



Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia de Alimentos  
Laboratório de Análise de Alimentos



# Minerais Essenciais em Méis

Aluna: **Marina Alvarez Torrezan**

Orientador: **Marcelo Alexandre Prado**

**Dissertação de Mestrado - Área de Ciência de Alimentos**

**Campinas, julho de 2008**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

T636m Torrezan, Marina Alvarez  
Minerais essenciais em méis / Marina Alvarez Torrezan. –  
Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Marcelo Alexandre Prado  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Mel. 2. Minerais na nutrição humana. 3.  
Espectrometria de absorção atômica. I. Prado, Marcelo  
Alexandre. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade  
de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Titulo em inglês: Essential minerals in honey

Palavras-chave em inglês (Keywords): Honey, Minerals in human nutrition, Atomic  
Absorption spectrometry

Titulação: Mestre em Ciência de Alimentos

Banca examinadora: Marcelo Alexandre Prado  
Helena Teixeira de Godoy  
Felix Guillermo Reyes Reyes  
Severino Matias de Alencar  
Marcelo Antonio Morgano

Programa de Pós-Graduação: Programa em Ciência de Alimentos.

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Dr. Marcelo Alexandre Prado  
(Orientador)

---

Dra. Helena Teixeira Godoy

---

Dr. Severino Matias de Alencar

---

**“Quando a gente  
acha que tem  
todas as respostas,  
vem a vida e muda  
todas as perguntas”**

**Luis Fernando Veríssimo**

## DEDICATÓRIA

---

Aos meus amados pais José Antonio e Maria Terezinha, e às minhas irmãs  
Luciana e Laura, pelo amor, carinho, dedicação, por sempre estarem  
presentes em minha vida, dedico esta dissertação.

---

## AGRADECIMENTOS

---

A Deus por ter me iluminado e me dado forças para conseguir completar mais essa etapa da minha vida.

A Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em especial ao Departamento de Ciência de Alimentos (DCA), pela oportunidade de realização deste trabalho.

A CAPES, pela concessão da bolsa.

Aos meus pais José Antonio e Maria Terezinha, e irmãs Luciana e Laura, pelo amor, apoio, compreensão, amizade, dedicação, torcida e incentivo durante o período em que realizei esta pesquisa.

A toda minha família, que de maneira direta ou indireta, me deram forças para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Alexandre Prado, pela oportunidade, pela orientação, amizade e compreensão.

Aos colegas do LAA pela amizade, nestes anos de estudo. E em especial as amigas do LANASUP, Rogéria, Gislaine, Camila e Raquel, pelo carinho, amizade, dedicação, companheirismo e incentivo.

A Mariem, por ter me apresentado ao Nilton, que me deu a oportunidade de realizar este trabalho na Fundação Ezequiel Dias, especialmente ao setor de Contaminantes Metálicos que permitiu a realização das análises de Absorção Atômica.

Ao Nilton, pela disponibilidade, paciência e oportunidade por ter me ajudado nas análises. A Luciana, a Clelinha e ao João, que além da amizade, carinho, companheirismo, ensinamentos, realização das análises com mais precisão e certeza,

---

me receberam no laboratório de braços abertos e me ensinaram muito mais do que a trabalhar com absorção atômica, serei eternamente grata a vocês. A Sonia e a Roberta, pelos momentos de descontração e alegria nos intervalos para o café.

Aos colegas do laboratório de Química Bromatológica, da Fundação Ezequiel Dias, pela amizade.

Agradeço as minhas amigas de Araras, Fer, Sil e Carol, pelo amor, carinho, companheirismo, diversão, amizade e apoio durante as horas difíceis e alegres que vivi nestes anos de pesquisa. Agradeço em especial a Babi, que sempre esteve ao meu lado e que conseguia me entender em todos os momentos de dificuldade na realização deste trabalho, a sua amizade, amor, incentivo e apoio.

Em especial agradeço a minha irmã Laura, pelo companheirismo, amizade, apoio, amor. Agradeço por morarmos juntas e aprender a ser muito além de irmãs. Por sempre estar presente nos melhores e piores momentos da vida. Por me agüentar nas noites de insônia e de desânimo. Agradeço por ter você como irmã e muito mais, agradeço por te ter como amiga.

A Marina e especialmente a Leticia, por estarem sempre presentes em minha casa e por terem se tornado minhas amigas, me dando apoio, carinho, pelas horas de diversão e muitas gargalhadas.

A Rô, a seus pais (Rogério e Jane), ao seu irmão (Rafael), e a toda sua família, que se tornou minha também, no período em que precisei ficar em Belo Horizonte, pelo amor, carinho, dedicação, amizade, sendo que nem sentia estar tão longe e fora da minha casa. Apresentou-me a pessoas incríveis, que passei a amar, não só pelo “jeitin minerin”, mas pela índole, caráter, amizade e amor que me demonstraram. Além de amigas, nos tornamos irmãs de coração, sendo que sempre que precisava ela estava ao meu lado, me confortando com suas palavras, com suas graças, com suas “pérolas”...

---

Um agradecimento especial ao Rogério e a Jane, por terem me acolhido em sua casa, me proporcionando ótimos momentos de alegria, e por terem se tornado meus “pais adotivos”. Não sei se agüentaria a distância se não fosse a suas famílias, que sempre me deram amor e carinho.

A Gi, pela amizade, amor, carinho, ensinamentos, momentos de descontração no laboratório, pela ajuda na realização do trabalho, não seria nada sem você, Josislaine. Obrigada por sempre estar ao meu lado, me apoiando, guiando e me dando forças. Obrigada também por ter se tornado minha amiga e por ter deixado eu fazer parte de sua vida. Não poderia esquecer de agradecer todos os momentos de diversão e das suas danças, que sempre alegravam o ambiente em que a gente estivesse.

# RESUMO

---

## Minerais Essenciais em Méis

**Aluna:** Marina Alvarez Torrezan

**Orientador:** Marcelo Alexandre Prado

O mel é um dos alimentos mais antigos conhecido pelo ser humano, sendo que suas propriedades terapêuticas já eram descritas desde a antiguidade. É produzido por meio de abelhas melíferas a partir do néctar das flores ou outras secreções das plantas, o qual é transformado, combinado com enzimas salivares, armazenado e amadurecido nos favos das colméias. Os elementos minerais essenciais são divididos entre macroatomitos (cálcio, fósforo, potássio, sódio, cloro, magnésio, enxofre) e microatomitos (ferro, cobre, zinco, cobalto, manganês, iodo, flúor, selênio, cromo, silício), de acordo com as quantidades, maiores ou menores em que são encontrados no organismo humano. Quimicamente, trata-se de uma matriz complexa, composta por água, glicose, frutose, sacarose, cinzas, ácidos, grãos de pólen, partículas de cera, proteínas, pigmentos, álcoois, aminoácidos, dextrinas, enzimas, compostos voláteis, vitaminas e minerais. A composição depende da origem e da constituição do néctar, sendo que a concentração de minerais normalmente varia de 0,1 a 1,0%. É um desafio analítico determinar metais em alimentos ricos em açúcar, devido à interferência da matriz. A técnica mais comum de espectrometria de absorção atômica é a com atomização por chama, a qual foi utilizada neste trabalho. Quando há amostra, o vapor atômico absorve parte da radiação ressonante emitida pela fonte, que é demonstrado pelo enfraquecimento da cor do feixe que passa pela chama. Tal processo está relacionado com a concentração do analito a ser determinado. Trata-se de uma técnica analítica notável por sua seletividade, velocidade, baixo custo operacional, simplicidade e estabilidade. Este trabalho teve como objetivo determinar valores de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco. Os valores encontrados variaram de 1,91-4,52 µg/g, <0,35-1,04 µg/g, 1,00-3,66 µg/g, traços de magnésio (<0,1 µg/g), 0,24-4,65 µg/g, 1,58-55,9 µg/g, 1,01-20,02 µg/g, e <0,18-3,17 µg/g, respectivamente. Também foram determinados parâmetros de otimização da metodologia e os resultados encontrados de minerais foram comparados com os valores de Ingestão Diária Recomendada (IDR)

**Palavras chave:** mel, minerais na nutrição humana, espectrometria de absorção atômica

# ABSTRACT

---

## Essential Minerals in Honey

**Author:** Marina Alvarez Torrezan

**Advisor:** Marcelo Alexandre Prado

Honey is one of the oldest known food for mankind, and that its therapeutic properties were already described since antiquity. It is produced by honey bees from the nectar of flowers or other secretions plant, which is turned, combined with salivates enzymes, stored and mature honeycombs in the hives. The elements essential minerals are divided between macro (calcium, phosphorus, potassium, sodium, chloride, magnesium, sulfur) and microelements (iron, copper, zinc, cobalt, manganese, iodine, fluorine, selenium, chromium, silicon), according to the quantities, more or less where they are found in the human body. Chemically, it is a complex matrix, composed of water, glucose, fructose, sucrose, ash, acids, grains of pollen, particles of wax, proteins, pigments, alcohols, amino acids, dextrin, enzymes, volatile compounds, vitamins and minerals. The composition depends on the origin and composition of nectar, and the concentration of minerals typically ranges from 0.1 to 1.0%. It is an analytical challenge to determine metals in foods high in sugar, due to the interference of the matrix. The most common technique of atomic absorption spectrometry is to spray a flame, which was used in this work. When there are sample, the atomic vapors absorbs part of resonant radiation emitted by the source, which is demonstrated by the weakening of the color of the beam that passes through the flame. This process is related to the concentration of the analyte to be determined. This is a notable analytical technique for its selectivity, speed, low operational cost, simplicity and stability. This study aimed to determine values of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc. The amounts found ranged from 1,91-4,52 mg / g <0,35-1,04 mg / g, 1,00-3,66 mg / g, traces of magnesium (<0.1 mg / g), 0,24-4,65 mg / g 1,58-55,9 mg / g 1,01-20,02 mg / g, and <0,18-3,17 mg / g, respectively. They also were certain parameters to optimize the methodology and results of minerals were compared with the values of Recommended Dietary Allowance (RDA).

**Keywords:** honey, minerals in human nutrition, atomic absorption spectrometry

---

# ÍNDICE

---

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xiii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xiv
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	03
I.1. Histórico sobre a Apicultura .....	03
I.2. Produção e Mercado de Mel no Brasil e no Mundo .....	04
I.3. Importância Econômica .....	07
I.4. Características Gerais do Mel .....	08
I.5. Caracterização do Mel .....	09
I.6. Produção do Mel .....	10
I.7. Composição do Mel .....	11
I.7.1. Composição Mineral do Mel .....	14
I.8. Importância dos Minerais no Organismo Humano .....	15
I.8.1. Cálcio.....	16
I.8.2. Cobre .....	19
I.8.3. Ferro .....	20
I.8.4. Magnésio .....	25
I.8.5. Manganês .....	25
I.8.6. Potássio.....	26
I.8.7. Sódio .....	27
I.8.8. Zinco.....	28
I.9. Determinação de Metais em Mel .....	30

---

I.10. Espectrometria de Absorção Atômica .....	31
I.10.1. Instrumentação para Absorção Atômica .....	31
I.10.1.1. Fonte de Luz .....	32
I.10.1.2. Queimador-Atomizador .....	33
I.10.1.2.1. Queimador-Atomizador tipo Chama .....	33
I.10.1.2.2. Atomizadores de Chama .....	37
I.10.1.2.3. Reguladores de Combustível e Oxidante .....	37
I.10.1.3. Monocromador .....	37
I.10.1.4. Interferências .....	38
I.11. Parâmetros de Otimização da Metodologia .....	38
<b>II. OBJETIVOS .....</b>	<b>42</b>
<b>III. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
III.1. Descrição das Amostras .....	43
III.2. Instrumental .....	43
III.3. Materiais e Reagentes .....	44
III.4. Preparação das Amostras .....	44
III.5. Preparação das Soluções .....	47
III.6. Preparação das Curvas-Padrão .....	47
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
<b>V. CONCLUSÃO .....</b>	<b>60</b>
<b>VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>61</b>

---

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1:</b> Processos de Atomização .....	35
<b>Figura 2:</b> Fluxograma para determinação de Cu, Fe, Mn e Zn .....	45
<b>Figura 3:</b> Fluxograma para determinação de Na e K .....	46
<b>Figura 4:</b> Fluxograma para determinação de Ca e Mg .....	46

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1:</b> Composição, velocidade e temperatura para chamas usadas em AAS	36
<b>Tabela 2:</b> Preparo dos padrões dos elementos Cu, Fe, Mn e Zn .....	48
<b>Tabela 3:</b> Preparo dos padrões dos elementos Ca e Mg .....	48
<b>Tabela 4:</b> Preparo dos padrões dos elementos Na e K .....	49
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros das lâmpadas utilizadas .....	49
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros da otimização do método .....	52
<b>Tabela 7:</b> Concentrações dos metais analisados .....	53
<b>Tabela 8:</b> Valores de IDR segundo a ANVISA .....	58
<b>Tabela 9:</b> Valores recomendados de méis para suprir as IDRs exigidas .....	58

## INTRODUÇÃO

O mel foi uma das primeiras fontes de açúcar para o homem, uma vez demonstrado pelo seu uso nos períodos pré-hispânicos e no seu desempenho na dieta das comunidades indígenas americanas. Até o século XIX no Brasil, o mel e a cera eram utilizados na alimentação pelos índios e brancos (ALVES et al., 2005). Os consumidores têm sido atraídos pelo mel devido às suas características nutricionais, medicinais e sensoriais (MOREIRA e MARIA, 2001).

O mel é um fluido viscoso, aromático, doce e é produzido pelas abelhas por meio da invertase com o néctar e/ou exsudatos das plantas, na maioria das vezes florais, os quais, depois de levados para a colméia pelas abelhas, são amadurecidos e armazenados nos favos (ROTH, 1974 & MOREIRA e MARIA, 2001 & ALVES et al., 2005). Trata-se de uma matriz complexa, que pode sofrer interferência de vários fatores ambientais, como: clima, floração e presença de insetos sugadores (CAMPOS et al., 2003). Também está sujeito às suas origens, o que influencia a concentração de açúcares, minerais e vitaminas. Sendo assim, o aroma, sabor e cor do mel variam em função de sua origem floral (SILVA et al., 2004).

No Brasil e em todo o mundo, o consumo de mel tem aumentado, acarretando em uma maior comercialização e demanda por serviços de análise e certificação do produto. Mesmo com a grande extensão territorial, vegetação e climas favoráveis, o Brasil ainda não participa na produção mundial do mel (PATACA, 2006).

A qualidade do mel vista pelos consumidores depende das características organolépticas, que dependem da origem botânica e geográfica. Açúcares e água representam a principal constituição química do mel, seguido de proteínas, pigmentos, vitaminas, aminoácidos e compostos voláteis, que são responsáveis por tais características e também por características nutricionais (BARONI et al., 2006).

Vários elementos e traços de elementos em diferentes tipos de méis de abelhas vêm sendo analisados e novos métodos para essas determinações têm sido desenvolvidos (LACHMAN et al., 2007).

A quantidade de minerais no mel não é grande, mas quando o mesmo é consumido junto à dieta alimentar, em substituição ao açúcar, há um aumento de minerais no organismo (AZEREDO et al., 1998).

Uma das técnicas mais aplicadas para a determinação dos metais é a espectrometria de absorção atômica. É uma técnica empregada na determinação de vários elementos, como quase todos os metais em uma ampla variedade de amostras, incluindo amostras biológicas, clínicas, ambientais e alimentícias (OJEDA e ROJAS, 2006).

## I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### I.1. Histórico sobre a Apicultura

Segundo alguns estudos arqueológicos, as abelhas produziam e armazenavam mel há 20 milhões de anos, antes do surgimento do homem na terra (EMBRAPA, 2007).

Os egípcios foram os pioneiros na produção do mel, sendo que há 2.400 anos a.C. colocavam as abelhas em potes de barro, para facilitar a retirada do mel, deste modo facilitavam o transporte dos enxames permitindo que os mesmos ficassem próximos às casas dos produtores. A relação entre o homem e as abelhas é bastante antiga, como indicam os registros encontrados em pinturas primitivas na Espanha e África (SEBRAE, 2007 & EMBRAPA, 2007). Naquela época, as abelhas já tinham grande importância para o homem e eram consideradas sagradas para muitas civilizações. Com isso várias lendas e cultos surgiram a respeito desses insetos. Com o tempo, elas também passaram a assumir grande importância econômica e a ser consideradas um símbolo de poder para reis, rainhas, papas, cardeais, duques, condes e príncipes, fazendo parte de brasões, cetros, coroas, moedas, mantos reais, entre outros (EMBRAPA, 2007).

Há mais de 7.000 mil anos, o mel é utilizado para fins alimentares e medicinais e, seu uso só decaiu após o crescimento do cultivo de cana-de-açúcar em diversas regiões do mundo e a descoberta do açúcar (SEBRAE, 2007).

Na Idade Média na Europa, as árvores eram propriedades do governo, sendo proibido derrubá-las, pois elas poderiam servir de abrigo a um enxame no futuro. Os enxames eram registrados em cartório e deixados de herança por escrito, o roubo de abelhas era considerado um crime imperdoável, podendo ser punido com a morte (EMBRAPA, 2007).

A apicultura nasceu quando o homem aprendeu a proteger seus enxames, instalando colméias racionais para a produção de mel sem causar nenhum dano às abelhas, pois o mel já era utilizado como alimento desde a pré-história e era retirado dos

enxames de modo predatório, prejudicando o meio ambiente e as abelhas (EMBRAPA, 2007).

A atividade apícola foi se desenvolvendo e se tornou uma importante fonte de renda para várias famílias. Hoje, além do mel, é possível explorar, com a criação racional das abelhas, produtos como: pólen apícola, geléia real, rainhas, polinização, apitoxina e cera. Existem casos de produtores que comercializam enxames e crias (EMBRAPA, 2007).

A apicultura brasileira foi impulsionada pela introdução da abelha africana em 1956. Depois com a profissionalização, o país tem percebido que possui uma flora fértil para a atividade. Em 2003, o Brasil entrou definitivamente para o seleto grupo dos exportadores mundial de mel, e o percentual da produção exportada foi de 64,20% (SEBRAE, 2007).

A introdução da abelha africanizada causou uma redução na produção de mel no Brasil, porém esta situação foi revertida após a adequação das técnicas de criação, quando a apicultura passou a ser praticada em todo país (SEBRAE, 2007).

## **I.2. Produção e Mercado de Mel no Brasil e no Mundo**

A produção mundial de mel teve uma tendência crescente nos últimos 20 anos, apesar das flutuações, em regiões e países (industrializados e não-industrializados), atribuídas a um aumento no número de colméias e da produção por colônia. O consumo também aumentou durante os últimos anos, sendo atribuído ao aumento geral nos padrões de vida e também a um interesse maior em produtos naturais e saudáveis (EMBRAPA, 2007).

Estima-se que a produção mundial de mel durante o ano de 2001 foi de, aproximadamente, 1.263.000 toneladas, sendo a China o maior produtor (256 mil toneladas). Segundo os dados do IBGE, a produção de mel em 2000 no Brasil foi de 21.865.144 kg, gerando um faturamento de R\$ 84.640.339,00 (EMBRAPA, 2007).

O mundo produz 1.200.000 toneladas de mel por ano. A Alemanha compra 50% do mel exportado no mundo e só produz 33.000 t/ano. A China foi o principal exportador de mel para a Alemanha até 1987. No Japão, 60% do mel consumido se destina a usos

na indústria e 40% constitui mel de mesa. O Japão tem-se transformado num dos maiores importadores de mel, principalmente devido à redução do número de apicultores, em decorrência da competição dos preços de importação e da diminuição de áreas melíferas. A Argentina, que produz cerca de 60.000 t/ano, consome só 10.000 t/ano e possui uma área de apenas 2.776.700 Km<sup>2</sup> (Munhoz, 1997 *apud* EMBRAPA, 2007).

No ano de 2005, a produção mundial de mel foi em torno de 1.360.000 toneladas, sendo a China o maior produtor, seguido pelos Estados Unidos, Argentina e Turquia. Já em 2007, a produção brasileira proporcionou o décimo segundo lugar no ranking mundial de produção de mel natural, segundo a FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) e IBGE (PASIN, 2007).

