



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LARISSA DE SÃO BERNARDO DE CARVALHO**

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR EM AMOSTRAS DE  
ALIMENTOS COM ALTO TEOR SALINO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO  
ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

**SALVADOR - BAHIA**

**2015**

**LARISSA DE SÃO BERNARDO DE CARVALHO**

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR EM AMOSTRAS DE  
ALIMENTOS COM ALTO TEOR SALINO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO  
ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn

Co-orientador: Profa. Dra. Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos

**SALVADOR - BAHIA**

**2015**

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Carvalho, Larissa de São Bernardo de.

Determinação da composição elementar em amostras de alimentos com alto teor salino por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado / Larissa de São Bernardo de Carvalho. - 2015.

88 f. : il.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Maria das Graças Andrade Korn.

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Daniele Cristina M. B. Santos

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2015.

1. Alimentos. 2. Alimentos - Teor de sódio. 3. Alimentos - Composição. 4. Análise espectral. I. Korn, Maria das Graças Andrade. II. Santos, Daniele Cristina M. B. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 641.1

CDU - 543.42:543.62

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que com Sua infinita bondade, me conduziu para a conclusão dessa etapa em minha vida.

À Professora Dra. Maria das Graças Andrade Korn, pela orientação e pelas oportunidades de aprendizado.

À Professora Dra. Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos, pela co-orientação, apoio e ensinamentos passados na realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo, pela contribuição e aprendizado passado no desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca por aceitarem com prontidão ao convite para a composição da banca deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia e ao CNPQ pela oportunidade de realização deste trabalho.

À todos os colegas de laboratório do GPQA. Em especial, à Flávia Lomba e Cristiane Neves e Laís Araújo, pelas contribuições na execução do trabalho.

À minha família, pelo incansável apoio e compreensão, especialmente a minha vó Nilza e a minha mãe, Siomara.

Ao meu namorado, Danilo Leão, pelo companheirismo em mais essa etapa.

## RESUMO

Alimentos industrializados, tais como misturas de condimento e sopas instantâneas, geralmente possuem alto teor salino em sua composição, o que torna mais difícil a quantificação dos micro elementos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo o estudo de estratégias para a determinação de elementos essenciais e não essenciais em matrizes alimentícias com alto teor salino por ICP OES. O estudo das variáveis potência de radiofrequência (PR) e vazão de gás de nebulização (VGN) foi realizado utilizando planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup> e matriz Doehlert. A partir da avaliação dos gráficos de superfície e dos perfis de desejabilidade, foi possível estabelecer uma condição operacional ótima de potência e vazão de 1250 W e 1,0 L min<sup>-1</sup>, respectivamente. Foi também realizada a avaliação dos elementos Be, Ga, In, Sc e Y como candidatos a padrão interno. Esse estudo foi feito a partir da comparação dos coeficientes angulares de curvas analíticas preparadas na ausência, na presença da matriz, sem e com adição do padrão interno. Os candidatos recomendados foram Sc e Y. As amostras adquiridas em supermercados da cidade de Salvador, Bahia, foram submetidas ao procedimento de decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas, cujas condições foram selecionadas com base no teor de carbono residual, na acidez residual e nas concentrações dos elementos de interesse. Os parâmetros de desempenho do método proposto foram estabelecidos com base nos limites de detecção e quantificação, teste de adição e recuperação, precisão e exatidão. A exatidão do método foi avaliada a partir da análise do material de referência certificado NIST 1570a (*Trace Elements in Spinach Leaves*) e foram obtidos percentuais de recuperação na faixa entre 84,4 a 104,4%. O método proposto foi aplicado em amostras com diferentes sabores de misturas de condimento e de sopas instantâneas. As faixas de concentração para os elementos determinados, em µg g<sup>-1</sup>, foram: Ba (0,312 – 1,865), Ca (348 - 3909); Cu (0,530 – 1,315); Fe (6,1 – 44,8); K (405 - 16403); Mg (97 - 504); Mn (0,504 – 8,416); P (332 – 2921), Sr (0,98 – 20,47), Zn (0,439 – 19,47) e em % m m<sup>-1</sup> Na (2,84 – 10,21). Um estudo de acessibilidade “*in vitro*” nas amostras de sopas instantâneas foi realizado por meio do método *in vitro* SBET (*Simple Bioaccessibility Extraction Test*) e foi encontrada uma faixa de 7,5 – 87,1%, sendo a maior porcentagem para o elemento K. A contribuição deste trabalho está relacionada a proposta de novas estratégias que viabilizaram a avaliação da composição em termos de elementos essenciais em alimentos com alto teor salino. Além disso, informações inéditas foram obtidas sobre a acessibilidade para as amostras de sopas instantâneas.

**Palavras-Chave:** Alimentos industrializados, efeitos de matriz, composição elementar, padronização interna, ICP OES.

## ABSTRACT

Processed foods, such as seasonings mixtures and instant soups, usually have high salt levels in their composing which makes it more difficult quantification of microelements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). In this context, the present work had as objective the study of strategies for the determination of essential and non-essential elements in food matrices with high saline content by ICP OES. The study of radiofrequency power variables and nebulizer gas flow had performed using full  $2^2$  factorial design and Doehlert matrix. From the evaluation of surface charts and desirability profiles, it was possible to establish a suitable operating condition of 1250 W and  $1.0 \text{ L min}^{-1}$  for radiofrequency power and nebulizer gas flow, respectively. It was also performed the assessment of the elements Be, Ga, In, Sc and Y as candidates for internal standardization. This study was done from the comparison of the slope of analytical curves prepared in the absence, in the presence of the matrix, with and without addition of internal standard. The recommended candidates were Sc and Y. Samples purchased at supermarkets in the city of Salvador, Bahia, underwent the procedure of microwave-assisted acid decomposition, whose conditions were selected based on the residual carbon content, on residual acidity and on the concentrations of the elements of interest. The performance parameters of the proposed method were established based on limits of detection and quantification, addition and recovery testing, precision and accuracy. The accuracy of the method was evaluated from the analysis of certified reference material NIST 1570a (Trace elements in spinach leaves) and the recovery percentages were in the range between 84.4 to 104.4%. The proposed method was applied to samples with different flavors of seasoning mixtures and instant soups and the concentration ranges for certain elements, in  $\mu\text{g g}^{-1}$  were: Ba (0.312 – 1.865), Ca (348 – 3909); Cu (0.530 – 1.315); Fe (6.1 – 44.8); K (405 – 16403); Mg (97 – 504); Mn (0.504 – 8.416); P (332 – 2921), Sr (0.98 – 20.47), Zn (0.439 – 19.47) and in%  $\text{m m}^{-1}$   $^{23}\text{Na}$  (2.84 – 10.21). A study of accessibility in the samples of instant soups was done through the *in vitro* SBET method (Simple Bioaccessibility Extraction Test) and was found a range of 7.5 – 87.1%, being the largest value for the element K. The contribution of this work is related to proposed new strategies that enable the assessment of the composition in terms of essential elements in foods with high salt content. In addition, unpublished information was obtained about the accessibility for samples of instant soups.

**Keywords:** Industrialized food, matrix effects, elemental composition, internal standardization, ICP OES.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Gráficos de Pareto da Resposta Múltipla obtida na ausência (a) e na presença (b) da matriz. ....41
- Figura 2.** Gráficos de superfície de resposta da Resposta Múltipla obtida na ausência (a) e na presença (b) da matriz. ....44
- Figura 3.** Gráficos de superfície de resposta da Robustez obtida na ausência (a) e na presença (b) da matriz.....45
- Figura 4.** Gráfico do Perfil de Desejabilidade da variável dependente Resposta Múltipla. ....49
- Figura 5.** Gráfico do Perfil de Desejabilidade da variável dependente Robustez. .50
- Figura 6.** Soluções obtidas após a decomposição de 500 mg de amostra de condimento (esquerda) e de sopa instantânea (direita): a)  $\text{HNO}_3$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e b) 14,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . ....65
- Figura 7.** Resultados dos teores de carbono residual após decomposição assistida por radiação micro-ondas e determinação por ICP OES (média  $\pm$  desvio padrão, n=3). ....66
- Figura 8.** Resultados de acidez residual para os digeridos finais da decomposição das amostras nas concentrações ácidas de 2,0 e 14,0 mol  $\text{L}^{-1}$ .....67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Condições operacionais e instrumentais do ICP OES. ....	30
<b>Tabela 2.</b>	Linhas espectrais dos candidatos a padrão interno e seus respectivos potenciais de excitação. ....	31
<b>Tabela 3.</b>	Linhas espectrais estudadas e seus respectivos potenciais de excitação. ....	32
<b>Tabela 4.</b>	Programa de aquecimento empregado na decomposição das amostras. ....	36
<b>Tabela 5.</b>	Planejamento fatorial $2^k$ completo com triplicata do ponto central para avaliação das condições experimentais do ICP OES.....	40
<b>Tabela 6.</b>	Matriz Doehlert com triplicata do ponto central para otimização das condições operacionais do ICP OES .....	43
<b>Tabela 7.</b>	Coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido. ....	52
<b>Tabela 8.</b>	Coeficientes angulares das curvas obtidas pela técnica de adição de analito.....	54
<b>Tabela 9.</b>	Razão dos coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido sobre os coeficientes obtidos a partir da técnica de adição de analito...	56
<b>Tabela 10.</b>	Coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido com simulação das concentrações dos macro elementos. ....	60
<b>Tabela 11.</b>	Razão dos coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido sobre os coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido com simulação da concentração dos macro elementos.....	62
<b>Tabela 12.</b>	Resultados de concentração obtidos para Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr e Zn por ICP OES em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média $\pm$ desvio padrão, n=3) para amostra de condimento e valores de F encontrados. F crítico 7,708647. ....	68
<b>Tabela 13.</b>	Resultados de concentração obtidos para Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr e Zn por ICP OES em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média $\pm$ desvio padrão, n=3) para amostra de sopa instantânea e valores de F encontrados. F crítico 7,708647. ...	69
<b>Tabela 14.</b>	Limites de detecção e quantificação obtidos a partir da análise de 10 brancos analíticos para os micro elementos após determinações por ICP OES em $\mu\text{g L}^{-1}$ e $\mu\text{g g}^{-1}$ . ....	71



<b>Tabela 15.</b> Limites de detecção e quantificação obtidos a partir do desvio padrão resultante da análise de 10 brancos analíticos para os macro elementos após determinações por ICP OES em $\mu\text{g L}^{-1}$ e $\mu\text{g g}^{-1}$ .....	72
<b>Tabela 16.</b> Resultados de concentração obtidos a partir da análise do material de referência NIST 1570a para os macro elementos (média $\pm$ intervalo de confiança, n=3).....	73
<b>Tabela 17.</b> Resultados de concentração obtidos após determinação por ICP OES a partir da decomposição de material certificado NIST 1570a para micro elementos sem e com adição de sódio (média $\pm$ intervalo de confiança, n=3).....	74
<b>Tabela 18.</b> Resultados de recuperação obtidos após determinação por ICP OES a partir de teste de adição e recuperação (média de recuperação $\pm$ desvio padrão, n=3).....	76
<b>Tabela 19.</b> Resultados de concentração obtidos após determinação por ICP OES de Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Sr, Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Na ( $\% \text{ m m}^{-1}$ ) em amostras de condimento industrializado e sopa instantânea (média $\pm$ desvio padrão, n=3).....	79
<b>Tabela 20.</b> Ingestão Diária Recomendada para Adultos pela ANVISA.....	80
<b>Tabela 21.</b> Resultados do teor acessível de Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Sr, Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Na ( $\% \text{ m m}^{-1}$ ) nas amostras de sopa MCS, CCM, CCK e MFV a partir do método in vitro SBET após determinação por ICP OES (média $\pm$ desvio padrão, n=3).....	82
<b>Tabela 22.</b> Resultados do teor acessível de Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Sr, Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Na ( $\% \text{ m m}^{-1}$ ) nas amostras de sopa AC, BC e MFM a partir do método in vitro SBET após determinação por ICP OES (média $\pm$ desvio padrão, n=3).....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AFS</b>	do inglês <i>Atomic Fluorescence Spectrometry</i>
<b>AOB</b>	Altura de observação
<b>CCD</b>	do inglês <i>Charge-Coupled Device</i>
<b>CRM</b>	do inglês <i>Certified reference material</i>
<b>EIE</b>	do inglês <i>Easily Ionized Elements</i>
<b>ETR</b>	Elementos Terras Raras
<b>FAAS</b>	do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>GFAAS</b>	do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>ICP OES</b>	do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
<b>LD</b>	Limite de detecção
<b>LQ</b>	Limite de quantificação
<b>NIST</b>	do inglês <i>National Institute of Standards and Technology</i>
<b>OMS</b>	Organização Mundial de Saúde
<b>RCC</b>	do inglês <i>Residual Content Carbon</i>
<b>RM</b>	Resposta Múltipla
<b>RSD</b>	do inglês <i>Relative Standard Deviation</i>
<b>SBET</b>	do inglês <i>Simple Bioaccessibility Extraction Test</i>
<b>SRM</b>	do inglês <i>Standard Reference Materials</i>
<b>TFA</b>	Taxa de fluxo de amostra
<b>VGN</b>	Vazão de gás de nebulização
<b>RP</b>	do inglês <i>Radiofrequency power</i>

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	12
2	Revisão Bibliográfica .....	14
2.1	Determinação de elementos essenciais e não essenciais em alimentos usados como condimento .....	14
2.2	Efeitos de matriz e ICP OES com visão axial .....	16
2.3	Padronização interna .....	19
2.4	Ferramentas quimiométricas e otimização de métodos analíticos.....	21
2.5	Decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado .....	25
3	Objetivo Geral.....	28
3.1	Objetivos específicos .....	28
4	Materiais e Métodos .....	29
4.1	Instrumentação .....	29
4.2	Reagentes e Soluções de referência.....	33
4.3	Amostras.....	33
4.4	Estratégia de otimização multivariada e Análise de dados .....	34
4.5	Estudo preliminar dos candidatos a padrão interno.....	35
4.6	Decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado.....	36
4.6.1	Otimização da concentração ácida do procedimento de decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado .....	36
4.7	Determinação do teor de carbono residual e da acidez residual .....	37
4.8	Validação do método .....	37
4.9	Determinação do teor bioacessível dos elementos essenciais nas amostras de sopas instantâneas .....	38
5	Resultados e Discussão .....	39
5.1	Avaliação das condições operacionais do ICP OES a partir do planejamento fatorial 2 <sup>k</sup> completo .....	39

5.2	Avaliação das condições operacionais do ICP OES a partir da matriz de Doehlert .....	42
5.3	Estudo dos elementos candidatos a padrão interno .....	51
5.4	Otimização do procedimento de decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas .....	65
5.5	Validação .....	70
5.5.1	Limites de detecção e quantificação .....	70
5.5.2	Exatidão .....	73
5.5.3	Teste de adição e recuperação .....	75
5.5.4	Precisão .....	77
5.6	Aplicação nas amostras .....	77
5.6.1	Estudo da bioacessibilidade das amostras de sopa instantânea .....	80
6	Conclusões .....	83
7	Referências .....	84

# 1 INTRODUÇÃO

---

O aumento no consumo de alimentos industrializados ao longo dos últimos anos tem sido uma das preocupações da atualidade. Alimentos desse tipo são conhecidos pelo alto teor de sódio proveniente da adição de sal de cozinha e de aditivos como o glutamato monossódico. O consumo em excesso desse elemento é considerado um dos principais fatores de risco para a hipertensão arterial. Estima-se que 54% dos acidentes vasculares e 47% das doenças cardíacas que resultaram em mortes prematuras estão associados com a elevação da pressão arterial. Por esse motivo, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu um limite máximo de consumo de sódio de 2 g/dia na tentativa de reduzir a sua ingestão (WHO, 2007).

Em um estudo recente sobre a estimativa do consumo de sódio pela população brasileira nos anos de 2008 e 2009, percebeu-se que a quantidade diária desse elemento consumida em domicílios brasileiros era de 4,7 g/dia (SARNO et al., 2013). Esse tipo de resultado é considerado preocupante, uma vez que é o dobro do limite máximo preconizado pela OMS. Verificou-se também nesse estudo que 74,4% do sódio disponível para consumo provém do sal de cozinha e de condimentos à base de sal, equivalendo à sua maior parte. Contudo, a fração proveniente de alimentos processados com adição de sal cresceu linearmente com o poder aquisitivo das famílias brasileiras. Portanto, o desenvolvimento de métodos analíticos para avaliação da composição mineral desse tipo de alimentos é importante para fins nutricionais e toxicológicos.

A decomposição de alimentos industrializados, em especial condimentos e sopas instantâneas, com a finalidade na determinação de metais pode ser realizada por meio de diversos métodos de decomposição de amostra. Os métodos mais comumente utilizados são a decomposição por via úmida em sistema aberto e a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (GONZÁLVEZ et al., 2008; KORN et al., 2008). O método de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado oferece vantagens consideráveis para esse tipo de amostra: o uso de recipientes fechados reduz as possibilidades de contaminação nessa etapa e a possibilidade de diminuição no número de reagentes

assim como na sua quantidade. Isso permite a obtenção de menores valores do branco analítico, mais segurança e menor geração de resíduos (KRUG, 2010).

Para a determinação de metais em alimentos, diversas técnicas espectrométricas vêm sendo empregadas (KORN et al., 2008). Dentre elas, a técnica espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com visão axial possui ampla aplicação no desenvolvimento de metodologias em alimentos devido à sua capacidade simultânea multielementar com baixos limites de detecção. Além de outras características tais como boa precisão e possibilidade de trabalho com ampla faixa linear. Entretanto, interferências espectrais e não espectrais podem ser observadas e serem ainda mais críticas do que os relatados por ICP OES com visão radial. Interferências não espectrais são causadas principalmente por elementos facilmente ionizáveis tais como sódio e potássio em que reduções nos sinais de emissão de linhas iônicas podem ser observadas na presença de altas concentrações desses elementos (BRENNER et al., 1999; TREVIZAN; NÓBREGA, 2007). Esses efeitos são mais pronunciáveis quando condições operacionais não robustas são utilizadas durante a determinação.

A correção dos efeitos de matriz pode ser realizada por diversas formas: a partir da diluição da amostra, separação da matriz, simulação da matriz, calibração por adição de analito ou através da padronização interna. Tanto a calibração por adição de analito e a separação da matriz tornam os métodos analíticos mais demorados e pouco práticos para análises de rotina. Isso torna também a aplicação da padronização interna bastante vantajosa devido à sua simplicidade para correção de interferências em diferentes matrizes (SCHEFFLER; POZEBON, 2013).

Dessa forma, o presente trabalho propõe um método para determinação de elementos essenciais e não essenciais empregando o método de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e determinação por ICP OES em amostras de alimentos industrializados com alto teor salino.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E NÃO ESSENCIAIS EM ALIMENTOS USADOS COMO CONDIMENTO

Diversas são as técnicas empregadas para a determinação de elementos essenciais e não essenciais em alimentos, em especial alimentos usados como condimentos de origem vegetal. Dentre elas, as mais comuns são a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e a com forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectrometria de fluorescência atômica (AFS)(GONZÁLVEZ et al., 2008).

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica bem estabelecida para análises de rotina. Seu baixo custo de aquisição comparado com as técnicas com plasma como fonte de excitação e ionização dos analitos a torna bastante vantajosa. A F AAS amplia essas vantagens por sua relativa rapidez nas análises e ser de fácil operação(WELZ, SPERLING, 1999). Contudo, a determinação direta de metais em alimentos por essa técnica pode ser dificultada pela baixa concentração desses elementos nessas matrizes, o que faz com que métodos de extração e pré-concentração sejam necessários.

Cobalto e manganês foram determinados em misturas de condimentos por F AAS(LEMOS; SANTOS; BEZERRA, 2010). Devido à baixa concentração desses analitos nessa matriz, um sistema de pré-concentração utilizando espuma de poliuretano funcionalizada com 2-hidroxiacetofenona através do grupo covalente (-N=C-) foi empregado. O sistema permitiu que a determinação de cobalto e manganês fosse feita em intervalos de concentração de 2,7-150,0 mg L<sup>-1</sup> e 3,0-150,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os limites de detecção de 0,8 e 0,9 µg L<sup>-1</sup> foi encontrado para o cobalto e manganês, respectivamente. Os autores concluem que o sistema de pré-concentração proposto para Co e Mn é simples, barato e de fácil manuseio.

A técnica GF AAS é uma técnica com excelente sensibilidade que pode ser empregada para a determinação de elementos considerados tóxicos tais como Pb e

Cd em alimentos(TAHVONEN; KUMPULAINEN, 1991). Outros elementos presentes em baixas concentrações e essenciais tais como o Se também podem ser determinados. Outra grande vantagem dessa técnica é a possibilidade da análise direta de sólidos com mínima etapa de preparo de amostra, o que oferece um aumento na frequência analítica e obtenção de limites de detecção mais baixos (BAYSAL; OZCAN; AKMAN, 2011; GUNDUZ; AKMAN, 2013; RESANO et al., 2007).

As técnicas com plasma, ICP OES e ICP-MS, vêm recebendo atenção devido à capacidade multielementar que possuem frente às técnicas de absorção atômica. Ghanjaoui et al., 2011 desenvolveram um método empregando ICP OES como técnica de detecção para 42 elementos, dos quais 33 foram determinados quantitativamente em manjeriço em pó: Al, As, Ba, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Se, Na, Sr, Tl, Ti, V, Zn, Sc, Y, La, Ce, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. As porcentagens obtidas para os testes de adição e recuperação ficaram entre 89% e 113%. Para avaliação da exatidão, o material de referência certificado de folhas de tomate NIST 1573a foi utilizado e boas concordâncias foram encontradas entre os valores certificados e os obtidos.

González, Armenta e de la Guardia(2008) propuseram um método para a determinação da concentração de elementos traço em amostras de caril, uma mistura de especiarias muito utilizada na culinária indiana e tailandesa. Vinte e cinco elementos, Li, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Y, Mo, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho e Er foram quantificados por ICP OES nas diferentes amostras de caril. Dois materiais de referência certificados foram utilizados para análise da exatidão, folhas cítricas (NIST 1572) e de tomate (NIST 1573). Os autores perceberam que com relação aos elementos As, Cd e Pb houve uma discrepância entre os resultados obtidos e os descritos na literatura. As concentrações encontradas para esses analitos foram mais baixas do que as relatadas e abaixo do limite máximo estabelecido pelas normas européias.

Outra técnica bastante conveniente para o propósito de determinação de alimentos em amostras de alimentos é a espectrometria de fluorescência de raio-X (XRF) por sua capacidade também multielementar e possibilidade de análise direta da amostra com pouco tratamento. E vem sendo muito utilizada no campo de controle de qualidade (GONZÁLEZ et al., 2008).



Hondrogiannis et al.(2012) empregaram a espectroscopia de fluorescência de raio-X por comprimento de onda dispersivo para discriminação e identificação de elementos em 33 amostras de cominho oriundas da China, Índia, Síria e Turquia. A calibração foi realizada a partir de cinco materiais de referência certificados: folhas de maçã (NIST 1515), de pessegueiro (NIST 1547), leite em pó desnatado (NIST 1549), folhas de pinheiro (1575a) e de tomate (NIST 1573a). Os seguintes elementos foram detectados: Ca, Mg, K, P, S, Al, Ba, Br, Cl, Fe, Na, Mn, Rb, Sr, Cu, e Zn e obteve-se em média de 4,3 mg kg<sup>-1</sup> para Ba e de 1,92 % m m<sup>-1</sup> para K. A partir dos resultados de oito elementos (Ca, Mg, K, Fe, Na, Mn, Sr e Zn), foi possível diferenciar as amostras de cominho entre as quatro regiões geográficas utilizando análise discriminatória.

## 2.2 EFEITOS DE MATRIZ E ICP OES COM VISÃO AXIAL

A técnica ICP OES tem como grande característica a sua capacidade multielementar simultânea. Apesar dessa grande vantagem, é uma técnica suscetível a interferências do tipo espectrais e não espectrais. As interferências espectrais podem ser facilmente resolvidas através da escolha apropriada da linha analítica.

