



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ANA CLARA RODRIGUES DE MAGALHÃES

**PRODUÇÃO DE REAGENTES GASOSOS PELA DECOMPOSIÇÃO
TÉRMICA DE PERSULFATO E SEUS EFEITOS NO PREPARO DE
AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS**

Salvador-Ba

2019

ANA CLARA RODRIGUES DE MAGALHÃES

**PRODUÇÃO DE REAGENTES GASOSOS PELA DECOMPOSIÇÃO
TÉRMICA DE PERSULFATO E SEUS EFEITOS NO PREPARO DE
AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodolfo de Melo Magalhães Santana

Salvador-Ba

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

de Magalhães, Ana Clara Rodrigues
PRODUÇÃO DE REAGENTES GASOSOS PELA DECOMPOSIÇÃO
TÉRMICA DE PERSULFATO E SEUS EFEITOS NO PREPARO DE
AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS / Ana Clara
Rodrigues de Magalhães. -- Salvador, 2019.
87 f. : il

Orientador: Rodolfo de Melo Magalhães Santana.
Dissertação (Mestrado - Química Analítica) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,
2019.

1. Preparo de amostras. 2. Persulfato. 3. Geração
de reagentes in situ. 4. Óleos vegetais comestíveis .
I. Santana, Rodolfo de Melo Magalhães. II. Título.

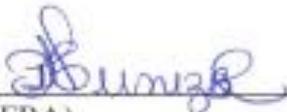
TERMO DE APROVAÇÃO

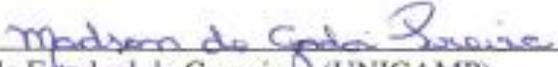
ANA CLARA RODRIGUES DE MAGALHÃES

“PRODUÇÃO DE REAGENTES GASOSOS PELA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE
PERSULFATO E SEUS EFEITOS NO PREPARO DE AMOSTRAS DE ÓLEOS
VEGETAIS COMESTÍVEIS”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Rodolfo de Melo Magalhães Santana 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Profª. Drª. Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Madson de Godoi Pereira 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 05 de abril de 2019.

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus amados pais Zélia e Nilson que são minha maior força e fonte de inspiração na vida.

AGRADECIMENTOS

É chegado ao fim de mais um ciclo de muito estudo, trabalho, superação e aprendizados na minha vida. Deste modo, não poderia deixar de agradecer a todos que me acompanharam e foram importantes para a concretização de mais este sonho.

Agradeço primeiramente a Deus, por ter sido minha força espiritual durante toda essa jornada e por me permitir concluir mais esta etapa acadêmica.

Aos meus pais, Zélia e Nilson, que nunca mediram esforços para me proporcionar uma educação de qualidade e por sempre me apoiarem em todas as etapas da minha vida. A saudade sem dúvida foi um dos obstáculos mais árduos que tive que enfrentar ao longo desse período distante de casa.

Aos meus irmãos Zenilson e Diego, e a minha cunha Cíntia por todo apoio, amor, carinho e incentivo proporcionados.

Ao meu namorado Breno, por sempre ter acreditado em mim quando muitas vezes nem eu mesma acreditava. Obrigada por toda paciência e por ter compreendido meus momentos de estresse e cansaço, me apoiando sempre. Você mais do que ninguém sabe de toda minha luta pra chegar até aqui.

A minha sogra Diane, por todo carinho e cuidado que sempre teve comigo. Obrigada por continuamente me motivar a prosseguir em frente.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodolfo Santana, por todas valiosas contribuições e ensinamentos compartilhados que foram de grande valia para minha formação acadêmica.

A Profa. Dra. Daniele Muniz e ao Prof. Dr. Madson Pereira por terem aceitado o convite para participar da banca examinadora deste trabalho.

A Profa. Dra. Maria das Graças Korn (Pró Gal), pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa e ao Prof. Dr. Mauro Korn pelas contribuições feitas ao meu trabalho.

Agradeço também aos grandes amigos que fiz durante esta jornada: Leilane, Leila, Henrique, Welington, Joelem, Hilária e Renata. Obrigada por todo apoio e momentos de descontração. Vocês tornaram os meus dias no laboratório muito mais leve e divertido.

A todos os demais colegas do grupo GPQA e SONOFIA: Leo, Naya, Alê, Allana, Isa, Filipe, Vanessa, Luana, Camila, Ana Claudia, Thaís, Luciane, Sidmar, Laís, Vanessinha, Lídio, Eduardo, Paula, Diogo e Daniel, pelos aprendizados diários e amizade.

Em especial, agradeço imensamente à minha parceira Williane, com quem compartilhei tanto preocupações, aflições e muito trabalho, quanto descobertas e conquistas ao longo dessa caminhada. MUITÍSSIMO obrigada principalmente pela amizade construída ao longo destes anos de vivência acadêmica.

A todos os funcionários do Instituto de Química e do Programa de Pós-Graduação da UFBA, em especial a Aldo, Michel e Luciana por toda ajuda concedida a mim durante este período.

Ao CNPq e FAPESB pela bolsa concedida e auxílio financeiro.

E a todos que de alguma forma fizeram parte da minha caminhada e colaboraram com a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

“Quando aceitamos nossos limites, conseguimos ir além deles.”

Albert Einstein

RESUMO

O preparo de amostras é a etapa que geralmente implica em elevados gastos e consumo de reagentes e de tempo, sendo de fundamental importância para a qualidade dos resultados analíticos. Nesse sentido, o desenvolvimento de novas estratégias de preparo que aumentem a produtividade analítica e propiciem métodos analíticos mais sensíveis e exatos é de interesse. Assim, tem-se por objetivo desenvolver um novo método de preparo de amostras baseado na produção de reagentes *in situ* a partir da decomposição de persulfato de amônio irradiado por micro-ondas em um sistema fechado, visando a análise de amostras com alto teor de gordura insaturada. Os parâmetros de decomposição, concentração de HNO_3 (3,5 a $14,0 \text{ mol L}^{-1}$), temperatura de decomposição (150 a $210 \text{ }^\circ\text{C}$) e tempo de decomposição (23 a 40 min) foram avaliados para assegurar máxima eficiência do método, bem como maior taxa de produção do reagente *in-situ*. Para tanto, 8 mL de HNO_3 foram adicionados a amostras de óleo de cártamo ($m \approx 0,250 \text{ g}$) na presença e ausência do frasco de decomposição auxiliar contendo solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$). Os efeitos do emprego de persulfato foram avaliados comparando com procedimentos de digestão executados empregando apenas HNO_3 tomando como resposta o teor de carbono orgânico dissolvido (DOC). O método desenvolvido foi aplicado a amostras de óleos comestíveis de cártamo, coco, linhaça dourada e chia para determinação de sua composição elementar. As condições ótimas de decomposição com aplicação indireta do persulfato foram estabelecidas a temperatura de $210 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de irradiação de 40 min e concentração de HNO_3 de $7,0 \text{ mol L}^{-1}$. A produção de reagentes *in situ* pelo emprego indireto do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ levou a maior solubilização das amostras e digeridos mais límpidos em relação aos resultantes unicamente da decomposição com HNO_3 . Os efeitos observados sobre os digeridos obtidos com e sem persulfato foram distintos indicando que os gases gerados pela decomposição térmica do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ não atuaram como reagentes oxidantes auxiliares. Sob as condições otimizadas, os teores de DOC determinados nos digeridos na presença e ausência do persulfato foram respectivamente iguais a $0,61 \pm 0,02$ e $2,2 \pm 0,4 \text{ g L}^{-1}$. Adicionalmente, foi observada diferença significativa em relação aos digeridos obtidos quando persulfato foi aplicado diretamente à amostra ($2,9 \pm 0,3 \text{ g L}^{-1}$). O método proposto apresentou boa exatidão com resultados concordantes com os obtidos pela utilização do método de referência da FDA U.S. *Food and Drug Administration* (para $\alpha = 0,05$). Ademais, foi constatada boa precisão ($\text{RSD} < 10\%$, $N = 7$), com amplas faixas lineares e boa linearidade ($R^2 \geq 0,999$) e LOD variando entre $0,0005$ a $0,096 \text{ mg L}^{-1}$ para os elementos validados. O método proposto permitiu a determinação de As, Ca, Cd, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se e Zn em amostras de óleos vegetais comestíveis por ICP OES e ICP-MS. Contudo, foi verificada a ocorrência de erros sistemáticos para Cu para todos os óleos avaliados e Fe em óleo de cártamo. Assim, o emprego de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ de forma indireta mostrou-se como uma alternativa para determinação de nutrientes e contaminantes em amostras de óleos vegetais comestíveis com boa produtividade analítica, exatidão e precisão.

Palavras-chaves: Preparo de amostras, persulfato, geração de reagentes *in-situ*, óleos vegetais comestíveis.