Os maiores exportadores mundiais são: China, Argentina, México, Estados Unidos e Canadá. Juntos esses países comercializaram durante o ano de 2001 cerca de 242 mil toneladas, movimentando aproximadamente US\$ 238 milhões (EMBRAPA, 2007).

Entre janeiro e julho de 2002, o Brasil exportou 10.615 toneladas de mel, mas estima-se que o mercado internacional conseguirá absorver 170 mil t/ano de mel oriundo do Brasil. Os principais compradores de mel brasileiro são: Alemanha, Espanha, Canadá, Estados Unidos, Porto Rico e México (EMBRAPA, 2007).

A produção de mel no Brasil cresceu 25,12% de 2002 para 2003, superando a marca de 30 milhões de quilos. Dentre os estados produtores Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e Piauí tiveram destaque. O Rio Grande do Sul produziu mais do que as regiões Sudeste, Centro-Oeste e Norte juntas. No entanto, os estados em que a produção de mel mais cresceu, e muito acima dos outros, foram Alagoas (490,48%) e Roraima (458,66%) (IBGE, 2004).

O Brasil apresenta um grande potencial apícola, pois possui uma flora diversificada, extensão territorial e variabilidade climática, possibilitando assim, uma produção de mel durante o ano inteiro, fato que o diferencia dos demais países (MARCHINI et al., 2005).

Desde o início de 2002, decisões dos EUA e da Comunidade Européia suspenderam a importação de mel da China devido aos altos índices de resíduos de drogas veterinárias encontrados no mel oriundo daquele país. Concomitantemente, os EUA suspenderam também a importação de mel da Argentina, alegando distorções no

preço do produto, o que estava promovendo uma concorrência desleal com os próprios produtores americanos (EMBRAPA, 2007).

Estes acontecimentos provocaram uma importante redução da oferta e, conseqüentemente, um desequilíbrio na relação oferta-demanda, elevando significativamente o preço do mel. Até 2001, o quilograma do mel era vendido, no mercado interno, em um intervalo de preço que variava de R\$ 1,50 a R\$ 2,00. Após o desequilíbrio citado, o quilograma do mel chegou a atingir R\$ 4,50 no estado do Piauí, preço líquido pago ao produtor (EMBRAPA, 2007).

No Brasil, as importações são maiores que as exportações. Praticamente tudo o que se produz é consumido no mercado interno. Os altos custos de produção e o bom preço do mercado interno, até 2001, desestimulavam a exportação. O consumo per capita é inferior a 300 g/ano. A Argentina exporta cerca de 2,2% de sua produção para o Brasil (1.300 t/ano) e o Uruguai 4% (350 t/ano) (Munhoz, 1997 *apud* EMBRAPA, 2007).

Segundo dados disseminados pelo Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior (ALICE-Web), da Secretaria de Comércio Exterior (SECEX), do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), as importações e exportações brasileiras de mel natural, de 1998 a 2001 (jan/dez), tiveram comportamentos inversos: enquanto as importações diminuíram, as exportações aumentaram. A produção de mel nesse mesmo período também apresentou tendência crescente, em função do aumento do número de colméias e da produtividade (EMBRAPA, 2007).

Nos últimos 15 anos a atividade apícola cresceu 94,7% no Piauí, com uma importante expansão entre 1996 e 1998, quando o aumento foi de 39,7%, numa média de 13,23% ao ano. Entretanto, entre 1999 e 2000 o incremento foi de apenas 6%, redução que pode ser atribuída às dificuldades encontradas nos anos de 1998 e 1999, devido ao longo período de estiagem, provocado pelo fenômeno El Niño, quando muitos apicultores perderam entre 80 e 100% de seus enxames, desistiram da atividade e desmotivaram futuros produtores. O registro de importações de mel pelo estado, em 1999, de 20 toneladas (SECEX-Sistema Alice) vem confirmar esta ocorrência. Este comportamento também foi confirmado nos registros de exportações de mel do Piauí de 1998 a 2001, considerados insignificantes (Vilela, 2000 *apud* EMBRAPA, 2007).

Em 2005, a exportação do mel brasileiro atingiu 14,4 mil toneladas. Cerca de 80% das exportações foram destinadas à União Européia, sendo a Alemanha o maior

importador. Dentre os estados brasileiros exportadores, São Paulo, Ceará, Piauí e Santa Catarina ganharam destaque (SEBRAE, 2007).

A exportação brasileira de mel aumentou cerca de 40% em janeiro-outubro de 2006, quando comparado ao igual período do ano anterior (IEA, 2007).

No início de 2007, um município de Teresina tornou-se referência de produção e pesquisa de mel no Brasil e na América Latina. Isto ocorreu com a inauguração de um entreposto com capacidade de processar até duas mil toneladas de mel por ano. Com isso, o governo do Piauí publicou o Decreto nº 12.406, de 31 de outubro, o qual concede incentivo fiscal para a Casa Apis (Cooperativas Apícolas do Semi-Árido Brasileiro). O benefício é aplicado na comercialização de mel de abelha puro embalado ou de mel de abelha beneficiado na forma de própolis, geléia real, copaíba, romã, eucalipto, alho e guaraná (SEBRAE, 2007).

No início de 2008, ainda em consequência do embargo da União Européia ao mel brasileiro, o principal destino das exportações de mel continuou sendo o mercado americano, que importou US\$ 1,83 milhões de mel do Brasil, representando mais de 87% do valor total comercializado com o mercado externo. Esse montante exportado para o mercado americano representou um aumento de mais de 112% no valor das exportações de mel do Brasil para os EUA, em fevereiro de 2008, quando comparado com o mesmo mês do ano passado (SEBRAE, 2007).

### **I.3. Importância Econômica**

A apicultura brasileira está em fase de expansão, apresentando reconhecimento internacional pelo domínio no manejo das abelhas africanas e pelo crescimento significativo da indústria apícola (PASIN, 2007).

Estudos sobre a produção apícola no Brasil mostram dados contraditórios quanto ao número de apicultores e colméias, produção e produtividade. Quanto aos apicultores, as pesquisas apontam os extremos entre 26.315 e 300.000; esses produtores, juntos, possuem entre 1.315.790 e 2.500.000 colméias e um faturamento anual entre R\$ 84.740.000,00 e R\$ 506.250.000,00 (EMBRAPA, 2007).

Os dados conflitantes refletem a dificuldade em se obterem informações precisas quanto à produção e comercialização no setor agropecuário, entretanto, conseguem passar a idéia da importância dessa atividade para o país (EMBRAPA, 2007).

A diversidade da flora brasileira permite que a apicultura desenvolva em diversas regiões do país, porém o avanço da atividade ocorreu na última década, na qual a exploração da apicultura permitiu alcançar melhores resultados nos últimos anos (PASIN, 2007).

#### **I.4. Características Gerais do Mel**

A criação de abelhas é uma atividade na qual se consegue obter bons resultados econômicos, ecológicos e sociais. Há dois tipos de criação de abelhas: apicultura, que estuda a criação e assuntos relativos às abelhas do gênero *Apis*, em várias regiões brasileiras; e meliponicultura, na qual os estudos são mais recentes e voltados às abelhas indígenas sem ferrão (EVANGELISTA-RODRIGUES et al., 2005).

O mel é produzido a partir do néctar das flores, possuindo um alto valor nutricional. As abelhas utilizam parte desse mel para a própria alimentação e o restante é armazenado em quantias consideráveis nos favos, para posterior abastecimento da prole em um eventual período de escassez (BERA e ALMEIDA-MURADIAN, 2007). A abelha *Apis mellifera* L. é a principal produtora de mel comumente usado pelo consumo humano (ALVES et al., 2005).

O mel é um alimento relacionado a uma vida saudável desde a antiguidade, sendo denominado pelos anciãos como “néctar dos deuses”. Pelo fato do mel possuir características farmacológicas e nutricionais, o mesmo era usado na Grécia Antiga tanto por seu sabor, quanto por suas propriedades medicinais. Também era utilizado em rituais religiosos como elemento sagrado, assim como na medicina, devido a algumas características intrínsecas (ODEH et al., 2007; ARAUCO).

Quando puro, o mel apresenta aspecto líquido, denso, viscoso, translúcido, cheiro próprio, doce e a cor varia de amarelo a amarelo-avermelhado (SILVA et al., 2004). Cada tipo de mel possui características únicas e, a combinação de vários compostos lhes fornece propriedades individuais e flavor específico (SERRANO et al., 2004). O mel é um alimento popular consumido diretamente (“*in natura*”) ou como adoçante. Quimicamente,

o mel é uma matriz complexa, composta por vários carboidratos, ácidos orgânicos, enzimas, aminoácidos, pigmentos, pólen, cera e minerais (LÓPEZ-GARCÍA et al., 1999; TERRAB et al., 2004; AJTONY et al., 2007; TUZEN et al., 2007; AHMED et al., 2007 & CAROLI et al., 1999). Pode ser usado em substituição ao açúcar e, ainda pode constituir a matéria-prima de pães, bolos, bolachas, vinagres, vinhos, etc (ROTH, 1974 & CAROLI et al., 1999). É uma excelente fonte de energia devido à sua fácil digestão (KOMATSU et al., 2002 & CAROLI et al., 1999 & VIÑAS et al., 1997). É um produto apreciado tanto pelo seu sabor característico como pelo valor nutritivo (ARAÚJO et al., 2006). É um excelente estimulante na dieta médica para a fadiga mental e física. Quando o mesmo é consumido em baixas quantias, pode agir como uma fonte de nutrição para o sangue, coração e músculos. Isso se deve ao fato dos principais carboidratos do mel (glicose e frutose) serem rapidamente assimilados pelo sistema digestório (PETROV, 1972).

O mel, mesmo sendo um alimento, é utilizado pelos índios e sitiantes para combater doenças pulmonares, inapetência, infecção nos olhos, e ainda, como fortificantes e agentes bactericidas, devido às suas propriedades anti-sépticas e como conservante de frutas e grãos. Ainda possui propriedades imunológicas, antibacterianas, antiinflamatórias, analgésicas e sedativas (SOUZA et al., 2004 & SILVA et al., 2004). Também pode ser utilizado no tratamento de queimaduras, desordens gastrintestinais, asma, entre outras, devido à sua atividade antimicrobiana (KÜÇÜK et al., 2007 & BURATTI et al., 2007). Possui valor nutricional, propriedades cicatrizantes e profiláticas, resultantes de sua composição química. Pode apresentar pequenas quantidades de metais pesados, devido a contaminações ambientais (PRZYBYLOWSKI e WILCZYNSKA, 2001).

Pode ser considerado uma fonte de antioxidantes, já que vem sendo provada sua eficácia contra as reações deteriorantes oxidantes nos alimentos e contém muitos compostos fenólicos, incluindo os flavonóides e derivados de ácido cinâmico (BURATTI et al., 2007).

### **I.5. Caracterização do Mel**

Vários parâmetros físico-químicos e químicos são utilizados na caracterização do mel. Trata-se de um alimento complexo do ponto de vista biológico e analítico, visto sua

composição variada em função de sua origem floral e geográfica, e as condições climáticas (EVANGELISTA-RODRIGUES et al., 2005). A qualidade do mel é determinada principalmente por análises sensoriais, químicas, físicas e microbiológicas (FINOLA et al., 2007).

Uma importante característica na avaliação da qualidade do mel é a origem floral do mel. A qualidade do mel vista pelos consumidores depende das características organolépticas, que dependem da origem botânica e geográfica. Açúcares e água representam a principal constituição química do mel, seguido de proteínas, pigmentos, vitaminas, aminoácidos e compostos voláteis, que são responsáveis por tais características e também por características nutricionais (BARONI et al., 2006).

Devido ao interesse na identificação da origem floral dos méis, vem sendo regulamentado que, nas rotulagens dos mesmos, devem estar descritas suas origens geográficas e botânicas (NALDA et al., 2005).

Algumas análises são estabelecidas pelo CODEX ALIMENTARIUS STANDARD para determinação da qualidade do mel, sendo elas: umidade, concentração de minerais, acidez, hidroximetilfurfural (HMF), açúcares, insolubilidade de sólidos em água, atividade da diastase (FINOLA et al., 2007). A coloração dos méis brasileira é muito variada, fato que interfere na preferência dos consumidores. A cor está relacionada com a origem foral, processamento, estocagem, fatores climáticos, temperatura em que o mel amadurece na colméia e o conteúdo de minerais (MARCHINI et al., 2005).

## **I.6. Produção do Mel**

O mel é proveniente da desidratação e transformação do néctar. Sua qualidade varia de acordo com os fatores que interferem na produção e na concentração do néctar. Varia também com a concentração e produção de seus carboidratos, com a quantidade de flores da área e com o número de dias em que as flores estão secretando o néctar (MARCHINI et al., 2005).

Para extração do mel devem ser realizados tais passos: retirada dos favos das colméias; centrifugação; filtração e estocagem (ROTH, 1974).

O mel é um produto natural, alimentício, viscoso, aromático, doce, produzido por abelhas melíferas através do néctar e/ou exsudatos das plantas por elas recolhidos, combinados com enzimas salivares, amadurecidos e armazenados nos favos. As propriedades do produto final dependem da origem botânica do néctar ou da secreção usada (CAMPOS et al., 2003; SILVA et al., 2004; ALVES et al., 2005; HERNÁNDEZ et al., 2005; FERNÁNDEZ-TORRES et al., 2005; KÜÇÜK et al., 2007; AHMED et al., 2007; MARCHINI et al., 2005; APACAME; CAROLI et al., 1999; SINGH et al., 1997; DEVILLERS et al., 2004; MENDES, 2003 & PATACA, 2006).

O mel floral pode ser monofloral (néctar coletado de uma única espécie vegetal), polifloral (mais de uma espécie contribui com o néctar) e silvestre (mel polifloral produzido em vegetação primária, onde espécies nativas contribuem com o néctar). Já o mel extrafloral é aquele produzido a partir do exsudato de plantas ou de restos de frutas ou outra fonte de matéria-prima (MOREIRA et al., 2001; PATACA, 2006 & BASTOS et al., 2002).

O néctar para se transformar em mel sofre duas modificações, sendo uma delas física e a outra química. A física é a evaporação da água que o néctar contém, e a química ocorre por ação de uma enzima (invertase) que transforma a sacarose em glicose e frutose (ROTH, 1974 & KOMATSU et al., 2002).

O mel orgânico é produzido segundo normas específicas, que o qualificam como um produto isento de contaminações químicas e biológicas indesejáveis. O apicultor deve passar por um processo de certificação, ou seja, empresas internacionais ou nacionais, enviam inspetores que analisam tecnicamente as condições do apiário, que sugerem adequações para a conversão do apiário convencional em orgânico. Após um certo período, a empresa certifica o apiário. Tal certificação permite que o apicultor utilize um selo especial no seu produto, identificando-o como orgânico para os consumidores (APICULTURA).

A produção de mel no Brasil ainda não é suficiente para atender a demanda, gerando uma maior valorização do produto e fazendo com que o mesmo seja alvo de adulterações (BERA et al., 2007).

### **I.7. Composição do Mel**

O mel é um dos alimentos mais puros da natureza e por ser composto por carboidratos, tem alto valor energético para o organismo humano. Sua composição é dada por água (de 12,7 a 27%), glicose (de 24,7 a 36,9%), frutose (de 40,2 a 48,6%), sacarose (de 0,0 a 10,1%), cinzas (de 0,03 a 0,9%) e o restante por ácidos, grãos de pólen, partículas de cera, proteínas, pigmentos, componentes aromáticos, álcoois, aminoácidos, dextrinas, enzimas, compostos voláteis e vitaminas (ROTH, 1974; AZEREDO et al., 1999; PEREIRA et al., 2003; BARTH et al., 2005; ARAÚJO et al., 2006; FINOLA et al., 2007 & MENDES, 2003).

Há várias variedades de mel de abelhas que podem ser diferenciadas pela flora, lugar ou época de colheita, entre outros (BASTOS et al., 2002). A composição do mel depende, da composição do néctar de cada espécie vegetal produtora, atribuindo-lhe características específicas enquanto que as condições climáticas e o manejo do apicultor têm influência menor (MARCHINI et al., 2005; FERNÁNDEZ-TORRES et al., 2005; KÜÇÜK et al., 2007; BASTOS et al., 2002; BATH et al., 1999 & BATH et al., 2000). É dependente das fontes vegetais, do solo, da espécie da abelha, do estado fisiológico da colônia, do estado de maturação do mel, entre outros (ALVES et al., 2005). As características e propriedades do mel dependem do néctar e pólen da planta, cor, flavor, conteúdo de proteínas e açúcares. Os açúcares são responsáveis pela viscosidade, granulação e valor energético (ÖZCAN et al., 2006).

No Brasil, há a Instrução Normativa nº 11, de 20 de outubro de 2000 que estabelece parâmetros de controle para a qualidade do mel (MARCHINI et al., 2005). De acordo com tal legislação o mel para consumo humano é definido como “o produto alimentício produzido pelas abelhas melíferas, a partir do néctar das flores ou das secreções procedentes das partes vivas das plantas, de excreções de insetos sugadores de plantas que ficam sobre partes vivas de plantas, que as abelhas recolhem, transformam, combinam com substâncias específicas próprias, armazenam e deixam madurar nos favos da colméia”. Ainda segundo essa Instrução, o mel pode ser classificado de acordo com sua origem, procedimento de obtenção de favo ou pela sua apresentação e/ou processamento. Não deve ser adicionado de aditivos e os contaminantes presentes não podem estar em valores superiores aos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico da MERCOSUL (BERTOLDI et al., 2004).

Os méis são classificados em duas formas: de acordo com as flores principais que fornecem o néctar, por exemplo, mel de laranjeira, mel de eucalipto, etc; de acordo com o tipo produzido para o mercado, sendo os tipos básicos: mel extraído e mel em favos (ROTH, 1974).

Segundo o CODEX ALIMENTARIUS STANDARD FOR HONEY o mel é constituído por diferentes açúcares, predominando os monossacarídeos glicose e frutose. Também apresenta teores de proteínas, aminoácidos, enzimas, ácidos orgânicos, substâncias minerais, pólen, sacarose, maltose, malesitose e outros oligossacarídeos. Ainda possui pequena concentração de fungos, algas, leveduras e outras partículas sólidas resultantes do processo de obtenção do mel. Sua coloração varia de quase transparente a castanho escuro e, a consistência pode ser fluida, viscosa ou cristalizada (BERTOLDI et al., 2004).

Os açúcares (glicose e frutose) são os mais encontrados no mel, sendo os responsáveis pela sua qualidade e por tais características: viscosidade, higroscopicidade, granulação, valor energético e atividade antibacteriana. A umidade do mel influencia sua viscosidade, peso específico, maturidade, cristalização, sabor, conservação e palatabilidade (MARCHINI et al., 2005). O mel apresenta ainda algumas vitaminas (B1, B2, C), ácidos orgânicos, lactonas, aminoácidos, enzimas, pólen, ceras, pigmentos e minerais, os quais indicam a origem geográfica do mel (NANDA et al., 2003 & ÖZCAN et al., 2006).

O teor de cinzas demonstra o quanto o mel é rico em minerais, e, é um critério de qualidade, que pode sofrer interferência pela sua origem botânica. A composição mineral do mel também pode ser modificada por fatores relativos às abelhas, ao apicultor, clima, solo e flora (MARCHINI et al., 2005).

Também são encontrados nos méis os compostos voláteis, os quais são fatores responsáveis pelo aroma, que juntamente como o gosto e fatores físicos contribuem para o flavor. Os compostos voláteis mais agradáveis no mel são aqueles com menores pontos de ebulição, ou seja, o aroma e o sabor estão no ponto ótimo quando o mel é retirado da colméia (BASTOS et al., 2002 & BARONI et al., 2006). Ainda contém uma variedade de compostos fenólicos e é uma boa fonte de antioxidantes (KÜÇÜK et al., 2007).