As interferências não espectrais estão relacionadas com as mudanças no processo de nebulização, mudanças na formação do aerossol gerado pelo nebulizador e mudanças no equilíbrio do plasma. Essa interferência é mais comumente causada pelo uso de ácidos na etapa de preparo da amostra e quando elementos facilmente ionizáveis conhecidos como EIE's (do inglês *Easily Ionized Elements*) estão presentes na matriz em altas concentrações (OLESIK; WILLIAMSEN, 1989; ROMERO; POUSSSEL; MERMET, 1997a, 1997b; TODOLÍ et al., 2002).

Inúmeros trabalhos na literatura reportam sobre os efeitos que alguns elementos, como por exemplo, Ca e Na, possuem sobre os sinais de emissão de outros elementos por ICP OES. Alguns estudos apontam que o efeito de matriz causado pelo cálcio está mais relacionado às mudanças na temperatura de excitação e robustez do plasma. Enquanto que o causado pelo sódio em altas

concentrações é mais associado às transformações no processo de nebulização e na geração do aerossol (AL-AMMAR; BARNES, 1998; BRENNER; ZANDER, 2000; BRENNER et al., 1999; BRENNER, 1998; DUBUISSON et al., 1998; HUANG et al., 2008; ROBERTI; BATISTONI; GARAVAGLIA, 2002).

Esse tipo de efeito de matriz pode diferir a depender da configuração do espectrômetro de emissão óptica. Os espectrômetros de emissão óptica com visão axial diferem dos com visão radial pela posição da tocha com relação ao sistema óptico do equipamento. Os equipamentos com visão axial possuem a tocha posicionada horizontalmente em relação ao sistema óptico, enquanto que os radiais verticalmente (BRENNER; ZANDER, 2000; TREVIZAN; NÓBREGA, 2007). Brenner et al.(1997) compararam a performance analítica de configurações axiais e radiais de espectrômetros de emissão óptica com base em figuras de mérito convencionais, além de avaliar os efeitos de matriz causados por cálcio e sódio para as duas configurações. Os limites de detecção para a configuração axial usando um sistema de nebulização convencional foram de 2 a 20 vezes maiores do que os obtidos pela configuração radial. Esse resultado foi apontado pelos autores como concordante com a literatura. No que diz respeito aos efeitos do Na e Ca para as duas configurações, com algumas poucas exceções, foram similares. Outra observação foi a de que os efeitos causados pelo Ca são muito mais críticos do que os causados pelo Na para ambas as configurações de ICP OES estudadas.

Nesse sentido, Stepan et al.(2001) também propuseram um estudo de efeito de matriz em sistemas ICP OES com visão axial. Os interferentes estudados foram Na e Ca numa concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$  em que o seu efeito foi avaliado sobre o sinal de um grande número de elementos. As linhas atômicas escolhidas compreenderam uma faixa de 2,9 a 7,8 eV, enquanto as linhas iônicas de 7,7 a 16,5 eV de 18 elementos (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr e Zn). Além desses interferentes, ácido nítrico também foi avaliado numa concentração de 20% (v v<sup>-1</sup>). Duas condições foram estudadas: a robusta (1500 W de potência de radiofrequência e  $0,65 \text{ L min}^{-1}$  de vazão de gás de nebulização) e a não-robusta (800 W de potência de radiofrequência e  $1,2 \text{ L min}^{-1}$  de vazão de gás de nebulização). Os autores perceberam que em condições não-robustas, reduções e aumentos nos sinais de emissão dos analitos compreenderam uma faixa de 41-209%. Efeitos de matriz também foram observados para cálcio e ácido nítrico. Para

compensar esses efeitos, a padronização interna é apontada como forma eficiente na redução desses efeitos, além da adoção de condições operacionais robustas.

As condições operacionais adotadas são de fundamental importância na compensação dos efeitos de matriz, uma vez que a magnitude desses efeitos depende dessas condições. A potência da radiofrequência exerce grande influência no sinal analítico, uma vez que está diretamente relacionada à transferência de energia do plasma para as espécies provocando a excitação dessas espécies. A vazão do gás de nebulização é outro parâmetro crítico, pois governa a quantidade de aerossol inserida no plasma e possui influência no tempo de residência dos analitos no plasma (BOUMANS, 1987; VELITCHKOVA; VELICHKOV; DASKALOVA, 2007).

Nesse contexto de otimização das condições operacionais, um conceito bastante utilizado é o de robustez. A robustez do plasma é tida como a capacidade do plasma em não ter suas condições modificadas com qualquer alteração na composição da matriz (ROMERO; POUSSSEL; MERMET, 1997b). Mermet(1991) propôs a razão entre as intensidades da linha iônica 280,270 nm e da linha atômica 285,213 nm de magnésio para otimização dos processos de atomização e ionização que ocorrem no plasma. O autor justifica o uso do Mg e de suas linhas por conta da proximidade da energia de excitação entre as duas linhas. A influência de alguns parâmetros tais como potência de radiofrequência, vazão do gás de nebulização e diâmetro do tubo injetor sobre essa razão também foram avaliados. Observou-se que quanto maior a potência de radiofrequência, maior era a razão entre as linhas de Mg. O efeito contrário ao da potência foi obtido com relação a vazão do gás de nebulização, porém obteve-se efeito similar com relação ao diâmetro do tubo injetor. O efeito do Na sobre essa razão também foi estudado e observou-se que em condições consideradas robustas (altas potências de radiofrequência e baixa vazão de gás de nebulização) não havia influência do Na sobre a razão. Contudo, em condições diferentes como baixa potência e alta vazão de gás de nebulização, o decaimento da razão das linhas de Mg era considerável.

### 2.3 PADRONIZAÇÃO INTERNA

Algumas estratégias utilizadas para a correção dos efeitos de matriz tais como diluição da amostra e calibração pela técnica de adição de analito possuem algumas desvantagens. A diluição da amostra, apesar de ser comumente utilizada para correção de efeitos de matriz, tende a aumentar os limites de detecção e dificultar a quantificação de elementos traço. As técnicas de calibração por adição de analito e separação de matriz tornam os métodos analíticos mais laboriosos para análises de rotina.

O uso de condições operacionais robustas (Mg II 280,270/ Mg I 285,213 > 8) pode ser insuficiente na eliminação de efeitos de matriz, a depender do grau desse efeito, principalmente os que modificam os processos de transporte (ROBERTI; BATISTONI; GARAVAGLIA, 2002; ROMERO; POUSSSEL; MERMET, 1997a; STEPAN et al., 2001). Nesse sentido, a padronização interna é uma estratégia usualmente empregada na correção desses efeitos pela sua simplicidade. Quando tanto o sinal do analito como o do padrão interno é afetado por mudanças experimentais, a razão entre os dois sinais é então independente da fonte perturbadora (AL-AMMAR; BARNES, 1998; MYERS; TRACY, 1983; SUN; WU; LEE, 2003). Para o seu uso de forma eficiente, vale salientar que a matriz em estudo não deve conter o padrão interno escolhido em sua constituição. Além disso, esse padrão interno deve ser livre de interferências espectrais (GROTTI; MAGI; LEARDI, 2003).

Brenner et al. (1999) avaliaram as linhas Sb (I) 206,833, Sc (II) 255,237, Sc (II) 361,384, Y (II) 371,029 e Be (II) 313,042 nm na compensação dos efeitos de matriz causados pela presença de Ca e Na nas determinações por ICP OES com visão axial e radial. Esses efeitos foram estudados a partir de soluções de 0,5% v v<sup>-1</sup> de Ca e Na isoladamente e conjuntamente sobre o sinal de diversos elementos. Os autores notaram que um considerável aperfeiçoamento da exatidão foi encontrado quando essas linhas foram empregadas como padrões internos para ambas as configurações. As recuperações dos analitos estiveram em cerca de 40 a 90% e de 100 ± 5% sem e com uso dessas linhas na compensação desses efeitos,

respectivamente. Notou-se também um decréscimo mais significativo na razão Mg (II) 280,270/Mg (I) 285,213 nm para a configuração axial do que para a radial.

Mutic et al.(2011) propuseram um método simples, rápido e eficiente para determinação direta de arsênio em amostras de vinho por ICP OES. Os elementos cobalto, bismuto, vanádio e ítrio foram avaliados como padrão interno a fim de minimizar efeitos de matriz. A todas as amostras e soluções de referência foram adicionados os padrões internos por um amostrador automático de forma a se eliminar diluições manuais. Os elementos candidatos a padrão interno foram selecionados pela sua ausência na matriz e de interferências espectrais. Além de abranger uma ampla faixa de energia e a inclusão de linhas atômicas e iônicas desses elementos. Os desvios padrões relativos (RSD) foram menores quando o padrão interno foi utilizado, 1,1 a 6,0% contra 3,2 a 8,7% (n=12), o que prova a melhora na precisão do método. A exatidão foi avaliada por meio do teste de adição e recuperação. Faixas de recuperação de 55 a 61% e de 95 a 104% sem e com o uso da padronização interna, respectivamente.

Vogiatzis e Zachariadis (2011) avaliaram as linhas iônicas de ítrio 371,029; 324,227 e 360,073 nm e linha atômica de berílio 234,861 nm como padrões internos para soluções aquosas com altas concentrações de solventes e matrizes orgânicas. Os compostos estudados foram dioxano, ácido fórmico, glicose e sacarose em várias concentrações e sua influência nos sinais de Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Tl e Zn. Nesse trabalho, estudou-se essa influência a partir das comparações das inclinações das curvas analíticas construídas na ausência e presença dos compostos citados. Nenhuma diferença na robustez (Mg II 280,270/Mg I 285,213 nm > 8) foi observada na presença dos compostos orgânicos até mesmo nas concentrações mais elevadas. No geral, ítrio e berílio foram efetivos como padrões internos, uma vez que poucas variações entre as inclinações foram encontradas. O uso do Be como padrão interno foi mais efetivo do que o do Y para as linhas atômicas. Os autores concluem que o uso do Be e Y como padrões internos pode ser útil no desenvolvimento de métodos por técnicas hífenadas que empregam ICP OES e usam esses solventes orgânicos.

Scheffler e Pozebon(2013) avaliaram a padronização interna em ICP OES com visão axial combinada com a nebulização pneumática e a dessolvatação do

aerossol. As amostras e as soluções de padrão interno foram misturadas *on-line*. Linhas espectrais de In, Y, Ga e Ar foram avaliadas em condições robustas do plasma para resolver efeitos de matriz sobre os sinais analíticos de Ba, Cd, Co, Cr, Zn, Pb, Sr, Mn, Cu, Ni e V em digeridos de materiais de plantas. A linha iônica (II) 230,606 nm do In foi somente efetiva para Cd e Pb, enquanto que a linha Y (II) 371,029 nm e as atômicas (I) Ga 417,206 ou Ga 294,364 nm foram efetivas para os demais elementos investigados. Segundo os autores, o Ar como candidato a padrão interno não foi efetivo para nenhum dos analitos, o que sugere que os efeitos de matriz estejam relacionados com mudanças na geração do aerossol e no seu processo de transporte até o plasma. Com o uso da padronização interna, os desvios padrões relativos foram menores que 1%. Os autores concluem que resultados precisos e exatos foram obtidos com o emprego de Y (II) 371,029 nm e Ga 417,206 nm como padrões internos. Apesar de energia similar no processo de excitação do analito e do padrão interno ser o principal critério na escolha do padrão interno, não foi encontrada nenhuma correlação nesse sentido nesse estudo.

## 2.4 FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS E OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

O planejamento experimental mais comumente aplicado é o univariado, em que uma única condição é variada isoladamente enquanto as outras são mantidas constantes. Contudo, este tipo de planejamento não avalia como as condições de interação entre as variáveis podem causar variação no efeito da resposta dependente quando são alteradas simultaneamente. Isso torna a realização do planejamento experimental simultâneo uma grande vantagem, uma vez que as variáveis podem ser estudadas simultaneamente nesse tipo de planejamento (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O planejamento fatorial completo  $2^K$ , planejamento fatorial fracionário, matriz Doehlert, Composto Central e Box-Benken são exemplos de planejamentos experimentais simultâneos. Esse tipo de planejamento vem sendo amplamente empregado para fins de otimização de métodos analíticos empregando técnicas

espectroanalíticas, cromatográficas e eletroanalíticas como detecção (FERREIRA et al., 2004, 2007a, 2007b).

O planejamento fatorial completo  $2^k$  é bem estabelecido, e empregado devido à sua simplicidade e eficiência em comparação ao método univariado. Uma avaliação muito útil deste tipo de ferramenta quimiométrica é a informação da significância dos fatores, sendo utilizada em estudos preliminares de otimização de métodos analíticos para triagem das variáveis. A eliminação de fatores não significativos e a redução do tempo gasto na execução de experimentos são suas principais vantagens (CALADO; MONTGOMERY, 2003; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

No estabelecimento de condições ótimas, planejamentos experimentais de três níveis ou modelos de segunda ordem mais sofisticados são requeridos tais como matriz Doehlert, Composto Central e Box-Behnken. Nestes modelos, três níveis para cada fator são utilizados e avaliados simultaneamente. A matriz Doehlert possui algumas vantagens com relação aos outros modelos citados, devido ao menor número de experimentos que pode ser executado com mais eficiência (BEZERRA et al., 2008; FERREIRA et al., 2004).

Trevizan et al. (2005) aplicaram planejamento fatorial de tipo composto central para avaliar as condições do plasma empregando também a razão das intensidades de Mg (II) 280,270/Mg (I) 285,213 nm usando dois dispositivos de introdução da amostra: nebulizador do tipo concêntrico e *V-Groove* e câmaras de nebulização do tipo ciclônica e *Sturman-Masters*. Condições robustas (Mg II/Mg I > 8) foram encontradas com altas potências de radiofrequência e baixas vazões de gás de nebulização quando utilizou-se o nebulizador concêntrico com ambas as câmaras, como reportado na literatura. Contudo, fazendo uso do nebulizador *V-Groove* com a câmara *Sturman-Master*, condições próximas às robustas foram obtidas com altas potências e altas vazões de gás de nebulização. Em nenhum dos experimentos, foi obtida uma razão das intensidades Mg II/Mg I > 8. Os autores justificam esses resultados pelas características físicas do nebulizador *V-Groove* que é um refinamento do nebulizador *Babington*. Além disso, é destacado que a maior vantagem desse nebulizador é a sua resistência aos entupimentos, porém não é tão eficiente quanto o concêntrico no que diz respeito à formação de um aerossol mais

homogêneo. Apesar disso, a condição operacional com 1,3 kW de potência e 0,9 L min<sup>-1</sup> de vazão de gás de nebulização é adotada empregando o nebulizador V-Groove. Nessa condição, as recuperações de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S e Zn em material certificado de leite desnatado (SRM NIST 1549) em meio de solução solúvel em água de aminas terciárias (CFA-C) foram comparadas com as obtidas em uma condição não-robusta (1,0 kW e 0,5 L min<sup>-1</sup>). As recuperações dos analitos pioraram sensivelmente com a condição não-robusta com exceção do P e S.

Guimarães-Silva et al. (2012) avaliaram a razão sinal/ruído e a razão da intensidade das linhas Mg (II) 280,270 e Mg (I) 285,213 nm como respostas na otimização de condições operacionais para a determinação de elementos terras raras (ETR) por ICP OES com visão radial. A matriz Doehlert foi aplicada na otimização das variáveis: potência de radiofrequência (RP), vazão de gás de nebulização (VGN), taxa de fluxo de amostra (TFA) e altura de observação (AOB). De acordo com o planejamento Doehlert proposto, estudou-se cada variável em pelo menos três níveis. O domínio experimental para a variável RP foi de 1100-1400 W, enquanto que para as variáveis VGN, TFA e OBS foi de 0,6-1,2 L min<sup>-1</sup>, 1-3 mL min<sup>-1</sup>, 9-14 mm, respectivamente. Os sinais de emissão dos ETR foram avaliados em soluções com e sem o meio da matriz. As superfícies de respostas obtidas demonstraram que condições robustas são encontradas em PRF maiores e VGN menores, como esperado e reportado na literatura, independente do meio da solução estudado. Contudo, nenhum ponto de máximo foi encontrado. Então, os autores estabeleceram três condições de operação: a não-robusta (1100 W e 0,90 L min<sup>-1</sup>), a semi-robusta (1250 W e 0,9 L min<sup>-1</sup>) e a robusta (1350 W e 0,9 L min<sup>-1</sup>) em que as seguintes razões foram encontradas: 3, 7 e 10, respectivamente. Com relação a resposta SBR dos ETR, observou-se uma região de máximo em 1100 W e 0,9 L min<sup>-1</sup>, o que contradizia com condições adotadas em outros trabalhos para esse tipo de matriz. Diante disso, os autores adotaram a condição semi-robusta para a determinação dos ETR e justificam essa escolha pelo sinal de *background* também se elevar com o aumento da potência. Além disso, na condição semi-robusta foram observados menores limites de detecção e desvios padrões relativos quando comparado aos encontrados na condição robusta.

Sert(2013) realizou uma comparação de métodos para a determinação de urânio sem pré-concentração em amostras de minério por ICP OES. E para tal, as



condições operacionais foram otimizadas empregando a ferramenta quimiométrica composto central. A potência de radiofrequência (RP), vazão de gás de nebulização (VGN) e taxa de fluxo de amostra (TFA) foram selecionados como variáveis independentes, enquanto que a razão da intensidade das linhas Mg (II) 280,270/Mg (I) 285,213 nm foi selecionada como resposta. As três variáveis independentes foram estudadas em cinco níveis. A potência foi estudada numa faixa de 0,9-1,4 kW, sendo que as demais variáveis VGN e TFA em faixas de 0,57-0,73 L min<sup>-1</sup> e de 0,59-2,61 mL min<sup>-1</sup>. A partir dos resultados obtidos, percebeu-se que maiores razões Mg (II) 280,270/Mg (I) 285,213 nm foram encontradas com o aumento da potência de radiofrequência e diminuição das variáveis VGN e TFA. A condição ótima obtida robusta e adotada pelo autor foi de 1,4 kW de RP, 0,56 L min<sup>-1</sup> e 0,59 mL min<sup>-1</sup> de TFA.

da Costa et al.(2013) aplicaram a otimização multivariada para desenvolvimento de metodologia analítica para determinação da composição mineral de alimentos de cães e gatos por ICP OES. Um planejamento fatorial de três níveis para as variáveis potência de radiofrequência (PRF) e vazão de gás de nebulização (VGN) foi aplicado para otimização das condições operacionais. A resposta foi a relação entre as intensidades das linhas de emissão de magnésio, Mg II (280,265 nm) / Mg I (285,208 nm), medido utilizando duas soluções diferentes: uma em meio ácido e outra no meio do digerido da amostra. A avaliação final foi feita por meio da resposta múltipla (RM), abordagem da função de desejabilidade. Para o cálculo da RM, a seguinte expressão foi utilizada:

$$RM = \frac{(Mg\ II|Mg\ I)_{padr\tilde{a}o}}{(Mg\ II|Mg\ I)_{m\acute{a}x\ padr\tilde{a}o}} + \frac{(Mg\ II|Mg\ I)_{digerido}}{(Mg\ II|Mg\ I)_{m\acute{a}x\ digerido}} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o (1)}$$

em que, Mg II/Mg I é a razão entre as intensidades das linhas de emissão de Mg II 280,265 nm e Mg I 285,208 nm e Mg II/Mg Imáx é o valor máximo de razão das linhas de Mg encontrado nos experimentos. Esse tipo de normalização foi realizado para ambas as soluções. Assim como em trabalhos anteriores, ambas as variáveis foram relevantes sobre os sinais de emissão de Mg. Contudo, a condição ótima adotada de operação foi selecionada a partir de uma inspeção visual dos resultados.

Os autores comentam que embora uma RM maior seja encontrada empregando uma potência de radiofrequência maior (1400 W e 1 L min<sup>-1</sup>), a condição de 1200 W e 1,0 L min<sup>-1</sup> foi a escolhida. Segundo eles, a utilização de altas potências de radiofrequência acelera o desgaste de partes do equipamento, o que traz implicações nos custos de manutenção.

## **2.5 DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS EM SISTEMA FECHADO**

Em geral, na espectrometria atômica, as amostras são introduzidas na forma de solução aquosa. Essa forma tem como vantagem a realização da calibração desses equipamentos com soluções de referência de fácil preparo e de simples diluições. A transformação de uma amostra sólida para a forma de solução é geralmente acompanhada por um processo de decomposição a altas temperaturas com o uso de ácidos com poder oxidante e/ou complexante (KRUG, 2010).

Dentro desse contexto, o desenvolvimento de instrumentação assistida pela radiação micro-ondas para a decomposição de amostras permitiu o crescimento rápido de aplicações nessa área em preparo de amostras. Esse crescimento pode-se dizer que se deve ao fato desse tipo de preparo de amostra proporcionar decomposições mais seguras e em alguns casos, mais rápidas do que os baseados em aquecimento convencional (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

Como em outras formas de preparo de amostra, nesse tipo de decomposição alguns parâmetros são considerados relevantes tais como o tipo de ácido e a sua quantidade. Um atrativo interessante da decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas é a decomposição com ácidos diluídos. Entre as razões para essa atratividade estão: menor geração de resíduos, diminuição nos custos e nos valores do branco. Além disso, a geração de soluções com menor acidez é atraente na conservação de equipamentos e na redução de possíveis interferências do tipo não-espectrais causadas pelo uso de ácidos nessa etapa (CASTRO et al., 2009; KORN et al., 2008; KRUG, 2010; TODOLÍ; MERMET, 1999).

Araújo et al. (2002) avaliaram a eficiência da decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas em plantas com diferentes concentrações de ácido nítrico: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0 e 14,0(mol L<sup>-1</sup>) com peróxido de hidrogênio (30% v v<sup>-1</sup>) pela determinação do teor de carbono residual (RCC) por ICP OES com visão axial. O mesmo programa de temperatura foi utilizado em todos os estudos com a temperatura máxima de 200 °C. Resultados de RCC em todos os experimentos com concentrações ácidas diferentes foram menores do que 13% (m m<sup>-1</sup>). Com valores de RCC baixos e diante de todas as vantagens do uso de uma concentração ácida menor, foi possível adotar a concentração ácida de 2 mol L<sup>-1</sup>. Dois materiais certificados foram empregados para avaliação da exatidão de Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn nessa condição: folhas de espinafre (NIST 1570a) e de milho branco (NIST 8433) e boas recuperações foram obtidas.

Bizzi et al. (2011) estudaram a melhoria na decomposição assistida por radiação micro-ondas de leite em pó com ácido diluído utilizando oxigênio como reagente auxiliar. A eficiência da digestão foi avaliada por meio da determinação do teor de carbono residual em solução e a determinação de Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Pb e Zn foi realizada por plasma indutivamente acoplado espectrometria de emissão óptica e Hg pela geração de vapor químico acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. As amostras (até 500 mg) foram digeridas utilizando as soluções de HNO<sub>3</sub> (1 a 14 mol L<sup>-1</sup>) e o efeito da pressão do oxigênio foi avaliada entre 2,5 e 20 bar. Foi possível realizar a decomposição de 500 mg de leite em pó, utilizando 2 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> com pressão de oxigênio entre 7,5 até 20 bar, com teor de carbono residual inferior a 1700 mg L<sup>-1</sup>. Usando condições otimizadas, menos do que 0,86 ml de ácido nítrico concentrado (14 mol L<sup>-1</sup>) foi suficiente para decompor 500 mg de amostra. A exatidão foi avaliada pela determinação das concentrações de metais em materiais de referência certificados, que apresentaram excelentes concordâncias (teste *t de Student*,  $p > 0,05$ ) para todos os analitos.

Barbosa et al.(2015) propuseram um novo método para a decomposição assistida por micro-ondas com ácido diluído de produtos alimentares à base de soja: extrato de soja, proteína texturizada de soja, soja transgênica e farinha integral. O método desenvolvido teve com propósito a determinação dos metais essenciais Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Se, V e Zn e não essenciais As, Ba, Cd, Pb e Sr por ICP OES e

---

ICP-MS. A concentração ácida foi estudada numa faixa de 2,1 a 14,5 mol L<sup>-1</sup> e o uso de peróxido de hidrogênio (30% v v<sup>-1</sup>) foram avaliados com base no teor de carbono residual (RCC). A condição de 2,1 mol L<sup>-1</sup> foi considerada eficiente pelos autores, uma vez que o RCC foi menor do que 18% e por não haver diferenças significativas a um nível de 95% de confiança nas concentrações de Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr e Zn. O material certificado para análise da exatidão do método foi o de farinha de arroz (NIST 1568a). Também não houve diferença significativa a 95% de confiança entre os valores certificados e os obtidos na análise do material certificado. A exatidão dos demais elementos foi avaliada a partir do teste de adição e recuperação. As recuperações obtidas foram consideradas aceitáveis (90-116%) e desvios padrões relativos (RSD) estavam numa faixa de 3-15%.