ABSTRACT

Sample preparation step usually implies in high costs and time consumption, in despite of its important play holed in analytical results quality. In this sense, development of new sample preparation strategies that increase analytical throughput and provide more sensitive and accurate analytical methods has being a subject of interest. Thus, the present work aiming to develop a new sample preparation based on the production of in-situ reagents from ammonium persulfate decomposition irradiated by microwave in a closed system for the analysis of samples with high-unsaturated fat content. The decomposition parameters, concentration of HNO_3 (3.5 to 14.0 mol L^{-1}), decomposition temperature (150 to 210 °C) and decomposition time (23 to 40 min) were evaluated to ensure decomposition efficiency as well as higher in-situ reagent production rate. Therefore, 8 mL of HNO_3 were added to safflower oil samples ($m \approx 0.250$ g) in presence or absence of auxiliary decomposition vial containing $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution (2.0 mol L^{-1}). Persulfate effects on digestion step were evaluated by comparison with procedures performed using only HNO_3 taking the dissolved carbon content (DOC) as analytical response. The proposed method was applied to samples of edible oils from safflower, coconut, flaxseed and chia to elemental analysis. Decomposition optimum conditions with persulfate indirect application were set at 210 °C with irradiation time of 40 min and HNO_3 concentration equal to 7.0 mol L^{-1} . Reagents in-situ generation by persulfate thermal decomposition led to a greater sample solubilization and clearer digested in face of those obtained only using HNO_3 . However, the chemical evidences obtained from final digested in both procedures indicated that byproduct gas produced by persulfate thermal decomposition did not act as auxiliary oxidizing reagents. Under optimum conditions, DOC levels were equal to 0.61 ± 0.02 and 2.2 ± 0.4 g L^{-1} in nitric/persulfate and nitric digested, respectively. In addition, a significant difference was observed in relation to the digested obtained when persulfate was applied directly to the sample (2.9 ± 0.3 g L^{-1}). The proposed method presented good accuracy with results in agreement with FDA U.S. *Food and Drug Administration* reference Method ($p = 0.05$). In addition, good precision (RSD <10%, N= 7) was found, with wide linear ranges and good linearity ($R^2 \geq 0.999$) and LOD ranging from 0.0005 to 0.096 mg L^{-1} . The proposed method allowed the determination of As, Ca, Cd, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se and Zn in edible vegetable oil samples by ICP OES and ICP-MS. However, it was verified systematic errors occurrence to Cu, for all evaluated oils, and Fe in safflower oil. Thus, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ indirectly use has proved to be an alternative method to nutrients and contaminants determination in edible vegetable oil samples with good analytical productivity, accuracy and precision.

Keyword: Sample preparation, persulfate, in-situ reagent generation, edible vegetable oils.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** Principais ácidos graxos presentes na maioria dos óleos vegetais: (a) palmítico, (b) esteárico, (c) oleico, (d) linoleico e (e) linolênico (Adaptado de RAMALHO e SUAREZ, 2013) 19
- Figura 1.2** Estrutura molecular do íon persulfato (Adaptado de WACLAWEK et al., 2017) 30
- Figura 1.3** Mecanismo de formação do SO_3 conduzido pela decomposição térmica de soluções supramolares de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, proposto por Santana e Korn (2014)..... 34
- Figura 3.1** (a) Tubo auxiliar de decomposição (TAD) vedado com membrana semipermeável de politetrafluoretileno; (b) Frasco de decomposição de PFA para micro-ondas com cavidade contendo o TAD..... 43
- Figura 4.1** Estrutura molecular do corante vermelho de metila (Adaptado de EBRAHIMI e MODREK, 2013) 51
- Figura 4.2** Espectros de absorção molecular dos digeridos da amostra modelo, obtidos: (A) na ausência da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, (B) com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,9 mol L^{-1} empregada indiretamente, (C) com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,9 mol L^{-1} empregada diretamente, após irradiação das micro-ondas 53
- Figura 4.3** Espectros de absorção dos digeridos da amostra modelo obtidos na presença do TAD: (A) sem solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, (B) com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,9 mol L^{-1} , (C) com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} , (D) com solução de H_2SO_4 0,9 mol L^{-1} , após a irradiação das micro-ondas 54
- Figura 4.4** Precipitado branco formado após irradiação das soluções de BaCl_2 0,5 mol L^{-1} , por MW na presença do TAD contendo solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} 55
- Figura 4.5** Difrátogramas: (a) Padrão de referência do BaSO_4 , (b) Precipitado branco formado, após irradiação de micro-ondas sob solução de BaCl_2 0,5 mol L^{-1} na presença do TAD contendo solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} 56
- Figura 4.6** Aspecto visual dos digeridos de óleo de cártamo obtidos pelo uso de solução de HNO_3 7,0 mol L^{-1} e temperatura de decomposição de 150°C : (a) Digerido obtido com o auxílio do TAD e, (b) digerido obtido sem o uso do TAD 59

Figura 4.7 Aspecto visual dos digeridos de óleo de cártamo obtidos pelo uso de solução de HNO_3 $7,0 \text{ mol L}^{-1}$: **(a) e (b)** Digeridos obtidos na temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$, com e sem o uso do TAD; **(c) e (d)** Digeridos obtidos na temperatura de $210 \text{ }^\circ\text{C}$, com e sem o uso do TAD, respectivamente. .60

Figura 4.8 Aspecto visual dos digeridos de óleo de cártamo obtidos por ação de: **(a)** HNO_3 $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ com o uso do TAD, **(b)** HNO_3 $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem o uso do TAD, **(c)** HNO_3 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ com o uso do TAD e **(d)** HNO_3 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ sem o uso do TAD, a $210 \text{ }^\circ\text{C}$ e 40 min.....65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Procedimentos empregados no preparo de amostras de óleos vegetais para determinação da composição elementar (Parte 1).....	28
Tabela 1.1	Procedimentos empregados no preparo de amostras de óleos vegetais para determinação da composição elementar (Parte 2).....	29
Tabela 1.2	Comparação entre algumas características do persulfato e do peróxido de hidrogênio (Adaptado de WACLAWEK et al., 2017)	31
Tabela 3.1	Condições instrumentais para as determinações por ICP OES	41
Tabela 3.2	Condições instrumentais para as determinações por ICP-MS	42
Tabela 3.3	Programas de aquecimento avaliados na decomposição das amostras de óleo de cártamo em forno de micro-ondas com cavidade, por HNO ₃ com ou sem o auxílio do TAD	46
Tabela 4.1	Valores de carbono orgânico dissolvido (média ± desvio padrão) dos digeridos de óleo de cártamo obtidos para as soluções de HNO ₃ 7,0 mol L ⁻¹ , com ou sem o auxílio do TAD, nas diferentes temperaturas de decomposição (N = 3).	60
Tabela 4.2	Valores de carbono orgânico dissolvido (média ± desvio padrão) dos digeridos de óleo de cártamo obtidos para as soluções de HNO ₃ 7,0 mol L ⁻¹ , com ou sem o auxílio do TAD, nos diferentes tempos de decomposição, a 210 °C (N = 3).	63
Tabela 4.3	Valores de carbono orgânico dissolvido (média ± desvio padrão) dos digeridos de óleo de cártamo obtidos para as soluções com diferentes concentrações de ácido nítrico, com ou sem o auxílio do TAD, a 210 °C e 40 min (N = 3)	66
Tabela 4.4	Limites de detecção e quantificação em mg L ⁻¹ (e mg kg ⁻¹) para a determinação dos analitos por ICP OES.....	68
Tabela 4.5	Limites de detecção e quantificação para diferentes métodos de determinação de elementos traço em óleos vegetais	69
Tabela 4.6	Curvas analíticas do método proposto para a determinação dos analitos por ICP OES	69
Tabela 4.7	Resultados do teste de repetibilidade para as determinações efetuadas por ICP OES nos digeridos das amostras de óleo de cártamo (N = 7).70	
Tabela 4.8	Valores de alguns analitos (média ± desvio padrão) dos digeridos de óleo de cártamo obtidos por ICP OES, após decomposição em micro-ondas com cavidade, pelo método proposto e de referência (N = 3).....	71

Tabela 4.9	Valores de alguns analitos (média \pm desvio padrão) dos digeridos de óleo de cártamo obtidos por ICP-MS, após decomposição em micro-ondas com cavidade, pelo método proposto e de referência (N = 3).....	71
Tabela 4.10	Concentração dos analitos (média \pm desvio padrão) medidos nos digeridos das amostras de óleos comestíveis, por ICP OES, após decomposição em micro-ondas com cavidade, pelo método proposto e de referência (N = 3)	73
Tabela 4.11	Concentração dos analitos (média \pm desvio padrão) medidos nos digeridos das amostras de óleos comestíveis, por ICP-MS, após decomposição em micro-ondas com cavidade, pelo método proposto e de referência (N = 3)	74

LISTA DE ABREVIATURAS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- CRM – Material de Referência Certificado (do inglês *Certified Reference Material*)
- DOC – Carbono Orgânico Dissolvido (do inglês *Dissolved Organic Carbon*)
- DRX – Difração de Raios X
- F AAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Chama
- FV-VG-ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado associado a um sistema de Injeção em Fluxo com Geração de Vapor
- GF AAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite
- ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
- ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
- LOD – Limite de Detecção (do inglês *Limit of Detection*)
- LOQ – Limite de Quantificação (do inglês *Limit of Quantification*)
- MW – Micro-ondas (do inglês *Microwave*)
- PFA – Polifluoralcoxi
- PTFE – Politetrafluoretileno
- RSD – Desvio Padrão Relativo (do inglês *Relative Standard Deviation*)
- TACO – Tabela Brasileira de Composição de Alimentos
- TAD – Tubo Auxiliar de Decomposição