### **I.7.1. Composição Mineral do Mel**

A quantidade de minerais no mel não é grande, mas quando o mesmo é consumido junto à dieta alimentar, em substituição do açúcar, há um aumento de minerais no organismo (AZEREDO et al., 1998).

A composição química do mel depende de sua origem e da composição do néctar. A concentração de minerais varia de 0,1 a 1,0% (LACHMAN et al., 2007). O conteúdo mineral do mel é relativamente baixo quando comparado com outros elementos, mas a variabilidade de Na, Ca, Mg, Fe e Cu em méis vem sendo reportada (TUZEN et al., 2007).

Os minerais podem ser usados no auxílio da determinação da origem dos méis, pois são estáveis por um longo período e são altamente indicativos da origem geográfica do mel (NALDA et al., 2005 & LATORRE et al., 1999).

Os minerais podem ser indicadores da origem geográfica do mel quanto indicadores ambientais. As abelhas melíferas podem estar expostas aos contaminantes presentes no apiário, por isso são consideradas bioindicadores de poluição ambiental. No entanto, o mel não pode ser a ferramenta mais sensível na avaliação da contaminação ambiental por metais pesados, já que há uma baixa concentração dos mesmos e há uma grande variação dependendo da origem botânica do mel, época do ano, pluviosidade, entre outros (ÖZCAN et al., 2006; TUZEN et al., 2007; CAROLI et al., 1999 & NALDA et al., 2005).

Qualquer deficiência do solo, rochas ou água em qualquer elemento é refletida na composição mineral das plantas, néctar e pólen (HERNÁNDEZ et al., 2005). O metal mais encontrado no mel é o potássio, devido à rápida secreção do elemento pelas plantas, seguido pelo cálcio, magnésio, sódio, cloro, enxofre e fósforo. Também são encontrados traços de ferro, cobre, zinco e manganês (AZEREDO et al., 1998; HERNÁNDEZ et al., 2005 & LACHMAN et al., 2007).

Cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco são minerais essenciais e atuam em numerosos processos bioquímicos, porém podem se tornar tóxicos se ingeridos em excesso. Já o cádmio, chumbo e mercúrio são metais tóxicos ao organismo, pois atribuem riscos à saúde e suas presenças em méis não são tão estudadas quanto à presença de antibióticos e pesticidas (TUZEN et al., 2007).

### **I.8. Importância dos Minerais no Organismo Humano**

Os minerais formam a cinza dos materiais biológicos após completa oxidação da matéria orgânica. A maior parte dos minerais aparecem no esqueleto e, uma menor parte aparece formando parte da estrutura de macromoléculas como hemoglobina, mioglobina, insulina e várias enzimas. Uma outra parte dos minerais se encontram no interior das células e nos fluidos corporais na forma iônica regulando o pH, a pressão osmótica e o equilíbrio eletrostático tanto no interior das células como dos fluidos fisiológicos (SGARBIERI, 1987).

De acordo com dados fornecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS), várias descobertas e numerosos refinamentos em técnicas analíticas têm aumentado substancialmente o conhecimento do papel de elementos traços na saúde humana. Os elementos traços podem tornar-se limitantes não somente por causa de deficiências ambientais, mas também por causa de desequilíbrios em dietas que no passado tinham sido aceitas como adequadas (FÁVARO et al., 2000).

A importância de se determinar com precisão e exatidão quantidades de metais ocorre pelo fato de que estes apresentam em baixas concentrações, caráter tóxico ou essencial (MACÊDO, 1995).

Os elementos minerais reconhecidos como essenciais são comumente divididos entre macroelementos (cálcio, fósforo, potássio, sódio, cloro, magnésio, enxofre) e microelementos (ferro, cobre, zinco, cobalto, manganês, iodo, flúor, selênio, cromo, silício), de acordo com as quantidades, maiores ou menores em que são encontrados no organismo humano. A importância de sua inclusão na dieta tem sido amplamente discutida em textos sobre nutrição (SOARES et al., 2004).

Em saúde pública é importante assegurar à população que a ingestão de todos os nutrientes seja adequada em uma dieta normal e equilibrada. No entanto, a dieta não deve conter elementos tóxicos acima dos níveis permitidos. Com exceção da exposição ambiental, a maior entrada desses elementos essenciais e tóxicos, no organismo humano, ocorre via cadeia alimentar (FÁVARO et al., 2000).

### **I.8.1. Cálcio**

O cálcio é um mineral essencial para os ossos na formação do esqueleto. Quando a absorção do cálcio é baixa, sua homeostase é mantida através da regulação da glândula paratireóide e dos rins (HARKNESS et al., 2005).

É um dos principais nutrientes da dieta humana. Ele confere a integridade da estrutura do tecido ósseo e auxilia em várias funções celulares. Suas principais funções incluem em ser mensageiro secundário na contração do músculo liso e esquelético, na coagulação sanguínea e em ser cofator de várias reações enzimáticas (CÁCERES et al., 2006).

É um importante ativador/regulador, pois é um metal forte o suficiente para formar um complexo com a molécula sinalizadora, como um receptor, porém é fraco para sair da molécula.

As funções ativadoras/reguladoras são indispensáveis à vida, e são muito sensíveis quanto às mudanças de concentração de cálcio, uma vez que o organismo precisa de mecanismos para manter a homeostase do mesmo. Tais mecanismos existem especialmente para os níveis de cálcio no plasma, e pelo transporte do mineral dentro e fora das células e organelas. Esse movimento mantém a concentração citoplasmática de cálcio ionizado em escala micromolar. A baixa concentração citoplasmática de íon cálcio é essencial para o funcionamento do segundo mensageiro. No entanto, pequenos fluxos de íons cálcio podem não ser suficientes para as células mandarem sinais (DISILVESTRO, 2005).

Durante o primeiro ano de vida, as crianças triplicam seu peso e crescem muito. Para o requerimento de suas expansões na massa esquelética, as crianças necessitam de uma fonte biodisponível de cálcio. A disponibilidade de cálcio nas fórmulas infantis depende de sua composição (OSTROM et al., 2002).

A absorção do cálcio pelo intestino, tão bem quanto o mecanismo entre osso e sangue, giram ao redor de hormônios derivados da vitamina D, hormônios paratireóides e calcitonina. O hormônio paratireóide é lançado no sangue como uma resposta da redução do cálcio no plasma. Essa ação eleva rapidamente o cálcio no plasma devido às ações que aumentam a absorção intestinal do mesmo, aumentando a retenção de cálcio pelo rim, e lançamento do cálcio para os ossos. Os hormônios da vitamina D também

elevam a absorção intestinal do cálcio e a reabsorção pelos ossos. A calcitonina tende a abaixar a concentração de cálcio no plasma pelo aumento da absorção da célula, excreção renal, e formação dos ossos. Os efeitos da calcitonina nos ossos são mais brandos que os dos hormônios (DISILVESTRO, 2005).

Os valores de absorção de cálcio para fórmulas infantis são muito variáveis devido à presença de carboidratos, proteínas e fontes minerais dessas fórmulas. Geralmente, a biodisponibilidade do cálcio é reduzida nas fórmulas quando comparadas ao leite humano (ABRAMS et al., 2003).

A absorção insuficiente de cálcio na fase de crescimento pode ser a causa de várias doenças (PERALES et al., 2005). A não digestibilidade dos carboidratos mostra o prejuízo na absorção de minerais e traços de elementos no pequeno intestino devido a seus efeitos obrigatórios e seqüestrantes (BOSSCHER et al., 2003).

A formação óssea é uma atividade predominante com vários fatores de influência, como a disponibilidade do cálcio (HARKNESS et al., 2005). A qualidade dos ossos pode ser aumentada se a absorção de cálcio for melhorada com uma absorção adequada de fósforo. Existem poucas fontes de cálcio, principalmente se o leite e seus derivados não fizerem parte da dieta (CERKLEWSKI, 2005). Alimentos lácteos são as principais fontes de cálcio (HARKNESS et al., 2005).

Uma dieta rica em proteínas aumenta e diminui o balanço do cálcio, interferindo na resistência dos ossos. Com isso, alguns autores sugerem para que haja um equilíbrio entre cálcio-proteína, deve-se ingerir quantidades adequadas de cálcio. E, se isso for feito, a alta absorção de proteína terá efeitos negativos, que não afetam o status funcional do cálcio (DISILVESTRO, 2005).

A ingestão recomendável de cálcio deve estar entre os valores de 210-270 mg/dia para crianças de 0-12 meses (PERALES et al., 2005).

É bastante utilizado em suplementos nutricionais, e é o principal componente estrutural dos ossos e dentes. Além disso, participa de atividades reversíveis e ações regulatórias. Os mecanismos do cálcio dentro e fora das células e de organelas são essenciais para várias funções fisiológicas, como ações neurológicas e contração do músculo cardíaco (DISILVESTRO, 2005).

Alguns fatores podem contribuir com a adição de cálcio: estado nutricional materno relacionado com o feto e crescimento neonatal; tipo de alimentação infantil; conteúdo de cálcio e fósforo nas fórmulas infantis; entre outros (SPECKER, 2004).

O conteúdo mineral das fórmulas infantis pode afetar a homeostase do cálcio. A absorção antecipada de cálcio está associada com o precoce aumento de massa óssea, porém com o aumento da absorção do mineral durante a infância, essa diferença desaparece (SPECKER, 2004).

Nos últimos anos houve um interesse em determinar quais fatores influenciavam a adição de minerais na saúde das crianças. Um dos aspectos ligados a isso, foi que a osteoporose pode ser iniciada na infância (SPECKER, 2004).

Em fórmulas com proteínas de leite, a maioria do cálcio da fórmula está inerente à fonte de proteína e pequenas quantidades adicionais de sais de cálcio são exigidas (OSTROM et al., 2002).

A adição de sais de cálcio como fortificante em alimentos pode diminuir a biodisponibilidade de minerais nativos do alimento pela mudança de sua solubilidade intestinal ou pela competição de absorção, que pode ocorrer entre minerais com propriedades físicas e químicas semelhantes (ABRAMS et al., 2003).

O leite humano, muitas vezes, pode ser fortificado com alguns nutrientes, como proteínas, carboidratos, gorduras, vitaminas, macro e micro minerais (ETCHEVERRY et al., 2004).

O fornecimento de cálcio, magnésio, fósforo e vitamina D como parte dos alimentos complementares deve suprir as necessidades na dieta desses compostos. Vários fatores são considerados para determinar as quantidades e formas desses nutrientes. Dentre esses fatores estão: necessidade para prevenir doenças como raquitismo, custo e forma dos nutrientes fortificados. Em termos de segurança na adição desses minerais, deve-se considerar as interações que ocorrem entre os minerais, especialmente entre ferro e cálcio (ABRAMS et al., 2003).

A suplementação com cálcio diminui a absorção do ferro presente no alimento (ABRAMS et al., 2003). Carbonato de cálcio e citrato de cálcio são as principais formas de cálcio adicionadas em alimentos e bebidas (CÁCERES et al., 2006).

A biodisponibilidade do cálcio é definida pela solubilidade do nutriente no trato intestinal. O cálcio deve estar em sua forma solúvel, geralmente ionizada ( $\text{Ca}^{2+}$ ). A biodisponibilidade depende da solubilidade no lúmen intestinal e da composição do alimento (PERALES et al., 2005). Alguns componentes alimentares, como os compostos fitatos, inibem a absorção do cálcio.

A deficiência de minerais ósseos em crianças é de difícil diagnóstico, a menos que a deficiência seja severa e cause fraturas. A doença mais comum associada com deficiência severa de minerais ósseos é o raquitismo (ABRAMS et al., 2003).

Alguns estudos mostraram a relação entre vitamina D materna e o metabolismo do cálcio neonatal, determinando um maior risco de hipocalcemia através da deficiência de vitamina D materna (SPECKER, 2004).

### **I.8.2. Cobre**

O cobre é um elemento distribuído na natureza na sua forma elementar e em vários minérios, essencial para humanos, plantas e outras formas de organismos (CASTRO, 2002 & FERREIRA et al., 2000). É um nutriente essencial para o funcionamento adequado de vários sistemas enzimáticos importantes. A utilização do cobre pelo homem é datada dos tempos pré-históricos. Sua essencialidade para o corpo humano foi estabelecida desde 1921. É essencial para várias enzimas, mas em excesso, pode se acumular no fígado. Apesar do cobre ser um dos principais metais de transição presentes no corpo humano, seu excesso no organismo é nocivo, pela interferência nas atividades catalíticas normais de algumas enzimas (KÜCHLER et al., 1999; SANTOS JÚNIOR et al., 2002; LABANCA et al., 2006; MATOSO, 2001 & CASTRO, 2002). A maior parte do cobre é absorvida pelo intestino. A principal interferência desse processo é a ingestão oral de zinco.

As enzimas de cobre atuam em processos biológicos importantes, sendo algumas delas: ceruloplasmina, cuja função é a de transportar ferro e a também, possui ações antioxidantes; superóxido dismutase 1, que elimina os radicais superóxidos nas células; superóxido dismutase extracelular, a qual elimina radicais superóxidos fora das células; tirosinase que é importante na formação da melanina, entre outras (DISILVESTRO, 2005).

Trata-se de um metal com aspecto vermelho brilhante, maleável, dúctil, condutor de calor e eletricidade. Devido a estas características é muito aplicado em indústrias elétricas, encanamentos, materiais para telhados, utensílios domésticos, equipamentos farmacêuticos e químicos, produção de ligas metálicas e pigmentos (MATOSO, 2001 & CASTRO, 2002).

A quantia de cobre contida na dieta humana é geralmente cerca de 2-5 mg, sendo que uma quantidade pequena é retida pelo corpo humano adulto. Sua quantidade é praticamente constante no organismo, variando de 100-150 mg (MATOSO, 2001).

As principais fontes de cobre são as carnes, crustáceos, ostras, peixes, nozes, legumes e chocolate com o conteúdo variando de (20-30 a 300-400) mg/L. Este elemento é mais escasso em derivados de leite, açúcar e mel, que raramente apresentam quantidades superiores a 0,5 mg/L (CASTRO, 2002).

A deficiência de cobre é caracterizada por anemia, defeitos na formação do tecido conectivo, queratinização e pigmentações deficientes. Porém a ingestão de quantidades elevadas do elemento é prejudicial ao organismo e o efeito nocivo mais pronunciado do excesso de cobre é a Doença de Wilson, que é um transtorno congênito que se transmite por herança autossômica recessiva, associada a um defeito no transporte de cobre, com diminuição de ceruloplasmina, provocando um acúmulo patológico de cobre, principalmente no fígado e no cérebro, caracterizada pela falta de coordenação, ataxia e deterioração mental progressiva. O cobre também está associado a doenças neurodegenerativas, como a esclerose e as doenças de Menkes e Alzheimer (SANTOS JÚNIOR et al., 2002; LABANCA et al., 2006 & CASTRO, 2002).

### **I.8.3. Ferro**

O ferro é um mineral essencial para todos os seres vivos. Embora seja exigida uma dose diária de ferro de 8-18 mg para homens e mulheres, esse elemento nutricional é potencialmente tóxico em excesso devido a sua atividade pro-oxidante (YAMAN et al., 2005).

Tal mineral é encontrado no organismo em pequenas quantidades e, é um cofator de vários processos biológicos, como transporte de oxigênio, fosforilação oxidativa, metabolismo de neurotransmissores, síntese de DNA, conversões de peróxidos, síntese

de ácidos graxos e produção de ácido nítrico. Também é necessário para processos metabólicos importantes, sendo alguns deles: crescimento; papel vital na estrutura da hemoglobina e tem impacto no sistema imune (WESSLING-RESNICK, 2000; GONZÁLEZ et al., 2002 & OLIVARES et al., 2004).

A principal função do ferro é de ser componente de algumas proteínas, como hemoglobina e mioglobina, que participam no transporte do oxigênio. O ferro, nessas proteínas, não está inserido diretamente na sua estrutura, estando mais propriamente inserido em estruturas químicas denominadas anéis heme, os quais estão inseridos dentro dessas proteínas. Também atua nas enzimas ferro-sulfúricas, nas quais é quelado por sulfúricos. Além disso, o ferro é constituinte dos citocromos, que fazem parte do transporte dos elétrons da cadeia aeróbica de energia, fazendo parte da família das enzimas chamadas de enzimas dependentes do citocromo P-450. As enzimas P-450 estão envolvidas nos processos do metabolismo de drogas e na síntese de hormônios esteróides (DISILVESTRO, 2005).

O ferro afeta o metabolismo aeróbico de energia de três formas:

1. Oxigênio transportado para as células.
2. Enzima aconitase no ciclo de Krebs.
3. Citocromos e proteínas ferro-sulfúricas no transporte da cadeia de elétrons.

O ferro pode ser dividido em dois tipos: ferro heme e ferro não-heme (THEIL, 2004). Nas carnes, parte do ferro está associada com a hemoglobina e a mioglobina, sendo, então chamado de ferro heme. A outra parte de ferro presente em carnes, vegetais, grãos e suplementos, são denominados de ferro não – heme. O ferro heme é muito mais absorvido que o ferro não – heme (DISILVESTRO, 2005).

O ferro não-heme (ou inorgânico) está presente na dieta de duas formas: ferroso (Fe II) e oxidado (Fe III). Em condições fisiológicas normais o estado ferroso é rapidamente oxidado em férrico que pode se precipitar em hidróxido de ferro. No lúmen intestinal, o ferro provavelmente está no estado férrico e, então está pobremente biodisponível (MIRET et al., 2003).

Alguns compostos alimentícios, como fitatos e taninas podem aprisionar o ferro não-heme em outros alimentos durante a digestão, interferindo na biodisponibilidade do ferro presente nos alimentos. Porém, isso não ocorre com todo ferro ingerido, mas a

distribuição entre as diferentes formas químicas do ferro e a reatividade entre elas é que determinam a biodisponibilidade do ferro de qualquer refeição (THEIL, 2004).

Dados da composição dos alimentos são ferramentas essenciais em várias áreas da nutrição e de ciências dos alimentos. O objetivo de avaliar a absorção da dieta utilizando dados de consumo dos alimentos estimam a absorção de nutrientes específicos quanto à sua adequação para os grupos populacionais (HELS et al., 2004).

A absorção fracionária do ferro foi correlacionada com o estado de oxidação. Foi considerado que os sais de ferro foram mais bem absorvidos que o estado férrico, devido a sua melhor solubilidade. A absorção pela mucosa de ferro heme e não-heme ocorre em caminhos e razões distintos. Isso ocorre porque o ferro não-heme é reduzido para forma ferrosa pela ferreredutase ou ascorbato antes do transporte pela membrana. Formas de ácido ascórbico solúveis em complexos monoméricos com ferro previnem polimerização e também aumentam a absorção do ferro não-heme (YAMAN et al., 2005).

A absorção do ferro inorgânico ocorre antecipadamente no duodeno, local cujo pH favorece a solubilização do ferro (MIRET et al., 2003). A absorção do ferro é influenciada por fatores individuais (absorção deficiente), pelos compostos ingeridos e por fatores fisiológicos, como a produção de ácido estomacal.

Alguns estudos propõem que a absorção de ferro pode ser definida pela entrada do ferro pelo lúmen intestinal para dentro dos eritrócitos com seqüente transferência para a circulação sangüínea (FOMON et al., 2000).

A homeostase do ferro é mantida pela própria absorção. O organismo não possui mecanismos capazes de excretar o excesso de ferro. Embora a absorção do ferro possa ser estimulada, a mesma deve ser limitada, a fim de evitar alguma intoxicação (WESSLING-RESNICK, 2000).

O metabolismo de ferro faz com que o mesmo atue em suas funções, impedindo que o mesmo seja tóxico. Porém, esse sistema não funciona perfeitamente se o nível de ferro no organismo estiver muito baixo ou muito alto do valor adequado (DISILVESTRO, 2005).

O maior depósito de ferro no corpo está na circulação da hemoglobina contendo células vermelhas, nas quais está a primeira função do ferro, que é o transporte de oxigênio. Junto com o ferro presente na mioglobina, o ferro reservado nos músculos

representa cerca de 85% do conteúdo total de ferro no corpo (WESSLING-RESNICK, 2000).