## 3 OBJETIVO GERAL

---

O presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de métodos para a determinação de elementos essenciais e não essenciais em amostras de alimentos com alto teor de sódio, em especial condimentos industrializados e sopas instantâneas por ICP OES com visão axial, fazendo uso da padronização interna.

### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Investigar condições ótimas de operação do ICP OES a partir de planejamentos experimentais multivariados para a matriz proposta;
- b) Investigar o uso de Be, Ga, In, Sc e Y como candidatos a padrão interno para correção de efeitos de matriz;
- c) Investigar o procedimento de decomposição assistido por radiação micro-ondas de amostras de condimento industrializado e sopas instantâneas;
- d) Determinar elementos essenciais e não essenciais em amostras de condimento industrializado e sopa instantânea;
- e) Avaliar o teor de acessibilidade dos elementos essenciais e não essenciais em amostras de sopa instantânea.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Foi empregado nesse trabalho um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com visão axial (Vista Pro Varian, Mulgrave, Austrália). Esse equipamento é equipado com um gerador de radiofrequência de 40 MHz usado na faixa de 1000-1500 W para o estudo proposto e um detector de estado sólido com dispositivo de carga acoplada (CCD). Dispõe de um sistema *end-on gas* que permite a eliminação de zonas de recombinação na extremidade do plasma.

Argônio (99,998%, White Martins, Praxair, Brasil) foi usado como gás gerador do plasma e no sistema de nebulização. O sistema de nebulização empregado foi constituído por um nebulizador do tipo V-Groove (Varian, Mulgrave, Austrália) associado com uma câmara de nebulização *Sturman-Masters* (Varian, Mulgrave, Austrália). Uma faixa de 0,6 - 1,4 L min<sup>-1</sup> foi estudada para a vazão do gás de nebulização. A taxa de injeção de amostra utilizada foi de 2 mL min<sup>-1</sup>. A vazão do gás auxiliar foi ajustada para 2,5 L min<sup>-1</sup>. Todas as condições operacionais, características instrumentais do ICP OES e as linhas escolhidas de cada elemento e dos padrões internos escolhidos encontram-se resumidamente descritas na Tabela 1.

A decomposição ácida das amostras assistida por micro-ondas foi realizada em um forno de micro-ondas com cavidade (ETHOS EZ, Milestone, Sorisole, Itália). Esse forno possui capacidade para 10 frascos de polímero perfluoroalcoxi (PFA®) e limites operacionais para a potência, temperatura e pressão de 1000 W, 220 °C e 35 bar, respectivamente.

Todos os procedimentos de pesagem foram realizados em balança analítica (Shimadzu do Brasil, São Paulo, Brasil). Essa balança possui precisão de 0,0001 g e capacidade máxima 210 g. As amostras foram homogeneizadas e moídas em moinho de bolas (modelo 8000M, SPEX SamplePrep, Metuchen, Estados Unidos).

Tabela 1. Condições operacionais e instrumentais do ICP OES.

Parâmetro		
Radiofrequência do gerador (MHz)	40	
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1000-1500	
Câmara de nebulização	<i>Struman-Masters</i>	
Nebulizador	<i>V-Groove</i>	
Tempo de integração do sinal (s)	1	
Vazão do argônio principal (Lmin <sup>-1</sup> )	15	
Vazão do argônio auxiliar (Lmin <sup>-1</sup> )	2,5	
Vazão do argônio de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,6-1,4	
Velocidade da bomba peristáltica (mL min <sup>-1</sup> )	2	
Detector	CCD	
Linhas (nm)	Ba II 233,527	Na I 588,995
	Ca I 317,933	Ni II 231,604
	Cd II 214,439	P I 178,222
	Cr II 206,158	Pb II 220,353
	Cu I 327,395	Sc II 361,383
	Fe II 238,204	Sr II 216,596
	K I 769,897	V II 292,401
	Mg I 285,213	Zn I 213,857
	Mn II 257,610	Y II 360,074

I – Linha atômica II – Linha iônica

As linhas espectrais atômicas e iônicas estudadas dos candidatos a padrão interno e seus respectivos potenciais de excitação encontram-se descritos na Tabela 2. Os padrões internos foram escolhidos considerando as seguintes prerrogativas: (1) a cobertura de uma ampla faixa de energia de 3,07 a 11,11 eV, (2) ausência de interferências espectrais e (3) ausência na matriz.

Tabela 2. Linhas espectrais dos candidatos a padrão interno e seus respectivos potenciais de excitação.

<b>Linhas Atômicas (nm)</b>	<b>Potencial de excitação (eV)</b>	<b>Linhas Iônicas (nm)</b>	<b>Somatório<sup>1</sup> (eV)</b>
Be I 234,861	5,28	Be II 317,107	3,96
Ga I 294,363	4,31	In II 230,606	11,11
Ga I 417,204	3,07	Sc II 361,383	9,99
In I 325,609	4,08	Sc II 356,770	3,47
		Y II 324,228	10,83
		Y II 360,074	10,53
		Y II 371,029	10,05

1 - Somatório do potencial de excitação mais o potencial de ionização. I – Linha atômica II – Linha iônica

Quanto aos analitos, pelo menos duas linhas de cada elemento foram escolhidas para estudo. As linhas espectrais atômicas compreendem uma faixa de 1,61 a 7,21 eV e as linhas iônicas de 7,72 a 15,96 eV. Essas linhas e seus respectivos potenciais de excitação encontram-se descritos na Tabela 3.



Tabela 3. Linhas espectrais estudadas e seus respectivos potenciais de excitação.

<b>Linhas Atômicas (nm)</b>	<b>Potencial de excitação (eV)</b>	<b>Linhas Iônicas (nm)</b>	<b>Somatório<sup>1</sup> (eV)</b>
Al 308,215	4,02	Ba 233,527	11,22
Al 394,401	3,14	Ba 455,403	7,93
Al 396,152	3,14	Ba 493,408	7,72
Ca 422,673	2,93	Ca 317,933	13,16
Cd 228,802	5,42	Cd 214,439	14,77
Cr 357,868	3,46	Cd 226,502	14,47
Cu 324,754	3,82	Co 228,615	13,70
Cu 327,395	3,79	Co 230,786	13,73
K 766,491	1,62	Co 238,892	13,46
K 769,897	1,61	Cr 206,158	12,78
Mg 285,213	4,35	Cr 267,716	12,92
Na 568,821	2,10	Cu 224,700	15,96
Na 588,995	2,10	Fe 234,350	12,92
Na 589,592	2,10	Fe 238,204	13,10
Ni 232,003	5,34	Fe 259,940	8,47
P 177,434	6,99	Mg 279,553	12,08
P 178,222	6,95	Mg 280,270	12,07
P 213,618	7,21	Mn 257,610	12,25
Pb 217,000	5,71	Mn 259,372	12,21
Pb 283,305	4,38	Mn 260,568	12,19
Sn 235,485	5,47	Ni 221,648	14,27
Sn 283,998	4,79	Ni 231,604	14,03
Sr 460,733	2,69	Pb 220,353	14,79
Zn 213,857	5,80	Sn 189,925	-
		Sr 216,596	13,26
		Sr 407,771	8,73
		Sr 421,552	8,64
		V 292,401	-
		V 309,310	-
		V 311,837	-
		Zn 202,548	15,51
		Zn 206,200	15,40

## 4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA

A solução de ácido nítrico (65% m m<sup>-1</sup>) (Merck, Darmstadt, Germany) foi utilizada neste trabalho para o preparo de soluções de referência e na etapa de decomposição das amostras. O ácido nítrico foi bidestilado abaixo do seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo (modelo duoPor, subboiling distillation system, Millestone, Sorisole, Itália). Utilizou-se também uma solução de peróxido de hidrogênio (30% v v<sup>-1</sup>) (Merck, Darmstadt, Germany) no procedimento de decomposição das amostras. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,2 MΩ cm) obtida a partir de um sistema purificador de água Milli-Q (Milipore Corporation, Bedford, Estados Unidos).

As soluções de referência utilizadas na curva de calibração do equipamento foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, V e Zn e 4000 mg L<sup>-1</sup> de Ca, Fe, Mg, Na e P (SpecSol, Quimlab Química e Metrologia, São José dos Campos, Brasil) em meio de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico. Soluções estoques de candidatos a padrão interno de Be, Ga e Y (SpecSol, Quimlab Química e Metrologia, São José dos Campos, Brasil) e In, Sc (Qhemis high purity, Hexis Científica, Jundiaí, Brasil) na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> foram apropriadamente diluídas para que estivessem nos brancos analíticos, nas soluções de referência e nos digeridos da amostra na concentração de final de 1 mg L<sup>-1</sup>.

O preparo de soluções de referência de carbono para a determinação do teor de carbono residual foi realizado a partir da dissolução do reagente ácido cítrico p.a. (Vetec, Duque de Caxias, Brasil).

## 4.3 AMOSTRAS

As amostras de condimento industrializado e de sopas instantâneas foram adquiridas em supermercados da cidade de Salvador, Bahia. Ao todo, foram 9 amostras de condimentos industrializados e 7 de sopas instantâneas de variados sabores. As amostras foram escolhidas de modo que houvesse uma variedade de

sabores e marcas, assim como fossem estudadas os tipos mais consumidos pela população.

Os seguintes sabores estavam descritos nas embalagens de condimento: carne, frango, bacon, costela, picanha, carne de panela, hortaliças típicas da culinária nordestina e para tempero do cozimento de feijão. As amostras de sopas instantâneas tinham os seguintes sabores: milho com frango, creme de cebola, batata com carne, abóbora com carne e mandioquinha com cebola e salsa de diferentes marcas. As amostras de sopas nos sabores de milho com frango e creme de cebola foram de duas marcas diferentes.

Anterior à decomposição, as amostras foram moídas e homogeneizadas em moinho de bolas. E, por fim, armazenadas em frascos de polipropileno dentro de um dessecador.

#### 4.4 ESTRATÉGIA DE OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA E ANÁLISE DE DADOS

A otimização foi efetuada fazendo-se uso de uma solução multielementar de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, V e Zn ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), dos padrões internos Be, Ga, In Sc e Y ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e de Ca, K, P, Na ( $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Essa solução foi preparada em  $\text{HNO}_3$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e em meio da solução do digerido de uma amostra de condimento para estudar o comportamento dos analitos na ausência e presença da matriz. Para avaliação da robustez, adicionou-se Mg ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) na solução preparada somente em meio ácido, por já haver Mg na solução dos digeridos da amostra. Pelo mesmo motivo, não foram acrescentados os macro elementos (Ca, K, Na e P), uma vez que eles já fazem parte da matriz em concentrações consideráveis.

Primeiramente, foi utilizado um planejamento fatorial completo  $2^k$  na otimização das condições operacionais do ICP OES. Os seguintes fatores foram escolhidos: potência da radiofrequência (RF) e vazão do gás de nebulização (VGN). Duas respostas foram avaliadas de forma independente: a resposta múltipla (RM) e a robustez pela razão das intensidades das linhas, Mg II 280,265 / Mg I 285,208 nm tanto na ausência como na presença da matriz.

A resposta múltipla foi elaborada a partir do somatório do sinal de emissão normalizado de cada analito em cada experimento, conforme apresentado na Equação (2) a seguir:

$$RM = \frac{\text{Sinal de emissão Al}}{\text{Sinal de emissão máx. Al}} + \frac{\text{Sinal de emissão Ca}}{\text{Sinal de emissão máx. Ca}} + \dots + \frac{\text{Sinal de emissão Zn}}{\text{Sinal de emissão máx. Zn}} \quad \text{Equação (2)}$$

em que, Sinal de emissão Al é o sinal medido de intensidade de emissão para Al em cada experimento e Sinal Máx. de emissão é o sinal máximo de intensidade de emissão obtido de Al em todo o planejamento. Essa regra foi aplicada aos demais elementos estudados. As medidas do ponto central foram realizadas em triplicata para avaliar o erro experimental. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória. A análise dos dados simultâneos foi obtida a partir do software Statistica® 8.0 (Statsoft, USA).

Posteriormente, a matriz Doehlert foi empregada para otimização dos fatores e escolha da condição ótima. Assim como no planejamento fatorial completo, estudaram-se as variáveis independentes potência de radiofrequência e vazão de gás de nebulização e as dependentes (RM e robustez) na ausência e presença da matriz.

#### 4.5 ESTUDO DOS CANDIDATOS A PADRÃO INTERNO

A primeira investigação foi realizada a partir da comparação das inclinações das curvas analíticas dos analitos preparadas na ausência e na presença da matriz. Os candidatos a padrão interno Be, Ga, In Sc e Y foram adicionados às curvas analíticas (1,0 mg L<sup>-1</sup>). Três curvas analíticas foram construídas: (1) em meio de solução de ácido nítrico de (1,0 mol L<sup>-1</sup>), (2) em meio de ácido nítrico (1,0 mol L<sup>-1</sup>) simulando as concentrações de Ca (125 mg L<sup>-1</sup>), K (30 mg L<sup>-1</sup>), Na (1000 mg L<sup>-1</sup>) e P (70 mg L<sup>-1</sup>) e (3) em meio da solução do digerido da amostra. Nas três curvas, a

faixa de concentração dos micro elementos compreendeu de 0,05-5,0 mg L<sup>-1</sup>, enquanto as do macro elementos de 10,0 -100 mg L<sup>-1</sup>.

As inclinações das curvas (2) e (3) foram comparadas com as inclinações obtidas pela curva (1), de modo que uma razão foi estabelecida entre as inclinações das curvas (2) e (3) sobre as inclinações das curvas (1).

#### 4.6 DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS EM SISTEMA FECHADO

As amostras de condimentos e sopas foram decompostas em forno de micro-ondas com cavidade. Aproximadamente 500 mg de amostra de condimento industrializado ou de sopa instantânea previamente moída foi pesada em frascos de PFA® descontaminados. Posteriormente, 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> 14,0 mol L<sup>-1</sup> juntamente com 6,0 mL de água ultrapura e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio. Os frascos contendo essa mistura foram então apropriadamente fechados e colocados no forno para execução do programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de aquecimento empregado na decomposição das amostras.

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Pressão máxima (bar)	Potência máxima (W)
1	120	10	35	750
2	120	3	35	750
3	200	13	35	1000
4	200	14	35	1000
Ventilação	-	10	-	-

##### 4.6.1 Otimização da concentração ácida do procedimento de decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado

As amostras de condimento industrializado de sabor carne e a de sopa instantânea de sabor milho com frango foram utilizadas para otimização da

concentração ácida na decomposição das amostras. Foi avaliado o uso de  $\text{HNO}_3$  nas concentrações de 2,0 e 14,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . O peróxido de hidrogênio na quantidade de 1,0 mL foi acrescentado em ambas às decomposições. As soluções de digeridos resultantes da decomposição com 2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  foram diluídas para o volume final de 15 mL, enquanto que as de 14,0 mol  $\text{L}^{-1}$  para 30 mL. A eficiência dessa digestão foi avaliada com base nos teores de carbono residual.

#### 4.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL E DA ACIDEZ RESIDUAL

As determinações do teor de carbono residual nas amostras decompostas pelos procedimentos citados anteriormente foram feitas por ICP OES. Os comprimentos de onda utilizados foram 193,091 nm e 247,856 nm. O ítrio foi utilizado como padrão interno, para amostras e padrões, com concentração final de 1,0 mg  $\text{L}^{-1}$ , sendo este monitorado no comprimento de 371,029 nm.

A acidez residual dos digeridos foi determinada a partir de titulação ácido-base com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

#### 4.8 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Neste trabalho, o material de referência certificado de folhas de espinafre (NIST 1570a), obtido da *National Institute of Standards and Technology* (NIST), foi empregado para avaliação da exatidão do método proposto. A primeira análise desse material foi realizada sem a consideração do padrão interno para averiguação do método de decomposição.

As concentrações de sódio do material de referência certificado são muito mais baixas do que as encontradas nas amostras de condimento. Tendo isso em vista, 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  de sódio foi acrescentado ao material de referência certificado previamente à decomposição. A finalidade desse estudo era comprovar a eficiência dos candidatos a padrão interno escolhidos no estudo dos elementos candidatos a padrão interno na correção dos efeitos de matriz.

Avaliaram-se outros parâmetros de desempenho para validação do método: limites de detecção e quantificação e precisão. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram construídos a partir do desvio padrão resultante da análise de 10 brancos analíticos. A precisão foi avaliada com base no desvio padrão relativo. Estudaram-se tanto a precisão como os limites na ausência e na presença dos candidatos a padrão interno.

O teste de adição e recuperação também foi feito nas concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5 mg L<sup>-1</sup>. A amostra de condimento de sabor de carne foi escolhida para a realização desse teste. Assim como os demais parâmetros, a avaliação das recuperações dos analitos foi realizada considerando o uso ou não dos candidatos a padrão interno.

#### **4.9 DETERMINAÇÃO DO TEOR ACESSÍVEL DOS ELEMENTOS ESSENCIAIS NAS AMOSTRAS DE SOPAS INSTANTÂNEAS**

O objetivo deste estudo foi avaliar a acessibilidade de micronutrientes em sopas instantâneas por simulação das condições gástricas estomacais empregando o método *in vitro* SBET (*Simple Bioaccessibility Extraction Test*) adaptado e quantificação por ICP OES (OOMEN et al., 2002). Sete amostras de sopas instantâneas com sabores de abóbora com carne, batata com carne, mandioca, milho com frango e creme com cebola, sendo os dois últimos sabores de duas marcas diferentes foram moídas em moinho de bolas. À 250 mg dessas amostras foram adicionados 25 mL de solução 0,4 mol L<sup>-1</sup> de glicina/HCl em pH 1,5. Posteriormente, a mistura foi incubada a 37 °C sob agitação orbital constante a 100 rpm durante 1h. As misturas foram filtradas a vácuo, em filtro de disco de acetato de celulose de porosidade 0,45 µm. A porcentagem de acessibilidade dos analitos foi obtida por comparação com o teor total obtido pela decomposição ácida.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 5.1 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO ICP OES A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL $2^2$ COMPLETO

A otimização das condições operacionais do ICP OES tem como objetivo assegurar a robustez do plasma considerando-se a RM para a obtenção de uma única condição. O ajuste de uma condição única de operação é extremamente importante uma vez que cada elemento possui um potencial de excitação diferente, além da influência da composição da solução introduzida, como a concentração do solvente usado e os concomitantes da matriz.

Neste trabalho, foi realizado planejamento  $2^k$  fatorial completo com dois níveis e domínio experimental para potência da radiofrequência (RP) de 1000 – 1500 W e variação de 0,6 – 1,4 L min<sup>-1</sup> para vazão do gás de nebulização (VGN). Diversos estudos na literatura já reportaram os efeitos que os parâmetros (RP e VGN) têm sobre a robustez (CHAUSSEAU; POUSSEL; MERMET, 2000; MERMET, 1991; NOVOTNY et al., 1996), sendo assim apenas a resposta múltipla foi avaliada nessa parte do trabalho. O planejamento empregado, assim como os resultados obtidos para a resposta múltipla na ausência e na presença da matriz, encontra-se apresentado na Tabela 5.



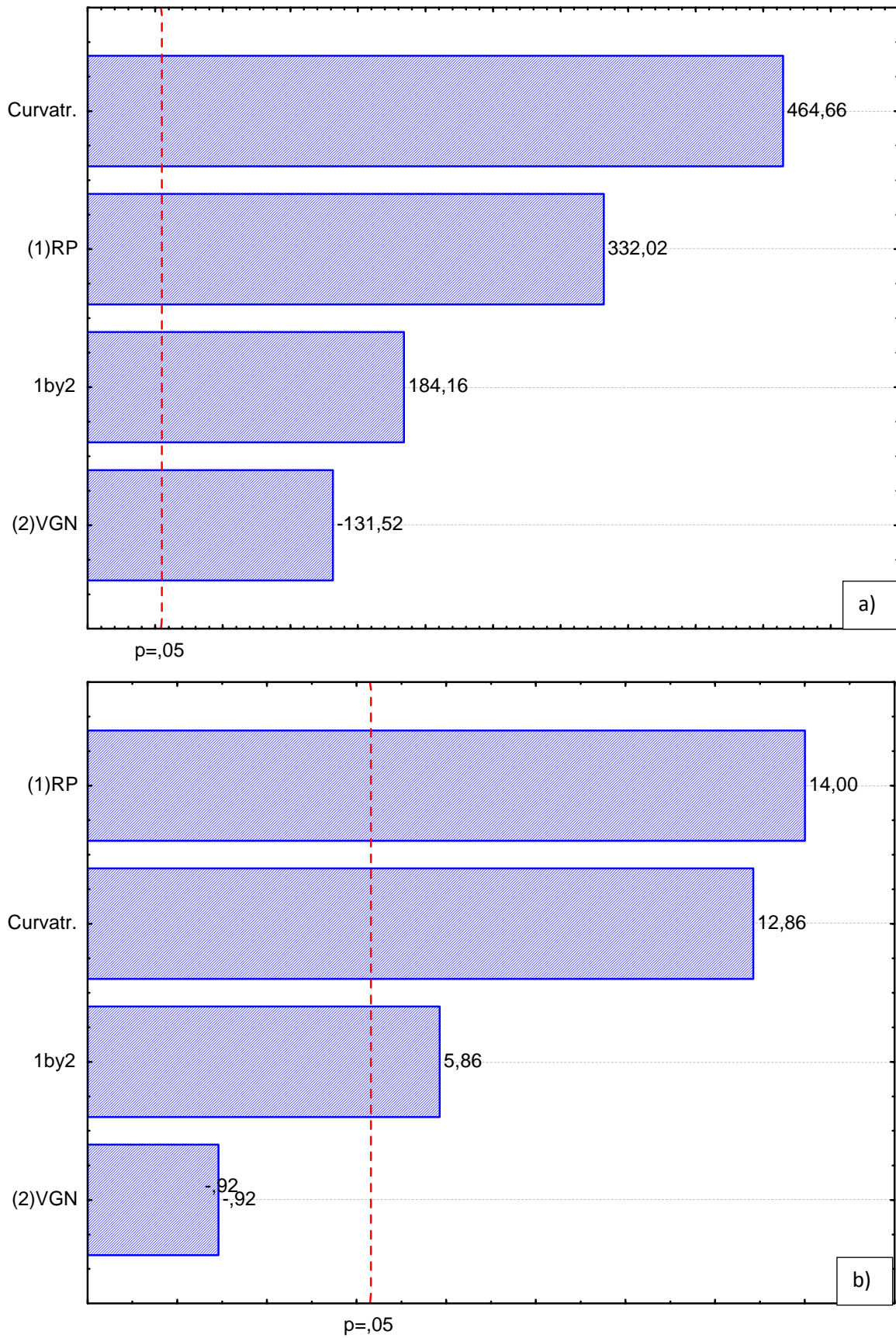
Tabela 5. Planejamento fatorial  $2^2$  completo com triplicata do ponto central para avaliação das condições experimentais do ICP OES.

Experimento	RP <sup>1</sup> (W)	VGN <sup>2</sup> (L min <sup>-1</sup> )	Resposta Múltipla	
			Ausência da Matriz	Presença da Matriz
1	(-1) 1000	(-1) 0,6	42,08	41,46
2	(+1) 1500	(-1) 0,6	49,46	53,29
3	(-1) 1000	(+1) 1,4	26,32	31,62
4	(+1) 1500	(+1) 1,4	52,09	60,46
5	(0)1250	(0)1,0	60,26	59,41
6	(0)1250	(0)1,0	60,19	61,21
7	(0)1250	(0)1,0	60,16	62,28

<sup>1</sup> Potência de radiofrequência    <sup>2</sup> Vazão de gás nebulização

Posteriormente, as variáveis e as interações que mais influenciaram as respostas foram identificadas com base nos gráficos de Pareto. Os valores dos efeitos para as variáveis principais e de suas interações foram obtidos com um nível de 95% de confiança. Os gráficos de Pareto obtidos a partir dos resultados da resposta múltipla estão apresentados na Figura 1.

Figura 1. Gráficos de Pareto da Resposta Múltipla obtida na ausência (a) e na presença (b) da matriz.



