. 2018. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Estadual Paulista, 2018.

SCHIEFERDECKER, Maria Eliana Madalozzo; THIEME, Rubia Daniela; HAUSCHILD, Daniela Barbieri (org.). **Vitaminas, minerais e eletrólitos: aspectos fisiológicos, nutricionais e dietéticos**. Rio de Janeiro: Rubio, 2015.

SIENER, R. *et al.*, Oxalate contents of species of the Polygonaceae, Amaranthaceae and Chenopodiaceae families. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 220–224, 2006.

SILVA, K. *et al.*, Café com quimiometria: uma aplicação do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$ . **Química Nova**, v. 46, 2022.

SOBREIRA BRASILEIRA DE PEDIATRIA. Departamentos de Nutrologia e Hematologia. **Consenso sobre anemia ferropriva: mais que uma doença, uma urgência médica!** 24 jul. 2018. Disponível em: [https://www.sbp.com.br/fileadmin/user\\_upload/21019fDiretrizes\\_Consenso\\_sobre\\_anemia\\_ferropriva-ok.pdf](https://www.sbp.com.br/fileadmin/user_upload/21019fDiretrizes_Consenso_sobre_anemia_ferropriva-ok.pdf). Acesso em: dez. 2025.

SOUSA, R. A. de; CAVALHEIRO, É. T. G. Determinação de minoxidil em formulações farmacêuticas usando permanganometria. **Eclética Química**, v. 34, p. 41–49, 2009.

SOUZA, M. D. O. *et al.*. **Analytical Methods**, v. 12, p. 5247–5254, 2020.

SUSLICK, K. S. *et al.*, Acoustic cavitation and its chemical consequences. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Series A, v. 357, p. 335–353, 1999.

TEÓFILO, R. M.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

THERMO ELECTRON CORPORATION. *S Series atomic absorption spectrometers: operators manual*. Issue 3, October 2004. Cambridge: Thermo Electron Corporation, 2004.

VESKOVIĆ, J.; ONJIA, A. Analytical techniques and source apportionment for heavy metal(loid)s in groundwater: A comprehensive review. **Talanta Open**, v. 12, p. 100572, 2025.

WEINSIER, R. L.; KRUMDIECK, C. L. Dairy foods and bone health: examination of the evidence. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 72, n. 3, p. 681–689, set. 2000.

WILSON, C. W.; SHAW, P. E.; KNIGHT, R. J. Analysis of oxalic acid in carambola (*Averrhoa carambola* L.) and spinach by high-performance liquid chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 1106–1108, 1982.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Vitamin and mineral requirements in human nutrition**. 2. ed. Geneva: World Health Organization, 2004.

ZILLOTTI, H. S. *et al.*. Osteoporose em mulheres na pós-menopausa, cálcio dietético e outros fatores de risco. **Revista de Nutrição**, v. 16, n. 2, p. 181–193, 2003.

## **ANEXO A - PROGRESSO ACADÊMICO E PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

### **1) Disciplinas cursadas**

Métodos Espectroanalíticos;

Química Analítica Avançada;

Ética E Segurança Em Laboratórios De Pesquisa Em Química;

Temas Específicos Em Química: Validação Analítica;

Estágio à Docência.

### **2) Participação em eventos**

37º Encontro Regional Da Sociedade Brasileira de Química MG. 2025. (Congresso).

36º Encontro Regional Da Sociedade Brasileira de Química MG. 2024. (Congresso).

### **3) Trabalhos apresentados**

Caldeira, F. R. G.; Sousa, R. A. . Evaluation of the Potential of Brazilian non-conventional edible plants (NCEP) as Sources of Mineral Elements. Development of sample preparation methods and it's application.. 2025. (Apresentação de Trabalho/Congresso).