O ferro está ligado a ferritina em proporções inversas ao estoque de ferro no organismo. Uma boa maneira de regulação da síntese de ferritina é o nível de ferritina na translação do mRNA. Se o estoque de ferro é baixo, pouca ferritina é produzida. Se os estoques forem altos, muita ferritina é produzida, ligando o ferro nas células intestinais. Muito desse ferro é mantido na corrente sanguínea, pois, após poucos dias, as células intestinais o excretam. Uma vez absorvido pelo intestino, o ferro pode ser armazenado no fígado (DISILVESTRO, 2005).

Boa parte do ferro presente no organismo é inserida nas hemoglobinas, que transportam o oxigênio para as células vermelhas. Essas células vermelhas eventualmente morrem, mas o ferro proveniente da hemoglobina é conservado no corpo (DISILVESTRO, 2005).

É importante notar que a biodisponibilidade dos compostos de ferro usados para fortificar alimentos complementares depende do aumento ou inibição na dieta. A absorção do ferro pode ser diminuída devido à presença de ácido fítico (DAVIDSSON et al., 2005).

Compostos como fosfatos, polifenóis contendo grupos alquil, ácido oxálico, entre outros e alguns minerais (Cu, Zn, Mn, Ca) diminuem a absorção de ferro (YAMAN et al., 2005).

O ácido ascórbico é um potente agente da absorção de ferro. Essa vitamina muitas vezes é adicionada durante o processamento de produtos fortificados para inibir o efeito do ácido fítico (DAVIDSSON et al., 2005).

Em países industrializados e não industrializados, a deficiência de ferro é a mais comum desordem nutricional de bebês e crianças. Dentre esse grupo, os bebês têm maior risco devido à rápida expansão da massa de hemoglobina e o alto requerimento para absorção de ferro (FOMON et al., 2000).

Na infância ocorre devido ao nascimento prematuro ou ao nascimento com baixo peso. Entre as razões para essas deficiências, uma das principais ocorre por condições das mães, que ou têm deficiência em ferro ou diabetes (DISILVESTRO, 2005).

A deficiência do ferro permanece como a principal deficiência nutricional do mundo, apesar das fortificações nos alimentos, do aumento do uso de suplementos e

melhoras na dieta. A deficiência desse mineral além de causar anemia, ocasiona pobre desenvolvimento cognitivo e outras patologias. No entanto, seu excesso pode causar intoxicação (WESSLING-RESNICK, 2000). Em deficiências de ferro, a absorção é de 2-4 mg (MIRET et al., 2003).

Os sintomas da deficiência de ferro são sutis e não específicos, aparecendo na maioria das vezes, quando o quadro anêmico está severo (SCHNEIDER et al., 2005). Tal deficiência pode afetar o desenvolvimento cognitivo dos indivíduos uma vez que, o ferro, de certo modo, é distribuído de forma heterogênea pelo cérebro. As conseqüências da deficiência de ferro no funcionamento neurológico não são restritas à infância e, vários estudos sugerem que a depressão e a aprendizagem são sensíveis aos níveis de ferro na adolescência e na fase adulta (BEARD et al., 2003).

Para a prevenção de deficiência de ferro, é necessário o emprego de uma dieta adequada e nutricionalmente equilibrada. Mas também, pode-se adquirir a fortificação dos alimentos com ferro. É, também, recomendado a suplementação com ferro medicinal quando é exigida uma grande quantia em um curto período (OLIVARES et al., 2004).

A deficiência de ferro é a principal causa de anemia. Isso ocorre pela baixa disponibilidade do ferro não-heme causada pela presença de fitatos e taninas na dieta (UMETA et al., 2005). A anemia pode ser detectada por meio de exames de sangue através dos hematócritos, que avaliam o volume de sangue ocupado pelas células vermelhas do sangue.

A anemia na infância era definida como concentração de hemoglobina menor que 10 g/dL e dados indicavam que essa anemia era ocasionada pela deficiência de ferro, incluindo anormalidades na morfologia dos eritrócitos (FOMON et al., 2000). Crianças com anemia por deficiência de ferro são mais cautelosas, se cansam facilmente, são menos ativas e menos atenciosas a instruções e demonstrações (SCHNEIDER et al., 2005).

O tratamento da anemia por deficiência de ferro com suplementação de ferro é conhecido por séculos, já que essa deficiência afeta cerca de 30% da população mundial (THEIL, 2004).

Além da anemia, a deficiência de ferro pode afetar a função das enzimas ferro-dependentes. Algumas das alterações ocasionadas são: diminuição da capacidade física

e da atividade motora, ação dos neutrófilos, alterações funcionais e histológicas do tubo digestório, entre outras (OLIVARES et al., 2004).

#### **I.8.4. Magnésio**

O magnésio é um mineral que está envolvido em vários processos fisiológicos. É essencial como cofator de um grande número de enzimas-catalizadoras de reações, especialmente das reações que requerem ATP como energia. Essas enzimas que necessitam de ATP incluem aquelas que adicionam fosfato em outras enzimas (enzima de fosforilação) e a formação da célula sinalizadora da molécula adenosina monofosfato cíclica (cAMP). Ambas as funções regulam muitos processos dentro das células. Uma outra função do magnésio é possuir íons livres intracelulares que atuam como um modulador fisiológico. Esses moduladores competem com o cálcio pela entrada dentro da célula pelo canal de passagem da membrana celular. Geralmente as competições minerais são vistas com uma perspectiva negativa, pois um mineral competindo com outro pela absorção intestinal, pode causar uma deficiência. Em contraste, a competição entre cálcio e magnésio pelo canal da membrana celular parece manter o balanço no processo celular. O magnésio também atua sobre o potássio, bloqueando os canais onde o potássio pode levar células. Além disso, influencia a distribuição de potássio para a enzima Na,K-ATPase. Esta enzima joga o sódio para fora da célula e o magnésio para dentro. O magnésio estabiliza algumas estruturas de grupos fosfatos e atua indiretamente como antioxidante (DISILVESTRO, 2005).

#### **I.8.5. Manganês**

O manganês é um mineral essencial do corpo humano, pois está envolvido na ativação de enzimas e na formação de ossos e cartilagem (SANTOS JÚNIOR et al, 2002). Atua como antioxidante, construtor da estrutura óssea e como regulador do açúcar no sangue. É essencial para ativar algumas enzimas que utilizam ATP. Tais enzimas podem pertencer a gliconeogênese (fosfoenolpiruvato carboxinase) ou à família das glicosil transferases, que estão envolvidas com a formação e manutenção dos ossos (DISILVESTRO, 2005).

A outra função do manganês é a de ser um componente de algumas “metaloenzimas”. A mais conhecida dentre tais enzimas é a manganês superóxido dismutase, que elimina radicais superóxidos da mitocôndria. Outras metaloenzimas incluem a arginase, que é uma enzima terminal no ciclo da uréia e a piruvato carboxilase, que é uma importante enzima para o fígado na síntese da glicose (DISILVESTRO, 2005).

Após a absorção do manganês pelo intestino, a maior parte se liga à albumina e rapidamente entra no fígado, de onde pode ser excretado pela bile juntamente com as enzimas do fígado ou pode ser transportado para outros tecidos (DISILVESTRO, 2005).

Os alimentos que contém grandes quantidades de manganês são as nozes, chás e todos os grãos. A biodisponibilidade do mineral nesses alimentos é amplamente desconhecida, embora alguns estudos mostram que a absorção de manganês através dos chás é boa. Evidências indiretas sugerem que a absorção do manganês, no mínimo, em algumas circunstâncias, é inibida por suplementos de ferro (DISILVESTRO, 2005).

Sua deficiência pode causar distúrbios no metabolismo, caracterizados por ossos e cartilagens frágeis, degeneração dos discos espinhais, câncer, diminuição da fertilidade e do crescimento, além de prejudicar as funções cerebrais. A deficiência severa em humanos de manganês é considerada rara. No entanto, no caso de elevados índices de manganês, deve-se suspeitar de exposição ocupacional (metalurgia e mineração) ou ambiental, caracterizando seu potencial tóxico, resultando em anorexia, fraqueza, apatia, manias, comportamento violento, tremores e depressão. Alguns dos sintomas são semelhantes aos da doença de Parkinson (SANTOS JÚNIOR et al., 2002).

#### **I.8.6. Potássio**

O potássio constitui 5% do conteúdo total de minerais do organismo e é o principal cátion do líquido intracelular, com pequena quantidade presente no líquido extracelular. É um macronutriente, pois é um dos minerais essenciais à nutrição. Ele atua no organismo quase sempre em conjunto com o sódio e o cloreto, estando os três presentes em todos os líquidos e tecido corporais (AZEREDO et al., 1998).

Tem grande importância fisiológica, uma vez que o íon potássio é o mais abundante eletrólito carregado positivamente dentro das células. O potássio intracelular é o maior determinante da osmolaridade intracelular. O gradiente entre o potássio intra e

extracelular é necessário para polarização da membrana celular, que influencia alguns processos, tais como impulsos nervosos e contração muscular (inclusive a do músculo cardíaco). Dentro das células, o potássio é essencial para o crescimento normal da célula e para a síntese de proteínas. O potássio também participa de algumas funções renais. Devido à alta solubilidade do potássio em água, ele é muito bem absorvido, geralmente cerca de 90% (DISILVESTRO, 2005).

A deficiência de potássio pode ocorrer devido a uma má alimentação. Não há Ingestão Diária Recomendada (IDR) estabelecida para o potássio, porém recomenda-se a ingestão de 2500 mg diárias, para uma pessoa adulta, e sua deficiência tem como sintomas a fraqueza muscular e apatia mental (AZEREDO et al., 1998).

### **I.8.7. Sódio**

O sódio e seus ânions cloreto e bicarbonato são encontrados no líquido extracelular devido ao seu tamanho molecular, carga elétrica ou transporte ativo. Outros minerais (potássio, magnésio), proteínas e fosfatos encontram-se no líquido intracelular. A água tem livre mobilidade entre os compartimentos intra e extracelular pela mudança osmótica, se distribuindo de acordo com o total de solutos de cada compartimento (ABMC, 2007).

O sódio contribui com 97% dos solutos do fluido extracelular, por isso o volume do compartimento extracelular é em função do sódio total do corpo (ABMC, 2007).

Segundo dados da Associação Brasileira de Medicina Complementar (ABMC) a concentração do sódio sérico reflete a tonicidade do comportamento extracelular, sendo regulada em faixa estreita e níveis inferiores a 135mEq/l ou superiores a 145mEq/l, que são definidos como estados hiponatrêmicos (hipoosmolar) ou hipernatrêmicos (hiperosmolar), respectivamente. Ela é determinada pelo balanço externo da água, ingestão e excreção da água.

A hipernatremia é observada em três casos: perdas de água livre; perdas de água maior que a perda de sódio e aumento do aporte de sódio no organismo. Os sinais e sintomas estão relacionados com o sistema nervoso central e, geralmente, são dependentes do grau e rapidez da elevação do sódio sérico (ABMC, 2007).

Já a hiponatremia é manifestada quando a ingestão ou a administração de água livre excede a sua excreção renal. Nesse caso, pode haver um problema na diluição renal ou uma secreção excessiva de hormônio antidiurético (ABMC, 2007).

O quadro clínico depende do nível sérico do sódio e da velocidade em que se desenvolveu o distúrbio. As manifestações neurológicas estão geralmente ausentes quando a concentração do sódio é superior a 125mEq/l (ABMC, 2007).

### **I.8.8. Zinco**

A descoberta da essencialidade do zinco aconteceu em 1934. É um elemento que está distribuído no organismo, sendo que a quantidade total encontrada no corpo humano está em uma faixa de 1,4 a 2,3 mg. Além disso, está associado a proteínas e enzimas, atuando como catalisador (MACÊDO, 1995).

O zinco é um elemento utilizado desde a antiguidade na fabricação de utensílios domésticos, porém seu isolamento e identificação aconteceram somente em 1746 (PONCE, 1995). Possui uma coloração cinza brilhante e é empregado na produção de ligas metálicas, nas indústrias de borracha e pigmentos, vidros e cerâmicas e produção de pesticidas (CASTRO, 2002).

É um elemento muito distribuído na natureza, estando presente em quase todas as rochas, principalmente como substituto de ferro. É considerado essencial para plantas, animais e seres humanos, uma vez que sua deficiência é reconhecida como causa de muitas doenças, que se manifestam na forma de imaturidade sexual, decrescimento da fertilidade, alteração no desenvolvimento dos ossos, anemia e problemas associados com a integridade da pele (PONCE, 1995).

As principais fontes de zinco são as ostras, que podem conter mais que 1000 µg/g, carne bovina, de frango e de peixe, camarão, fígado, grãos integrais, castanhas, cereais, legumes e tubérculos. As fontes menos ricas são açúcar branco, frutas cítricas, verduras e óleos vegetais com menos de 1 µg/g de zinco (CASTRO, 2002 & RIOS, 2003).

A importância do zinco na nutrição humana tem sido descrita há muitos anos. É considerado um mineral essencial para o homem, pois está associado à produção de insulina, é componente de mais de 90 enzimas relacionadas com catálise ácido-base e

está relacionado com a síntese do DNA e RNA. Tem papel fundamental em processos de reparação de tecidos, divisão celular, estabilidade e integridade de macromoléculas, crescimento, desenvolvimento e funcionamento de órgãos reprodutores e é talvez o mais importante metal na composição de enzimas vitais. O zinco tem a capacidade de se complexar com grupos fosfatos, tiol, dentre outros, por isso, participa da estrutura das proteínas, hormônios e enzimas, interferindo em uma variedade de processos bioquímicos que têm como objetivo a síntese de proteínas, vitaminas, carboidratos e o metabolismo de RNA, DNA e lipídeos (PONCE, 1995; SANTOS JÚNIOR et al., 2002; CASTRO, 2002 & MACÊDO, 1995).

A interação do zinco com outros nutrientes da alimentação podem aumentar ou diminuir sua absorção. Alguns inibidores da absorção presentes nos alimentos são as fibras, os polifenóis, o cálcio, fósforo e o ácido fítico (RIOS, 2003).

É um elemento considerado não tóxico, exceto quando ingerido em excesso, quando o alimento é armazenado em latas galvanizadas, quando há um risco associado em função da toxicidade de ânions ou outras impurezas tóxicas comumente presentes, como Pb e Cd. A toxicidade do zinco aumenta na presença de cádmio, manifestando-se em forma de artereosclerose. Pode se tornar tóxico em quantidades superiores a 1000 µg/mL ou quando inalado na forma de “fumaça de óxido”. As manifestações clínicas em ambos os casos são diarreia, vômitos e febre, não provocando danos permanentes, já que o zinco não apresenta efeito acumulativo (PONCE, 1995 & MACÊDO, 1995).

Quando a ingestão desse mineral está no limite inferior, condições fisiológicas que aumentam os requerimentos de zinco como fase de crescimento em crianças, adolescência, gestação e doenças crônicas, podem precipitar o aparecimento de alterações bioquímicas ou funcionais da deficiência do mineral (RIOS, 2003).

A competitividade entre o zinco e o cádmio por sítios ativos do tipo tiol, faz com que em casos de contaminação por cádmio, o tratamento pode ser através da ingestão de dietas ricas em zinco (PONCE, 1995).

O zinco se liga às proteínas, desempenhando função catalítica, sendo requerido para a atividade de mais de 300 enzimas como constituinte estrutural de muitas proteínas e, exercendo função regulatória prevenindo a formação de radicais livres. Esse mineral tem como função prevenir a oxidação de forma indireta (RIOS, 2003).

Não se recomenda a ingestão de zinco em concentrações superiores a 150 mg. A deficiência deste metal no organismo pode provocar retardo no crescimento das crianças, falta de apetite, lesões de pele, alopecia, dificuldades de cicatrização, hipertrofia da próstata, entre outros. A ingestão de altas concentrações de zinco resulta em febre, náuseas, vômitos e diarreia (SANTOS JÚNIOR et al., 2002; RIOS, 2003 & MACÊDO, 1995).

### **I.9. Determinação de Metais em Mel**

A determinação do teor dos minerais presentes nos méis sempre teve o interesse de pesquisadores em todo o mundo. Em 1908, Van Dine e Thomson avaliaram cálcio e magnésio em méis do Havaí. Fósforo e cálcio foram determinados em méis suíços por Fehlmann. Em meados dos anos 30, Jewell estudou minerais em méis nativos na Austrália. Já em 1932, Schuette e Remy investigaram minerais aplicando metodologias clássicas de análises e relacionaram a concentração de ferro, cobre e manganês com a coloração do mel, após obtenção das cinzas. Em 1970, Petrov determinou constituintes inorgânicos em mel claro e escuro através de absorção atômica (AZEREDO et al., 1998).

É um desafio analítico determinar metais em alimentos ricos em açúcar, devido à interferência da matriz. A diluição da amostra pode minimizar este efeito, mas, por outro lado, pode reduzir as concentrações dos metais abaixo do limite de detecção. Deste modo, é necessário um pré-tratamento da amostra para destruir a matriz orgânica. Tal procedimento deve levar em conta as espécies de interesse, a matriz e o tempo necessário para o emprego da técnica considerada, observando também que tanto o monitoramento ambiental quanto o controle de qualidade requerem um grande número de amostras para a análise (MENDES, 2003).

Estudos sobre as espécies inorgânicas, incluindo os micronutrientes minerais, devem ser consideradas, pois estas espécies possuem um valor essencial ou tóxico, dependendo da concentração em que se encontram (SOUSA et al., 2006).

A análise química de materiais inorgânicos geralmente envolve uma etapa de conversão da amostra sólida em uma solução representativa, pois as técnicas espectroanalíticas freqüentemente utilizadas para a quantificação dos analitos envolvem a introdução de amostras como soluções. Dependendo do tipo de material, essa etapa é

morosa e requer o uso de ácidos concentrados sob elevadas temperaturas (SILVA et al., 2006).

A determinação de minerais essenciais e traços de elementos tóxicos no mel é uma importante tarefa analítica, tanto para a saúde quanto para o meio ambiente (AJTONY et al., 2007).

### **I.10. Espectrometria de Absorção Atômica**

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi proposta por Walsh em 1955 e se destaca dentre as técnicas espectrométricas devido ao fato de ser um conjunto de técnicas de determinação de elementos individuais em vários tipos de amostras. As técnicas de AAS são divididas em grupos de acordo com as formas de atomização envolvidas, podendo ser com atomização em chama, eletrotérmica, forno de grafite, via geração de hidretos, dentre outras (BRANCALION, 2006 & CASTRO, 2002).

Quando uma determinada quantidade de energia é aplicada sobre o átomo e esta é absorvida, um dos elétrons mais externos será promovido a um nível energético superior, levando o átomo a uma configuração energética menos estável (estado excitado). Assim, o átomo retorna imediatamente para o estado fundamental, liberando a energia absorvida sob a forma de luz (VOGEL, 2002).

As fontes de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos. A variação da quantidade de luz transmitida pode quantificar o analito desejado.

#### **I.10.1. Instrumentação para Absorção Atômica**

Os instrumentos empregados na técnica de Absorção Atômica possuem cinco componentes básicos:

1 - A fonte de luz (fonte de energia), que emite o espectro do elemento de interesse,

2 - A “célula de absorção”, na qual os átomos da amostra são produzidos,

3 - O monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado,

4 - O detector, que mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica.

5 - Um registrador que registra e mostra a leitura depois do sinal ser processado.

#### I.10.1.1. Fonte de Luz

A fonte de radiação que será absorvida pelos átomos que serão determinados é proveniente de uma lâmpada constituída por um anodo e um catodo cilíndrico encerrados dentro de uma pequena câmara de vidro que contém um gás inerte (argônio ou neônio), sob pressão. Com a aplicação de um potencial elétrico elevado há produção de uma corrente de elétrons entre os eletrodos, formando íons positivos pela ionização dos átomos do gás inerte. Esses íons são atraídos pelo catodo e se chocam contra a superfície do mesmo, excitando os átomos do metal e, emitindo suas linhas espectrais específicas (VOGEL, 2002 & SKOOG et al., 2002).