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
1.1.	ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS.....	19
1.2.	PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS	22
1.3.	PERSULFATO.....	30
2.	OBJETIVOS	37
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	37
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
3.	EXPERIMENTAL	39
3.1.	REAGENTES E SOLUÇÕES	39
3.2.	AMOSTRAS	40
3.3.	INSTRUMENTAÇÃO.....	40
3.4.	PROCEDIMENTOS.....	43
3.4.1.	Avaliação dos reagentes gasosos gerados pela decomposição térmica de soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ irradiadas por micro-ondas	43
3.4.2.	Procedimento de otimização dos parâmetros de decomposição ácida	45
3.4.3.	Determinação da acidez residual	47
3.4.4.	Validação do procedimento proposto	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1.	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DOS GASES GERADOS PELA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE PERSULFATO.....	51
4.2.	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE CÂRTAMO.....	58

4.2.1.	Temperatura de decomposição.....	58
4.2.2.	Tempo de decomposição	62
4.2.3.	Concentração da solução de HNO ₃	64
4.3.	VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO.....	68
4.4.	APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO EM AMOSTRAS DISTINTAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS.....	72
5.	CONCLUSÕES	77
6.	REFERÊNCIAS	80

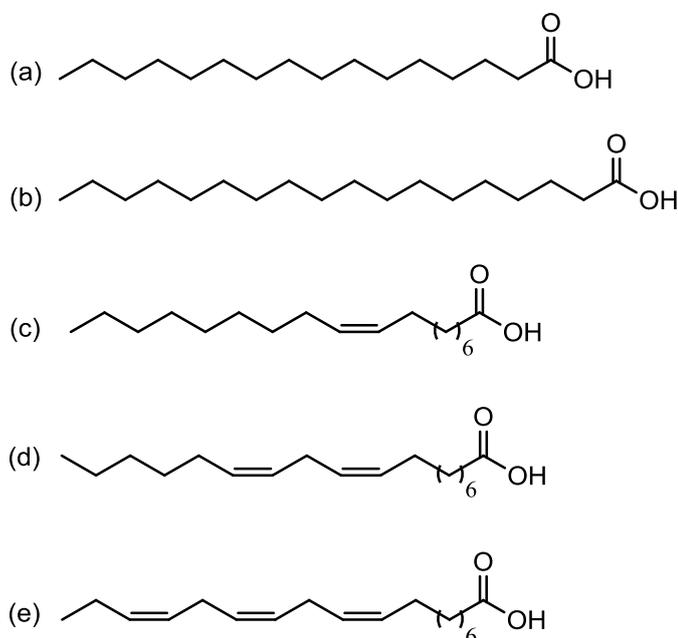
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS

Os óleos vegetais comestíveis são produtos alimentícios de matriz majoritariamente lipídica, cuja principal característica é serem hidrofóbicos, ou seja, insolúveis em água. Esta classe de compostos químicos se caracteriza por ter como principais componentes os ácidos graxos e seus derivados em sua composição (RAMALHO, SUAREZ, 2013; PEREIRA et al., 2019). São intitulados ácidos graxos os ácidos carboxílicos de cadeia carbônica longa, os quais se diferem entre si pelo número de átomos de carbono e também pelo número e posição das duplas ligações presentes na cadeia (BELTRÃO, OLIVEIRA, 2008). Na Figura 1.1 são apresentadas as estruturas químicas dos principais ácidos graxos encontrados na maioria dos óleos vegetais.

Figura 1.1 – Principais ácidos graxos presentes na maioria dos óleos vegetais: (a) palmítico, (b) esteárico, (c) oleico, (d) linoleico e (e) linolênico (Adaptado de RAMALHO e SUAREZ, 2013).



Esses compostos são encontrados nos óleos vegetais, tanto livres, como preferencialmente combinados, pela esterificação com o glicerol. Na forma combinada, os derivados dos ácidos graxos são comumente classificados como

monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos, a depender do número de ácidos graxos esterificados com o glicerol (MARTINS, MELLO, SUAREZ, 2013). Os triacilglicerídeos, por sua vez, constituem a classe mais significativa de lipídeos presentes nos óleos vegetais, constituindo usualmente mais de 90% da sua composição total (GIOIELLI, 1996; CORSINI et al., 2008; CARVELO et al., 2019).

Uma vez inseridos na alimentação, os óleos vegetais constituem uma das mais importantes fontes de nutrição para o corpo humano (MA et al., 2016). Atuam fornecendo ao organismo energia, vitaminas e ácidos graxos essenciais que apresentam vários efeitos benéficos no tratamento ou prevenção de doenças cardiovasculares e cerebrais (MANDARINO, ROESSING, BENASSI, 2005; HIRATSUKA et al., 2008; DENIS et al., 2013; NOGUEIRA, et al., 2019). Desempenham ainda papel importante nas reações metabólicas do organismo humano, além de serem poderosos reguladores biológicos. E, em particular, os óleos vegetais comestíveis são populares, sobretudo, pelo seu efeito redutor de colesterol, sendo por este motivo, recorrentes em dietas para redução de peso (MARTÍNEZ et al., 2011).

Desta maneira, alimentos e suplementos nutricionais à base de ácidos graxos têm sido cada vez mais consumidos pelas pessoas em todo o mundo, e alvos de várias aplicações nas indústrias alimentícias, cosméticas, químicas e farmacêuticas (GUNDUZ, AKMAN, 2015; ZHU et al., 2011). Dentre os produtos do gênero disponíveis comercialmente, pode-se citar, como exemplos, os óleos de cártamo, coco, linhaça, chia, entre muitos outros.

Quando o óleo vegetal compõe a base dietética e alimentar, elementos como Cu, Zn, Fe, Mn, Ca podem atuar como nutrientes, sendo assim considerados essenciais para a saúde. Por outro lado, elementos como As, Cd, Hg, e Pb, podem apresentar efeitos potencialmente tóxicos para os seres humanos, a depender das suas concentrações nas amostras de óleos vegetais (MENDIL et al., 2009). Contudo, convém ressaltar que, os elementos essenciais também podem apresentar efeitos prejudiciais à saúde quando ingeridos de forma excessivamente elevada (ZHU et al., 2011). A presença de elementos traço essenciais e/ou potencialmente tóxicos em óleos vegetais comestíveis pode estar associada a diversos fatores. Eles podem ser absorvidos pelo vegetal principalmente a partir do solo onde as plantas foram cultivadas. Podem, também, ser introduzidos durante a exposição ambiental das espécies a uma grande variedade de elementos, bem como inseridos pela aplicação

de fertilizantes ou pesticidas utilizados nas plantações. Ou ainda incorporados durante o processo de produção e armazenamento do óleo (IEGGLI et al., 2011; MANZOOR, SHARMA, WANI, 2018; MAO et al., 2019). Estes, entre outros aspectos, tornam desejável a determinação mineral das espécies nutrientes e contaminantes presentes nos alimentos à base de ácidos graxos, uma vez que a concentração de metais traço presentes nestes produtos é um importante parâmetro para a avaliação da qualidade dos mesmos (HSU, JIANG, SAHAYAM, 2013).

No entanto, a determinação dos constituintes em amostras de óleos vegetais ainda é um grande desafio em termos de análise, uma vez que grande parte dos elementos são encontrados em níveis de concentração muito baixos neste tipo de amostras (NUNES et al., 2011; HE et al., 2014). Consequentemente diferentes métodos analíticos têm sido utilizados para a identificação e/ou quantificação de espécies químicas em óleos vegetais, como a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (BAKIRCIOGLU, TOPRAKSEVER, KURTULUS, 2014).

Além dos baixos níveis de concentração dos analitos, a alta complexidade das amostras de óleos vegetais, sua elevada viscosidade e alto teor de matéria orgânica, impõem consideráveis dificuldades para a sua aspiração/introdução nos atomizadores, aumenta a possibilidade de interferências durante as análises e de impactos negativos causados aos instrumentos de medidas (LEPRI et al., 2011).

Deste modo, para viabilizar as medições dos elementos de interesse em óleos vegetais por técnicas espectrométricas, as amostras devem ser previamente submetidas a procedimentos de preparo de amostras que possibilitem a transferência dos analitos presentes na matriz lipídica para uma solução final compatível com a técnica analítica selecionada.

1.2. PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS

Uma grande variedade de procedimentos de pré-tratamentos de amostras vem sendo empregada para a análise de amostras ricas em ácidos graxos. Entre estes, os principais incluem: (i) diluição com solventes adequados; (ii) emulsificação e/ou microemulsificação; (iii) transferências dos analitos para as soluções aquosas por extração e (iv) digestões assistidas por micro-ondas (MW) (KARA, FISHER, HILL, 2015).

A diluição das amostras com solventes apropriados é um procedimento de preparo rápido e muito simples, uma vez que se resume apenas na solubilização da amostra em um solvente orgânico adequado (MELLO et al., 2012). No entanto, muitos inconvenientes estão relacionados com a aplicação deste método de preparo, tais como: toxicidade dos solventes utilizados, necessidade do uso de padrões orgânicos para a etapa de calibração, baixa estabilidade dos analitos nos padrões orgânicos empregados para a calibração, interferências no processo instrumental, menor sensibilidade, menor precisão, altos custos. (BARROS et al., 2012; YASAR, BARAN, ALKAN, 2012). Devido a estes fatores, poucos trabalhos têm sido publicados na literatura envolvendo a diluição com solventes para análise de óleos vegetais.

Em 2011, Chaves e colaboradores propuseram um método para determinação simultânea de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S e Zn em amostras de biodiesel e óleos vegetais por ICP OES, após diluição das amostras com etanol. A deposição de material orgânico na tocha do instrumento de medida pôde ser reduzida utilizando a câmara de pulverização arrefecida. Para a etapa de calibração foram empregados padrões inorgânicos diluídos com etanol ou 1-propanol. A análise ainda contou com a utilização de um padrão interno de Ítrio para a correção das interferências não espectrais. O método proposto apresentou boa exatidão para as amostras analisadas face aos bons percentuais de recuperação com padrões inorgânicos e orgânicos, obtendo também precisão satisfatória nas medidas (Tabela 1.1).