Os gráficos de Pareto mostram que ambas as variáveis estudadas (RP e VGN), assim como sua interação foram significativas. A curvatura também foi significativa com efeito positivo, o que pode indicar uma região de máximo ou de mínimo no domínio estudado. A variável RP foi significativa positivamente, indicando que quanto maior essa variável, maior a intensidade dos sinais de emissão e consequentemente, maior a resposta múltipla e a robustez, conforme reportado na literatura (CHAUSSEAU; POUSSEL; MERMET, 2000; MERMET, 1991; TREVIZAN et al., 2005). Esse resultado já era esperado uma vez que essa variável está diretamente envolvida na quantidade de energia transferida do plasma para as espécies nela presentes provocando a excitação dessas espécies.

A variável VGN também foi significativa, porém de forma negativa para a RM, o que indica que o uso de vazões menores de gás de nebulização colabora para maiores sinais de emissão dos analitos e por consequência, uma maior resposta múltipla. A VGN é uma variável que influencia no tempo de residência das espécies no plasma e, quando baixa, contribui para um maior tempo de residência dessas espécies, favorecendo os processos de atomização, ionização e excitação. Logo, pode-se concluir que ambas as variáveis estudadas e a interação dessas variáveis afetam os sinais de emissões.

## **5.2 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO ICP OES A PARTIR DA MATRIZ DE DOEHLERT**

A matriz de Doehlert empregada e os valores das respostas múltiplas e de robustez obtidos em cada experimento encontram-se apresentados na Tabela 6. Os valores de robustez encontrados neste trabalho foram menores do que o indicado para obtenção de um plasma robusto ( $Mg\ II\ 280,265 / Mg\ I\ 285,208 > 8$ ) (MERMET, 1991). A partir dessa tabela, é possível perceber que em nenhum dos experimentos realizados, a razão das linhas de emissão de Mg foi maior do que 8. Isso pode ser justificado pela baixa eficiência do sistema de nebulização empregado nesse estudo em comparação com outros sistemas. Como já mencionado, Trevizan et al. (2005) obtiveram resultados similares para análise de leite empregando o sistema de

nebulização (*V-Groove* com câmara *Sturman-Master*). Esse nebulizador possui alta tolerância para soluções com elevado teor de sólidos dissolvidos. Por outro lado, há uma perda em sensibilidade uma vez que o aerossol gerado é menos homogêneo e representativo do que os formados por outros nebulizadores. Para minimizar essa ineficiência, recomenda-se o uso da bomba peristáltica na máxima velocidade, o que foi adotado neste trabalho.

Tabela 6. Matriz Doehlert com triplicata do ponto central para otimização das condições operacionais do ICP OES

Experimento	RP (W)	VGN (L min <sup>-1</sup> )	Resposta Múltipla		Robustez	
			Ausência da Matriz	Presença da Matriz	Ausência da Matriz	Presença da Matriz
1	1250	1,40	38,77	43,21	6,22	4,65
2	1450	1,20	58,37	59,15	7,16	5,76
3	1450	0,80	63,07	63,32	5,67	6,25
4	1250	0,60	32,43	33,40	3,60	5,42
5	1050	0,80	43,32	45,13	4,96	5,44
6	1050	1,20	38,26	43,39	5,64	4,43
7	1250	1,00	50,21	54,10	6,41	5,79
8	1250	1,00	50,34	53,43	6,39	5,84
9	1250	1,00	50,30	57,27	6,38	5,79

A condição ótima foi determinada através da avaliação dos gráficos de superfície de resposta e dos perfis de desejabilidade. As Figuras 2 e 3 apresentam os gráficos de superfície de resposta para a resposta múltipla e robustez, respectivamente, na ausência (Figura 2a e 3a) e na presença da matriz (Figura 2b e 3b). Para uma visualização melhor, foram escolhidos os gráficos no formato 2D.

Figura 2. Gráficos de superfície de resposta da Respostas Múltipla obtida na ausência (a) e na presença (b) da matriz.

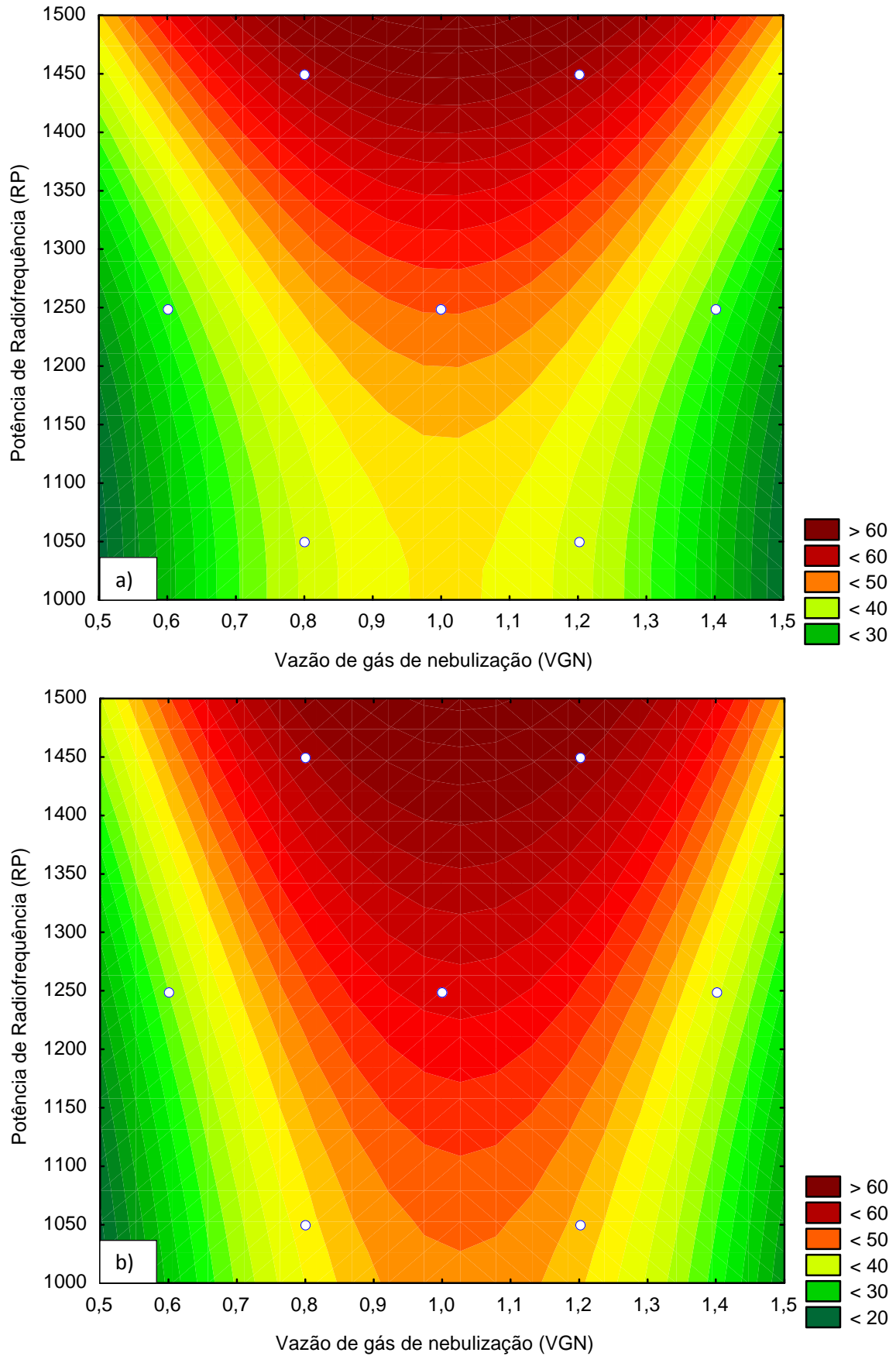
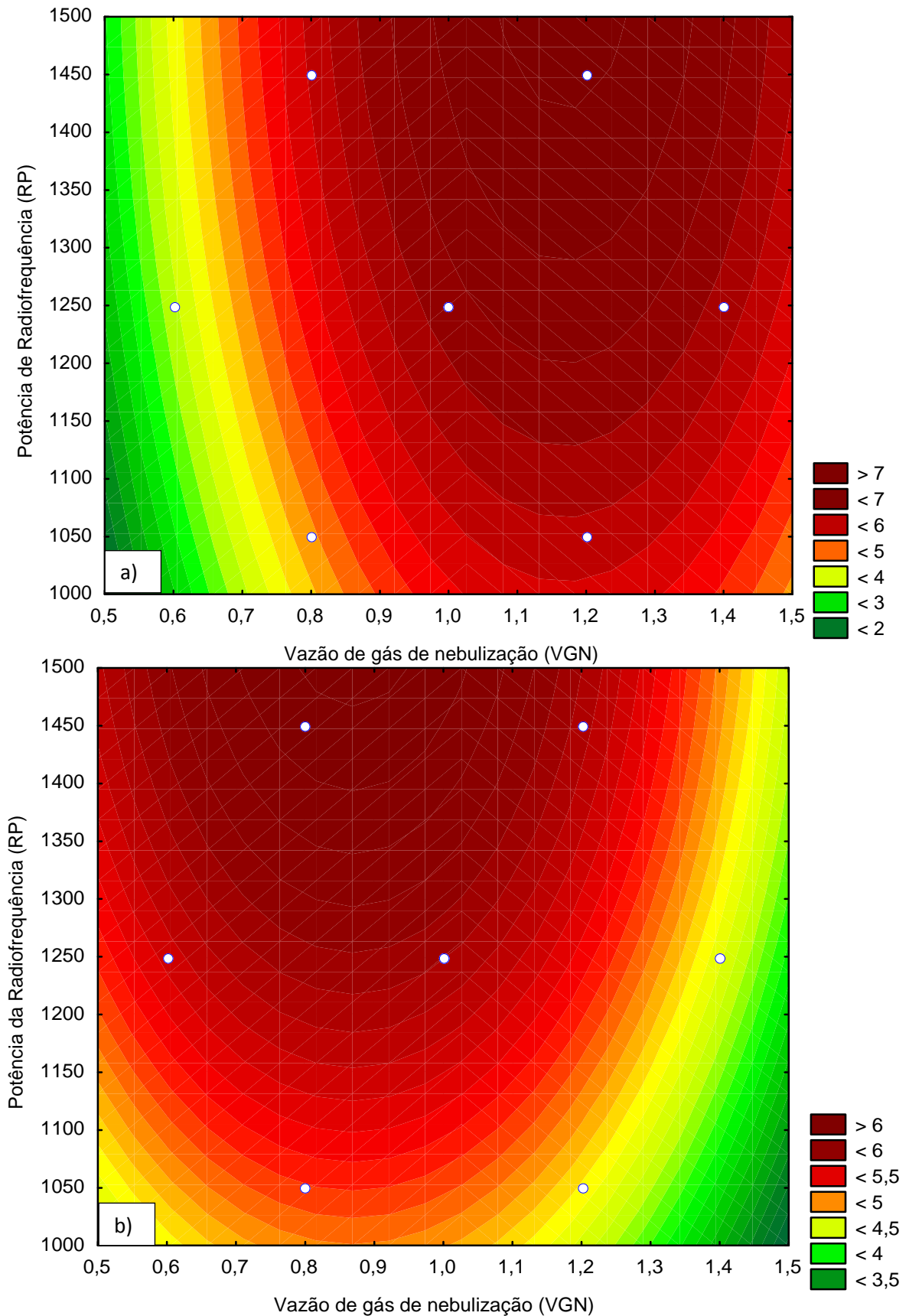


Figura 3. Gráficos de superfície de resposta da Robustez obtida na ausência (a) e na presença (b) da matriz.



Com base na Figura 2, verificou-se que quanto maior a RP, maior será a resposta múltipla do meio estudado, similar ao que foi indicado pelos gráficos de Pareto anteriormente. Na ausência da matriz, a região de máximo foi observada a partir de 1250 W de RP, enquanto que na presença da matriz a partir de 1050 W. Para a variável VGN, a região de máximo é melhor observada na faixa de 0,8 a 1,2 L min<sup>-1</sup> em ambos os meios. Essa faixa de trabalho é considerada alta quando comparada com a de outros nebulizadores, contudo pode ser atribuída às características físicas do nebulizador *V-Groove*.

A partir da Figura 3, observou-se que mudanças na variável RP alteram a robustez similarmente aos resultados da RM. A alteração na variável VGN, no entanto, produziu comportamentos diferentes na robustez com relação ao meio estudado. A partir da Figura 3a, notou-se que, na ausência da matriz, os valores de robustez mais próximos de oito são obtidos quando vazões mais altas são empregadas. Estes resultados diferem de tendências verificadas anteriormente (MERMET, 1991; NOVOTNY et al., 1996), mas está de acordo com o trabalho desenvolvido por Trevizan et al. (2005) que fizeram estudos semelhantes com soluções de Mg preparadas em meio ácido (0,14 mol L<sup>-1</sup>), utilizando o mesmo sistema de introdução e instrumentação para detecção. Enquanto que, na presença da matriz (Figura 3b), este comportamento foi observado para vazões menores, o que pode ser creditado ao fato que uma vazão menor implica em um maior tempo de residência das espécies no plasma, favorecendo o processo de excitação dessas espécies. É possível observar esse resultado também pelos dados apresentados na Tabela 6, pelo fato de que a máxima razão das intensidades Mg II 280,265 nm /Mg I 285,208 nm em meio ácido foi obtida com as condições do experimento 2, enquanto que na presença da amostra com as do experimento 3.

Em geral, verificam-se maiores valores de robustez para os experimentos desenvolvidos na ausência da matriz. Este fato pode ser explicado pela interferência causada pela alta concentração de sódio, característica de alimentos industrializados, e uma vez que os sistemas ICP OES com visão axial estão mais suscetíveis aos efeitos de matriz do que os de visão radial como observado por Brenner et al. (1999). Portanto, torna-se essencial a escolha de uma condição que atenda aos dois meios dentro do possível para que seja viável o uso da calibração externa de forma confiável.

As condições ótimas estimadas para a potência de radiofrequência foram 1009, 819, 1583 e 1618 W para a resposta múltipla na ausência e na presença da matriz e para a robustez na ausência e na presença da matriz, respectivamente. Pode-se verificar que esses valores estão fora do domínio experimental. Diante disso, uma técnica conhecida como otimização com restrição foi empregada para adoção de uma condição considerada ótima. Essa técnica é utilizada principalmente quando se tem mais de uma variável de resposta, como no caso proposto neste trabalho (resposta múltipla e a robustez), em que há o interesse em encontrar os valores ótimos das variáveis independentes através de uma função que satisfaça simultaneamente às respostas. O programa computacional usado neste trabalho utiliza o conceito que foi proposto por Derringer e Suich, (1980), fazendo uso de funções de desejabilidade (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Esse tipo de abordagem consiste em converter as múltiplas respostas em uma única resposta usando equações matemáticas. Primeiramente, cada resposta  $y_i$  é convertida em uma função individual de desejabilidade  $d_i$ . Essa função individual de desejabilidade varia de 0 a 1. Adota-se aqui  $d_i=1$  como a resposta totalmente desejável, enquanto que  $d_i=0$  como a resposta totalmente indesejável. Desse modo, as variáveis independentes são escolhidas de modo a maximizar a desejabilidade global (D) que segue a seguinte equação:

$$D = \sqrt[m]{d_1^{P_1} d_2^{P_2} \dots d_n^{P_n}} \quad \text{Equação (3)}$$

em que,  $m$  é o número de variáveis de resposta,  $d_1$ ,  $d_2$  e  $d_n$  são as funções de desejabilidade individuais e  $P^n$  é o peso atribuído a elas. A função de desejabilidade individual está representada pela Equação 4 quando se tem como objetivo que a resposta alvo seja máxima.

$$d_i = \left( \frac{y_i - L}{H - L} \right)^t \quad \text{Equação (4)}$$



em que,  $y_i$  é a resposta a um determinado experimento, L e H são os valores mais baixos e mais altos de respostas obtidos no conjunto de medições, respectivamente, e  $t$  é o peso atribuído a cada variável. Por exemplo, a resposta múltipla máxima obtida na ausência da matriz em todos os experimentos foi a de 63,07 e a menor de 32,43. O programa então adota que o valor de H seja o de 63,07 e o valor de L de 32,43.

Esta estratégia foi utilizada por Rezende e Coelho, (2014) que realizaram um estudo preliminar com um planejamento fatorial  $2^k$  completo para avaliar a significância da concentração de  $\text{HNO}_3$ , de HCl e do tempo de sonicação na extração ultrassônica de Cd, Pb e Cr de fertilizantes fosfatados. Após esse estudo preliminar, a abordagem de funções de desejabilidade foi aplicada aos resultados obtidos. As concentrações de ácido clorídrico e nítrico foram estabelecidas em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e o tempo de sonicação em 7,5 minutos. Sob estas condições, a desejabilidade global de 1,00 foi obtida.

Esta ferramenta foi então empregada para obtenção da condição operacional ótima comparando-se as respostas múltiplas obtidas na ausência e presença da matriz entre si. O mesmo conceito foi aplicado para a robustez na presença e ausência da matriz. As figuras 5 e 6 apresentam os gráficos da função de desejabilidade obtidos pelo programa computacional empregado nesse trabalho.

Figura 4. Gráfico do Perfil de Desejabilidade da variável dependente Resposta Múltipla.

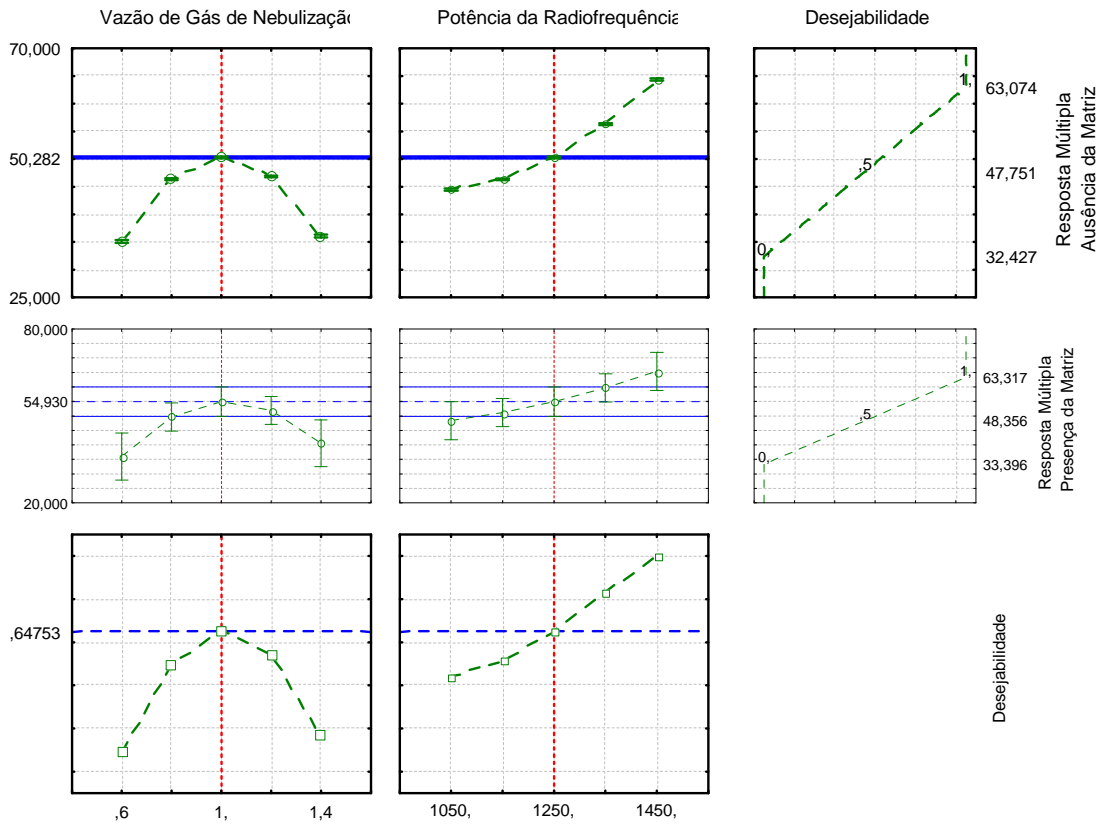
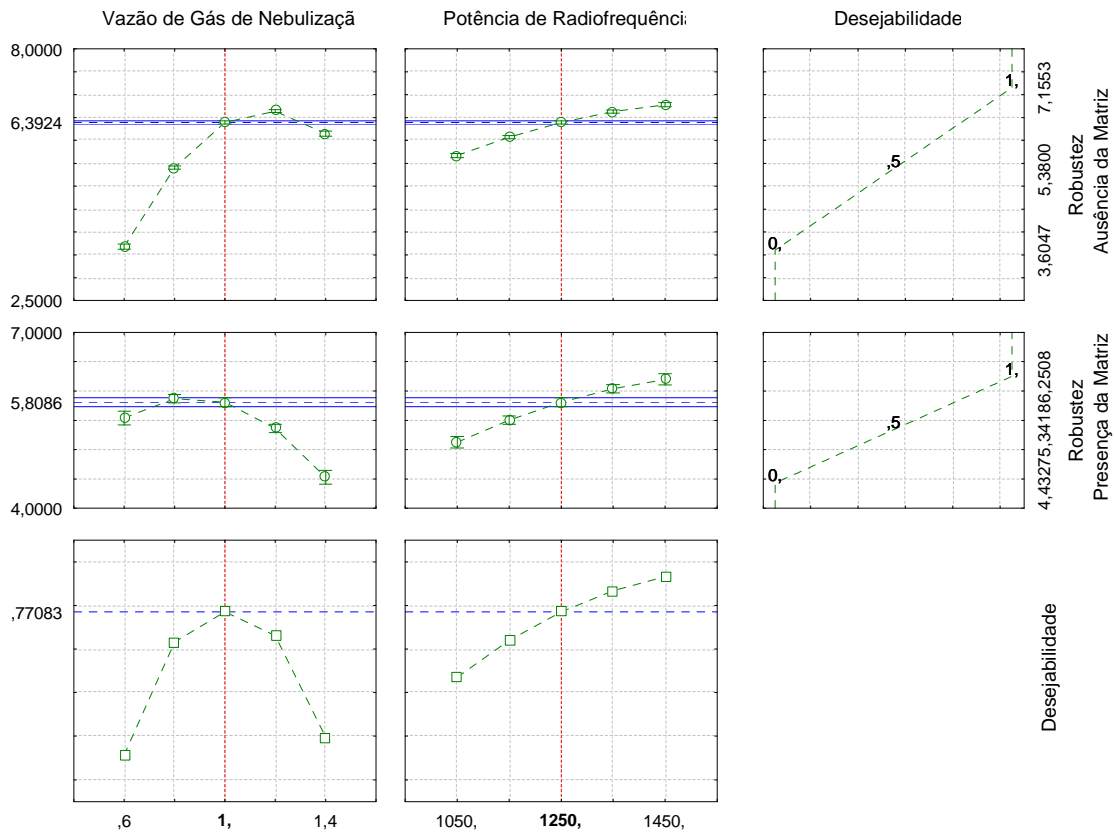


Figura 5. Gráfico do Perfil de Desejabilidade da variável dependente Robustez.



Os gráficos de desejabilidade globais para a variável vazão de gás de nebulização e potência de radiofrequência mostraram que estes fatores podem variar causando uma alteração significativa no valor para a desejabilidade global. Pelos perfis da coluna esquerda, é possível perceber que a alteração da vazão de gás de nebulização altera as respostas de modo que elas atingem um valor máximo, enquanto o aumento no valor da potência leva a um aumento no valor das respostas.

Os gráficos na última linha representam os perfis de desejabilidade global e as linhas verticais indicam a condição que proporciona a desejabilidade global máxima. Portanto, a condição operacional desejável fornecida era equivalente ao do ponto central (1250 W de RP e 1,0 L  $\text{min}^{-1}$  de VGN). Sob estas condições, a oportunidade global de 0,77 foi conseguida, tal como indicado pela linha horizontal.

Nessa condição, observou-se uma diferença de 0,58 entre os valores encontrados para a robustez na ausência e na presença da matriz. Esta diferença foi menor do que a encontrada na condição do experimento 2 (1450 W e 1,2 L  $\text{min}^{-1}$ )

de 1,4 porém igual à encontrada no experimento 3 (1450 W e 0,8 L min<sup>-1</sup>). Apesar da menor sensibilidade, a adoção dessa condição apresenta algumas vantagens tais como prolongamento da vida útil da tocha e menores sinais de fundo (background).