As principais fontes usadas em absorção atômica são a lâmpada de catodo oco (LCO) e a lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL). A lâmpada de catodo oco é uma excelente fonte de linhas para a grande maioria dos elementos devido à sua estabilidade. As LCO são tubos de descarga com neônio ou argônio a baixa pressão, em que o vapor do elemento a excitar é produzido por volatilização catódica durante a descarga (CASTRO, 2002). Entretanto, no caso de alguns elementos mais voláteis, as lâmpadas de catodo oco possuem baixa intensidade de emissão e uma vida útil muito curta. Para estes elementos as EDL podem ser utilizadas. As fontes EDL emitem radiação mais intensa do que as LCO, conferindo maior precisão e sensibilidade às análises (SILVA JÚNIOR et al.).

Há lâmpadas para um elemento ou para vários elementos (multielementares). Nas lâmpadas multielementares o catodo é revestido com uma liga que é uma mistura de elementos (VOGEL, 2002 & SKOOG et al., 2002). Existem, atualmente, 17 tipos de lâmpadas multielementares disponíveis no mercado. Nem todos os metais podem ser usados em combinações devido a limitações metalúrgicas e espectrais. Certos elementos

não formam ligas ao serem combinados, ou possuem raias importantes que se sobrepõem (SILVA JÚNIOR et al.).

A intensidade de emissão de uma lâmpada multielementar, para um dado elemento, é consideravelmente menor do que a intensidade de emissão para o mesmo elemento, quando se utiliza uma lâmpada monoelementar. Deste modo, quando empregamos uma lâmpada multielementar a relação sinal/ruído pode influenciar decisivamente a precisão das análises e o limite de detecção. Pode-se, então, concluir que, quando se trabalha próximo ao limite de detecção ou quando se requer uma análise mais precisa, é imperativo utilizar uma lâmpada mono-elementar (SILVA JÚNIOR et al.)

#### I.10.1.2. Queimador-Atomizador

O queimador-atomizador tem a função de vaporizar a amostra e reduzir o soluto à forma atômica. Uma pequena parte dos átomos é excitada e emite radiação característica, durante o processo de atomização; enquanto que a maioria dos átomos permanece no estado fundamental para absorver a radiação apropriada emitida pela lâmpada de fotocátodo oco (VOGEL, 2002).

##### *I.10.1.2.1. Queimador-atomizador tipo CHAMA*

A técnica mais comum de espectrometria de absorção atômica é a com atomização por chama (SKOOG et al., 2002).

Até os anos 90, a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) era uma técnica amplamente aplicada devido a sua simplicidade, efetividade e baixo custo, mas aos poucos ela divide espaço com a espectrometria de emissão por plasma (MATOSO, 2001).

Inicialmente a FAAS era baseada na redução de íons em uma chama e, a absorção dos mesmos era determinada por uma luz monocromática incidente (BRANCALION, 2006). Atualmente o analito em solução é aspirado por um tubo capilar, sendo convertido através de um nebulizador em um fino aerosol, que é carregado para dentro do queimador, no qual se mistura com os gases combustível e oxidante e segue

até a chama (ar-acetileno). As finas gotículas são transportadas até a mesma, aquecidas e dessolvatadas, sendo o solvente eliminado, formando pequenas partículas de material sólido. Com mais calor ocorre liquefação e vaporização da amostra. Com mais energia os átomos se dissociam e se transformam em átomos livres. O número de átomos livres, no estado fundamental, formado nesta etapa, irá determinar a quantidade de radiação absorvida. Pelo fato de ocorrerem diversos processos complexos, a atomização é a etapa mais crítica na espectroscopia de chama e a que limita a precisão do método. A concentração da solução em análise pode ser obtida através da comparação de sua absorbância com uma solução-padrão com concentração conhecida (CIENFUEGOS, 2000; VOGEL, 2002; BRANCALION, 2006; TODOLÍ et al., 1999; MORA et al., 1996; SILVA JÚNIOR et al.; SKOOG et al., 2002 & AJTONY et al, 2007). A Figura 1 exemplifica os processos ocorridos durante a atomização.

A técnica de FAAS é a mais aplicada na determinação de minerais nos alimentos (SILVA et al., 2006). O modo convencional de cumprir tais determinações envolve uma etapa de mineralização da amostra para obter uma solução adequada para ser introduzida no espectrômetro. A destruição da matéria orgânica previne interferências espectrais e acúmulo de resíduos no nebulizador. As soluções obtidas devem ser diluídas em vários graus, dependendo da sensibilidade de cada partícula analítica (LÓPEZ-GARCÍA et al., 1999). Pode ser aplicada em amostras de concentrações moderadas (0,1 a 10 mg/L) e em amostras simples e complexas (MATOSO, 2001).

É uma técnica analítica notável por sua seletividade, velocidade, baixo custo operacional, simplicidade e estabilidade (BRANCALION, 2006 & LEMOS et al., 1998). Na prática, essa técnica envolve a preparação de uma solução estoque do analito. As soluções são diluídas em vários graus, dependendo da sensibilidade de cada analito em particular (LOPÉZ-GARCÍA et al., 2000).

A amostra em solução é aspirada por uma pressão negativa (efeito de Venturi) para dentro do queimador e impulsionada até uma superfície de contato, formando o aerossol terciário e, o material condensado (ca. 95%) é drenado para fora do sistema. O aerossol entra na chama, o solvente é evaporado e as partículas são vaporizadas e as moléculas são dissociadas em átomos livres. Na chama, a amostra passa por um feixe de luz que, através de um monocromador chega em um detector que mede a quantidade de radiação absorvida pelo elemento atomizado na chama (OJEDA et al., 2006; BRANCALION, 2006 & MATOSO, 2001).

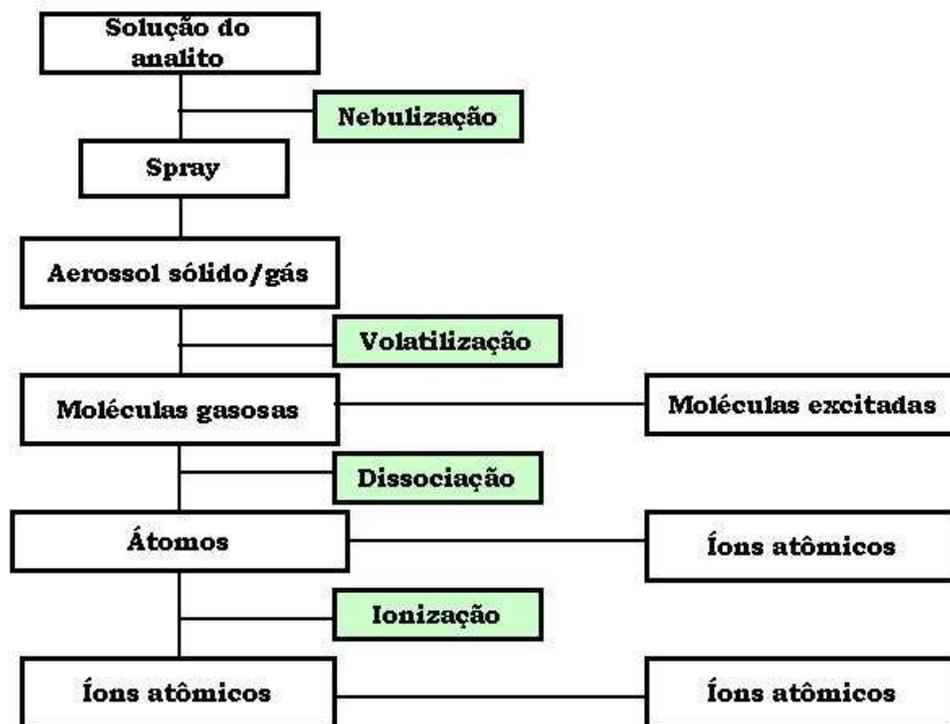


Figura 1: Processos da atomização. Fonte: SKOOG et al., 2002.

Alguns dos componentes da fração mineral podem ser determinados por FAAS após mineralização ou simplesmente pela dissolução das amostras em água contendo uma pequena quantidade de ácido e então é introduzida diretamente no equipamento (LÓPEZ-GARCÍA et al., 1999).

O queimador-atomizador deve apresentar algumas características, como:

- Produção de uma chama estável e de largura apropriada, pois quanto mais larga maior será o número de átomos no trajeto da radiação;
- Fornecimento de energia adequada para reduzir o elemento e deixá-lo na sua forma atômica;
- Permitir o alinhamento da linha da fenda (VOGEL, 2002).

As combinações mais comuns de oxidante/combustível para produzir a chama, atualmente, em absorção atômica são ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno. Na escolha de uma chama para o trabalho prático, os parâmetros mais importantes a serem analisados são a temperatura da chama, a velocidade linear de queima e a razão entre o combustível e o oxidante. As velocidades de queima são importantes porque as chamas são estáveis somente em intervalos de fluxos de gás. Se o fluxo de gás não excede a velocidade de queima, a chama se propaga voltando ao queimador causando *flashback*. Com o aumento do fluxo a chama cresce até atingir um ponto acima do queimador, no qual o fluxo de gás e a velocidade de queima são iguais. Nesta região, a chama é estável (SILVA JÚNIOR et al. & SKOOG et al., 2002). A Tabela 1 demonstra as características de diferentes combinações.

**Tabela 1** – Composição, velocidade e temperatura para chamas usadas em AAS.

Combustível	Oxidante	Velocidade linear de queima (cm/s)	Temperatura Máxima (°C)
Propano	Ar	82	1725
Hidrogênio	Ar	320	2025
Acetileno	Ar	160	2300
Hidrogênio	Oxigênio	1300	2650
Propano	Oxigênio	-	2900
Acetileno	Oxigênio	1130	3050
Acetileno	Óxido nitroso	285	2950

Atualmente a chama de ar-acetileno é preferencialmente utilizada na determinação de aproximadamente 35 elementos. Sua temperatura pode alcançar 2300°C e pode ser utilizada com qualquer cabeçote. Outras chamas podem ser utilizadas em absorção atômica, tais como a chama de ar-hidrogênio e a chama de argônio-hidrogênio-ar. A chama de ar-hidrogênio pode alcançar uma temperatura máxima de aproximadamente 2000°C, enquanto a chama de argônio-hidrogênio-ar é utilizada na determinação de elementos que se ionizam a baixas temperaturas, uma vez que a sua temperatura máxima é extremamente baixa, tipicamente 800°C (SILVA JÚNIOR et al.; SKOOG et al., 2002).

A chama não é uniforme ao longo do seu comprimento. À medida que se distancia do queimador, ela muda em forma, temperatura e composição. Em vista do processo de produção do estado atômico, é compreensível que o tempo de vida dos átomos livres seja limitado e que a maior concentração destes átomos seja encontrada numa altura de chama definida, que seria, é claro, o melhor ponto para a passagem do feixe de luz (SILVA JÚNIOR et al. & SKOOG et al., 2002).

#### I.10.1.2.2. Atomizadores de Chama

O aerossol, formado pelo fluxo do oxidante, é misturado com o combustível e passa por uma série de placas defletoras que removem quase todas as gotas, com exceção das menores. Assim, a maioria da amostra é coletada no fundo de câmara de mistura, de onde é drenada para um recipiente de descarte. O aerossol, o oxidante e o combustível são queimados em uma fenda do queimador (SKOOG et al., 2002).

#### I.10.1.2.3. Reguladores de Combustível e Oxidante

É desejável que o fluxo combustível/oxidante possa variar cada um dentro de um intervalo considerável, de forma que as condições de atomização ótimas possam ser encontradas experimentalmente. O combustível e o oxidante são combinados em quantidades estequiométricas. Os fluxos são geralmente controlados por reguladores de pressão de diafragma duplo, seguidos por válvulas de agulha contidas no equipamento (SKOOG et al., 2002).

#### I.10.1.3. Monocromador

O monocromador tem a função de isolar totalmente a linha espectral desejada, evitando que outras linhas alcancem o detector. Dois parâmetros básicos controlam a capacidade do monocromador em separar as linhas de um espectro, sendo eles: a abertura da fenda de entrada, que é o espaço físico por onde a radiação pode penetrar no

sistema monocromador; e o poder de resolução do elemento dispersor, que na grande maioria das vezes é uma rede de difração (SILVA JÚNIOR et al.).

#### I.10.1.4. Interferências

A absorção atômica é uma técnica muito específica e com poucas interferências. Tais interferências podem ser classificadas em seis categorias: química, de ionização, de matriz, de emissão, espectral e de fundo. Porém existem métodos acessíveis que podem corrigir a maioria dos problemas (SKOOG et al., 2002 & SILVA JÚNIOR et al.).

### **I.11. Parâmetros de Otimização da Metodologia**

Verificações precisam ser realizadas para garantir que as características de desempenho de um método sejam entendidas e para demonstrar que o método seja cientificamente coerente, sob as condições nas quais ele deve ser aplicado. Essas verificações são coletivamente conhecidas como validação. A validação de um método estabelece, através de estudos sistemáticos de laboratório, que o método é adequado à finalidade, isto é, suas características de desempenho são capazes de produzir resultados correspondentes às necessidades do problema analítico. No entanto, neste trabalho foram realizados alguns dos parâmetros da validação, sendo eles:

- ❖ Linearidade;
- ❖ Limite de detecção e Limite de quantificação;
- ❖ Recuperação.

A linearidade para métodos quantitativos corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa linear de aplicação e é determinada pela medição de amostras com concentrações de analito abrangendo a faixa reivindicada do método. Os resultados são usados para obter uma reta por regressão com relação ao cálculo de analito, usando-se o método dos mínimos quadrados. É conveniente que um método seja

linear ao longo de uma faixa específica, mas este não é um requisito absoluto. Teoricamente, a linearidade determina a região da curva resposta ou da quantificação onde há relação direta sinal/concentração (LEITE, 2002 & RIBANI et al., 2004 & IAL, 2004).

Apesar de dois pontos definirem uma reta, na prática as linhas devem ser definidas por no mínimo cinco pontos que não incluam o ponto zero na curva, devido aos possíveis erros associados. Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90. Em qualquer técnica instrumental, a relação linear simples, descrita pela equação  $y = ax + b$ , só é válida em um determinado intervalo de massa ou concentração da espécie medida. Este intervalo de massas ou concentrações, no qual se pode construir uma curva analítica linear, é a faixa linear dinâmica. Ainda que as causas para a perda de linearidade sejam características de cada técnica, este é um fenômeno que pode ocorrer com qualquer conjunto de dados. Assim, o cálculo dos coeficientes de regressão de uma curva analítica deve ser acompanhado de uma cuidadosa inspeção, para verificar se todos os pontos a serem usados estão dentro da faixa linear dinâmica correspondente (RIBANI et al., 2004).

O limite de detecção (LD) de um analito é muitas vezes calculado na prática como sendo correspondente à concentração que produziria um valor do sinal medido 3 vezes maior que o nível de ruído medido com a solução de controle ou branco. É possível que seu valor seja diferente para diferentes tipos de amostra (LEITE, 2002).

O LD representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Há vários modos de se calcular o LD, sendo eles: método visual, método relação sinal-ruído e métodos baseados em parâmetros da curva analítica.

Na realização de medidas de amostras com baixos níveis de analito, como análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método (INMETRO, 2003).

O limite de detecção do equipamento (LDE) é definido como a concentração do analito que produz um sinal de três a cinco vezes a razão ruído/sinal do equipamento. Já o limite de detecção do método (LDM) tem como definição a concentração mínima de

uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero (INMETRO, 2003).

Segundo o INMETRO (2003) analisar o branco da amostra com um número de replicatas ( $n \geq 7$ ), desde que o  $s$  seja diferente de 0 e a matriz deve ser o branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito. Neste trabalho utilizou-se um  $n$  correspondente a 10. Deste modo, aplica-se a fórmula abaixo.

$$LD = 3 s \quad \text{sendo } s = \text{desvio-padrão (em concentração).}$$

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração de analito, que pode ser determinada em confiabilidade de precisão e exatidão aceitáveis, para aquela condição analítica. Ele deve ser estabelecido usando-se uma amostra ou padrão de medida apropriado, isto é, ele é normalmente o ponto mais baixo na curva de calibração (excluindo o branco) (LEITE, 2002).

Sua determinação representa um compromisso entre a concentração, a precisão e a exatidão exigidas. Isto se resume em que, quando descesse o nível de concentração do LQ, a medição torna-se menos precisa.

Os mesmos métodos de determinação de LD podem ser aplicados para determinação do LQ, porém utilizando-se a relação 10:1. Aplicou-se a seguinte equação para determinação do LQ:

$$LQ = 10 LD$$

A recuperação de um método é o erro sistemático desse sistema de medição. É determinar a eficiência do método, ou seja, garantir que o analito seja analisado na totalidade de sua massa presente na amostra. Pode-se determinar o fator de recuperação de duas formas principais:

- ❖ Por operação unitária → a cada passo da análise, determina-se, antes e depois, a concentração da espécie de interesse.
- ❖ Por operação global → com a amostra adicionada da espécie a analisar: neste caso, deve-se saber a resposta da espécie na amostra, onde por diferença de acréscimo de sinal, calcula-se o Fator de Recuperação (LEITE, 2002).

No caso deste trabalho, aplicou-se a operação global, adicionando-se concentrações conhecidas dos padrões nas amostras. As concentrações adicionadas foram de 0,1 mg/L; 0,4 mg/L; 0,8 mg/L e 1,0 mg/L; respectivamente para cada mineral analisado. Para se obter a recuperação em porcentagem, aplicou-se a seguinte fórmula:

$$\% \text{ Rec} = \frac{(\text{Conc. Am. Fort.} - \text{Conc. Am.})}{\text{Conc. padrão}} \times 100$$

## **II. OBJETIVOS**

- Otimizar a metodologia, determinando os limites de detecção e quantificação, linearidade e recuperação;
- Identificar e quantificar os minerais cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco, presentes em amostras de mel através da técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS);
- Calcular e comparar os valores de Ingestão Diária Recomendada (IDR) para cada um dos elementos minerais, associando com a legislação brasileira.

### **III. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **III.1. Descrição das Amostras**

As amostras de méis foram adquiridas em mercados das regiões de Campinas-SP e de Belo Horizonte-MG.

Com as amostras de Campinas as marcas foram denominadas de A, B, C, D e E, sendo que a marca A apresentava predominância floral silvestre, a B não apresentava a descrição da florada na embalagem, a C era de mel orgânico, a D não descrevia a florada em sua rotulagem e a E possuía predominância de flor de laranjeira. Já as de Belo Horizonte foram denominadas de F, G, H, I e J. Nas marcas F e J houve predominância de flores silvestres, na G a florada não era descrita, na H florada tipo assa-peixe e a J era mel orgânico. Todas as amostras possuíam lotes e origens diferentes.

Foram determinados alguns dos minerais considerados essenciais, sendo eles: cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco.

#### **III.2. Instrumental**

O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama AAnalyst 100, da marca PerkinElmer, equipado com corretor de background, com lâmpadas multielementares dos elementos a serem determinados, do Laboratório de Contaminantes Metálicos do Instituto Octávio Magalhães, da Fundação Ezequiel Dias (FUNED).

Os métodos utilizados para determinação dos metais foram baseados nas metodologias do Instituto Adolfo Lutz, com algumas alterações.

### III.3. Materiais e Reagentes

*Material:* Balança analítica, cadinho de porcelana, espátulas, béquer, mufla, bico de Bunsen, tela de amianto, pinça, pipetas volumétricas, pipetas automáticas, chapa aquecedora e balões volumétricos de 10 mL, 25 mL, 100 mL.

*Reagentes:* Ácido nítrico para análise de traços de metais; Ácido clorídrico para análise de traços de metais; Água Milli-Q; Trióxido de Lantânio para análise ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ); Cloreto de Césio (CICs); Soluções-padrão estoque de 1000 mg/L dos seguintes elementos: Fe, Ca, Mg, Zn, Cu, Mn, Na e K para absorção atômica, com certificado de análise e incerteza associada.