Vique, Bouzas e López (2012) descreveram um procedimento analítico para a determinação direta de Cu, Fe, Cr, Mn e Ni em óleos de oliva extra-virgens por GF AAS, após diluição das amostras com metil isobutil cetona. Para fazer as análises nas amostras, as curvas de calibração foram preparadas com padrões inorgânicos diluídos em metil isobutil cetona. Embora o método tenha apresentado bons

resultados de exatidão e precisão (Tabela 1.1), a introdução de altos teores de compostos orgânicos no atomizador é um ponto importante a ser considerado. Esse evento pode acelerar os danos causados ao tubo de grafite reduzindo seu tempo de vida, além de gerar elevados sinais de fundo (do inglês *Background*) que podem resultar em interferências nas medidas, caso não sejam corrigidos.

Por outro lado, a formação de emulsões e/ou micro-emulsões é um procedimento alternativo bastante utilizado para o preparo de amostras de óleos vegetais. As emulsões são definidas como sistemas coloidais, formados por dois líquidos imiscíveis, como água e óleo, em que um deles está disperso no outro na forma de gotículas. São sistemas termodinamicamente instáveis, que necessitam de agitação mecânica ou manual para a sua formação, obtendo-se, assim, uma mistura estável e de aspecto turvo (LENG et al., 2018). No entanto, quando a agitação é cessada, as fases podem eventualmente se separar, após um determinado período de tempo. Em geral, a formação das emulsões é facilitada pelo uso de um agente emulsificante, tais como álcoois e surfactantes, que diminuem a tensão superficial da água, melhorando a interação entre os líquidos imiscíveis (ZHU et al., 2019). Por sua vez, as micro-emulsões são sistemas coloidais espontaneamente formados, constituídos por gotículas na escala nanométrica dispersas em um líquido imiscível (e.g. água e óleo), na presença de quantidades relativamente grandes de um surfactante, e frequentemente também um co-surfactante (McCLEMENTS, 2012; ASGARI et al., 2019). No entanto, a estabilidade das micro-emulsões pode ser facilmente perturbada, mediante agitação e alterações na composição, temperatura e pressão do sistema (BURGUERA, BURGUERA, 2011).

Tendo em vista fatores como simplicidade, tempo de análise, possibilidade do uso de padrões inorgânicos para a calibração, as emulsões e/ou microemulsões apresentam claras vantagens em relação aos outros procedimentos de preparo de amostras (VIEIRA et al., 2009). Por outro lado, algumas desvantagens importantes devem ser consideradas quando estes métodos são utilizados. O principal problema ao se utilizar emulsões e/ou microemulsões surge da necessidade em manter suas estabilidades por um período de tempo aceitável para a realização das análises (HUANG, JIANG, 2001; ESFANJANI, JAFARI, ASSADPOUR, 2017). Além disso, o processo de otimização, não é tão simples, visto que vários fatores como o efeito do tamanho das partículas, tipo e concentração do emulsificante, devem ser avaliados criteriosamente para obtenção de bons resultados analíticos (YASAR, BARAN,

ALKAN, 2012). Sem contar também que esses métodos ainda exigem diluição das amostras, o que afeta diretamente os limites de detecção e quantificação das medidas (VICENTINO, CASSELA, 2017).

A formação de emulsões como forma de preparo de amostras foi proposta por Chang e Jiang (2008) para a determinação de As, Cd e Hg em óleos de soja e amendoim, utilizando espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado associado a um sistema de injeção em fluxo com geração de vapor (FI-VG-ICP-MS). Uma emulsão do tipo óleo/água contendo 10% m v⁻¹ de óleo vegetal, 2% v v⁻¹ do emulsificante Triton X-100 e 1,2% v v⁻¹ de HCl foi preparada, e 200 µL foi injetada no sistema FI-VG-ICP-MS para realização das análises. Os autores relataram que as emulsões permaneceram estáveis por um período curto de tempo de apenas 20 min. Os desvios padrões relativos (RSD) obtidos para o método proposto variaram entre 2 e 9,7% para todas as determinações.

Em estudos realizados por Gunduz e Akman (2015), foram investigados traço de Pb, Cu, Cr, Ni e Cd em óleos de girassol, milho, oliva e avelã por GF AAS, após o preparo de emulsões e micro-emulsões das amostras. As emulsões foram preparadas misturando 1,0 g das amostras de óleos comestíveis com 0,1 g do surfactante Triton X-114 e 1,0 mL de tolueno. Após, a mistura foi completada para 10 mL com HNO₃ 0,2% v v⁻¹. Já para o preparo das microemulsões, 0,5 g dos óleos foram misturados com 0,1 mL de uma solução concentrada de HCl, sendo posteriormente avolumados para 10 mL com 2-propanol. Tanto as emulsões, quanto as microemulsões preparadas foram sonicadas em banho ultrassônico por 5 min. De acordo com os autores, ambas as soluções foram mantidas estáveis por pelo menos uma semana. Apesar da grande estabilidade alcançada, destaca-se o uso de solventes de elevada toxicidade e reagentes concentrados que vai de encontro a princípios preconizados pela química verde.

Roveda e Raposo (2019) desenvolveram métodos analíticos para a determinação de Mg em amostras de óleo vegetal, por F AAS, utilizando procedimentos de preparo envolvendo emulsões e microemulsões. As emulsões foram preparadas com 0,1 g das amostras em meio de etanol e Triton X-100 e as microemulsões em meio de n-butanol e Triton X-100. Para correção das interferências não espectrais, Cd, Co e Cu foram avaliados como possíveis padrões internos, sendo os melhores resultados obtidos quando se utilizaram Co e Cu, com linearidade ($R > 0,9972$) e RSD inferiores a 3,6%. A exatidão foi avaliada por meio da realização de

testes de adição e recuperação, sendo obtidas recuperações na faixa de 93,9 a 106,9% para todas as determinações.

Outro procedimento de preparo de amostras proposto para óleos vegetais consiste na extração líquido-líquido. As vantagens inerentes ao emprego desta forma de preparo incluem rapidez e simplicidade de implementação. A separação e a pré-concentração dos analitos de matrizes mais complexas para soluções aquosas também são outras vantagens de sua aplicação. No entanto, na maioria dos casos, as taxas de recuperações dos analitos são insatisfatórias apresentando baixa produtividade analítica quando comparado a outros métodos convencionalmente utilizados (TRINDADE et al., 2015). Além disso, são também necessárias a utilização de grandes quantidades de reagentes, o que caracteriza outra séria desvantagem deste procedimento (ALMEIDA et al., 2015). Adicionalmente, o uso de agentes complexantes e energia ultrassônica vêm sendo comumente explorados para auxiliar nas extrações dos analitos de amostras de óleos vegetais (TOKAY, BAGDAT, 2016; YAO et al., 2018).

Em 2016, Peronico e Raposo propuseram um método envolvendo um sistema de extração assistido por ultrassom para a determinação de Ca, Cu, Mg e Mn em amostras de óleos de cambre, níger, canola, cártamo e nabo forrageiro, utilizando F AAS. A extração dos metais da fase orgânica para a fase aquosa foi realizada sob sonicação empregando uma solução ácida diluída como extrator.

Além dos procedimentos citados, o aquecimento por radiação micro-ondas utilizando frascos fechados também tem sido comumente empregado na decomposição de amostras ricas em gorduras (BARELA et al., 2017; DOS ANJOS et al., 2018). De forma geral, os procedimentos de decomposição com micro-ondas são normalmente conduzidos na presença de ácidos minerais concentrados e oxidantes, como HNO_3 e HCl , usados isoladamente ou combinados entre si, ou ainda com um oxidante auxiliar, como H_2O_2 , sob altas temperaturas e pressões (KRUG, ROCHA, 2016).

Muitas vantagens são decorrentes do uso das estratégias de preparo de amostras com aquecimento por micro-ondas em sistemas fechados. Além de acelerar as decomposições e minimizar os riscos de contaminações e perdas de elementos voláteis, esses tratamentos ainda exibem melhores precisões e reprodutibilidades quando comparados aos métodos de preparo realizados em sistemas abertos (CINDRIC et al., 2012; NGAH, YAHYA, 2012; BARELA et al., 2018). Desta forma,

vários autores propuseram o uso de decomposição assistida por micro-ondas como forma de tratamento da amostra para a análise de óleos vegetais.

Em 2010, González e colaboradores desenvolveram uma metodologia baseada na determinação multielementar em óleo de argan marroquino, utilizando ICP OES. As decomposições das amostras foram efetuadas com aquecimento por radiação micro-ondas utilizando HNO_3 e H_2O_2 . A exatidão do método foi assegurada por meio da realização de estudos de adição e recuperação, sendo obtidos valores de recuperação quantitativos para todos os elementos avaliados. O método apresentou também boa precisão, com RSD inferiores a 7% para todas as determinações.

Em estudos realizados por Zhu e colaboradores (2011) foram determinados os teores de Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Ni, Pb e As em nove variedades de óleos vegetais comestíveis consumidos na China, utilizando ICP OES e GF AAS, após decomposição por micro-ondas. As decomposições foram efetuadas misturando 1,0 g das amostras com 6 mL de HNO_3 concentrado e 2 mL de H_2O_2 concentrado em sistema de micro-ondas durante um tempo total de 32 min e potência máxima de 1300 W. O método apresentou resultados concordantes com os valores dos materiais de referência certificados (CRM) utilizados e os RSD estavam abaixo de 10% para todas as determinações.