Com base nesses argumentos e nos gráficos de perfis de deseabilidade e de superfície de resposta, a condição do ponto central foi adotada como a ótima para a determinação multielementar em matrizes alimentícias com alto teor salino por ICP OES com visão axial.

### 5.3 ESTUDO DOS ELEMENTOS CANDIDATOS A PADRÃO INTERNO

A otimização das condições operacionais assim como a adoção de uma condição ótima não garante a eliminação total dos efeitos de matriz. Portanto, um estudo foi realizado visando à escolha de um elemento adequado para a padronização interna. Esse estudo foi proposto a partir da comparação dos coeficientes angulares das curvas analíticas, conforme foi descrito no item 4.5. A mesma nomenclatura usada no item 4.5 será usada nesse tópico.

As inclinações das curvas (2) e (3) foram comparadas com as inclinações obtidas pela curva (1), de modo que uma razão foi estabelecida, a qual é descrita na Equação 5 a seguir.

$$Razão = \frac{\text{Coeficiente angular da curva analítica (2) ou (3)}}{\text{Coeficiente angular da curva analítica (1)}} \quad \text{Equação (5)}$$

Adotou-se que para razões das inclinações obtidas entre 0,900-1,100, o uso das linhas espectrais dos padrões internos estudados estava sendo eficiente na correção dos efeitos de matriz. As Tabelas 7 e 8 apresentam os valores dos coeficientes angulares obtidos a partir das curvas analíticas (1) e (2), respectivamente, dos elementos presentes na matriz em menores concentrações (micro elementos). A Tabela 9 apresenta os valores das razões obtidas entre as inclinações das curvas (2) e (1) seguindo a Equação 5.

Tabela 7. Coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido.

Linha (nm)	Sem PI	Be 234,861	Be 313,107	Ga 294,363	Ga 417,204	In 230,606	In 325,609	Sc 361,383	Sc 356,770	Y 324,228	Y 360,074	Y 371,029
<b>Al 308,215</b>	3023	3051	2950	3369	3303	3441	3087	3304	3203	3342	3390	3353
<b>Al 394,401</b>	4767	5045	4694	5531	4975	6018	4790	5045	4890	5171	5214	5153
<b>Al 396,152</b>	15424	15481	15025	17136	17076	17963	15803	16398	15909	16601	16819	16834
<b>Ba 233,527</b>	30721	30939	31593	34094	33549	33339	31108	33556	32647	34416	34725	34749
<b>Ba 455,403</b>	908314	927862	897195	1007911	990802	1081975	928673	965507	963495	975453	959669	960348
<b>Ba 493,408</b>	541916	519751	515797	572989	586638	584827	547318	543704	518327	561166	544452	576047
<b>Cd 214,439</b>	19883	20039	19741	21731	22082	22312	20178	21575	20950	21789	21988	22001
<b>Cd 226,502</b>	28367	27560	27278	29936	31399	29073	28842	29562	28718	29854	30127	30145
<b>Cd 228,802</b>	7955	7878	7771	8526	8934	8491	7905	8279	7767	8371	8437	8453
<b>Co 228,615</b>	6352	6081	6070	6709	6921	6554	6381	6504	6318	6561	6632	6637
<b>Co 230,786</b>	6524	6406	6310	6924	7080	6956	6743	6896	6693	6965	7029	7033
<b>Co 238,892</b>	8180	7897	7825	8530	8809	8247	8317	8437	8264	8420	8678	8684
<b>Cr 206,158</b>	1003	1019	1017	1094	1127	1109	1049	1101	1103	1103	1084	1114
<b>Cr 267,716</b>	23848	23472	23831	25525	25886	24735	24538	25980	25846	26237	26477	26373
<b>Cr 357,868</b>	13081	12846	12740	13786	14781	13976	13217	13531	13637	13521	13875	13684
<b>Cu 224,700</b>	1749	1707	1675	1894	1935	1858	1766	1811	1833	1829	1861	1860
<b>Cu 324,754</b>	17417	17325	16978	19023	18841	19788	16812	17886	17725	18054	18279	18271
<b>Cu 327,395</b>	13671	13879	13533	15256	14853	14606	14270	14423	14459	14554	14699	14737
<b>Fe 234,350</b>	6098	5854	5930	6450	6506	6504	6177	6443	6254	6512	6654	6436
<b>Fe 238,204</b>	19282	19914	19326	22078	21037	22368	20193	21113	20490	21323	21517	21698
<b>Fe 259,940</b>	7521	7721	7451	8450	8300	8533	7776	8066	7823	8151	8223	8129
<b>Mn 257,610</b>	85780	86075	84547	93633	95045	99569	86444	73724	88775	92481	93331	93389

Tabela 7. Coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido. (CONTINUAÇÃO)

Linha (nm)	Sem PI	Be 234,861	Be 313,107	Ga 294,363	Ga 417,204	In 230,606	In 325,609	Sc 361,383	Sc 356,770	Y 324,228	Y 360,074	Y 371,029
<b>Mn 259,372</b>	47484	47946	46601	52634	49927	53134	48246	50611	49106	50432	50897	50928
<b>Mn 260,568</b>	11453	11696	11304	12681	12734	13335	12060	12203	11898	12357	12522	12531
<b>Ni 221,648</b>	2007	1949	1895	2135	2119	2187	1386	2103	2042	2099	2082	2084
<b>Ni 231,604</b>	2887	2764	2711	3005	3169	2995	2832	3008	2889	3020	3046	3070
<b>Ni 232,003</b>	526	506	511	592	588	620	528	561	557	567	572	559
<b>Pb 217,000</b>	293	296	289	326	319	301	292	308	316	314	314	314
<b>Pb 220,353</b>	1229	1241	1252	1333	1363	1428	1239	1337	1317	1352	1363	1367
<b>Pb 283,305</b>	727	701	707	763	845	702	786	732	743	741	747	748
<b>Sn 189,927</b>	330	348	707	384	364	390	326	389	389	407	410	411
<b>Sn 235,485</b>	309	311	312	346	343	368	292	355	332	347	376	362
<b>Sn 283,998</b>	2094	2103	2072	2261	2230	2352	2016	2179	2131	2221	2241	2243
<b>Sr 216,596</b>	6593	6481	6428	7167	7425	7010	6632	6970	6831	7039	7103	7108
<b>Sr 407,771</b>	1888373	1827450	1755761	2008883	2135877	2102227	1908901	1883766	1827301	1904682	1896610	1923205
<b>Sr 421,552</b>	550706	570081	545305	610729	649172	627205	604904	595221	577821	601827	604345	594542
<b>V 292,401</b>	12667	12637	12184	13299	14314	14101	12743	13130	12769	12985	13374	13398
<b>V 309,310</b>	19121	19212	18101	21225	20860	20296	19196	19302	19289	19862	19677	20267
<b>V 311,837</b>	21762	22279	21254	22673	23389	23376	21565	22775	22739	23030	23360	23304
<b>Zn 202,548</b>	12740	12605	12939	13977	13834	14307	12651	14381	14149	14379	14557	14549
<b>Zn 206,200</b>	1832	1672	1679	1785	1933	1820	1695	1837	1811	1832	1854	1853
<b>Zn 213,857</b>	18678	18484	18200	19760	19971	19890	18779	18369	19364	19508	19749	19739

Tabela 8. Coeficientes angulares das curvas obtidas pela técnica de adição de analito.

<b>Linha (nm)</b>	<b>Sem PI</b>	<b>Be 234,861</b>	<b>Be 313,107</b>	<b>Ga 294,363</b>	<b>Ga 417,204</b>	<b>In 230,606</b>	<b>In 325,609</b>	<b>Sc 361,383</b>	<b>Sc 356,770</b>	<b>Y 324,228</b>	<b>Y 360,074</b>	<b>Y 371,029</b>
<b>Al 308,215</b>	2471	2497	2583	2976	2897	3292	2705	3053	2632	2945	3091	3060
<b>Al 394,401</b>	3876	4192	4616	5120	4857	6010	4467	4905	4239	4779	4984	4960
<b>Al 396,152</b>	12936	12988	13396	16148	14995	19418	14233	15603	13478	15067	15859	15920
<b>Ba 233,527</b>	27752	28261	30834	33812	33808	37302	31624	34492	32647	34043	35580	35757
<b>Ba 455,403</b>	718392	740239	761494	894307	872267	1008821	855814	965507	963495	975453	959669	960348
<b>Ba 493,408</b>	399844	409587	431120	500141	503743	559557	484263	543704	518327	561166	544452	576047
<b>Cd 214,439</b>	19066	19440	20736	23268	23290	25943	22420	23037	20024	22252	23231	23348
<b>Cd 226,502</b>	25476	26197	27970	31355	31395	34763	30133	30776	26737	29681	31017	31172
<b>Cd 228,802</b>	7579	7727	8085	9234	9260	10092	8765	9295	7748	8989	9635	9439
<b>Co 228,615</b>	5475	5580	5904	6795	6805	7234	6354	6712	5823	6472	6757	6791
<b>Co 230,786</b>	5719	5828	6198	7090	7203	7662	6727	7106	6173	6853	7161	7197
<b>Co 238,892</b>	6745	6877	7505	8368	8371	8994	7673	8481	7439	8088	8645	8688
<b>Cr 206,158</b>	909	951	1015	1137	1138	1190	1086	1161	1009	1108	1130	1163
<b>Cr 267,716</b>	20821	21227	23035	25407	25427	28391	24524	26608	23125	25652	26814	26900
<b>Cr 357,868</b>	9591	9778	10309	11682	11762	13132	11288	11997	10260	11422	12143	11974
<b>Cu 224,700</b>	1581	1630	1713	1948	1928	2159	1820	1900	1672	1858	1949	1959
<b>Cu 324,754</b>	15182	15481	15885	18488	18497	20344	17926	18611	16288	18075	18891	18985
<b>Cu 327,395</b>	11730	12376	12656	15066	14299	15682	14285	14648	12960	14378	14768	15142
<b>Fe 234,350</b>	5621	5453	5885	6514	6587	7770	6505	6720	5797	6483	6895	6627
<b>Fe 238,204</b>	17730	18329	19197	22093	21219	24943	20639	21834	18925	21080	21999	22428
<b>Fe 259,940</b>	6807	6999	7239	8375	8282	9570	7781	8246	7142	7955	8304	8240
<b>Mn 257,610</b>	76199	77119	81266	91174	92526	104140	89513	77339	81400	90405	94475	94939

Tabela 8. Coeficientes angulares das curvas obtidas a partir da técnica de adição de analito. (CONTINUAÇÃO)

Linha (nm)	Sem PI	Be 234,861	Be 313,107	Ga 294,363	Ga 417,204	In 230,606	In 325,609	Sc 361,383	Sc 356,770	Y 324,228	Y 360,074	Y 371,029
<b>Mn 259,372</b>	42177	42973	44932	51352	49859	55903	49991	51887	45067	49096	51308	51560
<b>Mn 260,568</b>	10258	10551	10995	12451	12472	13279	12086	12552	10971	12094	12728	12790
<b>Ni 221,648</b>	1808	1822	1904	2198	2136	2421	1465	2206	1917	2096	2156	2167
<b>Ni 231,604</b>	2510	2559	2708	3030	3035	3216	2738	3105	278	2961	3089	3140
<b>Ni 232,003</b>	505	491	528	620	619	721	617	611	546	590	615	605
<b>Pb 217,000</b>	264	269	310	321	318	337	304	346	295	344	348	350
<b>Pb 220,353</b>	1113	1134	1250	1317	1360	1419	1268	1394	1208	1345	1404	1423
<b>Pb 283,305</b>	625	636	673	739	736	674	719	721	622	696	726	730
<b>Sn 189,927</b>	300	312	389	373	359	382	324	422	366	404	422	424
<b>Sn 235,485</b>	254	255	301	297	294	366	297	295	241	270	320	298
<b>Sn 283,998</b>	1865	1900	2064	2236	2233	2469	2121	2260	1976	2197	2294	2305
<b>Sr 216,596</b>	6091	6175	6509	7385	7343	8134	6682	7389	6391	7119	7426	7460
<b>Sr 407,771</b>	1429046	1449818	1481312	1735799	1722256	1920198	1623837	1768042	1528164	1705764	1742654	1784167
<b>Sr 421,552</b>	424053	443155	462593	515289	524915	540311	499783	541284	469107	522330	544502	532536
<b>V 292,401</b>	11295	11510	11736	13610	13781	14471	12827	13652	11819	12834	13703	13832
<b>V 309,310</b>	16996	17285	17679	20717	20744	22537	19215	20320	17618	19321	20453	20531
<b>V 311,837</b>	19067	19911	20274	22839	22863	25502	22090	23256	20498	22594	23617	23734
<b>Zn 202,548</b>	12740	12820	14220	15694	15344	17387	14704	15844	13568	15277	15921	16000
<b>Zn 206,200</b>	1591	1672	1825	1785	1933	1820	1695	2020	1722	1948	2034	2041
<b>Zn 213,857</b>	18678	18484	19585	19760	19971	19890	18779	20917	19360	21495	22453	22565



Tabela 9. Razão dos coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido sobre os coeficientes obtidos a partir da técnica de adição de analito.

Linha (nm)	Sem PI	Be 234,861	Be 313,107	Ga 294,363	Ga 417,204	In 230,606	In 325,609	Sc 361,383	Sc 356,770	Y 324,228	Y 360,074	Y 371,029
Al 308,215	0,818	0,818	0,876	0,883	0,877	0,957	0,876	0,924	0,822	0,881	0,912	0,913
Al 394,401	0,813	0,831	0,983	0,926	0,976	0,999	0,932	0,972	0,867	0,924	0,956	0,963
Al 396,152	0,839	0,839	0,892	0,942	0,878	1,081	0,901	0,951	0,847	0,908	0,943	0,946
Ba 233,527	0,903	0,913	0,976	0,992	1,008	1,119	1,017	1,028	1,000	0,989	1,025	1,029
Ba 455,403	0,791	0,798	0,849	0,887	0,880	0,932	0,922	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ba 493,408	0,738	0,788	0,836	0,873	0,859	0,957	0,885	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Cd 214,439	0,959	0,970	1,050	1,071	1,055	1,163	1,111	1,068	0,956	1,021	1,057	1,061
Cd 226,502	0,898	0,951	1,025	1,047	1,000	1,196	1,045	1,041	0,931	0,994	1,030	1,034
Cd 228,802	0,953	0,981	1,040	1,083	1,036	1,189	1,109	1,123	0,998	1,074	1,142	1,117
Co 228,615	0,862	0,918	0,973	1,013	0,983	1,104	0,996	1,032	0,922	0,986	1,019	1,023
Co 230,786	0,877	0,910	0,982	1,024	1,017	1,102	0,998	1,030	0,922	0,984	1,019	1,023
Co 238,892	0,825	0,871	0,959	0,981	0,950	1,091	0,923	1,005	0,900	0,961	0,996	1,000
Cr 206,158	0,906	0,933	0,998	1,039	1,009	1,073	1,035	1,055	0,914	1,005	1,042	1,045
Cr 267,716	0,873	0,904	0,967	0,995	0,982	1,148	0,999	1,024	0,895	0,978	1,013	1,020
Cr 357,868	0,733	0,761	0,809	0,847	0,796	0,940	0,854	0,887	0,752	0,845	0,875	0,875
Cu 224,700	0,904	0,955	1,023	1,028	0,996	1,162	1,031	1,050	0,912	1,016	1,048	1,053
Cu 324,754	0,872	0,894	0,936	0,972	0,982	1,028	1,066	1,041	0,919	1,001	1,033	1,039
Cu 327,395	0,858	0,892	0,935	0,988	0,963	1,074	1,001	1,016	0,896	0,988	1,005	1,028
Fe 234,350	0,922	0,932	0,992	1,010	1,012	1,195	1,053	1,043	0,927	0,996	1,036	1,030
Fe 238,204	0,919	0,920	0,993	1,001	1,009	1,115	1,022	1,034	0,924	0,989	1,022	1,034
Fe 259,940	0,905	0,907	0,972	0,991	0,998	1,121	1,001	1,022	0,913	0,976	1,010	1,014
Mn 257,610	0,888	0,896	0,961	0,974	0,973	1,046	1,035	1,049	0,917	0,978	1,012	1,017

Valores dentro da faixa 0,900 – 1,100 em vermelho.

Tabela 9. Razão dos coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido sobre os coeficientes obtidos pela técnica de adição de analito. (CONTINUAÇÃO)

Linha (nm)	Sem PI	Be 234,861	Be 313,107	Ga 294,363	Ga 417,204	In 230,606	In 325,609	Sc 361,383	Sc 356,770	Y 324,228	Y 360,074	Y 371,029
Mn 259,372	0,896	0,902	0,973	0,982	0,979	0,996	1,002	1,029	0,922	0,979	1,016	1,021
Mn 260,568	0,901	0,935	1,005	1,030	1,008	1,107	1,057	1,049	0,938	0,998	1,035	1,040
Ni 221,648	0,869	0,926	0,999	1,008	0,958	1,074	0,967	1,032	9,612	0,980	1,014	1,023
Ni 231,604	0,960	0,971	1,032	1,048	1,053	1,163	1,169	1,090	0,981	1,040	1,076	1,083
Ni 232,003	0,902	0,909	1,074	0,984	0,996	1,119	1,039	1,124	0,932	1,098	1,110	1,116
Pb 217,000	0,905	0,914	0,998	0,988	0,998	0,994	1,024	1,043	0,917	0,995	1,030	1,041
Pb 220,353	0,859	0,906	0,952	0,969	0,872	0,960	0,914	0,985	0,838	0,939	0,972	0,975
Pb 283,305	0,909	0,895	0,549	0,973	0,985	0,979	0,994	1,084	0,941	0,994	1,029	1,033
Sn 189,927	0,823	0,818	0,965	0,859	0,855	0,992	1,015	0,831	0,724	0,779	0,850	0,823
Sn 235,485	0,891	0,903	0,996	0,989	1,001	1,050	1,052	1,037	0,927	0,989	1,023	1,028
Sn 283,998	0,924	0,953	1,013	1,030	0,989	1,160	1,007	1,060	0,936	1,011	1,045	1,050
Sr 216,596	0,757	0,793	0,844	0,864	0,806	0,913	0,851	0,939	0,836	0,896	0,919	0,928
Sr 407,771	0,770	0,777	0,848	0,844	0,809	0,861	0,826	0,909	0,812	0,868	0,901	0,896
Sr 421,552	0,892	0,911	0,963	1,023	0,963	1,026	1,007	1,040	0,926	0,988	1,025	1,032
V 292,401	0,889	0,900	0,977	0,976	0,994	1,110	1,001	1,053	0,913	0,973	1,039	1,013
V 309,310	0,876	0,894	0,954	1,007	0,978	1,091	1,024	1,021	0,901	0,981	1,011	1,018
V 311,837	1,000	1,017	1,099	1,123	1,109	1,215	1,162	1,102	0,959	1,063	1,094	1,100
Zn 202,548	0,868	1,000	1,087	1,000	1,000	1,000	1,000	1,100	0,951	1,064	1,097	1,102
Zn 206,200	1,000	1,000	1,076	1,000	1,000	1,000	1,000	1,139	1,000	1,102	1,137	1,143
Zn 213,857	0,896	0,902	0,973	0,982	0,979	0,996	1,002	1,029	0,922	0,979	1,016	1,021

Valores dentro da faixa 0,900 - 1,100 em vermelho.

A partir das Tabelas 7, 8 e 9, é possível verificar o efeito de matriz existente na determinação multielementar por ICP OES nessa matriz pelos coeficientes angulares das curvas e pelas razões que foram obtidas sem a correção com o padrão interno. Os coeficientes angulares das curvas preparadas em meio da solução de digerido da amostra foram menores do que os das curvas preparadas em meio ácido sem o uso do padrão interno, o que pode ser verificado através das razões menores que 1.

Possivelmente, esse efeito é causado pelo alto teor de sódio presente nessa matriz. O sódio, como já discutido e reportado na literatura, é um elemento facilmente ionizável que quando em altas concentrações pode alterar os processos de transporte e/ou a formação do aerossol produzido no sistema de introdução da amostra (DUBUISSON et al., 1998; ROMERO; POUSSSEL; MERMET, 1997b). Como consequência, há uma redução nos sinais de emissão dos analitos. Esse comportamento também foi observado por Stepan et al. (2001) que estudou os efeitos de matriz do sódio sobre diversas linhas atômicas e iônicas. Esse estudo foi realizado a partir da análise de uma solução multielementar com diferentes concentrações dos analitos na presença de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de Na. Sob condições robustas, um efeito depressivo foi observado nos sinais de emissão tanto das linhas atômicas como as iônicas.

Os valores em vermelho na Tabela 9 representam as razões que permaneceram dentro da faixa de 0,900 -1,100, adotada como a faixa em que a correção foi considerada eficiente. Apenas 16 linhas (5 linhas atômicas e 11 iônicas) das 42 investigadas, com base nas razões, não demonstraram serem afetadas pelo efeito dessa matriz, uma vez que apresentaram razões dentro da faixa estipulada. Entretanto, verifica-se que o uso do padrão interno torna essa razão mais próxima de 1,000, o que está relacionado a uma maior exatidão dos resultados.

O uso de Be, Ga, In, Sc e Y como padrões internos permitiu a correção do efeito de matriz para a maioria das linhas estudadas, o que foi possível avaliar pelo aumento nos valores dos coeficientes angulares e conseqüentemente, melhora nas razões encontradas. Entretanto, comportamentos diferentes foram observados entre as linhas espectrais de um mesmo elemento candidato a padrão interno assim como entre os elementos candidatos. Com relação ao mesmo elemento candidato, a utilização das seguintes linhas espectrais se destacou pelo número de linhas

corrigidas: Be 313,107; Ga 294,363; Sc 361,383 e Y 360,074. As linhas In 230,606 e In 325,609 tiveram o mesmo número de linhas dos analitos corrigidas, não havendo portanto como distingui-las.

No que diz respeito aos elementos candidatos entre si, a seguinte ordem foi verificada do maior para o menor: Y, Sc, Be, Ga e In. Não foi verificada correlação significativa entre os potenciais de excitação dos elementos candidatos e os potenciais dos analitos. Isso pode ser atribuído ao fato que efeito de matriz esteja relacionado principalmente às alterações nos fenômenos de transporte da amostra até o plasma do que com alterações causadas nas condições do plasma.

Resumindo, o uso de Y 360,074nm e de Sc 361,383 nm como padrão interno permitiu a correção de 37 linhas das 42 linhas estudadas. Portanto, pode-se dizer que Y e Sc foram os que mais se destacaram como padrão interno. uso desses elementos em diversos trabalhos na correção de efeitos de matriz (BRENNER et al., 1999; VOGIATZIS; ZACHARIADIS, 2011).

A Tabela 10, a seguir, apresenta os valores dos coeficientes angulares das curvas analíticas preparadas em meio ácido com simulação das concentrações de Ca, K, Na e P. Assim como a curva (2), os valores desta curva também foram divididos pelos da curva (1), seguindo a Equação 5. As razões obtidas estão mostradas na Tabela 11.

Tabela 10. Coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido com simulação das concentrações dos macro elementos.