### III.4. Preparação das Amostras

Em cadinhos de porcelana foram pesadas quantidades adequadas das amostras (5 g ou 0,5 g dependendo do metal analisado) previamente homogeneizadas, de tal maneira que a leitura dos elementos na solução das amostras digeridas estivessem compreendidas nas faixas lineares das curvas-padrão. As amostras foram queimadas em bico de Bunsen com tela de amianto até cessar o desprendimento de fumaça, tomando cuidado para evitar respingos e que as amostras se incendiassem. Os cadinhos foram colocados na mufla e aquecidos gradualmente com uma rampa de temperatura de 100-450°C, durante 24 horas. Posteriormente foram retirados da mufla até chegarem à temperatura ambiente. As cinzas foram umedecidas com água Milli-Q e então, adicionou-se 1 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Aqueceu-se até à secura em chapa aquecedora e os cadinhos retornaram para a mufla a 375°C, durante uma hora, até a completa mineralização das amostras, isto é, até a obtenção de cinzas claras, isentas de carvão. As cinzas foram dissolvidas utilizando 1 mL de ácido clorídrico (HCl). Os cadinhos foram aquecidos e as soluções transferidas quantitativamente com água Milli-Q para balões volumétricos apropriados para cada diluição. As amostras foram preparadas em triplicata e um branco dos reagentes em paralelo.

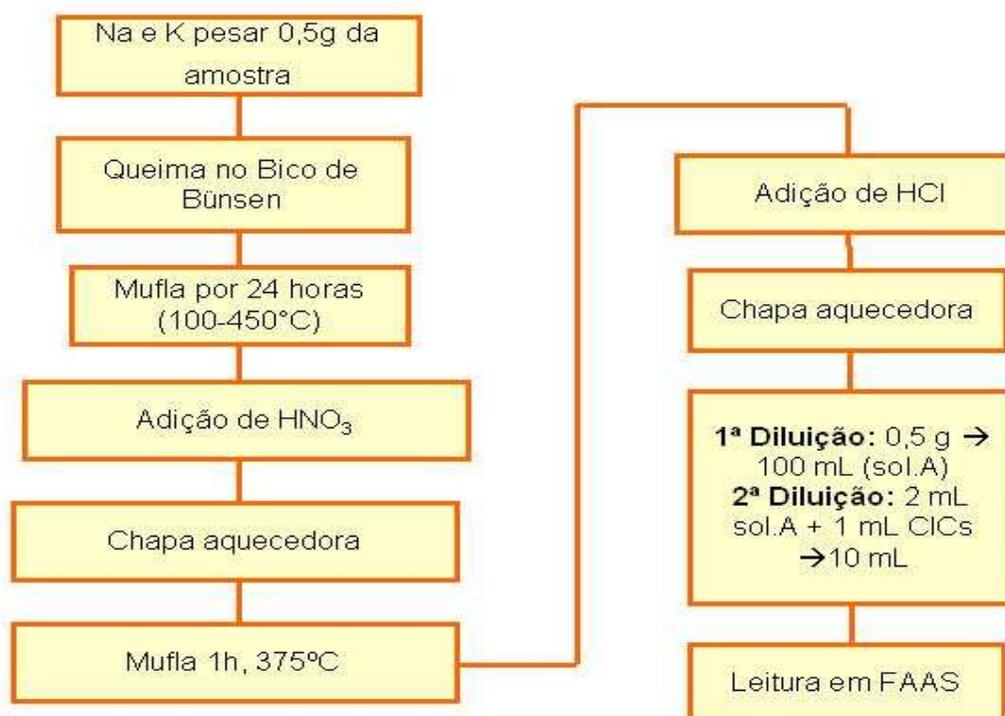
*Para a determinação de Ca e Mg:* Pipetou-se, em balões volumétricos, alíquotas das amostras, do branco dos reagentes e dos padrões e adicionou-se solução de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , de tal forma que a concentração final fosse 0,1% em La m/v.

O sódio interfere na análise do potássio e vice-versa. Para evitar esse tipo de interferência, deve-se adicionar um supressor de ionização, que no caso da análise de sódio é potássio e vice-versa para o potássio. Para a determinação de Na e K na mesma solução, adicionou-se em cada solução-padrão, branco e amostra, solução de céσιο a 10% m/v, como supressor de ionização, de tal forma que a concentração de Cs na amostra e nas soluções-padrão fosse de 0,1%.

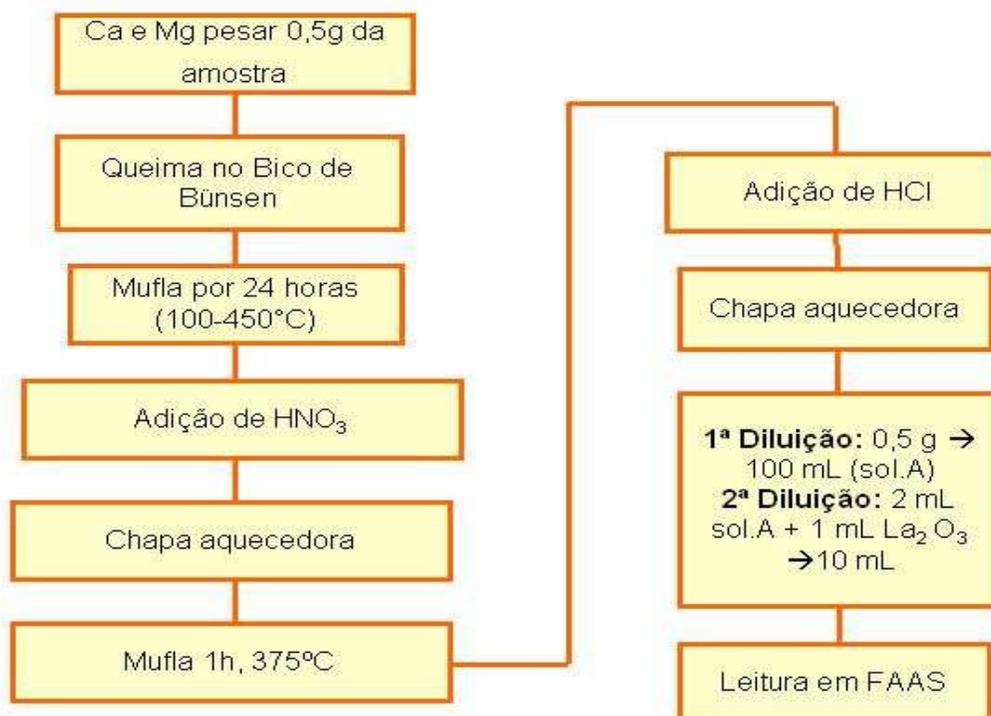
As figuras 2, 3 e 4, encontradas abaixo, simplificam o fluxograma para a determinação de todos os minerais analisados.



**Figura 2:** Fluxograma para determinação de Cu, Fe, Mn e Zn



**Figura 3:** Fluxograma para determinação de Na e K.



**Figura 4:** Fluxograma para determinação de Ca e Mg.

### III.5. Preparação das Soluções

Solução de Lantânio 5% (p/v): Pesou-se 58,65g de trióxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), os quais foram dissolvidos em 100 mL de água Milli-Q em balão volumétrico de 1000 mL. Lenta e cuidadosamente, adicionou-se 250 mL de ácido clorídrico para dissolver o óxido. Esfriou-se e o volume foi completado com água Milli-Q.

Solução de Césio 10.000  $\mu\text{g/mL}$ : Pesou-se 12,7 de CsCl, os quais foram dissolvidos com água Milli-Q. Transferiu-se com água para um balão volumétrico de 1000 mL. O volume foi completado e agitado.

Para a construção das curvas-padrão, foram pipetadas, em balões volumétricos, alíquotas adequadas das soluções-padrão estoque intermediárias dos elementos analisados. As concentrações de cada elemento variam de acordo com a sensibilidade e a faixa linear de trabalho do equipamento.

### III.6. Preparação das Curvas-Padrão

#### Curva-Padrão 1:

Padrão intermediário A (Pi) dos elementos Fe e Cu (25 mg/L) → Pipetou-se 0,25 mL do padrão estoque (Pe) de cada elemento em balão volumétrico de 10 mL, completado com água Milli-Q.

Padrão intermediário B (Pi) dos elementos Mn e Zn (25 mg/L) → Pipetou-se 0,25 mL do padrão estoque (Pe) de cada elemento em balão volumétrico de 10 mL, completado com água Milli-Q.

Os padrões estoque tinham concentração de 1000 mg/L.

A Tabela 2 retrata a concentração final dos padrões aplicados na construção da curva-padrão de cada elemento.

**Tabela 2:** Preparo dos padrões dos elementos Cu, Fe, Mn e Zn.

Padrão	V HCl (mL)	V Pi A ( $\mu$ L)	V Pi B ( $\mu$ L)	[Mn/Zn] (mg/L)	[Fe/Cu] (mg/L)
A	2,5	50	250	0,25	0,05
B	2,5	100	500	0,50	0,10
C	2,5	500	1000	1,00	0,50
D	2,5	2000	1500	1,50	2,00
E	2,5	5000	2000	2,00	5,00
branco	2,5	—	—	—	—

Obs: Os padrões foram feitos em balões volumétricos de 25 mL.

### Curva-Padrão 2:

Padrão intermediário C (Pi) dos elementos Ca e Mg (25 mg/L) → Pipetou-se 0,25 mL do padrão estoque (Pe) de cada elemento em balão volumétrico de 10 mL, completado com água Milli-Q.

Os padrões estoque tinham concentração de 1000 mg/L.

A Tabela 3 apresenta a concentração final dos padrões aplicados na construção da curva-padrão de cada elemento.

**Tabela 3:** Preparo dos padrões dos elementos Ca e Mg.

Padrão	V $\text{La}_2\text{O}_3$ (mL)	V Pi C ( $\mu$ L)	[Ca/Mg] (mg/L)
A	2,5	50	0,05
B	2,5	100	0,10
C	2,5	500	0,50
D	2,5	2000	2,00
E	2,5	5000	5,00
branco	2,5	—	—

Obs: Os padrões foram feitos em balões volumétricos de 25 mL.

Curva-padrão 3:

Padrão intermediário D (Pi) dos elementos Na e K (50 mg/L) → Pipetou-se 0,50 mL do padrão estoque (Pe) de cada elemento em balão volumétrico de 10 mL, completado com água Milli-Q.

Os padrões estoque tinham concentração de 1000 mg/L.

A Tabela 4 demonstra a concentração final dos padrões aplicados na construção da curva-padrão de cada elemento.

**Tabela 4:** Preparo dos padrões dos elementos Na e K.

Padrão	V CsCl (mL)	V Pi D (μL)	[Na/K] (mg/L)
A	5,0	250	0,25
B	5,0	500	0,50
C	5,0	1000	1,0
D	5,0	1500	1,5
E	5,0	2000	2,0
Branco	5,0	—	—

Obs: Os padrões foram feitos em balões volumétricos de 50 mL.

O equipamento foi ajustado de acordo com o manual de instruções do fabricante, adequando-se o queimador, a chama e a nebulização para a obtenção de máxima absorvância, utilizando-se soluções padrões aplicadas nas curvas de calibração. Para a realização das leituras, dos padrões, dos brancos e das amostras, seguiram-se os parâmetros especificados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Parâmetros das lâmpadas utilizadas.

Elemento	Lâmpada	λ (nm)	Elemento	Lâmpada	λ (nm)
Ca	Lumina Multielementar	422,7	Fe	Lumina Multielementar	248,3
Na	Lumina Multielementar	589,0	Mg	Lumina Multielementar	285,2
K	Lumina Multielementar	766,5	Mn	Lumina Multielementar	279,5
Cu	Lumina Multielementar	324,8	Zn	Lumina Multielementar	213,9

## **IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O mel é uma boa fonte de energia, ainda pouco estudada, que propicia benefícios para a saúde do homem. É um alimento rico em nutrientes e componentes bioativos. Apresenta uma grande variedade de vitaminas, sais minerais, antioxidantes e aminoácidos. Alguns dos minerais encontrados no mel são cálcio, cobre, ferro, manganês, magnésio, fósforo, potássio, zinco e sódio. Também pode apresentar alguns metais tóxicos, devido à poluição ambiental ou à contaminação durante a produção e manejo do mesmo. Ainda propicia na flexibilidade e na textura da pele, na saúde dos cabelos, unhas e órgãos internos (McINNES, 2006).

A composição do mel varia de acordo com as fontes vegetais das quais ele é derivado, do solo, da espécie da abelha, do estado fisiológico da colônia e da sua maturação. Deste modo, é visto como um alimento complexo tanto do ponto de vista biológico como analítico.

A determinação de minerais essenciais e traços de elementos tóxicos no mel é uma importante tarefa analítica, tanto para a saúde quanto para o meio ambiente (AJTONY et al., 2007).

Seria possível fazer uma classificação dos minerais de acordo com a estabilidade de cada um, o que possibilita diferenciar os tipos de méis. No entanto, na literatura há poucos estudos sobre o conteúdo mineral encontrado nos méis, procedentes de vários países.

De acordo com MENDES (2003), constituintes essenciais ao consumo humano podem estar presentes no mel em concentrações que podem classificá-los como uma fonte rica ou boa de determinados minerais. Estes dados são importantes para profissionais da área da saúde e para os consumidores.

Alguns estudos têm sido desenvolvidos no que se refere a teores de metais em méis, buscando melhores indicadores para a sua avaliação da qualidade.

O teor mineral dos méis indica a pureza do mel e é avaliado pela calcinação das amostras, sendo aceito o valor máximo de 0,2% m/m, com tolerância de até 1% m/m para méis poliflorais. O máximo teor de resíduo mineral fixo no mel permitido pela legislação é de 0,6%, possibilitando determinar algumas irregularidades no mel, como falta de higiene e a não decantação no final do processo de retirada do mel pelo apicultor (ARAÚJO et al., 2006). Esta variação ocorre de acordo com a origem do mel. Devido à sua pequena concentração, a ingestão diária de 100 g de mel não contribui, necessariamente, com as necessidades minerais dietéticas. Entretanto, alguns metais podem ser tóxicos quando presentes em elevados teores. A quantificação dos minerais é essencial, não somente quando o seu efeito tóxico é conhecido, mas também para estabelecer seus limites e riscos de ingestão (MENDES, 2003).

Há vários estudos sobre a qualidade físico-química do mel, porém este trabalho teve o objetivo de se determinar e quantificar os minerais essenciais mais comumente encontrados em mel.

A análise química de materiais inorgânicos geralmente envolve uma etapa de conversão da amostra sólida em uma solução representativa, pois as técnicas espectroanalíticas freqüentemente utilizadas para a quantificação dos analitos envolvem a introdução de amostras como soluções. Dependendo do tipo de material, essa etapa é morosa e requer o uso de ácidos concentrados sob elevadas temperaturas (SILVA et al., 2006).

Neste trabalho foi aplicada a técnica de absorção atômica por chama (FAAS) para a determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco em diferentes amostras de méis.

Foram realizados também parâmetros de otimização do método, sendo eles LD, LQ, Linearidade e Recuperação. Os valores obtidos estão expressos na Tabela 6. A linearidade foi calculada através da equação da reta, sendo que foram feitos 5 padrões de diferentes concentrações, para cada elemento analisado, como detalhado no item III.6. As curvas de calibração foram calculadas utilizando-se o software Microcal Origin®.

Após todo procedimento realizado para a determinação dos minerais presentes em méis, foram encontradas concentrações variadas, apresentadas na Tabela 7. O teor de cinzas está relacionado com a riqueza do mel em minerais, que pode ser influenciado,

pela origem botânica, características das abelhas, manejo do apicultor, clima, solo, fauna, entre outros.

**Tabela 6:** Parâmetros da otimização do método.

<b>Metal</b>	<b>R<sup>2</sup> *</b>	<b>N</b>	<b>LD (µg/g)</b>	<b>LQ (µg/g)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
Cálcio	0,99998	5	0,10	0,20	80-116
Cobre	0,99997	5	0,11	0,35	79-86
Ferro	0,99972	5	0,05	0,16	110-120
Magnésio	0,99755	5	0,03	0,10	94-118
Manganês	0,99940	5	0,01	0,03	110-120
Potássio	0,99991	5	0,60	1,90	81-112
Sódio	0,99982	5	0,10	0,30	82-91
Zinco	0,99833	5	0,05	0,18	88-115

\* Sendo a equação da reta:  $y = a + bx$

Como se pode verificar na Tabela 7 os valores médios encontrados variaram para todas as amostras de 1,91-4,52 µg/g para cálcio, traços-1,04 µg/g para cobre, 1,00-3,66 µg/g para ferro, traços de magnésio (< 0,1 µg/g), 0,24-4,65 µg/g para manganês, 1,58-55,9 µg/g para potássio, 1,01-20,02 µg/g para sódio, e traços-3,17 µg/g para zinco.

Apesar de os méis A, F e I, apresentarem a mesma florada, os teores de minerais encontrados em ambos mostraram diferença para todos os minerais, com exceção do magnésio, sendo que em todas as amostras só foram detectados traços. Os valores para Ca variaram de 2,81- 4,52 µg/g; desde traços até 0,86 µg/g para Cu; de 1,00-2,61 µg/g para Fe; 1,02-4,65 µg/g para Mn; 3,38-16,6 µg/g para K; 2,80-7,45 µg/g para Na e, 0,30-0,63 µg/g para Zn. Nota-se que o mineral mais abundante nestas amostras é o potássio, e tal fato pode ser explicado devido à sua rápida absorção do solo pela planta. A amostra A, era proveniente do estado de São Paulo e as outras duas, de Minas Gerais. Este fato não alterou nos teores de minerais encontrados, pois as amostras A e I apresentaram valores semelhantes em praticamente todos os resultados.

**Tabela 7:** Concentrações dos metais analisados.

Amostras	Concentração Metais Analisados			
	Ca ( $\mu\text{g/g}$ )	Cu ( $\mu\text{g/g}$ ) *	Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	Mg ( $\mu\text{g/g}$ ) *
<i>LQ (<math>\mu\text{g/g}</math>)</i>	0,20	0,35	0,16	0,10
Mel A	2,99 $\pm$ 0,03	traços	1,00 $\pm$ 0,05	traços
Mel B	2,64 $\pm$ 0,09	0,63 $\pm$ 0,02	3,29 $\pm$ 0,06	traços
Mel C	2,71 $\pm$ 0,08	traços	1,12 $\pm$ 0,02	traços
Mel D	2,50 $\pm$ 0,09	traços	2,33 $\pm$ 0,09	traços
Mel E	2,01 $\pm$ 0,05	1,04 $\pm$ 0,09	3,66 $\pm$ 0,06	traços
Mel F	4,52 $\pm$ 0,09	0,86 $\pm$ 0,07	2,61 $\pm$ 0,03	traços
Mel G	3,43 $\pm$ 0,05	0,57 $\pm$ 0,03	2,50 $\pm$ 0,04	traços
Mel H	2,32 $\pm$ 0,09	traços	1,17 $\pm$ 0,03	traços
Mel I	2,81 $\pm$ 0,08	0,76 $\pm$ 0,03	1,30 $\pm$ 0,05	traços
Mel J	1,91 $\pm$ 0,09	traços	1,88 $\pm$ 0,04	traços

\* Cu  $\rightarrow$  LD = 0,11 > traços < LQ = 0,35      Mg  $\rightarrow$  LD = 0,03 > traços < LQ = 0,1

Amostras	Concentração Metais Analisados			
	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	K ( $\mu\text{g/g}$ )	Na ( $\mu\text{g/g}$ )	Zn ( $\mu\text{g/g}$ ) *
<i>LQ (<math>\mu\text{g/g}</math>)</i>	0,03	1,90	0,30	0,18
Mel A	1,02 $\pm$ 0,01	9,45 $\pm$ 0,04	7,45 $\pm$ 0,08	0,63 $\pm$ 0,02
Mel B	3,79 $\pm$ 0,07	30,4 $\pm$ 0,1	7,67 $\pm$ 0,03	0,71 $\pm$ 0,06
Mel C	0,83 $\pm$ 0,02	7,86 $\pm$ 0,09	4,67 $\pm$ 0,09	traços
Mel D	1,19 $\pm$ 0,04	1,60 $\pm$ 0,05	2,15 $\pm$ 0,09	0,33 $\pm$ 0,02
Mel E	0,78 $\pm$ 0,02	16,7 $\pm$ 0,3	1,01 $\pm$ 0,01	3,17 $\pm$ 0,07
Mel F	4,65 $\pm$ 0,08	16,6 $\pm$ 0,3	6,98 $\pm$ 0,09	0,57 $\pm$ 0,02
Mel G	3,96 $\pm$ 0,08	55,9 $\pm$ 0,4	20,02 $\pm$ 0,08	1,34 $\pm$ 0,03
Mel H	0,24 $\pm$ 0,01	4,19 $\pm$ 0,07	4,09 $\pm$ 0,03	traços
Mel I	1,60 $\pm$ 0,03	3,38 $\pm$ 0,05	2,80 $\pm$ 0,03	0,30 $\pm$ 0,01
Mel J	1,23 $\pm$ 0,05	1,58 $\pm$ 0,03	2,31 $\pm$ 0,07	0,441 $\pm$ 0,003

\* Zn  $\rightarrow$  LD = 0,05 > traços < LQ = 0,18

médias e desvios-padrão foram realizados em triplicata

A produção de méis silvestres está, cada vez mais, se tornando escassa no Brasil. Por isso, o desenvolvimento da apicultura está cada vez mais dependente das culturas agrícolas e/ou florestais nas quais, em alguns casos, são utilizados produtos agroquímicos de maneira indesejada. Tal fato pode prejudicar toda a produção apícola, possibilitando assim a contaminação dos produtos com elementos tóxicos para o ser humano (SEBRAE, 2007).