Já em 2014, Martínez e colaboradores desenvolveram um método para determinação dos teores de As, Cu, Fe, Pb, Al, Cd, Co, Cr, Ni, Sb e V em óleos de oliva virgem, do bagaço de azeitonas e frutos das azeitonas, utilizando ICP-MS, após decomposição assistida por micro-ondas com HNO_3 e H_2O_2 . O método foi validado utilizando um padrão oleoso multielementar e realizando ensaios de adição e recuperação com soluções padrões aquosas. Os resultados obtidos foram satisfatórios e os RSD foram inferiores a 10% para todas as determinações.

A Tabela 1.1 resume informações a respeito de alguns trabalhos que foram publicados nos últimos 10 anos na literatura, envolvendo os procedimentos de preparo de amostras apresentados. Dentre os trabalhos publicados, nota-se que a maior parte deles tem se dedicado ao uso de técnicas de espectrometria atômica, baseadas no uso de atomizadores de plasma, como ICP OES e ICP-MS, para a determinação de elementos traço em óleos vegetais. Esses métodos são comumente utilizados por apresentarem maiores vantagens em termos de sensibilidade e menor efeito de interferências (ALMEIDA et al., 2015; BARBOSA et al., 2015). Apesar da elevada sensibilidade e seletividade das técnicas espectrométricas, a determinação elementar

em amostras de natureza lipídica sobretudo requer a necessária transformação dos analitos presentes na matriz em uma forma inorgânica simples.

Dentre as diferentes estratégias de preparo de amostras mencionadas, o aquecimento por radiação micro-ondas em sistemas fechados ainda é o procedimento de preparo que permite maior transferência das espécies inorgânicas de matrizes lipídicas para as soluções finais com menor comprometimento dos resultados analíticos.

Todavia, apesar de apresentar menor consumo de reagentes em relação aos demais procedimentos citados, esta forma de preparo ainda demanda o consumo de quantidades consideráveis de reagentes caros e com alto grau de pureza para a decomposição de amostras de óleos vegetais. Logo, o desenvolvimento de novos procedimentos de preparo, que atendam aos princípios preconizados pela química verde, com o mínimo consumo de reagentes, e geração de resíduos tóxicos, torna-se necessário.

Neste sentido, destaca-se o uso do persulfato, como reagente alternativo para a investigação de um novo procedimento de preparo de amostras baseado na melhoria do processo de decomposição dos óleos comestíveis, sob energia de radiação MW; bem como, na redução do consumo de reagentes de elevado custo e geração de efluentes.

Tabela 1.1 – Procedimentos empregados no preparo de amostras de óleos vegetais para determinação da composição elementar (Parte 1).

Tratamento da amostra	Técnica de determinação	Amostras	Analitos	Parâmetros analíticos	Referências
Digestão assistida por micro-ondas	F AAS e GF AAS	Óleos comestíveis	Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Co, Cd	Recuperações %: 96 - 99 RSD %: < 10	Mendil et al., 2009
	ICP OES	Óleo de argan	Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, V e Zn	Recuperações %: 91 - 125 RSD %: 0,5 - 7 LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$): 0,012 - 11	González et al., 2010
	ICP OES e GF AAS	Óleos vegetais	Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Ni, Pb e As	Recuperações %: 96 - 106 RSD %: < 10 LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$): 0,010 - 0,35	Zhu et al., 2011
	ICP-MS	Óleos vegetais	As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb e Sn	Recuperações %: 96 - 103 RSD %: 2,8 - 6,1 LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$): 0,005 - 0,038	Bakkali et al., 2012
	ICP-MS	Óleos vegetais	As, Cu, Fe, Pb, Al, Cd, Co, Cr, Ni, Sb e V	Recuperações %: 88 - 112 RSD %: < 10 LOD (ng g^{-1}): 1,8 - 600	Martínez et al., 2014
Diluição com solventes orgânicos	ICP OES	Óleos vegetais e biodiesel	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S e Zn	Recuperações %: 87 - 116 RSD %: < 5 LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$): 0,001 - 0,4	Chaves et al., 2011
	GF AAS	Óleos de oliva extra virgens	Cu, Fe, Cr, Mn e Ni	Recuperações %: 97,9 - 98,8 RSD %: 3,4 - 4,7	Vique, Bouzas e López, 2012

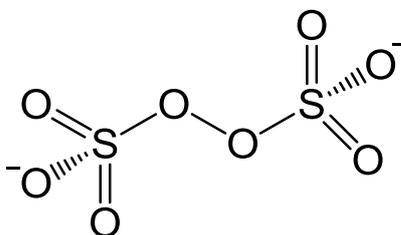
Tabela 1.1 – Procedimentos empregados no preparo de amostras de óleos vegetais para determinação da composição elementar (Parte 2).

Tratamento da amostra	Técnica de determinação	Amostras	Analitos	Parâmetros analíticos	Referências
Emulsão	FI-VG-ICP-MS	Óleos de Soja e amendoim	As, Cd e Hg	RSD %: 2 - 9,7 (As e Hg); 26 (Cd) LOD (ng g ⁻¹): 0,01 - 0,04	Chang e Jiang, 2008
	ETV-ICP-MS	Óleos vegetais	Cu, As, Hg e Pb	RSD %: < 10 LOD (ng g ⁻¹): 0,4 - 1,1	Hsu, Jiang e Sahayam, 2013
Microemulsão	GF AAS	Óleos vegetais e biodiesel	As	Recuperações %: 95 - 110 RSD %: ≤ 3 LOD (mg kg ⁻¹): 0,3	Vieira et al., 2009
Emulsão e Microemulsão	GF AAS	Óleos de girassol, milho, oliva e avelã	Pb, Cu, Cr, Ni e Cd	LOD (ng g ⁻¹): 4,2 - 24,9 (emulsões); 6,2 - 25,6 (microemulsões)	Gunduz e Akman, 2015
	F AAS	Óleos vegetais	Mg	Recuperações %: 93,9 - 106,9 RSD %: < 3,6 LOD (µg g ⁻¹): 0,1 - 0,2	Roveda e Raposo, 2019
Extração	F AAS	Óleos de crambe, níger, canola, cártamo e nabo forrageiro	Cu, Mn, Ca e Mg	Recuperações %: 89,0 - 105,9 RSD %: 0,52 - 6,13 LOD (µg g ⁻¹): 333,4 - 666,7 (Cu, Mn e Ca); LOD (mg g ⁻¹): 3,5 (Mg)	Peronico e Raposo, 2016
	F AAS	Óleo de soja, canola e girassol	Cu, Fe, Ni e Zn	RSD %: 1,4 - 3,6 LOD (µg g ⁻¹): 0,012 – 0,063 LOQ (µg g ⁻¹): 0,04 - 0,21	Trindade et al., 2015

1.3. PERSULFATO

O íon persulfato ($S_2O_8^{2-}$), também conhecido como peroxidissulfato ou peroxodissulfato, trata-se de um reagente oxidante forte comumente utilizado na degradação de compostos orgânicos (MATZEK, CARTER, 2016; LIU, WU, CHEN, 2018). Este reagente é constituído por dois íons sulfato ligados entre si por uma ligação do tipo peroxo (O-O), conforme ilustrado na Figura 1.2.

Figura 1.2 – Estrutura molecular do íon persulfato (Adaptado de WACLAWEK et al., 2017).



Com base na sua capacidade oxidante, o íon persulfato ganhou grande notabilidade como agente oxidante alternativo para o processo de degradação de matéria orgânica envolvendo técnicas de remediação ambiental (TSITONAKI et al., 2010; CHEN, JHOU, HUANG, 2014; ZHAO et al., 2014).

Paralelamente a esses processos de descontaminação ambiental, também têm sido relatadas, na literatura, investigações baseadas no uso do persulfato em procedimentos de preparo de amostras visando, predominantemente, a determinação do teor de N e P em amostras de água (DE BORBA et al., 2014; DAYTON, WHITACRE, HOLLOWMAN, 2017). Dentre os sais de persulfato disponíveis, o emprego do persulfato de amônio $(NH_4)_2S_2O_8$, tem se revelado como um dos mais adequados para o preparo de amostras, devido à sua elevada solubilidade em água (228 g L^{-1} a 20°C), baixa toxicidade a longo prazo e baixo custo (LEUNG et al., 2011). Somado a estes fatos, esse sal de persulfato também apresenta pureza analítica adequada para o preparo de amostras, o que justifica o seu emprego em procedimentos que necessitam da degradação da matéria orgânica.

O uso do persulfato como agente oxidante, vem se mostrando, em vários aspectos, mais vantajosos e promissores para a oxidação da matéria orgânica comparado a outras espécies oxidantes convencionais, como H_2O_2 , por exemplo. Uma das vantagens da oxidação com o íon $S_2O_8^{2-}$ está associada ao fato do seu

potencial padrão de redução ($E_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^\circ = + 2.01 \text{ V}$) ser superior ao potencial padrão de redução do H_2O_2 ($E_{H_2O_2/H_2O}^\circ = + 1.8 \text{ V}$), o que, conseqüentemente, lhe confere um maior poder oxidante em relação ao H_2O_2 (PATNAIK, 2004).