Linha	Sem PI	Be 234,861	Be 313,107	Ga 294,363	Ga 417,204	In 230,606	In 325,609	Sc 361,383	Sc 356,770	Y 324,228	Y 360,074	Y 371,029
<b>Al 308,215</b>	2269	2443	2521	2917	3314	3321	2554	2977	2390	2944	3084	3020
<b>Al 394,401</b>	3516	4098	4376	4961	5314	5758	4277	4656	3682	4657	4830	4763
<b>Al 396,152</b>	12395	12607	12847	15164	17144	17174	13360	14991	11840	14772	15357	15301
<b>Ba 233,527</b>	25506	28204	30290	33743	37710	37044	31573	34578	27490	34431	35758	35691
<b>Ba 455,403</b>	653362	714212	749224	841079	957523	972680	747079	860229	677841	848333	860669	859072
<b>Ba 493,408</b>	367890	395373	419104	471148	560429	535870	415813	484181	377573	479531	480816	505520
<b>Cd 214,439</b>	18133	20110	20408	24039	27440	27256	22745	23992	19009	23688	24570	24526
<b>Cd 226,502</b>	24444	27057	27533	32344	36413	35789	30432	32244	25691	31793	33019	32959
<b>Cd 228,802</b>	7214	7758	8040	9241	10676	10499	8658	9416	7124	9203	9592	9585
<b>Co 228,615</b>	5083	5531	5729	6615	7442	7399	6182	6651	5275	6558	6849	6800
<b>Co 230,786</b>	5289	5853	5999	6998	7963	7926	6171	7051	5584	6953	7219	7203
<b>Co 238,892</b>	6319	6980	7299	8340	9624	9442	7351	8452	6741	8246	8705	8689
<b>Cr 206,158</b>	896	934	993	1118	1269	1266	1052	1153	918	1136	1150	1177
<b>Cr 267,716</b>	19453	21455	22584	25637	29059	28689	24102	26551	21028	26181	27184	26998
<b>Cr 357,868</b>	9256	9543	10013	11407	13031	12683	10677	11429	9063	11294	11811	11702
<b>Cu 224,700</b>	1470	1642	1666	1963	2218	2216	1868	1920	1537	1914	1995	1991
<b>Cu 324,754</b>	13984	15112	15664	18071	20696	20280	16938	17969	14257	17768	18442	18408
<b>Cu 327,395</b>	10994	12203	12574	14951	16196	16055	13700	14487	11528	14367	14833	14887
<b>Fe 234,350</b>	5103	5420	5670	6484	6630	7648	5848	6582	5235	6491	6810	6577
<b>Fe 238,204</b>	16267	18348	18532	22120	24339	25054	19466	21856	17305	21559	22378	22384
<b>Fe 259,940</b>	6028	6763	6846	8074	9356	9149	7714	7955	6334	7853	8149	8029
<b>Mn 257,610</b>	70042	77208	80277	91601	104495	104924	85897	73400	73040	91066	94338	94172

Tabela 10. Coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido com simulação das concentrações dos macro elementos. (CONTINUAÇÃO)

Linha (nm)	Sem PI	Be 234,861	Be 313,107	Ga 294,363	Ga 417,204	In 230,606	In 325,609	Sc 361,383	Sc 356,770	Y 324,228	Y 360,074	Y 371,029
<b>Mn 259,372</b>	39045	43202	44367	51619	57064	56545	45502	51332	40807	50156	52089	51993
<b>Mn 260,568</b>	9500	10596	10752	12493	14224	14103	11796	12419	9906	12258	12729	12707
<b>Ni 221,648</b>	1678	1844	1861	2226	2470	2521	1399	2216	1757	2169	2215	2211
<b>Ni 231,604</b>	2322	2566	2632	3059	3446	3480	2765	3065	218	3022	3136	3134
<b>Ni 232,003</b>	475	498	513	619	732	702	540	596	486	588	610	597
<b>Pb 217,000</b>	281	282	290	332	388	377	320	349	272	349	357	357
<b>Pb 220,353</b>	1135	1178	1221	1358	1600	1573	1296	1451	1153	1432	1486	1479
<b>Pb 283,305</b>	604	628	629	737	830	713	693	739	585	730	757	755
<b>Sn 189,927</b>	308	346	379	414	458	460	356	428	340	432	442	441
<b>Sn 235,485</b>	258	262	270	343	352	367	285	347	265	333	380	358
<b>Sn 283,998</b>	1740	1929	1950	2261	2586	2563	2009	2272	1825	2264	2356	2352
<b>Sr 216,596</b>	6041	6140	6248	7386	8324	8112	6291	7325	5838	7245	7518	7504
<b>Sr 407,771</b>	1376656	1407120	1452934	1685558	1905299	1907198	1482383	1672053	1327019	1647145	1697847	1707631
<b>Sr 421,552</b>	399304	440663	447005	514740	620840	581179	459818	519017	414453	512583	529223	522168
<b>V 292,401</b>	10457	11350	11613	13401	15494	15292	12752	13388	10626	12985	13754	13719
<b>V 309,310</b>	16034	16403	16433	19630	22552	21870	17029	19210	15218	18738	19743	19648
<b>V 311,837</b>	17764	19738	20002	22631	25904	25742	21212	23158	18554	23000	23846	23804
<b>Zn 202,548</b>	11857	13180	13768	16135	17627	17744	14903	16537	12962	16323	16951	16920
<b>Zn 206,200</b>	1581	1738	1780	2074	2396	2359	1963	2085	1631	2058	2136	2132
<b>Zn 213,857</b>	17322	18714	19211	22080	25116	24952	21330	21267	17800	22023	22871	22829

Tabela 11. Razão dos coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido sobre os coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido com simulação da concentração dos macro elementos.

Linha (nm)	Sem PI	Be 234,861	Be 313,107	Ga 294,363	Ga 417,204	In 230,606	In 325,609	Sc 361,383	Sc 356,770	Y 324,228	Y 360,074	Y 371,029
Al 308,215	0,751	0,801	0,855	0,866	1,003	0,965	0,827	0,901	0,746	0,881	0,910	0,901
Al 394,401	0,737	0,812	0,932	0,897	1,068	0,957	0,893	0,923	0,753	0,901	0,926	0,924
Al 396,152	0,804	0,814	0,855	0,885	1,004	0,956	0,845	0,914	0,744	0,890	0,913	0,909
Ba 233,527	0,830	0,912	0,959	0,990	1,124	1,111	1,015	1,030	0,842	1,000	1,030	1,027
Ba 455,403	0,719	0,770	0,835	0,834	0,966	0,899	0,804	0,891	0,704	0,870	0,897	0,895
Ba 493,408	0,679	0,761	0,813	0,822	0,955	0,916	0,760	0,891	0,728	0,855	0,883	0,878
Cd 214,439	0,912	1,004	1,034	1,106	1,243	1,222	1,127	1,112	0,907	1,087	1,117	1,115
Cd 226,502	0,862	0,982	1,009	1,080	1,160	1,231	1,055	1,091	0,895	1,065	1,096	1,093
Cd 228,802	0,907	0,985	1,035	1,084	1,195	1,237	1,095	1,137	0,917	1,099	1,137	1,134
Co 228,615	0,800	0,910	0,944	0,986	1,075	1,129	0,969	1,023	0,835	1,000	1,033	1,025
Co 230,786	0,811	0,914	0,951	1,011	1,125	1,139	0,915	1,022	0,834	0,998	1,027	1,024
Co 238,892	0,772	0,884	0,933	0,978	1,093	1,145	0,884	1,002	0,816	0,979	1,003	1,001
Cr 206,158	0,892	0,916	0,976	1,021	1,125	1,142	1,003	1,048	0,832	1,030	1,060	1,057
Cr 267,716	0,816	0,914	0,948	1,004	1,123	1,160	0,982	1,022	0,814	0,998	1,027	1,024
Cr 357,868	0,708	0,743	0,786	0,827	0,882	0,907	0,808	0,845	0,665	0,835	0,851	0,855
Cu 224,700	0,841	0,962	0,995	1,036	1,146	1,193	1,058	1,061	0,838	1,046	1,072	1,070
Cu 324,754	0,803	0,872	0,923	0,950	1,098	1,025	1,008	1,005	0,804	0,984	1,009	1,008
Cu 327,395	0,804	0,879	0,929	0,980	1,090	1,099	0,960	1,004	0,797	0,987	1,009	1,010
Fe 234,350	0,837	0,926	0,956	1,005	1,019	1,176	0,947	1,022	0,837	0,997	1,023	1,022
Fe 238,204	0,844	0,921	0,959	1,002	1,157	1,120	0,964	1,035	0,845	1,011	1,040	1,032
Fe 259,940	0,801	0,876	0,919	0,956	1,127	1,072	0,992	0,986	0,810	0,963	0,991	0,988
Mn 257,610	0,817	0,897	0,949	0,978	1,099	1,054	0,994	0,996	0,823	0,985	1,011	1,008

Valores dentro da faixa 0,900-1,100 em vermelho.

Tabela 11. Razão dos coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido sobre os coeficientes angulares das curvas preparadas em meio ácido com simulação da concentração dos macro elementos. (CONTINUAÇÃO)

Linha (nm)	Sem PI	Be 234,861	Be 313,107	Ga 294,363	Ga 417,204	In 230,606	In 325,609	Sc 361,383	Sc 356,770	Y 324,228	Y 360,074	Y 371,029
Mn 259,372	0,822	0,901	0,952	0,981	1,143	1,064	0,943	1,014	0,831	0,995	1,023	1,021
Mn 260,568	0,829	0,906	0,951	0,985	1,117	1,058	0,978	1,018	0,833	0,992	1,017	1,014
Ni 221,648	0,836	0,946	0,982	1,043	1,166	1,153	1,009	1,054	0,860	1,033	1,064	1,061
Ni 231,604	0,804	0,928	0,971	1,018	1,087	1,162	0,976	1,019	0,756	1,001	1,029	1,021
Ni 232,003	0,903	0,985	1,004	1,045	1,245	1,133	1,023	1,063	0,873	1,037	1,068	1,068
Pb 217,000	0,961	0,951	1,004	1,021	1,213	1,253	1,096	1,132	0,860	1,112	1,138	1,137
Pb 220,353	0,923	0,950	0,975	1,019	1,174	1,101	1,046	1,086	0,875	1,059	1,090	1,082
Pb 283,305	0,831	0,895	0,889	0,967	0,983	1,016	0,881	1,009	0,788	0,985	1,013	1,010
Sn 189,927	0,932	0,994	0,536	1,078	1,257	1,178	1,089	1,099	0,872	1,062	1,077	1,074
Sn 235,485	0,836	0,843	0,865	0,992	1,027	0,995	0,976	0,979	0,797	0,961	1,010	0,989
Sn 283,998	0,831	0,917	0,941	1,000	1,159	1,090	0,996	1,043	0,856	1,019	1,051	1,049
Sr 216,596	0,916	0,947	0,972	1,031	1,121	1,157	0,949	1,051	0,855	1,029	1,058	1,056
Sr 407,771	0,729	0,770	0,828	0,839	0,892	0,907	0,777	0,888	0,726	0,865	0,895	0,888
Sr 421,552	0,725	0,773	0,820	0,843	0,956	0,927	0,760	0,872	0,717	0,852	0,876	0,878
V 292,401	0,826	0,898	0,953	1,008	1,082	1,085	1,001	1,020	0,832	1,000	1,028	1,024
V 309,310	0,839	0,854	0,908	0,925	1,081	1,078	0,887	0,995	0,789	0,943	1,003	0,969
V 311,837	0,816	0,886	0,941	0,998	1,108	1,101	0,984	1,017	0,816	0,999	1,021	1,021
Zn 202,548	0,931	1,046	1,064	1,154	1,274	1,240	1,178	1,150	0,916	1,135	1,164	1,163
Zn 206,200	0,863	1,040	1,060	1,161	1,240	1,296	1,158	1,135	0,901	1,123	1,152	1,151
Zn 213,857	0,927	1,012	1,056	1,117	1,258	1,254	1,136	1,158	0,919	1,129	1,158	1,157

Valores dentro da faixa 0,900-1,100 em vermelho.



A partir das razões encontradas na Tabela 11, pode-se dizer que algumas similaridades e diferenças foram encontradas com relação ao uso do padrão interno em comparação com as razões das curvas (2) e (1). Foi possível verificar o efeito de matriz com base nas diferenças entre as inclinações das curvas (3) e (1) e nas baixas razões encontradas sem o uso dos candidatos a padrão interno. Assim como visto anteriormente, nenhum padrão interno foi capaz de corrigir os efeitos de matriz para todos os elementos.

Alguns comportamentos similares foram encontrados tais como, a ineficiência da linha Be 234,861 nm que, considerando as três linhas estudadas, corrigiu o efeito de matriz apenas para Cd, Ni e Zn. O uso da linha Be 313,107 nm como padrão interno permitiu a correção de Cd, Mn, Ni, V e Zn, tendo uma eficiência um pouco melhor, porém menor do que os outros elementos candidatos, o que se diferenciou dos resultados discutidos anteriormente. O uso de Ga 294,363 nm também teve um aproveitamento melhor na correção de efeitos de matriz sobre o Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, e V do que o uso de Ga 417, 204 nm, considerando as três linhas estudadas.

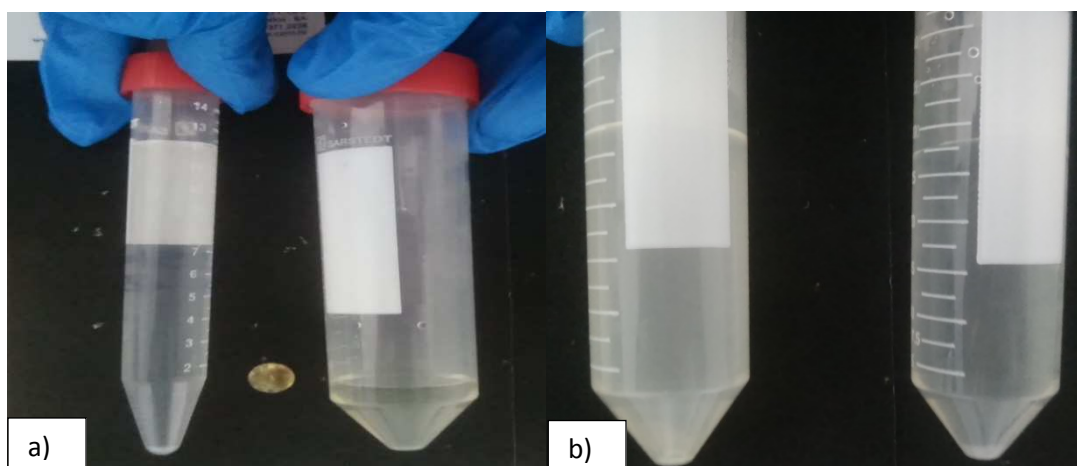
A utilização do In como padrão interno pode-se dizer que houve uma baixa eficiência, sendo a linha In 325,609 nm um pouco melhor do que a In 230,606 nm, o que foi obtido igualmente no estudo anterior. O uso do Y e do Sc como padrão interno, provou mais uma vez ser a melhor opção para a correção do efeito dessa matriz, com base nesses resultados. O emprego do ítrio em qualquer das linhas estudadas na padronização interna mostrou que o efeito de matriz pôde ser corrigido para 8 elementos, seguido do Sc 361,383 nm com 6 elementos.

Esse estudo demonstra que o uso da simulação da matriz nas soluções de referência usadas na calibração é uma alternativa viável com o uso dos padrões internos. Contudo, essa simulação não é exata e cada amostra pode apresentar concentrações diferentes em termos dos concomitantes em maiores concentrações. Portanto, o uso de curvas analíticas preparadas conforme a curva (1) com o emprego dos padrões internos Y e Sc foi adotado na realização dos experimentos subsequentes no método proposto.

#### 5.4 OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

A otimização da concentração ácida utilizada na decomposição foi avaliada com base no aspecto visual das soluções dos digeridos, no teor de carbono residual e considerando as concentrações dos elementos. O uso do ácido nítrico para a decomposição foi avaliado em duas concentrações diferentes: 2,0 e 14,0(mol L<sup>-1</sup>), para 500 mg de amostra. Esse estudo foi realizado em uma amostra de condimento industrializado de sabor carne e outra de sopa instantânea de sabor milho com frango.

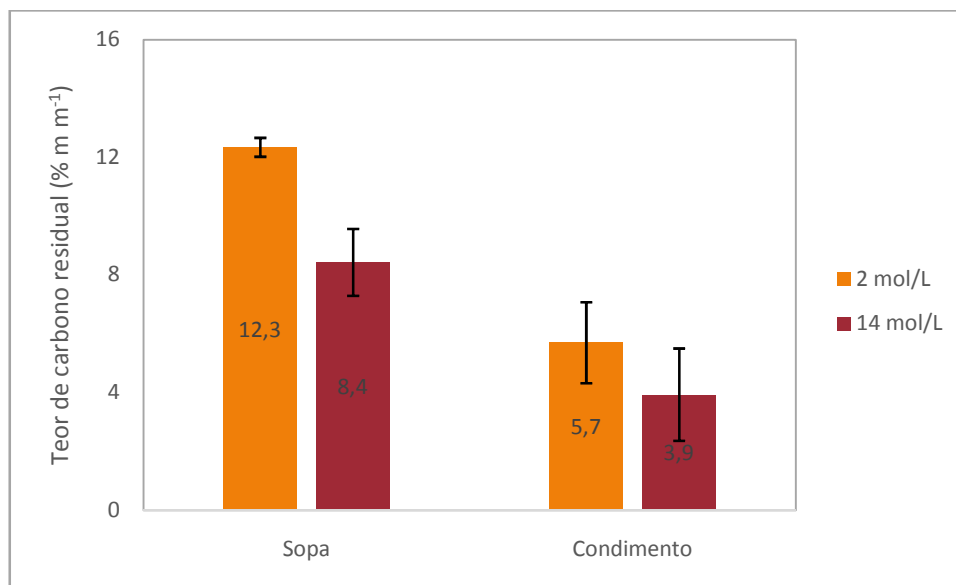
Figura 6. Soluções obtidas após a decomposição de 500 mg de amostra de condimento (esquerda) e de sopa instantânea (direita): a) HNO<sub>3</sub> 2,0 mol L<sup>-1</sup> e b) 14,0 mol L<sup>-1</sup>.



Os digeridos finais, para as diferentes concentrações, apresentaram solução sem partículas dispersas e límpida, como pode ser observado na Figura 6. O digerido final da amostra de sopa instantânea da decomposição com ácido diluído apresentou coloração levemente amarelada.

Os teores de carbono residual (% m m<sup>-1</sup>) determinados por ICP OES para as amostras estudadas nas concentrações mencionadas encontram-se apresentados na Figura 7.

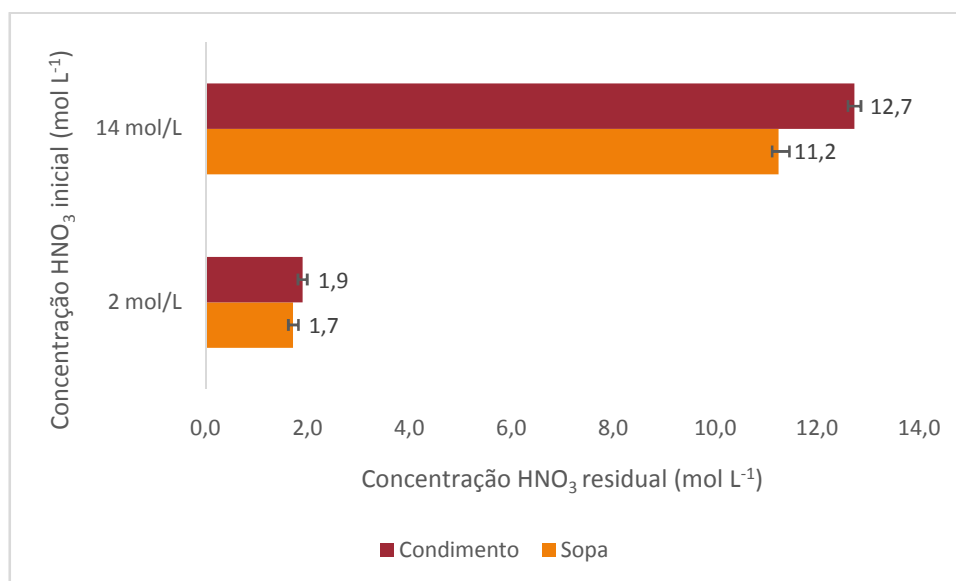
Figura 7. Resultados dos teores de carbono residual após decomposição assistida por radiação micro-ondas e determinação por ICP OES (média  $\pm$  desvio padrão, n=3).



Foi possível verificar com base nos resultados do teor de carbono residual (RCC) que as amostras de condimento podem ser facilmente decompostas empregando ácido diluído. Os digeridos das amostras de sopa apresentaram teores mais elevados de carbono residual, porém os valores obtidos para os digeridos resultantes quando se utilizou a concentração de 2,0 mol L<sup>-1</sup> encontra-se numa faixa considerada aceitável pela literatura (ARAÚJO et al., 2002; KRUG, 2010).

Os valores de acidez residual estão mostrados na Figura 8. O procedimento de decomposição utilizando a solução 2,0 mol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico apresenta como vantagem adicional o fato dos digeridos resultantes apresentarem baixa acidez final, resultando em menor diluição das amostras, com conseqüente maior poder de detecção. É importante salientar que elevados teores de carbono (RCC) e de acidez residual nos digeridos pode gerar danos aos espectrômetros, exigindo limpeza de tocha, tubulações e da interface freqüentemente, além de causar interferências na determinação de alguns elementos.

Figura 8. Resultados de acidez residual para os digeridos finais da decomposição das amostras nas concentrações ácidas de 2,0 e 14,0 mol L<sup>-1</sup>.



Os resultados obtidos para os micronutrientes após determinação por ICP OES da amostra de condimento estão apresentados na Tabela 12 nas concentrações ácidas estudadas. Posteriormente, estão apresentados os resultados para os mesmos analitos para a amostra de sopa instantânea na Tabela 13. Esses resultados foram comparados utilizando a ferramenta estatística ANOVA ( $p > 0,05$ ) para as concentrações ácidas estudadas. Os resultados encontrados entre as duas condições ácidas também foram comparados pela ANOVA nas determinações realizadas com os dois padrões internos selecionados.

Quando o F calculado é menor do que o F crítico, considera-se que não há diferença significativa entre os conjuntos de valores comparados. Portanto, pode-se afirmar que os resultados obtidos para as concentrações de Ca, Fe, K, Mg, Mn, Sr, P e Zn não apresentaram diferença estatística (ANOVA,  $p > 0,05$ ) significativa para as duas concentrações avaliadas tanto nas determinações sem como as com padrão interno. É possível observar o efeito dessa matriz em que as concentrações encontradas para as determinações realizadas sem padrão interno foram cerca de 10-35% menores do que as feitas com padrão interno para a amostra de condimento. A concentração de sódio na amostra de sopa instantânea é consideravelmente menor do que a de condimento. Portanto, efeitos de matriz não são observados para essa amostra.

Tabela 12. Resultados de concentração obtidos para Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Sr e Zn por ICP OES em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (média  $\pm$  desvio padrão, n=3) para amostra de condimento e valores de F encontrados. F crítico 7,708647.

Elemento	PI	Concentração $\text{HNO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )		F	P-valor
		2	14		
Ca	*	2527 $\pm$ 67	2579 $\pm$ 26	1,035499	0,366413
	Sc	3183 $\pm$ 49	3129 $\pm$ 15	2,250831	0,207932
	Y	3114 $\pm$ 44	3204 $\pm$ 16	7,452736	0,052445
Fe	*	19,9 $\pm$ 1,3	20,0 $\pm$ 1,1	0,002036	0,966176
	Sc	25,7 $\pm$ 1,2	24,6 $\pm$ 1,1	1,288281	0,319766
	Y	25,6 $\pm$ 1,2	24,8 $\pm$ 1,1	0,85563	0,407318
K	*	924 $\pm$ 25	885 $\pm$ 11	6,217081	0,067239
	Sc	983 $\pm$ 14	998 $\pm$ 9	2,439869	0,193316
	Y	983 $\pm$ 14	995 $\pm$ 9	1,389752	0,303782
Mg	*	148 $\pm$ 6	142 $\pm$ 3	3,284286	0,144168
	Sc	188 $\pm$ 4	190 $\pm$ 2	0,963138	0,381963
	Y	187 $\pm$ 4	190 $\pm$ 2	1,319495	0,314702
Mn	*	1,32 $\pm$ 0,06	1,53 $\pm$ 0,16	4,314788	0,106359
	Sc	1,65 $\pm$ 0,05	1,81 $\pm$ 0,18	2,16199	0,215412
	Y	1,65 $\pm$ 0,04	1,80 $\pm$ 0,17	2,101008	0,220797
P	*	1677 $\pm$ 52	1717 $\pm$ 21	1,567925	0,278727
	Sc	2099 $\pm$ 36	2057 $\pm$ 9	3,780893	0,123743
	Y	2074 $\pm$ 34	2048 $\pm$ 10	1,588927	0,275998
Sr	*	8,63 $\pm$ 0,62	7,75 $\pm$ 0,26	5,049895	0,087918
	Sc	11,79 $\pm$ 0,67	11,46 $\pm$ 0,21	0,653886	0,464076
	Y	11,05 $\pm$ 0,61	11,51 $\pm$ 0,21	1,524806	0,284471
Zn	*	1,19 $\pm$ 0,25	1,51 $\pm$ 0,44	1,164976	0,341174
	Sc	1,56 $\pm$ 0,29	1,78 $\pm$ 0,51	0,447345	0,540219
	Y	1,57 $\pm$ 0,29	1,79 $\pm$ 0,51	0,416778	0,553716

\* - Sem padrão interno.