Nas amostras B e D, não estavam descritas as floradas predominantes dos méis, estas amostras apresentaram valores semelhantes nos teores de minerais analisados. Na amostra B, encontram-se teores mais altos em todos minerais detectados. Pelo fato de não se saber as floradas destas amostras, deduz-se que as mesmas foram produzidas com uma mistura de néctares, ou com flores distintas.

Os méis orgânicos, como nas amostras C e J, possuem teores de minerais relativamente semelhantes, sendo que nestas amostras, somente para potássio, a diferença foi considerada significativa. Além do magnésio, o qual somente foram detectados traços de minerais, tais amostras apresentaram também traços de Cu. O fato das amostras serem provenientes de uma produção orgânica não as diferenciou nos teores de minerais encontrados, ou seja, tanto nesta, como na produção convencional de méis, a composição mineral não variou. Apesar destas amostras terem sido adquiridas nos estados de São Paulo e Minas Gerais, a produção dos mesmos é realizada nos estados de Ceará e Piauí, onde há alguns apiários com certificação para produtos orgânicos.

Somente a amostra E foi produzida a partir do néctar de laranjeira. Esta amostra apresentou, além de traços para Mg, teores baixos de Mn, quando comparados a outras amostras. Tanto nesta amostra, como nas demais, foram encontrados teores mais altos de potássio. O fato de esta amostra ser do estado de São Paulo, não a diferenciou das demais de Minas Gerais.

O mel denominado de G foi a amostra que apresentou a maior concentração de K (55,9 µg/g). Seguindo deste teor, detectou-se 20,02 µg/g para Na; 3,96 µg/g para Mn; 3,43 µg/g para Ca; 2,50 µg/g para Fe; 1,34 µg/g para Zn; 0,57 µg/g para Cu e traços de Mg. Este mel foi produzido com flores da época (fevereiro), mas não se sabe ao certo qual a origem do néctar coletado pela abelha.

O mel de assa-peixe tem com característica ser um tônico, depurativo do sangue e calmante. Também é expectorante, auxiliando no combate da tosse. A amostra H é originária desta florada. Como na maior parte das amostras, a maior concentração encontrada foi para o potássio (4,19µg/g). Nesta amostra encontram-se traços de cobre, magnésio e zinco, sendo a única a apresentar traços para tais minerais. Após o potássio, os teores detectados foram de 4,09 µg/g para Na; 2,32 µg/g para Ca; 1,17 µg/g para Fe e, 0,24 µg/g para Mn.

O mel brasileiro é um produto muito complexo, podendo apresentar variações em sua composição, dependendo da flora de origem, condições climáticas e inerentes ao solo da região onde foi produzido.

De acordo com MARCHINI, devido à grande extensão territorial brasileira, são encontrados diferentes ecossistemas, cada um com sua particularidade de clima, solo e composição vegetal. Esta variação, além de tornar possível a produção de mel durante o ano todo, faz com que exista uma grande variação em relação às características dos méis produzidos nestes diferentes locais do país.

Todos os artigos encontrados na literatura estrangeira apresentaram teores bem mais altos dos que os encontrados com os méis brasileiros analisados neste trabalho. Tal fato pode ter ocorrido principalmente pela diferença no solo no qual os méis foram produzidos.

Como descrito anteriormente, não há muitos estudos sobre a composição mineral de méis de origem brasileira, sendo que, na maior parte dos trabalhos realizados é feita a detecção de metais tóxicos ao organismo e não de minerais considerados essenciais. Por este fato, neste estudo realizado, não foi possível fazer uma comparação dos teores encontrados nas amostras analisadas com os possíveis valores da literatura.

Mesmo assim foi feita uma comparação com estudos realizados em outros países. YILMAZ et al., (1999), determinaram valores de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K, Na e Zn em méis da Anatólia (região asiática) em 30 amostras de diferentes apicultores, e os conteúdos minerais foram de 51 µg/g, 1,8 µg/g, 6,6 µg/g, 33 µg/g, 1,0 µg/g, 296 µg/g, 118 µg/g e, 2,7 µg/g, respectivamente. Nota-se que a concentração de potássio foi a maior encontrada. Nesse trabalho também foi aplicada a técnica de FAAS, porém o método e as condições em que as amostras foram digeridas foram diferentes aos realizados nesta pesquisa.

LÓPEZ-GARCÍA et al., (1999), analisaram amostras comerciais de méis adquiridas em supermercados. Foram pesadas frações de 1 g das amostras em cadinhos de platina, nos quais foi adicionado 0,1 mL de ácido nítrico concentrado e, os cadinhos permaneceram durante 1 hora sobre uma luz infravermelha. Posteriormente, os cadinhos foram levados à mufla a 500°C durante 8 horas. As cinzas então foram obtidas, dissolvendo-se com 1 mL de ácido nítrico concentrado, e o volume final foi completado até 10 mL. Os resultados encontrados variaram de 47-132 µg/g para Ca, 5,8-173 µg/g para Mg e, 1,2-2,3 µg/g para Zn. Apesar das diferenças das amostras e condições de análise deste, com o atual trabalho, os teores de zinco encontrados foram significativamente semelhantes.

No trabalho feito por HERNÁNDEZ et al., (2005) foram analisadas 116 amostras de diferentes locais de méis monoflorais e multiflorais das Ilhas Canárias. Foram pesados de tais amostras cerca de 5 g, que foram aquecidas e levadas a mufla, a qual seguia uma rampa de temperatura. As cinzas brancas, foram dissolvidas em 3 mL de ácido nítrico concentrado e diluídas com água deionizada em balões calibrados de 25 mL. Analisou-se então, Fe, Cu, Zn, K, Na, Mg, Ca, Sr, Li e Rb. As médias dos teores encontradas foram de 4,85 µg/g para Fe, 0,37 µg/g para Cu, 1,57 µg/g para Zn, 1088 µg/g para K, 70,0 µg/g para Na, 41,0 µg/g para Mg, 74,8 µg/g para Ca, 0,39 µg/g para Sr, 12,18 µg/g para Li e, 534 µg/g para Rb. Nota-se que para elementos como Fe, Cu e Zn os teores encontrados foram razoavelmente semelhantes com os encontrados neste trabalho.

NANDA et al., (2003) estudaram o conteúdo mineral de méis de diferentes plantas do norte da Índia. O mesmo foi medido através da calcinação das amostras, que permaneceram overnight em uma mufla a 550°C até peso constante. Foram feitas digestões úmidas das amostras com ácidos sulfúrico e nítrico, segundo o método descrito por Jacob em 1985, no qual as amostras de méis foram digeridas com aquecimento em frascos Kjeldahl com tais ácidos. Analisaram-se através da FAAS, Ca, Na, K, Zn, Fe e Cu, sendo respectivamente encontrados teores de 33,7-84,63 µg/g; 97,87-304,3 µg/g; 489,52-932,56 µg/g; 2,55-16,77 µg/g; 8,86-13,25 µg/g; e, 1,74-2,9 µg/g. Neste caso, observa-se uma grande diferença nos teores detectados quando comparados aos encontrados nos méis brasileiros. Tal fato deve ocorrer devido às diferenças climáticas e de vegetação nas quais os méis foram produzidos.

CONTI (2000) estudou 84 amostras de méis de diversas origens botânicas de uma região na Itália. Foram analisados por meio de FAAS, os seguintes minerais: Na, K, Ca e Mg. Os teores encontrados para tais minerais foram respectivamente: 96 µg/g; 472 µg/g; 47,7 µg/g, e 37,0 µg/g. As amostras foram digeridas por via úmida.

ÜREN et al., (1997) determinaram Fe, Cu, Zn, Mn, Ca, Mg e K em diferentes méis da Turquia. Pesaram-se então 10 g de amostra, que foram transferidas para um béquer de 50 mL. Após secagem, durante 2 dias, levou-se a mufla até as cinzas ficarem brancas. As cinzas foram extraídas com uma mistura de HCL + HNO<sub>3</sub> e, o extrato foi diluído para 50 mL. Fe, Cu, Zn e Mn foram determinados por FAAS, fazendo-se uma diluição de 8 mL das cinzas com 2 mL de LaCl<sub>3</sub>, para eliminação de qualquer interferência. Ca e Mg também foram determinados por FAAS, porém foi utilizado 1 mL da solução (feita no primeiro passo) com 9 mL de água destilada. Os teores encontrados variaram de 4,9-19,7 µg/g para Fe; 0,350-1,24 µg/g para Cu; 0,977-1,84 µg/g para Zn; 0,309-0,752 µg/g para Mn; 19,5-79,0 µg/g para Ca; 21,0-56,1 para Mg, e 281-2196 µg/g para K.

Nota-se que, apesar das amostras serem de origens botânicas, climáticas, haver interferências como manejo do apicultor, o mineral mais encontrado em todas as amostras, tanto brasileiras como as demais é o potássio. Este fato pode ser explicado devido à sua alta solubilidade em água, sendo absorvido, geralmente cerca de 90%.

Outros estudos como de LACHMAN et al., (2007), KÜÇÜK et al., (2007), KUMP et al., (1996), FERNÁNDEZ-TORRES et al., (2005), RODRÍGUEZ-GARCÍA et al., (2005), VIÑAS et al., (1997), POHL et al., (2006), entre outros, também analisaram diferentes metais em amostras de méis, porém com a aplicação de metodologias diferentes à realizada neste trabalho.

A técnica de FAAS é uma técnica muito aplicada na determinação de elementos metálicos, independente da matriz, podendo esta ser de origem biológica, sedimentária, alimentícia, fármacos, dentre outras. Apresenta baixo custo operacional, fácil operação, rapidez nas análises, versatilidade, seletividade e estabilidade.

Tratando de Ingestão Diária Recomendada (IDR), fez-se um cálculo para se saber o quanto de mel que seria necessário ingerir para suprir tais necessidades. Os valores recomendados encontrados neste trabalho foram feitos comparando-se os teores encontrados de minerais nas amostras analisadas com os valores de IDR segundo a legislação da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), RDC nº 269, de 22 de

setembro de 2005. Esses valores são encontrados na Tabela 8, para melhor visualização dos mesmos.

Para as amostras analisadas foram calculados valores, que seriam ideais, para suprir as necessidades adequadas dos minerais estudados, de modo em que o mel pudesse ser uma fonte dos mesmos na dieta. As médias obtidas estão demonstradas na Tabela 9.

**Tabela 8:** Valores de IDR segundo a ANVISA.

Minerais	IDR para adultos	IDR para lactentes	IDR para crianças	IDR para gestantes	IDR para lactantes
Cálcio	1000 mg	300-400 mg	500-700 mg	1200 mg	1000 mg
Cobre	900 µg	200-220 µg	340-440 µg	1000µg	1300 µg
Ferro	14 mg	0,27-9 mg	6-9 mg	27 mg	15 mg
Magnésio	260 mg	36-53 mg	60-100 mg	220 mg	270 mg
Manganês	2,3 mg	0,003-0,6	1,2-1,5	2,0 mg	2,6 mg
Sódio	Não tem	Não tem	Não tem	Não tem	Não tem
Potássio	Não tem	Não tem	Não tem	Não tem	Não tem
Zinco	7 mg	2,8-4,1 mg	4,1-5,6 mg	11 mg	9,5 mg

Fonte: ANVISA, 2008.

**Tabela 9:** Valores recomendados de méis para suprir as IDR exigidas.

Minerais	MÉDIA RECOMENDADA DE MEL (KG)				
	Adultos	Lactentes	Crianças	Gestantes	Lactantes
Cálcio	380,30	114,09-152,12	190,15-266,21	456,36	380,30
Cobre	1,90	0,42-0,46	0,72-0,93	2,11	2,74
Ferro	8,17	0,16-5,25	3,50-5,25	15,76	0,09
Manganês	2,45	0,003-0,64	1,34-1,60	2,13	2,77
Zinco	17,89	7,16-10-48	10-48-14,31	28,11	24,28

Foram calculadas as médias dos valores que, teoricamente, se ingeridos, tornar-se-iam ideais para o consumo dos minerais. No entanto, nota-se que os valores encontrados são baixos, mostrando que os méis, apesar de apresentarem minerais essenciais em sua composição, não são os alimentos adequados para suprir as necessidades minerais do organismo.

Não se calculou as médias para magnésio, uma vez que só foi detectada a presença de traços desse mineral. Também não foram calculadas para potássio e sódio, pois estes minerais não possuem IDR, segundo a legislação da ANVISA.

Trabalhos sobre a presença de minerais essenciais em méis foram pouco encontrados na literatura e, mesmo quando encontrados, a análise destes estavam relacionadas à distinção das origens geográficas dos méis, sendo que, não foi encontrado trabalho que relevasse a importância dos minerais presentes em méis para o organismo humano. Isso pode ocorrer devido às pequenas concentrações em que os mesmos são detectados. No entanto, este trabalho teve o interesse em se identificar e quantificar minerais essenciais para que houvesse um dado científico para os consumidores e profissionais da área da saúde.

Observa-se que o mel até poderia ser ingerido por lactentes e crianças para alguns minerais, porém não é recomendado que essa faixa etária consuma mel devido ao problema do botulismo infantil, que pode ocorrer nessa matriz. Ou seja, o mel, pode ser contaminado com esporos de *Clostridium botulinum* que, se ingeridos por crianças, causam esta enfermidade. As crianças são mais susceptíveis ao desenvolvimento da doença devido à imaturidade da flora intestinal, que ao consumir os esporos, estes conseguem germinar e proliferar, produzindo assim, a neurotoxina no intestino infantil. Raramente adultos adquirem a doença deste modo.

## V. CONCLUSÃO

Após realização das análises, pôde-se notar que o mel não é um alimento adequado para suprir as IDRs exigidas pela legislação, pois foram detectados teores baixos de minerais essenciais nas amostras estudadas. Porém, deve ser consumido porque apresenta características desejáveis para o bem estar do ser humano. Além disso, é uma rica fonte de carboidratos, podendo ser substituído na dieta pelo açúcar, uma vez que pode ser consumido diretamente do favo, como em forma de adoçantes e no preparo de doces e pães em geral.

É um alimento importante para o ser humano por ser fonte de energia, fato que contribui para o equilíbrio dos processos biológicos. Também apresenta em sua composição algumas vitaminas, aminoácidos, compostos voláteis, entre outros.

O mel, no entanto, não é diretamente uma fonte rica de minerais, mas, se consumido junto a uma dieta balanceada, pode trazer benefícios para a saúde humana.

Alimentos mais ricos nos teores de minerais devem ser ingeridos para que suas necessidades sejam adequadas e para que o ser humano não sofra com as possíveis deficiências causadas.

Os teores obtidos dos minerais foram de 1,91-4,52  $\mu\text{g/g}$  para cálcio, <0,35-1,04  $\mu\text{g/g}$  para cobre, 1,00-3,66  $\mu\text{g/g}$  para ferro, traços de magnésio (<0,1  $\mu\text{g/g}$ ), 0,24-4,65  $\mu\text{g/g}$  para manganês, 1,58-55,9  $\mu\text{g/g}$  para potássio, 1,01-20,02  $\mu\text{g/g}$  para sódio e <0,18-3,17  $\mu\text{g/g}$  para zinco.

A técnica de FAAS é bastante aplicável na determinação de minerais, pois se trata de uma metodologia analítica bastante rápida, de fácil operação, baixo custo operacional, dentre outras vantagens. Os parâmetros de otimização calculados apresentaram valores ideais para uma análise confiável.

## VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, S. A.; ATKINSON, S. Calcium, Magnesium, Phosphorus and Vitamin D Fortification of Complementary Foods. **Nutrient Composition of Fortified Complementary Foods**. 2003.
- AJTONY, Z.; BENCS, L.; HARASZI, R.; SZIGETI, J.; SZOBOSZLAI, N. Study on the simultaneous determination of some essential and toxic trace elements in honey by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 71, p. 683-690, 2007.
- AHMED, J.; PRABHU, S. T.; RAGHAVAN, G. S. V.; NGADI, M. Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honeys. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 1207-1213, 2007.
- AL-KHALIFA, A. S.; AL-ARIFY, I. A. Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Saudi honeys. **Food Chemistry**, v. 67, p. 21-25, 1999.
- ALVES, R. M. O.; CARVALHO, C. A. L. de; SOUZA, B. A.; SODRÉ, G. S.; MARCHINI, L. C. Características físico-químicas de amostras de mel de *Melipona mandacaiá* SMITH (HYMENOPTERA: APIDAE). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 644-650, 2005.
- APICULTURA. Disponível em: <http://www.apicultura.com.br>. Acesso em: 10/07.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MEDICINA COMPLEMENTAR (ABMC). Disponível em: <http://www.medicinacomplementar.com.br>. Acesso em: 08/07.
- ASSOCIAÇÃO PAULISTA DE APICULTORES CRIADORES DE ABELHAS MELÍFECAS EUROPEIAS (APACAME). Disponível em: <http://www.apacame.org.br>. Acesso em: 02/2008.
- ARAUCO, E. M. R. O emprego dos isótopos de carbono no controle da qualidade do mel. Disciplina de Métodos de Avaliação da Qualidade de Carnes, oferecida pela Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, UNESP, Botucatu.

- ARAÚJO, D. R. de; SILVA, R. H. D. da; SOUSA, J. S. Avaliação da qualidade físico-química do mel comercializado na cidade de Crato-CE. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 6, n. 1, p. 51-55, 2006.
- AZEREDO, M. A. A.; AZEREDO, L. C.; DAMASCENO, J. G. Características físico-químicas dos méis do município de São Fidélis-RJ. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 1, 1999.
- AZEREDO, M. A. A.; AZEREDO, L. C.; SOARES, J. C. A. Determinação de potássio em méis após precipitação com tetrafenilborato de sódio e separação em coluna de troca-iônica. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 651-654, 1998.
- BARTH, O. M. Melissopalynology in Brazil: a review of pollen analysis of honeys, propolis and pollen loads of bees. **Science Agricultural**, v. 61, n. 3, p. 342-350, 2004.
- BARONI, M. V.; NORES, M. L.; DÍAZ, M. D. P.; CHIABRANDO, G. A.; FASSANO, J. P.; COSTA, C.; WUNDERLIN, D. A. Determination of Volatile Organic Compound Patterns Characteristic of Five Unifloral Honey by Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry Coupled to Chemometrics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 7235-7241, 2006.
- BASTOS, D. H. M.; FRANCO, M. R. B.; DA SILVA, M. A. A. P.; JANZANTTI, N. S.; MARQUES, M. O. M. Composição de voláteis e perfil de aroma e sabor de méis de Eucalipto e Laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22, n.2, p. 122-129, 2002.
- BATH, P. K.; SINGH, N. A comparison between *Helianthus annuus* and *Eucalyptus lanceolatus* honey. **Food Chemistry**, v. 67, p. 389-397, 1999.
- BATH, P. K.; SINGH, N. Chemical changes in *Helianthus annuus* and *Eucalyptus lanceolatus* honey during storage. **Journal of Food Quality**, v. 23, p. 443-451, 2000.
- BEARD, J. L.; CONNOR, J. R. Iron status and neural functioning. **Annual Reviews of Nutrition**, v. 23, p. 41-58, 2003.
- BERA, A.; ALMEIDA-MURADIAN, L. B. de. Propriedades físico-químicas de amostras comerciais de mel com própolis do estado de São Paulo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 49-52, 2007.
- BERTOLDI, F. C.; GONZAGA, L.; REIS, V. D. A. dos. Características físico-químicas do mel de abelhas africanizadas (*Apis mellifera scutellata*), com florada predominante de hortelã-do-campo (*Hyptis crenata*), produzido no Pantanal. **IV Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal**. 2004.