Além disso, o persulfato requer uma menor energia para a dissociação da sua ligação peroxo, apresenta maior estabilidade e custos relativamente mais acessíveis em relação ao H_2O_2 , como mostrado na Tabela 1.2 (HUANG et al., 2005; YAN, LIU, HUANG, 2013; WACLAWEK et al., 2017).

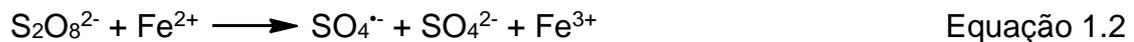
Tabela 1.2 – Comparação entre algumas características do persulfato e do peróxido de hidrogênio (Adaptado de WACLAWEK et al., 2017).

Espécie oxidante	Preço médio (USD/kg)	Tempo de vida médio em água	Energia de dissociação da ligação O-O (kJ/mol)
H_2O_2	1,5	Horas a dias	213
$S_2O_8^{2-}$	0,74	> 5 meses	92

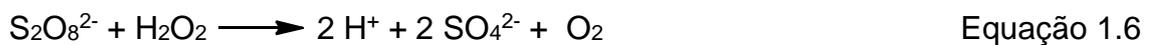
Apesar de ser um oxidante poderoso as reações de oxidação diretas com o íon $S_2O_8^{2-}$ são lentas para a decomposição de compostos orgânicos (WACLAWEK et al., 2017). Contudo, é possível recorrer ao uso de catalisadores ou à prévia decomposição do persulfato para favorecer a cinética de suas reações de oxidação (COTTON, WILKINSON, 1972; ZHANG et al., 2015; LIU, WU, CHEN, 2018).

A decomposição dos íons $S_2O_8^{2-}$ tem como produto de reação o ânion radicalar sulfato ($SO_4^{\cdot-}$), o qual consiste em uma espécie altamente instável, reativa e que apresenta potencial padrão de redução excedente ao de sua espécie geradora ($E_{SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-}}^\circ = + 2,5 \text{ a } 3,1 \text{ V}$) (WOJNÁROVITS, TAKÁCS, 2019).

Estudos apontam que o ânion radicalar sulfato pode ser formado pela clivagem homolítica da ligação peroxo, mediante aquecimento ou irradiação do íon $S_2O_8^{2-}$ (Equação 1.1), assim como, por reações de oxirredução do íon $S_2O_8^{2-}$ com espécies metálicas apropriadas (Equação 1.2) (MATZEK, CARTER, 2016; WACLAWEK et al., 2017).



Ademais, a alta reatividade do ânion radicalar $\text{SO}_4^{\cdot-}$ em solução, pode ainda dar início a uma sucessão de reações, bem como à geração de outras espécies oxidantes. O radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ formado (Equação 1.1 e Equação 1.2) pode oxidar moléculas de água para formar radical hidroxila (Equação 1.3). Este por sua vez, por uma sequência de reações radicalares, tanto de propagação quanto de terminação, pode levar à formação de outros compostos oxidantes, tais como HSO_5^- , H_2O_2 e O_2 , (Equação 1.4 a 1.6), os quais auxiliam no processo de degradação das amostras (SANTANA et al., 2015; MATZEK, CARTER, 2016).

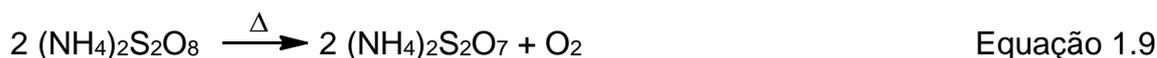


Todavia, a coexistência de material orgânico e íons metálicos na solução, pode impedir o processo de formação de compostos oxidantes no meio reacional pela ação do ânion radicalar sulfato (Equação 1.7 e Equação 1.8) (HUANG, COUTTENYE, HOAG, 2002).



Outras decomposições menos usuais do persulfato descritas na literatura, apontaram para a formação de espécies químicas diferentes dos íons radicalares sulfato. Erdey, Gál e Liptay (1964), e Vorsina e Mikhailov (1996) demonstraram através de seus estudos, que a decomposição térmica do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em fase sólida conduz à formação do gás SO_3 , e que a temperatura envolvida neste processo é um ponto crucial para que a reação ocorra. De acordo com os autores, o processo de decomposição do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ocorre na temperatura de 180 °C, com formação do reagente piro-sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$) (Equação 1.9). Eles ainda propuseram

que essa conversão se dá a partir da formação da espécie radicalar $\text{SO}_4^{\cdot-}$ que, ao interagir com o excesso de íons $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ presentes no meio, leva à formação do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$. O piro sulfato produzido, por sua vez, se decompõe quando aquecido a uma temperatura superior a $250\text{ }^\circ\text{C}$, levando à formação do gás trióxido de enxofre (Equação 1.10).



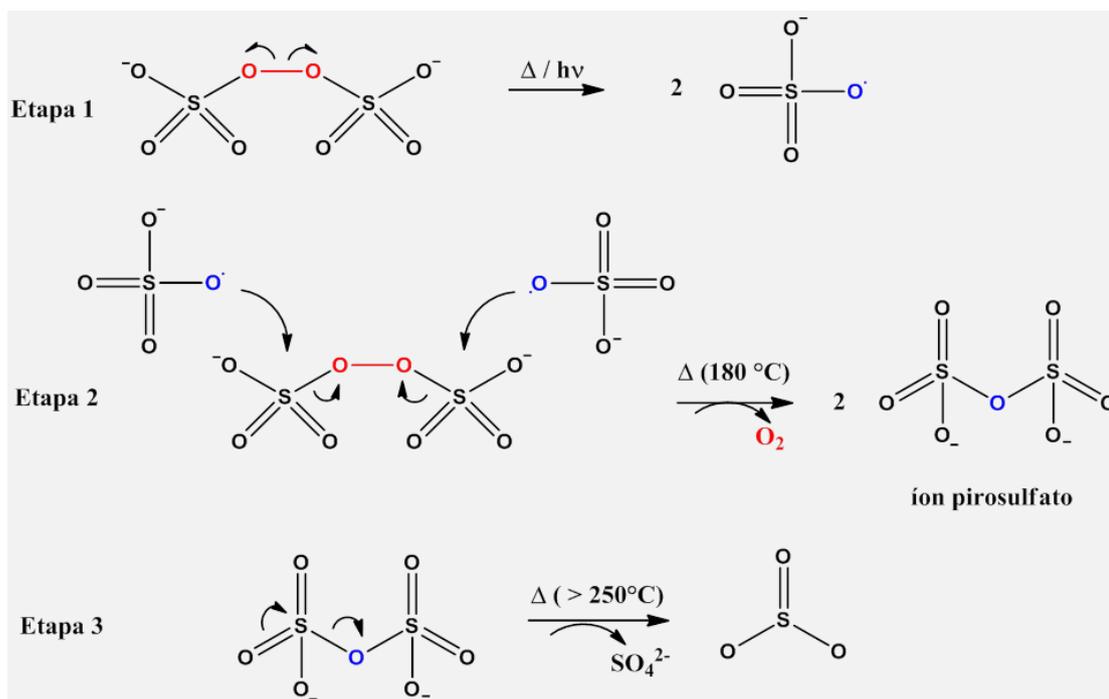
Com base nas informações contidas nos trabalhos supracitados, Santana (2014), sugeriu uma proposta de mecanismo para a formação do SO_3 (Figura 1.3). Por meio de uma evidência experimental obtida em seus estudos sobre o persulfato, o autor verificou que comportamento similar ocorre ao se aquecer soluções concentradas de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ por radiação de MW. De acordo com suas observações, para que a formação da espécie gasosa SO_3 ocorra de forma apreciável, é de fundamental importância que haja, no meio reacional, altas concentrações de persulfato. Segundo o seu modelo, é necessário que ainda exista íons $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em excesso no meio após a formação do ânion radicalar $\text{SO}_4^{\cdot-}$, permitindo, assim, a formação do íon piro sulfato que é a espécie que dá origem ao gás SO_3 .

No que se refere às temperaturas necessárias para promover o desenvolvimento das reações apresentadas na Figura 1.3, o uso da radiação de micro-ondas destaca-se como a forma de aquecimento mais adequada para a obtenção do SO_3 , em vista das maiores temperaturas atingidas em intervalos de tempos menores com o auxílio desse sistema. Adicionalmente, fenômenos de superaquecimento foram associados ao aquecimento por micro-ondas, onde foi possível alcançar temperaturas superiores ao ponto de ebulição de diferentes solventes (HORIKOSHI et al, 2018).

Costa e colaboradores (2009) demonstraram, em seu trabalho, que o aquecimento pela irradiação com micro-ondas mostrou-se mais eficiente na decomposição do íon persulfato em relação aos procedimentos baseados no aquecimento condutivo. Fatores como o superaquecimento localizado, a presença de frascos transparentes à radiação MW, o alinhamento das moléculas ao campo elétrico da radiação MW e a migração iônica são alguns dos aspectos que explicam o aumento

substancial da temperatura em sistemas aquecidos por micro-ondas e que garantem ao seu processo de decomposição melhor eficácia e rapidez (BAGHURST, MINGOS, 1992; SHAZMAN et.al., 2007).

Figura 1.3 – Mecanismo de formação do SO_3 conduzido pela decomposição térmica de soluções supramolares de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, proposto por Santana e Korn (2014).