Tabela 13. Resultados de concentração obtidos para Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Sr e Zn por ICP OES em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (média  $\pm$  desvio padrão, n=3) para amostra de sopa instantânea e valores de F encontrados. F crítico 7,708647.

Elemento	PI	Concentração $\text{HNO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )		F	P-valor
		2	14		
Ca	*	408 $\pm$ 34	356 $\pm$ 16	5,759509	0,074365
	Sc	423 $\pm$ 10	423 $\pm$ 15	0,000005	0,99823
	Y	408 $\pm$ 6	398 $\pm$ 16	1,019525	0,36975
Fe	*	5,65 $\pm$ 0,80	5,15 $\pm$ 0,16	1,113841	0,350776
	Sc	5,87 $\pm$ 0,43	5,19 $\pm$ 0,15	7,230094	0,054721
	Y	5,92 $\pm$ 0,40	5,26 $\pm$ 0,15	7,230094	0,054721
K	*	3083 $\pm$ 218	2709 $\pm$ 10	8,779952	0,041427
	Sc	2595 $\pm$ 38	2643 $\pm$ 14	4,410987	0,103626
	Y	2615 $\pm$ 23	2647 $\pm$ 17	3,615142	0,130036
Mg	*	133,6 $\pm$ 8,2	121,7 $\pm$ 0,1	4,199871	0,10977
	Sc	136,3 $\pm$ 1,6	139,2 $\pm$ 0,3	6,99822	0,057255
	Y	138,9 $\pm$ 0,7	139,7 $\pm$ 0,4	2,173193	0,214446
Mn	*	0,78 $\pm$ 0,04	0,82 $\pm$ 0,03	1,795533	0,251309
	Sc	0,80 $\pm$ 0,02	0,77 $\pm$ 0,03	1,249341	0,326276
	Y	0,80 $\pm$ 0,02	0,78 $\pm$ 0,03	1,958673	0,234232
P	*	988 $\pm$ 63	977 $\pm$ 3	0,06703	0,808489
	Sc	1022 $\pm$ 15	1003 $\pm$ 1	2,75502	0,172287
	Y	1017 $\pm$ 7	1004 $\pm$ 1	5,682101	0,075683
Sr	*	1,54 $\pm$ 0,24	1,67 $\pm$ 0,14	0,587701	0,486052
	Sc	1,74 $\pm$ 0,16	1,50 $\pm$ 0,13	3,904279	0,119357
	Y	1,64 $\pm$ 0,13	1,52 $\pm$ 0,13	1,312009	0,315904
Zn	*	1,55 $\pm$ 0,13	1,64 $\pm$ 0,12	0,852663	0,40806
	Sc	1,59 $\pm$ 0,05	1,53 $\pm$ 0,11	0,832393	0,413195
	Y	1,62 $\pm$ 0,04	1,55 $\pm$ 0,11	1,137282	0,346318

\* - Sem padrão interno.

A partir dos resultados de concentração, teor de carbono residual e acidez residual foi possível adotar o uso de ácido nítrico diluído no procedimento de decomposição das amostras de condimento e de sopas. A decomposição por via úmida em sistemas fechados costuma ser mais eficiente do que a por via úmida em sistemas abertos devido a pressão mais elevada durante a decomposição. O

aumento da pressão torna maior a temperatura de ebulição do ácido e a decomposição da amostra pode ser eficiente mesmo utilizando  $\text{HNO}_3$  diluído como reagente (KRUG, 2010). Isso pôde ser observado para a decomposição assistida por micro-ondas de condimento industrializado e sopas instantâneas na concentração de  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

O uso do ácido nítrico diluído atribui ao método proposto diversas vantagens tais como segurança, menor geração de resíduos, menores custos e a diminuição dos valores do branco. Além disso, soluções com menor acidez é interessante do ponto de vista que efeitos de matriz causados por mudanças no processo de transporte devido a concentração ácida elevada podem ser eliminados. Esse tipo de efeito de matriz é, normalmente, encontrado em técnicas em que a introdução da amostra é realizada por sistemas de nebulização, como é o caso da técnica empregada nesse trabalho.

## 5.5 VALIDAÇÃO

### 5.5.1 Limites de detecção e quantificação

Na Tabela 14, estão os valores de limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) encontrados a partir da análise e do desvio padrão de 10 brancos analíticos e para os micro elementos após determinação por ICP OES com e sem o emprego dos candidatos a padrão interno. Na Tabela 15, encontram-se os limites encontrados para os macro elementos sem e com a padronização interna.

A partir dos resultados, foi possível verificar que em geral menores LDs e LQs foram obtidos com a padronização interna com Sc e em, alguns casos, com Y. O uso de ácido nítrico diluído e conseqüentemente, de menores diluições contribuiu para a obtenção de baixos limites. Esses limites foram menores até do que os encontrados na literatura com matriz similar para a maioria dos elementos estudados. Contudo, o espectrômetro empregado possuía visão radial e uma condição ácida de 50% ( $v v^{-1}$ ) foi utilizada na decomposição assistida por micro-ondas (KREJCOVA; CERNOHORSKY; MEIXNER, 2007).

Tabela 14. Limites de detecção e quantificação obtidos a partir da análise de 10 brancos analíticos para os micro elementos após determinações por ICP OES em  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Elemento	Padrão Interno	Limite de detecção			Limite de quantificação	
		( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Literatura <sup>1</sup> ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	( $\text{mg kg}^{-1}$ )
	*	3,02	0,060		10,1	0,201
Ba	Sc	2,83	0,057	ND	9,4	0,188
	Y	2,96	0,059		9,9	0,197
Cd	*	1,93	0,039		6,43	0,129
	Sc	1,88	0,038	0,16	5,45	0,109
	Y	2,04	0,041		6,79	0,136
Cr	*	32	0,65		108,1	2,16
	Sc	32	0,64	0,21	105,8	2,12
	Y	50	1,00		166,9	3,34
Cu	*	2,92	0,058		9,7	0,195
	Sc	2,97	0,059	0,32	9,9	0,198
	Y	4,66	0,093		15,5	0,310
Fe	*	15	0,31		50,79	1,016
	Sc	15	0,31	0,30	50,80	1,016
	Y	25	0,50		83,54	1,671
Mn	*	1,80	0,0361		6,01	0,120
	Sc	0,44	0,0346	0,17	1,47	0,029
	Y	1,73	0,0088		5,76	0,115
Ni	*	13,9	0,29		48,3	0,97
	Sc	10,2	0,22	0,42	36,2	0,72
	Y	12,8	0,28		46,1	0,92
Pb	*	19,3	0,39		64	1,29
	Sc	18,7	0,37	2,1	62	1,24
	Y	24,7	0,49		82	1,64
Sr	*	4,25	0,085		14,1	0,28
	Sc	4,10	0,082	ND	13,7	0,27
	Y	5,00	0,100		16,6	0,33
V	*	2,37	0,047		7,89	0,158
	Sc	2,37	0,047	ND	7,91	0,158
	Y	3,65	0,073		12,16	0,243
Zn	*	6,25	0,125		20,8	0,42
	Sc	6,13	0,123	0,21	20,4	0,41
	Y	10,48	0,210		34,9	0,70

\* - Sem padrão interno.<sup>1</sup>KREJCOVA; CERNOHORSKY; MEIXNER, 2007



Tabela 15. Limites de detecção e quantificação obtidos a partir do desvio padrão resultante da análise de 10 brancos analíticos para os macro elementos após determinações por ICP OES em  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Elemento	Padrão Interno	Limite de detecção			Limite de quantificação	
		( $\text{mg L}^{-1}$ )	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Literatura <sup>1</sup> ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	( $\text{mg L}^{-1}$ )	( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Ca	*	0,050	1,505		0,167	5,012
	Sc	0,037	1,101	0,32	0,122	3,665
	Y	0,036	1,076		0,119	3,582
K	*	0,062	1,845		0,205	6,145
	Sc	0,027	0,820	12	0,091	2,732
	Y	0,038	1,137		0,126	3,788
Mg	*	0,0036	0,108		0,0120	0,424
	Sc	0,0042	0,126	0,13	0,0140	0,358
	Y	0,0042	0,127		0,0141	0,419
Na	*	0,228	4,6		0,759	15,2
	Sc	0,139	2,8	1,50	0,464	9,3
	Y	0,134	2,7		0,445	8,9
P	*	0,225	6,750		0,750	22,5
	Sc	0,185	5,449	1,1	0,615	18,1
	Y	0,182	5,535		0,605	18,4

\* - Sem padrão interno. <sup>1</sup>KREJCOVA; CERNOHORSKY; MEIXNER, 2007

### 5.5.2 Exatidão

A avaliação da exatidão do método foi realizada a partir da decomposição do material de referência certificado NIST 1570a de folhas de espinafre com o procedimento adotado. Nesta avaliação, os resultados foram obtidos sem o emprego do padrão interno na análise. Os resultados obtidos para os macro e micro elementos após determinação por ICP OES estão apresentados nas Tabelas 16 e 17, respectivamente.

A fim de avaliar o efeito de matriz que possivelmente esteja associado ao alto teor de sódio, realizou-se a adição desse elemento ao material de referência anterior à sua decomposição ácida. Além disso, diante da indisponibilidade de um material de referência com concentração elevada desse elemento, esse estudo foi realizado com o objetivo de verificar a eficiência da técnica de padronização interna na eliminação desse efeito. Os resultados desse estudo encontram-se dispostos também na Tabela 17.

Tabela 16. Resultados de concentração obtidos a partir da análise do material de referência NIST 1570a para os macro elementos (média  $\pm$  intervalo de confiança, n=3).

Elemento	Valores de concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		Recuperação (%)
	Certificado	Obtido	
Ca	1,526 $\pm$ 0,066	1,578 $\pm$ 0,139	103,4 $\pm$ 3,7
K	2,900 $\pm$ 0,026	2,939 $\pm$ 0,247	101,3 $\pm$ 3,4
Mg	0,9	0,857 $\pm$ 0,072	95,2 $\pm$ 3,2
Na	1,821 $\pm$ 0,023	1,673 $\pm$ 0,180	91,9 $\pm$ 4,0
P	0,5187 $\pm$ 0,0067	0,5222 $\pm$ 0,0575	100,6 $\pm$ 4,5

Tabela 17. Resultados de concentração obtidos após determinação por ICP OES a partir da decomposição de material certificado NIST 1570a para micro elementos sem e com adição de sódio (média  $\pm$  intervalo de confiança, n=3).

Analito	Certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Sem adição de Na		Adição de Na 1000 mg L <sup>-1</sup>					
				Sem Padrão Interno		Escândio		Ítrio	
		Valor Obtido ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Rec	Valor Obtido ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Rec	Valor Obtido ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Rec	Valor Obtido ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% Rec
Cd	2,876 $\pm$ 0,058	2,607 $\pm$ 0,605	90,6 $\pm$ 5,2	2,431 $\pm$ 0,158	84,5 $\pm$ 2,2	2,846 $\pm$ 0,150	98,9 $\pm$ 2,1	2,871 $\pm$ 0,155	99,8 $\pm$ 2,2
Cu	12,22 $\pm$ 0,86	11,61 $\pm$ 1,86	93,9 $\pm$ 6,2	9,41 $\pm$ 0,22	77,1 $\pm$ 0,7	10,90 $\pm$ 0,18	89,3 $\pm$ 0,6	11,27 $\pm$ 0,19	92,3 $\pm$ 0,6
Mn	76,0 $\pm$ 1,2	67,7 $\pm$ 11,2	89,2 $\pm$ 5,9	52,54 $\pm$ 1,06	69,2 $\pm$ 0,6	60,06 $\pm$ 1,25	79,1 $\pm$ 0,7	60,23 $\pm$ 1,22	79,4 $\pm$ 0,6
Ni	2,876 $\pm$ 0,058	2,582 $\pm$ 0,815	84,4 $\pm$ 9,1	2,080 $\pm$ 0,214	72,3 $\pm$ 3,0	2,680 $\pm$ 0,198	93,2 $\pm$ 2,8	2,688 $\pm$ 0,207	93,5 $\pm$ 2,9
Sr	55,54 $\pm$ 0,50	51,52 $\pm$ 9,45	92,7 $\pm$ 6,8	37,72 $\pm$ 0,69	67,8 $\pm$ 0,5	47,73 $\pm$ 0,39	85,8 $\pm$ 0,3	44,83 $\pm$ 0,31	80,6 $\pm$ 0,2
V	0,568 $\pm$ 0,017	0,496 $\pm$ 0,278	87,1 $\pm$ 19,7	0,457 $\pm$ 0,084	80,2 $\pm$ 5,9	0,549 $\pm$ 0,077	96,2 $\pm$ 5,4	0,545 $\pm$ 0,079	95,7 $\pm$ 5,5
Zn	82,3 $\pm$ 3,9	78,9 $\pm$ 13,3	93,9 $\pm$ 5,9	62,29 $\pm$ 1,71	76,0 $\pm$ 0,8	71,58 $\pm$ 0,44	87,3 $\pm$ 0,2	72,38 $\pm$ 0,49	88,3 $\pm$ 0,2

% Rec –Faixa de recuperação obtida em porcentagem.

Não houve diferença estatística significativa (Teste t) entre os valores obtidos e os valores certificados a 95% de confiança para análise do material certificado sem adição de sódio.

Baseado nos resultados de recuperação encontrados, avaliou-se o efeito de matriz proveniente do sódio. As recuperações encontradas sem o padrão interno foram, no total, cerca de 10 a 25% menores do que as encontradas sem a adição do sódio. O uso do ítrio ou do escândio como padrão interno corrige esse efeito de matriz, em que a faixa de recuperação encontrada para o ítrio foi de 79,4-99,8% e a do escândio de 79,1-98,9%, com exceção do manganês. Investigações serão realizadas para melhoria na recuperação do manganês.

A obtenção de recuperações mais altas com o uso dos candidatos a padrão interno prova a eficiência desses elementos na correção de efeitos de matriz associados ao sódio. Entretanto, diferenças estatísticas significativas foram encontradas entre os resultados obtidos e os valores certificados. Pode-se atribuir essa diferença aos desvios padrões muito baixos encontrados com o uso desses candidatos, o que fez com que essas diferenças fossem significativas.

### **5.5.3 Teste de adição e recuperação**

Teste de adição e recuperação foi realizado nas concentrações 0,5; 1,0 e 1,5 mg L<sup>-1</sup> dos micro elementos com amostra de condimento do sabor carne. Esse teste foi realizado na amostra de condimento com esse tipo de sabor, uma vez que a análise do material certificado de folhas de espinafre não possui similaridades com amostras de condimento com sabores desse tipo. Além disso, havia um interesse na quantificação de outros elementos tais como Ba e Fe que não eram certificados pelo material de referência utilizado.

A Tabela 18 apresenta as recuperações encontradas após determinação por ICP OES sem e com o emprego de ítrio e escândio como padrão interno.

Tabela 18. Resultados de recuperação, em %, obtidos após determinação por ICP OES a partir de teste de adição e recuperação (média de recuperação  $\pm$  desvio padrão, n=3).

Elemento	PI	Recuperação (%)		
		0,5(mg L <sup>-1</sup> )	1,0(mg L <sup>-1</sup> )	1,5(mg L <sup>-1</sup> )
Ba	*	76,8 $\pm$ 2,3	78,2 $\pm$ 0,4	79,9 $\pm$ 2,4
	Sc	95,8 $\pm$ 0,8	91,8 $\pm$ 1,0	93,1 $\pm$ 0,5
	Y	95,4 $\pm$ 0,7	91,5 $\pm$ 1,0	93,0 $\pm$ 0,4
Cd	*	84,9 $\pm$ 2,0	87,8 $\pm$ 0,4	91,2 $\pm$ 3,1
	Sc	107,0 $\pm$ 0,6	104,2 $\pm$ 1,7	107,5 $\pm$ 1,1
	Y	106,7 $\pm$ 0,4	104,0 $\pm$ 1,5	107,4 $\pm$ 1,1
Cr	*	73,2 $\pm$ 4,3	76,8 $\pm$ 1,1	77,1 $\pm$ 2,8
	Sc	91,6 $\pm$ 2,9	89,8 $\pm$ 1,6	90,1 $\pm$ 1,0
	Y	92,1 $\pm$ 3,1	90,5 $\pm$ 1,6	90,8 $\pm$ 1,0
Cu	*	72,7 $\pm$ 2,3	74,6 $\pm$ 0,6	76,2 $\pm$ 2,9
	Sc	92,0 $\pm$ 0,6	88,9 $\pm$ 0,7	90,2 $\pm$ 1,2
	Y	94,8 $\pm$ 0,6	91,7 $\pm$ 0,7	93,2 $\pm$ 1,1
Fe	*	71,0 $\pm$ 4,6	72,0 $\pm$ 2,2	66,3 $\pm$ 9,5
	Sc	93,3 $\pm$ 9,5	82,5 $\pm$ 1,1	76,1 $\pm$ 11,0
	Y	92,6 $\pm$ 9,5	82,1 $\pm$ 1,2	75,9 $\pm$ 10,8
Mn	*	70,7 $\pm$ 1,1	70,9 $\pm$ 0,3	72,6 $\pm$ 2,2
	Sc	88,7 $\pm$ 2,6	83,4 $\pm$ 1,0	84,9 $\pm$ 0,5
	Y	88,6 $\pm$ 2,6	83,4 $\pm$ 0,9	85,0 $\pm$ 0,4
Ni	*	81,9 $\pm$ 5,0	85,2 $\pm$ 1,4	88,0 $\pm$ 3,5
	Sc	106,6 $\pm$ 4,3	103,4 $\pm$ 2,0	105,9 $\pm$ 2,0
	Y	103,4 $\pm$ 4,5	101,7 $\pm$ 2,0	104,7 $\pm$ 1,9
Pb	*	71,2 $\pm$ 8,2	82,0 $\pm$ 2,6	86,5 $\pm$ 2,3
	Sc	90,1 $\pm$ 7,5	97,0 $\pm$ 2,1	101,8 $\pm$ 2,5
	Y	89,6 $\pm$ 7,5	96,4 $\pm$ 2,2	101,5 $\pm$ 2,6
Sr	*	70,9 $\pm$ 4,9	69,1 $\pm$ 0,4	70,8 $\pm$ 3,2
	Sc	99,1 $\pm$ 3,3	88,3 $\pm$ 1,6	90,4 $\pm$ 1,4
	Y	92,8 $\pm$ 3,0	82,8 $\pm$ 1,4	84,8 $\pm$ 1,1
V	*	73,8 $\pm$ 2,0	75,7 $\pm$ 0,4	77,5 $\pm$ 2,5
	Sc	94,2 $\pm$ 0,2	91,1 $\pm$ 0,8	92,5 $\pm$ 0,8
	Y	93,0 $\pm$ 0,2	90,0 $\pm$ 0,7	91,5 $\pm$ 0,7
Zn	*	83,5 $\pm$ 0,7	81,7 $\pm$ 0,7	84,6 $\pm$ 2,5
	Sc	105,2 $\pm$ 3,5	96,6 $\pm$ 0,9	99,3 $\pm$ 0,5
	Y	105,1 $\pm$ 3,4	96,6 $\pm$ 0,8	99,4 $\pm$ 0,4

\* - Sem padrão interno.

Assim como na análise do material certificado, foram obtidos percentuais de recuperação mais próximos de 100% com o emprego dos candidatos a padrão interno, comprovando novamente sua eficiência. O ítrio apresentou uma eficiência similar ao do escândio na correção dos efeitos dessa matriz, sendo o escândio um pouco melhor em alguns casos. A faixa de recuperação encontrada sem o emprego do padrão interno foi de 66,3-88,0%, enquanto que a obtida para ítrio e escândio foi 79,5-107,4% e 79,5-107,5%, respectivamente.

Cádmio, níquel e zinco foram os elementos que podem ser determinados mesmo sem o emprego de padrão considerando os resultados obtidos para os percentuais de recuperação. Isso também foi observado na análise do CRM com adição de sódio para cádmio e níquel. As recuperações para ferro diminuíram conforme o nível de concentração estudado, contudo ainda assim estavam dentro da faixa assumida como aceitável.

#### **5.5.4 Precisão**

A precisão do método proposto foi avaliada a partir do desvio padrão relativo de 10 réplicas da amostra de condimento de carne. Para os micro elementos, a precisão variou de 3,1- 6,1% sem a padronização interna, de 2,4-6,4% e 1,2-5,5% com Sc e Y, respectivamente. Com relação aos macro elementos, a precisão variou de 0,2 a 3,8% sem padrão interno, de 0,2-3,3% e 0,2-3,1% para Sc e Y, respectivamente.

## **5.6 APLICAÇÃO NAS AMOSTRAS**

A Tabela 19 apresenta os resultados de concentração obtidos após determinação por ICP OES de Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K, P, Na e Zn em amostras de condimento e de sopa instantânea. As amostras de condimento foram nomeadas da seguinte forma: COS, PIC, BAC, CAR, NOR e FEI e as de sopa de MCS, CCM, CCK, MFV, AC, BC e MFM.

As faixas de concentração para os elementos determinados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , nas amostras foram: Ba (0,312 – 1,865), Ca (348 - 3909); Cu (0,530 – 1,315); Fe (6,1 – 44,8); K (405 - 16403); Mg (97 - 504); Mn (0,504 – 8,416); P (332 – 2921), Sr (0,98 – 20,47), Zn (0,439 – 19,47) e em % m m<sup>-1</sup> Na (2,84 – 10,21). As concentrações de Cd, Ni, Pb e V estavam abaixo do limite de quantificação.

O elemento predominante em todas as amostras foi o Na, seguido de K, Ca, P e Mg. O elevado teor de sódio nas amostras já era esperado, uma vez que a esses alimentos são colocados aditivos à base de sódio para sua conservação, além do próprio cloreto de sódio. Os teores de sódio e cálcio, em geral, foram mais elevados nas amostras de condimento do que nas de sopa, enquanto que os de potássio foram maiores nas sopas. Para os demais elementos, uma variabilidade entre as concentrações foi encontrada por se tratarem de sabores e conseqüentemente, composições da matriz muito diferentes.

Tabela 19. Resultados de concentração obtidos após determinação por ICP OES de Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Sr, Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Na (% m m<sup>-1</sup>) em amostras de condimento industrializado e sopa instantânea (média  $\pm$  desvio padrão, n=3).