- BOSSCHER, R. D.; CAILLIE-BERTRAND, M. V.; CAUWENBERGH, R. V.; DEELSTRA, H. Availabilities of calcium, iron, and zinc from dairy infant formulas is affected by soluble dietary fibers and modified starch fractions. *Nutrition*, v. 19, p. 641-645, 2003.
- BURATTI, S.; BENEDETTI, S.; COSIO, M. S. Evaluation of the antioxidant power of honey, propolis and royal jelly by amperometric flow injection analysis. *Talanta*, v. 71, p. 1387-1392, 2007.
- BRANCALION, Marcel Luis. **Avaliação de Aspectos Configuracionais e Analíticos da Técnica TSFFAAS**. 2006. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- CÁCERES, E.; GARCÍA, M. L.; SELGAS, M. D. Design of a new cooked meat sausage enriched with calcium. *Meat Science*, v. 73, p. 368-377, 2006.
- CAMPOS, G.; DELLA-MODESTA, R. C.; SILVA, T. J. P.; BAPTISTA, K. E.; GOMIDES, M. F.; GODOY, R. L. Classificação do mel em floral ou mel de melato. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 1, p. 1-5, 2003.
- CASTRO, Martha Teresa Pantoja de Oliveira. **Estudo Analítico de Extração Líquido-Sólido para Pré-Concentração de Metais Utilizando o Sistema FEN/SDS/XAD-2 e Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama**. 2002. (Tese de Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- CAROLI, S.; FORTE, G.; IAMICELI, A. L.; GALOPPI, B. Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques. *Talanta*, v.50, p.327-336, 1999.
- CERKLEWSKI, F. L. Calcium fortification of food can add unneeded dietary phosphorus. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, p. 595-598, 2005.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. Ed. Interciência, Rio de Janeiro:2000. 606p.
- CONTI, M. E. Lazio region (central Italy) honeys: a survey of mineral content and typical quality parameters. **Food Control**, v. 11, p. 459-463, 2000.
- DAVIDSSON, L.; ZIEGLER, E.; ZEDER, C.; WALCZYK, T.; HURRELL, S. Sodium iron EDTA [NaFe (III) EDTA] as a food fortificants erythrocyte incorporation of iron and apparent absorption of zinc, copper, calcium and magnesium from a complementary food based on wheat and soya in healthy infants. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 81, p. 104-109, 2005.

- DEVILLERS, J.; MORLOT, M.; PHAM-DELÈGUE, M. H.; DORÉ, J. C. Classification of monofloral honeys based on their quality control data. **Food Chemistry**, v. 86, p. 305-312, 2004.
- DISILVESTRO, R. A. **Handbook of Minerals as Nutritional Supplements**. CRC Press. 2005.
- ETCHEVERRY, P.; WALLINGFORD, J. C.; MILLER, D. D.; GLAHN, R. P. Calcium, zinc and iron bioavailabilities from a commercial human milk fortifier: a comparison study. **Journal dairy science**, v. 87, p. 3629-3637, 2004.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA)**. Disponível: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mel/SPMel/index.htm>. Acesso em: 09/2007.
- EVANGELISTA-RODRIGUES, A.; SILVA, E. M. S. da; BESERRA, E. M. F.; RODRIGUES, M. L. Análise físico-química dos méis das abelhas *Apis mellifera* e *Melipona scutellaris* produzidos em duas regiões no Estado da Paraíba. **Ciência Rural**, v. 35, n. 5, p. 1166-1171, 2005.
- FÁVARO, D. I. T.; AFONSO, C.; VASCONCELLOS, M. B. A.; COZZOLINO, S. M. F. Determinação de alimentos minerais e traços por ativação neutrônica, em refeições servidas no restaurante da Faculdade de Saúde Pública/USP. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 176-182, 2000.
- FERNÁNDEZ-TORRES, R.; PÉREZ-BERNAL, J. L.; BELLO-LOPÉZ, M. Á.; CALLEJÓN-MOCHÓN, M.; JIMÉNEZ-SANCHEZ, J; GUIRAÚM-PÉREZ, A. Mineral content and botanical origin of Spanish honeys. **Talanta**, v. 65, p. 686-691, 2005.
- FERREIRA, S. L. C.; FERREIRA, J. R.; DANTAS, A. F.; LEMOS, V. A.; ARAÚJO, N. M. L.; COSTA, A. C. S. Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-2 loaded with calmagite. **Talanta**, v. 50, p. 1253-1259, 2000.
- FINOLA, M. S.; LASAGNO, M. C.; MARIOLI, J. M. Microbiological and chemical characterisation of honeys from central Argentina. **Food Chemistry**, v. 100, p. 1649-1653, 2007.
- FOMON, S. J.; NELSON, S. E.; ZIEGLER, E. E. Retention of iron by infants. **Annual Reviews of Nutrition**, v. 1, p. 273-290, 2000.
- GONZÁLEZ, M. R.; BERGANTIÑOS, M. V. P.; GARCÍA, L. R.; LAMADRID, L. M. El factor alimentario en la presencia de la deficiencia del hierro. **Revista Cubana de Medicina General Integral**, v. 18, n.1, p. 46-52, 2002.

- HARKNESS, L. S.; BONNY, A. E.; Calcium and vitamin D status in the adolescent: key roles for bone, body weight, glucose tolerance, and estrogen biosynthesis. **Journal of Pediatric and Adolescent gynecology**, v. 18, p. 305-311, 2005.
- HELIS, O.; LARSEN, T.; CHRISTENSEN, L. P.; KIDMOSE, U.; HASSAN, N.; THILSTED, S. H. Contents of iron, calcium, zinc and B-carotene in commonly consumed vegetables in Bangladesh. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 17, p. 587-595, 2004.
- HERNÁNDEZ, O. M.; FRAGA, J. M. G.; JIMÉNEZ, A. I.; JIMÉNEZ, F.; ARIAS, J. J. Characterisation of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. **Food Chemistry**, v. 93, p. 449-458, 2005.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Ed IV. São Paulo, 2004.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE)**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/25112004ppm.shtm>). Acesso em: 02/2008.
- INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA (IEA) -APTA- SECRETARIA DA AGRICULTURA E ABASTECIMENTO. Disponível em <http://www.iea.sp.gov.br>. **Mel brasileiro troca Europa por Estados Unidos**. Acesso em: 02/08.
- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQ-CGCRE-008. 2003.
- KOMATSU, S. S.; MARCHINI, L. C.; MORETI, A. C. C. C. Análises físico-químicas de amostras de méis de flores silvestres, de eucalipto e de laranjeira, produzidos por *Apis mellifera* L., 1758 (HYMENOPTERA, APIDAE) no Estado de São Paulo. 2. Conteúdo de açúcares e de proteína. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 143-146, 2002.
- KÜCHLER, I. L.; SILVA, F. A. M. Método potenciométrico para determinação de cobre em cachaça. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 339-341, 1999.
- KÜÇÜK, M.; KOLAYLI, S.; KARAOGLU, S.; ULUSOY, E.; BALTACI, C.; CANDAN, F. Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. **Food Chemistry**, v. 100, p.526-534, 2007.

- KUMP, P.; NECEMER, M.; SNAJDER, J. Determination of trace elements in bee honey, pollen and tissue by total reflection and radioisotope X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 51, p. 499-507, 1996.
- LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. A.; GOUVEIA, V. J. P.; AFONSO, R. J. de C. F. Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no Estado de Minas Gerais. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 110-1113, 2006.
- LACHMAN, J.; KOLIHOVÁ, D.; MILOHOVÁ, D.; KOSATA, J.; TITERA, D.; KULT, K. Analysis of minority honey components: Possible use for the evaluation of honey quality. **Food Chemistry**, v. 101, p. 973-979, 2007.
- LATORRE, M. J.; PEÑA, R.; PITA, C.; BOTANA, A.; GARCÍA, S.; HERRERO, C. Chemometric classification of honeys according to their type. II. Metal content data. **Food Chemistry**, v. 66, p.263-268, 1999.
- LEITE, F. **Validação em Análise Química**. 4 ed, Editora Átomo, Campinas, SP, 2002.
- LEMOS, V. A.; SANTELLI, R. E.; CARVALHO, M. S. de; FERREIRA, S. L. C. Application of polyurethane foam loaded with BTAC in on-line preconcentration system: cadmium determination by FAAS. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 1497-1502, 1998.
- LÓPEZ-GARCÍA, I.; VIÑAS, P.; BLANCO, C.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Fast determination of calcium, magnesium and zinc in honey using continuous flow flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 49, p. 597-602, 1999.
- LÓPEZ-GARCÍA, I.; VIÑAS, P.; GONZÁLVEZ, J.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Calibration in flame absorption spectrometry using time-dependent concentration profiles. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 849-854, 2000.
- MACÊDO, M. L. F. **Estudos Analíticos de Resinas Quelantes Usando AMBERLYST A-26 Modificada com o Corante Eriochromered B para a Pré-Concentração de Traços de Zinco e Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama**. 1995. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- MARCHINI, L.C.; MORETTI, A. C. C. C.; OTSUK, I. P. Análise de agrupamento, com base na composição físico-química de amostras de méis produzidos por *Apis mellifera* L. no Estado de São Paulo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 8-17, 2005.

- MATOSO, E. **Pré-Concentração de Pb e Cu com Fosfato de Zircônio e Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama**. 2001. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- McINNES, M. **A dieta do mel: como emagrecer dormindo**. Ed. Gente: São Paulo, 2006. 159 p.
- MENDES, T. M. F. de F. **Determinação de espécies metálicas em mel de abelhas por ICP-OES**. 2003. (Tese de Doutorado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- MIRET, S.; SIMPSON, R. J.; McKIE, A. T. Physiology and molecular biology of dietary iron absorption. **Annual Reviews of Nutrition**, v. 23, p. 283-301, 2003.
- MORA, J., CANALS, A., HERNANDIS, V. Behavior of the thermospray nebulizer as a system for the introduction of organic solutions in flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 51, p. 1535-1549, 1996.
- MOREIRA, R. F. A.; MARIA, C. A. B. de. Glicídios no mel. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 516-525, 2001.
- NALDA, M. J. N.; YAGÜE, B.; CALVA, J. C. D.; GÓMEZ, M. T. M. Classifying honeys from the Soria Province of Spain via multivariate analysis. **Anal Bioanal Chem**, v. 382, p.311-319, 2005.
- NANDA, V.; SARKAR, B. C.; SHARMA, H. K.; BAWA, A. S. Physico-chemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 16, p. 613-619, 2003.
- ODEH, I.; ABU-LAFI, S.; DEWIK, H.; AL-NAJJAR, I., IMAM, A.; DEMBITSKY, V. M.; HANUS, L. O. A variety of volatile compounds as markers in Palestinian honey from *Thymus capitatus*, *Thymelaea hirsuta*, and *Tolpis virgata*. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1393-1397, 2007.
- OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S. Determination of rhodium: Since the origins until today atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 68, p. 1407-1420, 2006.
- OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S.; PAVON, J. M. C. Determination of platinum by graphite furnace atomic absorption spectrometry in foods and beverages using a automated on-line separation-preconcentration system. **Food Control**, v. 17, p. 365-369, 2006.

- OLIVARES, M.; WALTER, T. Causas y consecuencias de la deficiencia de hierro. **Revista de Nutrição**, v. 17, n.1, 2004.
- OSTROM, K. M.; BORSCHER, M. W.; WESTCOTT, J. E.; RICHARDSON, K. S.; KREBS, N. F. Lower calcium absorption in infant fed casein hydrolysate and soy protein-based infant formulas containing palm olein versus formulas without palm olein. **Journal of the American college of Nutrition**, v. 21, n. 6, p. 564-569, 2002.
- ÖZCAN, M.; ARSLAN, D.; CEYLAN, D. A. Effect of inverted saccharose and some properties of honey. **Food Chemistry**, v. 99, p. 24-29, 2006.
- PARK, Y. K.; ALENCAR, S. M.; AGUIAR, C. L. Botanical Origin and Chemical Composition of Brazilian Propolis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 2502-2506, 2002.
- PASIN, L. E. V. **Caracterização da organização da produção e da comercialização do produto mel no Vale do Paraíba-SP**. 2007. (Tese de Doutorado), Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- PATACA, L. C. M. **Análises de mel e própolis utilizando métodos quimiométricos de classificação e calibração**. 2006. (Tese de Doutorado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- PERALES, S.; BARBERÁ, R.; LAGARDA, M. J.; FARRE, R. Bioavailability of calcium from milk-based formulas and fruit juices containing milk and cereals estimated by *in vitro* methods (solubility, dialyzability, and uptake and transport by CaCo-2-cells). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 3721-3726, 2005.
- PEREIRA, E. A.; QUEIROZ, A. J. de M.; FIGUEIRÊDO, R.M.F de. Comportamento reológico de mel da abelha urucu (*Melipona scutellaris*, L.). **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 5, n. 2, p. 179-186, 2003.
- PETROV, V. Minerals and nutritive value of honey. **American Bee Journal**, v. 112, n. 2, p. 54-56, 1972.
- POHL, P.; PRUSISZ, B.; Fractionation of calcium and magnesium in honeys, juices, and tea infusions by ion exchange and flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 69, p. 1227-1233, 2006.
- PONCE, L. D. P. C. **Determinação de Cádmio, Zinco e Cobalto em Amostras Ambientais por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama, Após Extração Líquido-Sólido Utilizando Naftaleno Modificado com PAN**. 1995. (Tese de Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

- PRZYBYLowski, P., WILCZYNSKA, A. Honey as an environmental marker. **Food Chemistry**, v. 74, p. 289-291, 2001.
- RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 269, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005. **Regulamento técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) para proteína, vitaminas e minerais**. Agência nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G. B.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Revista Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- RIOS, K. R. **Efeito da remoção da fonte de zinco da mistura salina da dieta sobre o ganho de peso de ratos Wistar e o valor nutritivo da caseína: influência de adições crescentes de ácido fólico**. 2003. (Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- RODRÍGUEZ-GARCÍA, J. C.; GARCÍA, J. B.; LATORRE, C. H.; MARTÍN, S. G.; CRECENTE, R. M. P. Comparison of palladium-magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for lead determination in honey by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 91, p. 435-442, 2005.
- ROTH, P. Mel de abelhas. **Revista Brasileira de Química**, v. LXXVIII, n. 464, 1974.
- SANTOS JÚNIOR, A. de F.; KORN, M. das G. A.; JAEGER, H. V.; SILVA, N. M. S.; COSTA, A. C. S. Determinação de Mn, Cu e Zn em matrizes salinas após separação e pré-concentração usando AMBERLITE XAD-7 impregnada com Vermelho de Alizarina S. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1086-1090, 2002.
- SCHNEIDER, J. M.; FUJII, M. L.; LAMP, C. L.; LÖNNERDDAL, B.; DEWEY, K. G.; ZIDENBERG-CHERR, S. Anemia, Iron deficiency, and iron deficiency anemia in 12-36-mo-old children from low-income families. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 82, p. 1269-1275, 2005.
- SEBRAE. Disponível em: [www.sebrae.com.br](http://www.sebrae.com.br) . Acesso em: 10/2007.
- SERRANO, S.; VILLAREJO, M.; ESPEJO, R.; JODRAL, M. Chemical and physical parameters of Andalusian honey: classification of *Citrus* and *Eucalyptus* honeys by discriminant analysis. **Food Chemistry**, v. 87, p. 619-625, 2004.
- SGARBIERI, V. C. **Alimentação e Nutrição. Fator de Saúde e Desenvolvimento**. Editora da UNICAMP: Campinas; Ed. Almed: São Paulo, 1987.

- SINGH, N.; BATH, P. K. Quality evaluation types of Indian honey. **Food Chemistry**, v. 58, n. 1-2, p. 129-133, 1997.
- SILVA, C. L. da; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. de. Caracterização físico-química de méis produzidos no Estado do Piauí para diferentes floradas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 8, n. 2/3, p. 260-265, 2004.
- SILVA, E. G. P. da; SANTOS, A. C. do N.; COSTA, A. C. S.; FORTUNATO, D. M. da N.; JOSÉ, N. M.; KORN, M. G. A.; SANTOS, W. N. L. dos; FERREIRA, S. L. C. Determination of manganese and zinc in powdered chocolate samples by slurry sampling using sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 159-162, 2006.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Cap. 9, Espectrometria de Absorção Atômica e de Fluorescência Atômica. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SOARES, L. M. V.; SHISHIDO, K.; MORAES, A. M. M.; MOREIRA, V. A. Composição mineral de sucos concentrados de frutas brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 202-206, 2004.
- SODRÉ, G. da S. **Características Físico-Químicas, Microbiológicas e Polínicas de Amostras de Méis de *Apis mellifera* L., 1758 (HYMENOPTERA: APIDAE) dos Estados do Ceará e Piauí**. 2005. (Tese de Doutorado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- SOUZA, R. C. S.; YUYAMA, L. K. O.; AGUIAR, J. P. L.; OLIVEIRA, F. P. M. Valor nutricional do mel e pólen de abelhas sem ferrão da região amazônica. **Acta Amazônica**, v. 34, n. 2, p. 333-336, 2004.
- SPECKER, B. Nutrition Influences Bone Development from Infancy through Toddler Years. **Nutritional Influences on Bone Growth in Children**. 2004
- TERRAB, A.; RECAMALES, A. F.; HERNANZ, D.; HEREDIA, F. J. Characterisation of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents. **Food Chemistry**, v. 88, p. 537-542, 2004.
- THEIL, E. C. Iron, Ferritin and Nutrition. **Annual reviews of Nutrition**, v. 24, p. 327-343, 2004.
- TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M. Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 54, p. 895-929, 1999.

- TUZEN, M.; SILICI, S.; MENDIL, D.; SOYLAK, M. Trace elements levels in honeys from different regions of Turkey. **Food Chemistry**, v. 103, p. 325-330, 2007.
- UMETA, M.; WEST, C. E.; FUFA, H. Content of zinc, iron, calcium and their absorption inhibitors in foods commonly consumed in Ethiopia. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, p. 803-817, 2005.
- ÜREN, A.; SERIFOGLU, A.; SARIKAHYA, Y. Distribution of elements in honey and effect of thermoelectric power plant on the element contents. **Food Chemistry**, v. 61, n. 1/2, p. 185-190, 1998.
- VIÑAS, P.; LÓPEZ-GARCÍA, I.; LANZÓN, M.; HERNÁNDEZ-CÓEDOBA, M. Direct Determinations of Lead, Cadmium, Zinc, and Copper in Honey by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry using Hydrogen Peroxide as a Matrix Modifier. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 3952-3956, 1997.
- VOGEL. **Análise Química Quantitativa**. 6 ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.462p.
- WESSLING-RESNICK, M. Iron transport. **Annual Reviews of Nutrition**, v. 20, p. 129-151, 2000.
- YAMAN, M.; KAYA, G. Speciation of iron (II) and (III) by using solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 540, p. 77-81, 2005.
- YILMAZ, H.; YAVUZ, Ö. Content of some trace metals in honey from south-eastern Anatolia. **Food Chemistry**, v. 65, p. 475-476, 1999.