É sabido que óxidos de enxofre reagem prontamente com compostos orgânicos insaturados promovendo-lhes maior solubilidade em solução devido à formação de compostos sulfonados (GILBERT, 1962; SAULS, RUEGGEBERG, 1956). Sendo assim, a possível formação do gás SO_3 pela decomposição térmica de soluções concentradas de persulfato se mostraria especialmente atrativa para a área de preparo de amostras. Uma vez que produzido, o gás SO_3 pode aumentar a solubilidade de amostras ricas em ácidos graxos em meio aquoso, promovendo a obtenção de processos de decomposição ácida mais eficientes.

Kremers (1971) comprovou através de seus estudos a possibilidade de sulfonação do óleo de mamoma com SO_3 , tendo o produto de reação formado excelente solubilidade em água e estabilidade ácida aprimorada. O processo de sulfonação ainda demonstrou ser consideravelmente mais rápido e conseqüentemente mais econômico, reduzindo o tempo de decomposição.

Dentro desse contexto, observa-se que o uso do persulfato em procedimentos de preparo de amostras foi sempre embasado na sua elevada capacidade oxidante. Até onde se sabe, não existe nenhum trabalho publicado na literatura que utilize soluções de persulfato para a produção de reagentes, que não os íons radicalares sulfato. Nesse aspecto, esse trabalho teve por objetivo investigar o desenvolvimento de um novo método de preparo, baseado na produção de reagentes gerados *in situ* pela decomposição térmica de soluções de persulfato, auxiliadas por um sistema de frascos duplos com aquecimento por radiação de micro-ondas em sistemas fechados.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como finalidade desenvolver um novo método de preparo de amostras baseado na produção de reagentes gasosos pela decomposição térmica de soluções supramolares de persulfato de amônio em frascos fechados com aquecimento em forno de micro-ondas de cavidade, bem como avaliar o efeito dos reagentes produzidos sobre a solubilização/decomposição de amostras de óleos comestíveis visando a análise elementar.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Realizar ensaios qualitativos para avaliação da composição e reatividade dos reagentes gasosos gerados durante a decomposição de soluções supramolares de persulfato;
- b) Otimizar as condições do procedimento de decomposição ácida para amostras de óleo comestível, tais como, temperatura, tempo e concentração de reagentes;
- c) Validar o método proposto através da determinação dos parâmetros analíticos: limites de detecção e de quantificação, faixa dinâmica linear, precisão e exatidão;
- d) Aplicar o método proposto em amostras distintas de óleos comestíveis.

CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultra-pura com resistividade específica de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a 25°C , obtida em sistema purificador PURELAB Option- Q (ELGA, Reino Unido).

Para a realização dos procedimentos de decomposição foram utilizadas soluções supramolares (2 mol L^{-1}) de persulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Fisher Scientific, USA), bem como ácido nítrico, HNO_3 P.A (Merck, Alemanha) purificado em um destilador de ácido (Milestone, *sub-boiling distillation*), ácido sulfúrico H_2SO_4 P.A (Merck, Alemanha), e peróxido de hidrogênio, H_2O_2 30% (v v^{-1}) (Merck, Alemanha).

A avaliação preliminar dos processo de degradação promovido íon persulfato, foi realizada frente a uma amostra modelo: solução 0,1% m v^{-1} do reagente vermelho de metila (Synth, Brasil). Já para as investigações qualitativas dos gases gerados pela decomposição térmica das soluções de persulfato de amônio, foram utilizadas soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cinética Química Ltda., Brasil).

Foram preparadas soluções multielementares de trabalho para a construção das curvas de calibração a partir de soluções padrões contendo 10000 mg L^{-1} de Ca e Na (SpecSol, Brasil), 4000 mg L^{-1} de P (SpecSol, Brasil) e 1000 mg L^{-1} de As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn (SpecSol, Brasil) em HNO_3 5% v v^{-1} . Para as determinações por ICP OES, foi preparada uma solução multielementar para Ca, Na e P na concentração de 500 mg L^{-1} e de Cu, Fe, Mn e Zn na concentração de 20 mg L^{-1} . Já para as medidas por ICP-MS, foi preparada uma solução multielementar para As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb e Se na concentração de 2 mg L^{-1} . A faixa de concentração avaliada na etapa de calibração foi de 0 a 50 mg L^{-1} para os elementos Ca, Na e P, e de 0 a 2 mg L^{-1} para os elementos Cu, Fe, Mn e Zn, para as análises por ICP OES. Já, para as determinações por ICP-MS a faixa de concentração para a calibração foi de $0,5$ a $250,0 \mu\text{L L}^{-1}$ para As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb e Se.

Para a determinação dos teores de carbono orgânico dissolvido nos digeridos, realizadas por ICP OES, foi preparada uma solução de carbono na concentração de 50000 mg L^{-1} a partir de ácido cítrico monohidratado (J.T.Baker, México), sendo que a concentração dos padrões para a calibração variaram de 0 a 6000 mg L^{-1} . Para as

medidas feitas por ICP-MS, foram adicionados 2 μL de uma solução multielementar contendo os elementos Sc, Ge, Rh e Tl na concentração de 100 mg L⁻¹, utilizados como padrão interno para cada replicata da amostra, branco analítico e também a cada ponto da curva de calibração.

A descontaminação de vidrarias, frascos plásticos e materiais de uso em geral, foi realizada em banho de HNO₃ 10% v v⁻¹, por no mínimo 12 h. Em seguida, os materiais foram lavados abundantemente com água deionizada e secos em temperatura ambiente. Quando necessário, os frascos confeccionados em polifluoralcoxi (PFA), utilizados no forno de micro-ondas com cavidade, também foram submetidos à descontaminação em estufa na temperatura de 180 °C por um período de 3 h.

3.2. AMOSTRAS

Amostras com alto teor de gorduras insaturadas comumente consumidas em dietas alimentares tais como: óleo de cártamo, óleo de coco, óleo de linhaça dourada e óleo de chia, foram adquiridas em estabelecimentos comerciais da cidade de Salvador na forma de cápsulas gelatinosas e submetidas à decomposição em sistemas aquecidos por micro-ondas.

Para cada rodada de decomposição o conteúdo de 2 ou 3 cápsulas do óleo comestível foi transferido para um vidro de relógio, homogeneizado manualmente com auxílio de uma colher plástica, e posteriormente pesado diretamente nos frascos de digestão empregando uma pipeta de Pasteur. As massas de amostra submetidas à decomposição (ca. 0,250 g) foram equivalentes a 25% da massa total das cápsulas dos óleos comestíveis avaliados.

3.3. INSTRUMENTAÇÃO

A decomposição das amostras de óleos comestíveis foi realizada em forno de micro-ondas com cavidade, modelo Start D (Milestone, Bergamo, Itália), com rotor equipado para 10 frascos com volume interno de 100 mL. A determinação da acidez residual nos digeridos foi realizada com titulador automático, modelo 848 Titrino Plus (Metrohm, Herisau, Suíça).

As análises espectrométricas foram realizadas em ICP OES, modelo VISTA PRO (Varian, Mulgrave, Austrália), simultâneo, com arranjo axial, câmera de nebulização *Sturman-Master* e nebulizador *V-Groove*. O alinhamento óptico do instrumento foi realizado com solução de Mn 5,0 mg L⁻¹ e a calibração do sistema óptico foi feita com uma solução multielementar. As linhas espectrais foram escolhidas de acordo com a sensibilidade adequada para a determinação dos elementos em baixas e altas concentrações e considerando-se as intensidades dos sinais de emissão dos analitos. Os parâmetros instrumentais adotados para as determinações das medidas realizadas no ICP OES encontram-se sumarizados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Condições instrumentais para as determinações por ICP OES.

Características	Parâmetros
Rádio-frequência do gerador (MHz)	40
Sistema óptico - Policromador	Grade de difração <i>Echele</i> e prisma de dispersão de CaF ₂
Potência de medida (W)	1300
Tempo de integração do sinal (s)	1,0
Câmara de nebulização	<i>Sturman-Masters</i>
Nebulizador	Ranhura em V
Detector sólido com arranjo de dispositivo de carga acoplada (CCD)	(167- 785 nm)
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,70
Elementos determinados e linhas espectrais adotadas (nm)	C (193,027); Ca (422,673); Zn (213,857); Cu (324,754); Fe (238,204); Mn (260,568); Na (568,821) e P (213,618)

As determinações dos analitos também foram realizadas em ICP-MS com analisador quadrupolo, modelo X SERIES 2 (Thermo Scientific, EUA). A configuração do instrumento utilizou uma câmara de nebulização resfriada por sistema Peltier, com pérola de impacto, tocha de quartzo de parte única com injetor de 1,5 mm e

nebulizador concêntrico. Foram selecionados os seguintes isótopos para cada elemento determinado pelo modo de operação padrão: ^{75}As , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{60}Ni , ^{206}Pb , ^{82}Se e ^{111}Cd . As condições operacionais do ICP-MS empregadas para determinação elementar encontram-se apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Condições instrumentais para as determinações por ICP-MS.

Parâmetros	Especificações
Potência de RF (W)	1300
Extração, V	- 137
Vazão do gás do plasma (L min^{-1})	13,0
Vazão do gás auxiliar (L min^{-1})	0,7
Vazão do gás de nebulização (L min^{-1})	0,89
Condições	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}^+ < 2\%$ e $^{137}\text{Ba}^{++} / ^{137}\text{Ba}^+$
Modo de análise	Peak Jump
Tempo de parada (ms)	10
Replicatas	3
Sweeps	100
Inclinação Hexapole, V	- 4,0
Isótopos determinados	^{75}As , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{60}Ni , ^{206}Pb , ^{82}Se e ^{111}Cd

As medidas colorimétricas realizadas para avaliação preliminar da fase gasosa gerada pela decomposição térmica de soluções de persulfato foram efetuadas com espectrofotômetro UV-Vis modelo T-60 (PG Instruments, Reino Unido).