Amostra	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Sr	Zn
COS	0,779 $\pm$ 0,035	3529 $\pm$ 32	< 0,198	12,21 $\pm$ 0,52	1529 $\pm$ 29	187 $\pm$ 4	0,958 $\pm$ 0,010	25,3 $\pm$ 0,1	2705 $\pm$ 22	12,51 $\pm$ 0,07	0,439 $\pm$ 0,043
PIC	0,679 $\pm$ 0,025	3438 $\pm$ 75	< 0,198	9,23 $\pm$ 0,13	405 $\pm$ 5	178 $\pm$ 3	0,504 $\pm$ 0,012	24,9 $\pm$ 0,3	2513 $\pm$ 76	11,81 $\pm$ 0,30	< 0,41
BAC	1,402 $\pm$ 0,048	3815 $\pm$ 22	< 0,198	11,63 $\pm$ 0,29	1883 $\pm$ 8	228 $\pm$ 1	0,873 $\pm$ 0,017	27,2 $\pm$ 0,3	2921 $\pm$ 25	12,13 $\pm$ 0,02	0,611 $\pm$ 0,107
CAP	1,160 $\pm$ 0,044	3909 $\pm$ 29	< 0,198	9,42 $\pm$ 0,51	925 $\pm$ 14	191 $\pm$ 1	0,769 $\pm$ 0,017	27,4 $\pm$ 0,2	2786 $\pm$ 41	20,47 $\pm$ 0,06	<0,41
GA	1,865 $\pm$ 0,033	3751 $\pm$ 88	< 0,198	23,99 $\pm$ 0,66	1997 $\pm$ 45	236 $\pm$ 5	2,576 $\pm$ 0,033	26,8 $\pm$ 0,9	2775 $\pm$ 56	13,21 $\pm$ 0,21	0,734 $\pm$ 0,021
CAR	1,316 $\pm$ 0,082	1536 $\pm$ 6	1,315 $\pm$ 0,038	53,2 $\pm$ 3,1	7758 $\pm$ 237	504 $\pm$ 10	4,404 $\pm$ 0,080	13,8 $\pm$ 0,7	2198 $\pm$ 17	11,02 $\pm$ 0,16	6,022 $\pm$ 0,078
NOR	0,765 $\pm$ 0,027	460 $\pm$ 10	< 0,198	17,8 $\pm$ 1,2	3222 $\pm$ 59	216 $\pm$ 1	2,503 $\pm$ 0,024	18,3 $\pm$ 0,1	449 $\pm$ 4	5,78 $\pm$ 0,10	1,214 $\pm$ 0,048
FEI	0,312 $\pm$ 0,039	348 $\pm$ 14	< 0,198	8,06 $\pm$ 0,47	1533 $\pm$ 39	97 $\pm$ 2	1,855 $\pm$ 0,017	19,1 $\pm$ 0,8	332 $\pm$ 6	6,60 $\pm$ 0,12	0,779 $\pm$ 0,127
MCS	< 0,198	1204 $\pm$ 2	0,530 $\pm$ 0,064	24,1 $\pm$ 0,8	5929 $\pm$ 307	457 $\pm$ 5	4,122 $\pm$ 0,569	3,15 $\pm$ 0,19	1886 $\pm$ 37	5,54 $\pm$ 0,13	5,697 $\pm$ 0,095
CCM	1,387 $\pm$ 0,005	364 $\pm$ 6	0,863 $\pm$ 0,020	14,6 $\pm$ 0,6	16403 $\pm$ 466	383 $\pm$ 4	5,098 $\pm$ 0,045	3,36 $\pm$ 0,04	1282 $\pm$ 27	3,91 $\pm$ 0,10	6,609 $\pm$ 0,050
CCK	1,690 $\pm$ 0,037	862 $\pm$ 11	1,250 $\pm$ 0,022	44,8 $\pm$ 0,6	3241 $\pm$ 166	471 $\pm$ 9	8,416 $\pm$ 0,105	3,71 $\pm$ 0,05	1375 $\pm$ 12	7,62 $\pm$ 0,14	8,551 $\pm$ 0,089
MFV	< 0,188	900 $\pm$ 4	< 0,198	12,3 $\pm$ 0,2	4563 $\pm$ 144	421 $\pm$ 9	1,799 $\pm$ 0,012	3,02 $\pm$ 0,09	1982 $\pm$ 65	2,01 $\pm$ 0,08	8,482 $\pm$ 0,032
AC	0,541 $\pm$ 0,034	647 $\pm$ 13	0,711 $\pm$ 0,010	23,7 $\pm$ 0,3	6471 $\pm$ 311	444 $\pm$ 32	3,698 $\pm$ 0,045	2,84 $\pm$ 0,09	1840 $\pm$ 119	2,76 $\pm$ 0,11	11,89 $\pm$ 0,58
BC	0,608 $\pm$ 0,012	1504 $\pm$ 25	0,607 $\pm$ 0,018	23,0 $\pm$ 0,9	6197 $\pm$ 185	439 $\pm$ 14	1,776 $\pm$ 0,126	2,88 $\pm$ 0,05	2710 $\pm$ 92	1,94 $\pm$ 0,03	19,47 $\pm$ 0,38
MFM	< 0,188	468 $\pm$ 2	< 0,198	6,1 $\pm$ 0,3	1918 $\pm$ 46	153 $\pm$ 6	0,541 $\pm$ 0,034	2,90 $\pm$ 0,08	1211 $\pm$ 35	0,98 $\pm$ 0,10	1,638 $\pm$ 0,058



### 5.6.1 Estudo de acessibilidade “*in vitro*” das amostras de sopa instantânea

Os resultados dos teores da acessibilidade “*in vitro*” das amostras de sopa instantânea MCS, CCM, CCK e MFV estão apresentados na Tabela 21 e os das amostras AC, BC e MFM na Tabela 22. Os resultados dos teores da acessibilidade “*in vitro*” de Ba, Cu e Mn foram abaixo dos limites de quantificação estimados para esse método.

As faixas dos teores acessíveis, em %, nas amostras foram: Ca (31,2– 60,1), Fe (8,4 – 61,1), K (72,0 – 87,1), Mg (11,0 – 51,1), Na (56,3 – 63,7), P (47,0 – 62,4), Sr (7,5 – 30,9) e Zn (43,8 – 60,8). O K foi o elemento mais acessível, seguido de Na, P, Zn, Ca, Fe e Sr. Embora o Na seja o elemento com maior teor total nas amostras de sopa instantânea, o K foi o mais acessível com base nas porcentagens de recuperação encontradas.

Ainda assim, os resultados obtidos sugerem que o Na acessível está na faixa de 0,28 a 0,31 g, quando se consome 17 g de uma sopa instantânea. Esses valores podem se tornar preocupantes considerando um consumo excessivo dessas sopas instantâneas, especialmente para o público infantil, uma vez que a OMS recomenda que a ingestão máxima diária de Na não deva ultrapassar 2 gramas por dia.

Tabela 20. Ingestão Diária Recomendada para Adultos pela ANVISA

Elemento	Unidade	Valor
Ca	mg	1000
Cu	µg	900
Fe	mg	14
Mg	mg	260
Mn	mg	2,3
P	mg	700
Zn	mg	7

Com base nos valores de ingestão diária de minerais recomendada pela ANVISA, conforme Tabela 20, pode-se dizer que as sopas instantâneas são uma excelente fonte de cálcio, fósforo, magnésio e zinco na alimentação de adultos. Apesar do teor acessível médio do ferro (20,1%) ter sido o mais baixo diante de

cálcio (51,6%), fósforo (52,8%) e zinco (44,5%), essas sopas contribuem também para a ingestão diária desse elemento de forma considerável.

O baixo teor acessível do ferro, o qual foi encontrado para a maioria das amostras, com exceção das amostras de creme de cebola (CCK) e batata com carne, pode ser justificado pelo processo ao qual os alimentos industrializados são submetidos. Para determinar o impacto da transformação dos alimentos sobre a sua qualidade nutricional dos alimentos, o conteúdo total de nutrientes ou compostos bioativos em alimentos processados não é o indicador ideal. A medição da acessibilidade dá uma imagem mais precisa da qualidade nutricional e de como o processamento pode afetá-la (FERNÁNDEZ-GARCÍA; CARVAJAL-LÉRIDA; PÉREZ-GÁLVEZ, 2009).

Outra possibilidade seria a de que quando os itens alimentares são combinados, a solubilidade de alguns elementos não é sempre como prevista a partir das solubilidades individuais dos gêneros alimentícios. Em alguns casos, as solubilidades são aumentadas por combinação de dois produtos alimentares como é o caso das sopas instantâneas. Por outro lado, é possível que a matriz de ingestão diminua a fração acessível e, assim, a exposição interna inferior (INTAWONGSE; DEAN, 2006)

### 5.6.2 Tutorial do método proposto

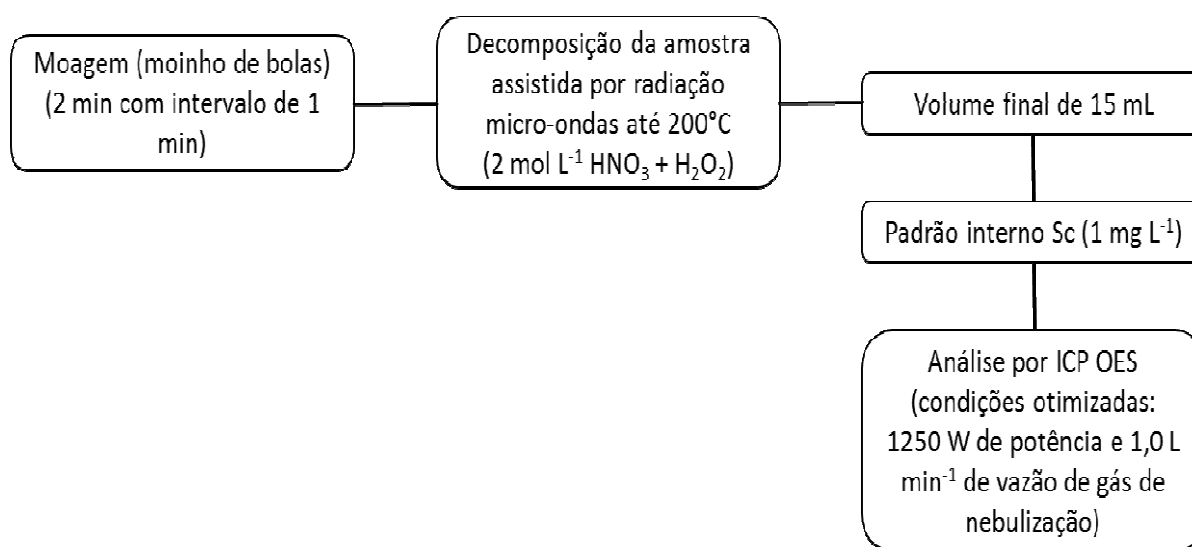


Tabela 21. Resultados do teor acessível de Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Sr, Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Na ( $\% \text{ m}^{-1}$ ) nas amostras de sopa MCS, CCM, CCK e MFV a partir do método *in vitro* SBET após determinação por ICP OES (média  $\pm$  desvio padrão, n=3).

Elemento	MCS		CCM		CCK		MFV	
	Teor acessível	Recuperação (%)	Teor acessível	Recuperação (%)	Teor acessível	Recuperação (%)	Teor acessível	Recuperação (%)
Ca	721 $\pm$ 16	59,9 $\pm$ 1,3	113 $\pm$ 8	31,2 $\pm$ 2,3	518 $\pm$ 41	60,1 $\pm$ 4,8	434 $\pm$ 51	48,2 $\pm$ 5,7
Fe	3,54 $\pm$ 0,12	14,7 $\pm$ 0,5	1,23 $\pm$ 0,55	8,4 $\pm$ 3,8	19,88 $\pm$ 0,52	44,4 $\pm$ 1,2	< 1,016	-
K	4290 $\pm$ 25	72,0 $\pm$ 4,2	12436 $\pm$ 61	75,8 $\pm$ 3,7	3047 $\pm$ 46	86,4 $\pm$ 7,2	3362 $\pm$ 27	76,7 $\pm$ 3,7
Mg	181 $\pm$ 7	39,6 $\pm$ 1,5	152 $\pm$ 8	39,7 $\pm$ 2,2	241 $\pm$ 16	51,1 $\pm$ 3,5	138 $\pm$ 20	32,7 $\pm$ 4,7
Na	0,165 $\pm$ 0,008	56,3 $\pm$ 1,5	1,998 $\pm$ 0,042	59,0 $\pm$ 1,3	2,319 $\pm$ 0,073	62,4 $\pm$ 2,0	1,758 $\pm$ 0,078	58,3 $\pm$ 2,6
P	984 $\pm$ 42	52,2 $\pm$ 2,2	669 $\pm$ 48	52,1 $\pm$ 3,8	907 $\pm$ 41	66,0 $\pm$ 3,0	932 $\pm$ 117	47,0 $\pm$ 5,9
Sr	0,53 $\pm$ 0,21	7,5 $\pm$ 1,6	< 0,27	-	2,35 $\pm$ 0,28	30,9 $\pm$ 3,6	< 0,27	-
Zn	2,52 $\pm$ 0,13	44,1 $\pm$ 2,3	2,89 $\pm$ 0,42	43,8 $\pm$ 6,4	5,134 $\pm$ 0,39	60,0 $\pm$ 4,5	3,95 $\pm$ 0,54	46,7 $\pm$ 6,4

Tabela 22. Resultados do teor acessível de Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Sr, Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Na ( $\% \text{ m}^{-1}$ ) nas amostras de sopa AC, BC e MFM a partir do método *in vitro* SBET após determinação por ICP OES (média  $\pm$  desvio padrão, n=3).

Elemento	AC		BC		MFM	
	Teor acessível	Recuperação (%)	Teor acessível	Recuperação (%)	Teor acessível	Recuperação (%)
Ca	348 $\pm$ 32	48,2 $\pm$ 5,7	852 $\pm$ 26	53,9 $\pm$ 1,8	196 $\pm$ 12	59,9 $\pm$ 2,5
Fe	2,90 $\pm$ 0,67	12,3 $\pm$ 2,8	13,99 $\pm$ 0,21	61,1 $\pm$ 1,3	< 1,016	-
K	5455 $\pm$ 32	87,1 $\pm$ 1,6	4976 $\pm$ 19	78,5 $\pm$ 0,4	1652 $\pm$ 8	86,9 $\pm$ 5,5
Mg	190 $\pm$ 20	42,9 $\pm$ 5	157 $\pm$ 12	35,8 $\pm$ 2,7	17 $\pm$ 6	11,0 $\pm$ 3,7
Na	1,808 $\pm$ 0,057	63,7 $\pm$ 2,0	1,722 $\pm$ 0,035	61,5 $\pm$ 1,2	1,783 $\pm$ 0,079	61,4 $\pm$ 2,7
P	1011 $\pm$ 62	54,9 $\pm$ 3,3	1289 $\pm$ 38	47,6 $\pm$ 1,4	605 $\pm$ 28	50,0 $\pm$ 2,3
Sr	< 0,27	-	< 0,27	-	< 0,27	-
Zn	7,23 $\pm$ 0,54	60,8 $\pm$ 4,6	10,95 $\pm$ 0,19	56,2 $\pm$ 1,0	< 0,41	-

## 6 CONCLUSÕES

---

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, foi possível concluir que as ferramentas quimiométricas utilizadas foram eficazes para o estabelecimento de uma condição operacional ótima para a determinação por ICP OES de elementos essenciais e não essenciais em alimentos com alto teor salino. Apesar disso, o uso de padrões internos foi necessário para correção dos efeitos de matriz.

Os elementos Sc e Y se destacaram como candidatos a padrão interno pela eficiência na correção de efeitos dessa matriz com base nas razões obtidas para as inclinações das curvas analíticas estudadas em comparação com Be, Ga e In. O uso desses elementos como padrão interno permitiu a obtenção de melhores recuperações com base nos estudos realizados de teste de adição e recuperação e pela adição prévia de sódio na decomposição do material de referência certificado.

O método de decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas com ácido nítrico diluído foi considerado adequado para a decomposição das amostras de condimento industrializado e sopa instantânea. A decomposição dessas amostras resultou em digeridos finais sem partículas dispersas e límpidos, com teores de carbono residual aceitáveis e baixa acidez residual.

O estudo de acessibilidade, avaliada pelo método SBET *in vitro*, permitiu concluir que do teor total dos elementos determinados nas sopas instantâneas, no máximo cerca de 65% encontra-se acessível, com exceção do K que apresentou um percentual de quase 90%. Embora o percentual de acessibilidade obtido para Na esteja numa faixa de 50 – 65%, os resultados foram considerados preocupantes, principalmente para o público infantil diante da recomendação da OMS de 2 g/dia de ingestão máxima desse elemento.

Portanto, o método proposto neste trabalho para a determinação de elementos essenciais e não essenciais em alimentos com alto teor salino por ICP OES com visão axial pode-se dizer que foi adequado, empregando a decomposição ácida assistida por micro-ondas com ácido nítrico diluído e Sc como padrão interno.

## 7 REFERÊNCIAS

---

AL-AMMAR, A. S.; BARNES, R. M. Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy by internal standardization using spectral lines of the same analyte. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 53, n. 11, p. 1583–1593, out. 1998.

ARAÚJO, G. C. . et al. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 2121–2132, dez. 2002.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638–643, dez. 1997.

BARBOSA, J. T. P. et al. Microwave-assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products. **Food Chemistry**, v. 175, p. 212–217, maio 2015.

BAYSAL, A.; OZCAN, M.; AKMAN, S. A rapid method for the determination of Pb, Cu and Sn in dried tomato sauces with solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association**, v. 49, n. 6, p. 1399–403, jun. 2011.

BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–77, 15 set. 2008.

BIZZI, C. A. et al. Improvement of microwave-assisted digestion of milk powder with diluted nitric acid using oxygen as auxiliary reagent. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 5, p. 394–398, maio 2011.

BOUMANS, P. W. J. M. **Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy**. New York: Elving, P. J, 1987.

BRENNER, I. Ca and Na interference effects in an axially viewed ICP using low and high aerosol loadings. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, n. 13, p. 1257–1264, 15 abril. 1998.

BRENNER, I. .; ZANDER, A. . Axially and radially viewed inductively coupled plasmas — a critical review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 8, p. 1195–1240, ago. 2000.

BRENNER, I. B. et al. Comparison of Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasmas for Multi-element Analysis: Effect of Sodium and Calcium. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, n. 9, p. 897–906, 1 jan. 1997.

BRENNER, I. B. et al. Compensation of Ca and Na Interference Effects in Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasmas. **Microchemical Journal**, v. 63, n. 3, p. 344–355, nov. 1999.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2003.

CASTRO, J. T. et al. A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 78, n. 4-5, p. 1378–82, 15 jun. 2009.

CHAUSSEAU, M.; POUSSEL, E.; MERMET, J.-M. Signal and signal-to-background ratio response surface using axially viewed inductively coupled plasma multichannel detection-based emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, n. 10, p. 1293–1301, 2000.

DA COSTA, S. S. L. et al. Multivariate optimization of an analytical method for the analysis of dog and cat foods by ICP OES. **Talanta**, v. 108, p. 157–164, 15 abr. 2013.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DUBUISSON, C. et al. Effect of sodium during the aerosol transport and filtering in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 53, n. 4, p. 593–600, abr. 1998.

FERNÁNDEZ-GARCÍA, E.; CARVAJAL-LÉRIDA, I.; PÉREZ-GÁLVEZ, A. In vitro bioaccessibility assessment as a prediction tool of nutritional efficiency. **Nutrition research (New York, N.Y.)**, v. 29, n. 11, p. 751–60, nov. 2009.

FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1061–7, 8 jul. 2004.

FERREIRA, S. L. C. et al. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of chromatography. A**, v. 1158, n. 1-2, p. 2–14, 27 jul. 2007a.

FERREIRA, S. L. C. et al. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica chimica acta**, v. 597, n. 2, p. 179–86, 6 ago. 2007b.

GHANJAOU, M. E. et al. Validated fast procedure for trace element determination in basil powder. **Food Chemistry**, v. 125, n. 4, p. 1309–1313, abr. 2011.

GONZÁLVEZ, A et al. Elemental composition of seasoning products. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1085–95, 15 fev. 2008.

GONZÁLVEZ, A; ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M. Trace elemental composition of curry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

**Food additives & contaminants. Part B, Surveillance**, v. 1, n. 2, p. 114–21, jan. 2008.

GROTTI, M.; MAGI, E.; LEARDI, R. Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 3, p. 274–281, 28 fev. 2003.

GUIMARÃES-SILVA, A. K. et al. Evaluation of signal-to-background and Mg II/Mg I ratios as response for the optimization of rare earth elements determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 4, p. 753–762, abr. 2012.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Determination of lead in rice grains by solid sampling HR-CS GFAAS. **Food chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2634–2638, 1 dez. 2013.

HONDROGIANNIS, E. et al. The use of wavelength dispersive X-ray fluorescence and discriminant analysis in the identification of the elemental composition of cumin samples and the determination of the country of origin. **Food chemistry**, v. 135, n. 4, p. 2825–2831, 15 dez. 2012.

HUANG, M. D. et al. High-resolution continuum source electrothermal absorption spectrometry of AlBr and CaBr for the determination of bromine. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 63, n. 5, p. 566–570, maio 2008.

INTAWONGSE, M.; DEAN, J. R. In-vitro testing for assessing oral bioaccessibility of trace metals in soil and food samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 9, p. 876–886, out. 2006.

KORN, M. DAS G. A. et al. Sample Preparation for the Determination of Metals in Food Samples Using Spectroanalytical Methods—A Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 67–92, fev. 2008.

KREJCOVA, A; CERNOHORSKY, T.; MEIXNER, D. Elemental analysis of instant soups and seasoning mixtures by ICP–OES. **Food Chemistry**, v. 105, n. 1, p. 242–247, nov. 2007.

KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostra**. 1<sup>a</sup> ed. Piracicaba: F. J. Krug, 2010.

LEMOS, V. A.; SANTOS, L. N.; BEZERRA, M. A. Determination of cobalt and manganese in food seasonings by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with 2-hydroxyacetophenone-functionalized polyurethane foam. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, n. 3, p. 277–281, maio 2010.

MERMET, J. M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics. **Analytica Chimica Acta**, v. 250, p. 85–94, out. 1991.

MUTIC, J. et al. Feasibility of the internal standardization in direct determination of arsenic in wine samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 98, n. 1, p. 11–14, maio 2011.

MYERS, S. A.; TRACY, D. H. Improved performance using internal standardization in inductively-coupled plasma emission spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 38, n. 9, p. 1227–1253, jan. 1983.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos - Aplicações na ciência e na indústria**. 4<sup>a</sup>. ed. Campinas: Bookman, 2010.

NOVOTNY, I. et al. Effect of power and carrier gas flow rate on the tolerance to water loading in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 12, p. 1517–1526, out. 1996.

OLESIK, J. W.; WILLIAMSEN, E. J. Easily and Noneasily Ionizable Element Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma Optical Spectrometry. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 7, p. 1223–1232, 1 set. 1989.

OOMEN, A. G. et al. Comparison of Five In Vitro Digestion Models To Study the Bioaccessibility of Soil Contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 15, p. 3326–3334, ago. 2002.

RESANO, M. et al. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of boron in plant tissues. **Analytica chimica acta**, v. 582, n. 2, p. 214–22, 23 jan. 2007.

ROBERTI, J.; BATISTONI, D. A.; GARAVAGLIA, R. N. Matrix effects in the analysis of biological matrices by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry. v. 57, n. April, p. 1925–1938, 2002.

ROMERO, X.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. Influence of the operating conditions on the efficiency of internal standardization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 52, n. 4, p. 487–493, abr. 1997a.

ROMERO, X.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. The effect of sodium on analyte ionic line intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: influence of the operating conditions. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 52, n. 4, p. 495–502, abr. 1997b.

SARNO, F. et al. Estimativa de consumo de sodio pela populacao brasileira, 2008-2009. **Revista de Saúde Pública**, v. 47, n. 3, p. 571–578, jun. 2013.

SCHEFFLER, G. L.; POZEBON, D. Internal standardization in axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) combined with pneumatic nebulization and aerosol desolvation. **Analytical Methods**, v. 5, n. 17, p. 4371–4377, 2013.

SERT, Ş. Comparison method for uranium determination in ore sample by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). **Applied spectroscopy**, v. 67, n. 7, p. 731–737, jul. 2013.



STEPAN, M. et al. Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 56, n. 4, p. 443–453, abr. 2001.

SUN, Y.; WU, S.; LEE, C. Investigation of non-spectroscopic interference and internal standardization method in axially and radially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry using cross-flow and ultrasonic nebulization Presented at the 2003 European Winter C. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 9, p. 1163, ago. 2003.

TAHVONEN, R.; KUMPULAINEN, J. Lead and cadmium in berries and vegetables on the Finnish market 1987?1989. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 340, n. 4, p. 242–244, 1991.

TODOLÍ, J. L. et al. Elemental matrix effects in ICP-AES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 2, p. 142–169, 30 jan. 2002.

TODOLÍ, J.-L.; MERMET, J.-M. Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 54, n. 6, p. 895–929, jun. 1999.

TREVIZAN, L. C. et al. Use of factorial design for evaluation of plasma conditions and comparison of two liquid sample introduction systems for an axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometer. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 575–581, jun. 2005.

TREVIZAN, L. C.; NÓBREGA, J. A. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 678–690, 2007.

VELITCHKOVA, N.; VELICHKOV, S.; DASKALOVA, N. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry — Optimization of the operating conditions in the determination of trace of elements in line-rich emission matrices. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 4, p. 386–402, abr. 2007.

VOGIATZIS, C.; ZACHARIADIS, G. An evaluation of the use of yttrium and beryllium as internal standards in inductively coupled plasma emission spectrometry for untreated aqueous solutions in presence of high concentrations of organic solvents and matrices. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 10, p. 2030–2038, 1 out. 2011.

WELZ, B., SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. Wein- heim, Germany: Wiley-VCH, 1999.

WHO. **Reducing salt intake in populations: report of a WHO forum and technical meeting**2007Disponível em:

<<http://www.mendeley.com/research/reducing-salt-intake-populations-report-forum-technical-meeting/>>. Acesso em: 20 dez. 2014