Para a caracterização da estrutura cristalina do sólido formado pela interação da solução BaCl_2 e a fase gasosa, gerada pela decomposição da solução de persulfato, foi empregado difratômetro de raios X (DRX) modelo XRD-6000 (Shimadzu, Japão). Para essa análise, usou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40,0 kV e 30,0 mA. O difratograma da amostra foi obtido na faixa de varredura entre 5° a 80° , com velocidade de varredura $2,0 \text{ graus min}^{-1}$. A amostra foi analisada à temperatura ambiente, após ser seca e pulverizada. O resultado obtido foi

tratado através do software PANalytical Highscore Plus 4.7.0, utilizando, como referência, a base de dados Inorganic Crystal Structure Database - ICSD.

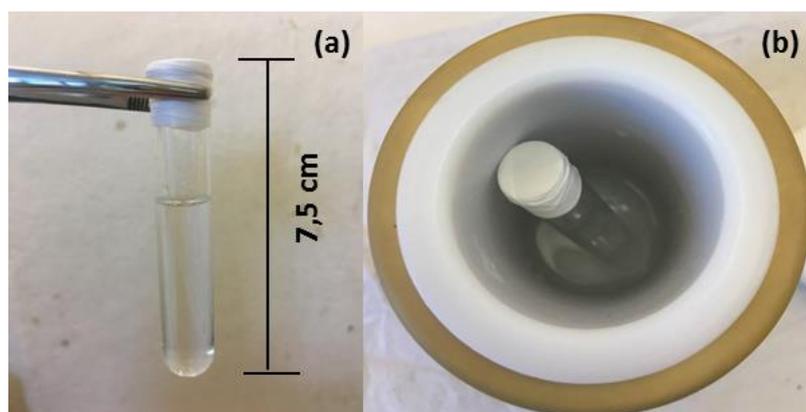
3.4. PROCEDIMENTOS

3.4.1. Avaliação dos reagentes gasosos gerados pela decomposição térmica de soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, irradiadas por micro-ondas

Para viabilizar a formação da espécie gasosa SO_3 em meio aquoso, fez-se necessário empregar as soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ de forma separada da amostra, uma vez que a coexistência de material orgânico e radicais sulfato na solução desfavorece esse processo, como demonstrado na Equação 1.7 (Capítulo 1). Para tanto, fez-se a utilização de um sistema de frascos duplos fechados em forno de MW com cavidade.

Este sistema consiste do uso de um frasco de decomposição, no qual a amostra é adicionada, acompanhado de um tubo auxiliar de decomposição (TAD), que por sua vez, ao ser preenchido com solução ácida de persulfato foi vedado com membrana semipermeável de politetrafluoretileno (PTFE) para impedir a projeção da mesma durante a decomposição. O TAD utilizado é confeccionado em material de vidro borossilicato com capacidade de 5 mL, diâmetro interno de 12 mm e comprimento aproximado de 75 mm (Figura 3.1).

Figura 3.1 – (a) Tubo auxiliar de decomposição (TAD) vedado com membrana semipermeável de politetrafluoretileno; (b) Frasco de decomposição de PFA para micro-ondas com cavidade contendo o TAD.



Deste modo, para a investigação preliminar do processo de decomposição promovido pelo íon persulfato, cerca de 8,0 mL de uma solução 0,1% ($m v^{-1}$) de vermelho de metila foi decomposta em diversos ensaios empregando o sistema de frascos duplos mencionado.

Inicialmente, para a avaliação da influência do uso direto e indireto (com emprego do TAD) de persulfato no processo de decomposição da solução do corante em estudo, soluções $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ foram empregadas em dois tipos de ensaios distintos. No primeiro, a solução ácida de persulfato (em $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) foi usada: (i) sem contato direto com o corante presente no frasco de digestão, através do uso do TAD semipreenchido com 3,5 mL da solução; (ii) misturando-se 2,0 mL (volume reduzido em função do volume morto que permanece no TAD no experimento *i*) da solução, com o corante diretamente no frasco de digestão. Posteriormente, para avaliações complementares do processo de formação da fase gasosa gerada pela decomposição do persulfato de amônio, foram realizados ensaios usando soluções distintas. Para tanto, os TAD, que acompanham os frascos de decomposição contendo a solução do corante, foram preenchidos individualmente com 3,5 mL das soluções (i) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} em H_2SO_4 $0,9 \text{ mol L}^{-1}$; (ii) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} e, (iii) de H_2SO_4 $0,9 \text{ mol L}^{-1}$.

De mesmo modo, investigações qualitativas a respeito da espécie gasosa gerada, foram realizadas com solução de BaCl_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Para isto, 8,0 mL da solução de BaCl_2 foram adicionadas aos frascos de digestão e submetidas a aquecimento por MW na presença do TAD contendo às mesmas soluções mencionadas acima.

Todos os experimentos realizados foram executados em duplicata, devido às limitações instrumentais (número de frascos de digestão disponíveis no início do trabalho para serem usados em uma única rodada). O programa de aquecimento utilizado em todas as investigações foi executado em duas etapas, com: (i) rampa de aquecimento até $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min e, (ii) manutenção da temperatura a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 min.

As soluções obtidas após degradação do corante vermelho de metila foram transferidas para tubos de polipropileno e aferidas com água ultrapura para um volume final de 15 mL, sendo posteriormente analisadas quanto aos seus aspectos visuais e realizadas análises espectrofotométricas das mesmas, na região UV-vis do espectro ($\lambda = 200$ a 750 nm)

Já as soluções obtidas do conjunto de ensaios envolvendo os íons Ba^{2+} , foram filtradas, e no caso de ter sido formado um precipitado, este foi previamente seco em estufa a 100 °C por 1h, pulverizado mecanicamente e analisado por DRX para caracterização da estrutura cristalina do sólido formado.

3.4.2. Procedimento de otimização dos parâmetros de decomposição ácida

Para obter máxima eficiência de decomposição das amostras, foi realizada a otimização dos parâmetros de decomposição ácida das amostras de óleo de cártamo com micro-ondas de cavidade, no tocante à temperatura (150, 180 e 210 °C), tempo de decomposição (23, 30, 35 e 40 min) e concentração de ácido nítrico (3,5; 5,0; 7,0 e 14,0 mol L⁻¹). As massas de amostras pesadas para todas as decomposições foram de aproximadamente 0,250 g. Após a pesagem das amostras, 8,0 mL da solução nítrica escolhida foram adicionadas diretamente aos frascos do MW e combinadas, ou não, com a presença do TAD preenchido com 3,5 mL da solução de $(NH_4)_2S_2O_8$ (2 mol L⁻¹) em meio de H_2SO_4 (0,9 mol L⁻¹), para auxiliar no processo de decomposição da matéria orgânica pela geração dos reagentes *in situ*.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata tendo um branco analítico para cada condição diferente empregada (com e sem persulfato). Os brancos analíticos consistiam em soluções resultantes de todas as etapas do procedimento analítico, na ausência das amostras. Os programas de aquecimento adotados para a otimização do método de decomposição proposto foram executados em duas etapas conforme ilustrados na Tabela 3.3. Ao final das decomposições das amostras, os digeridos foram transferidos para tubos de polipropileno graduados e diluídos para um volume final de 20 mL. E, por fim, para a avaliação da eficiência do procedimento de decomposição proposto e escolha das condições ótimas de trabalho, foram tomados como parâmetros de resposta o aspecto visual e teor de carbono orgânico dissolvido (DOC) presente nos materiais digeridos.

Para efeito de comparação, após a otimização do método, uma rodada de decomposição foi realizada com a adição direta da solução de persulfato à amostra no frasco de MW e comparado com o procedimento de decomposição proposto neste trabalho.

Tabela 3.3 – Programas de aquecimento avaliados na decomposição das amostras de óleo de cártamo em forno de micro-ondas com cavidade, por HNO₃ com ou sem o auxílio do TAD.

Programa de Aquecimento 1 (P1)			
ETAPA	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (W)
Rampa	150	15	1000
Patamar	150	8	1000
Resfriamento	-	25	

Programa de Aquecimento 2 (P2)			
ETAPA	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (W)
Rampa	180	15	1000
Patamar	180	8	1000
Resfriamento	-	25	

Programa de Aquecimento 3 (P3)			
ETAPA	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (W)
Rampa	210	15	1000
Patamar	210	8	1000
Resfriamento	-	25	

Programa de Aquecimento 4 (P4)			
ETAPA	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (W)
Rampa	210	15	1000
Patamar	210	15	1000
Resfriamento	-	25	

Programa de Aquecimento 5 (P5)			
ETAPA	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (W)
Rampa	210	15	1000
Patamar	210	20	1000
Resfriamento	-	25	

Programa de Aquecimento 6 (P6)			
ETAPA	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (W)
Rampa	210	15	1000
Patamar	210	25	1000
Resfriamento	-	25	

Programa de Aquecimento 7 (P7)			
ETAPA	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (W)
Rampa	210	25	1000
Patamar	210	15	1000
Resfriamento	-	25	

3.4.3. Determinação da acidez residual

Medidas de acidez residual foram realizadas a partir de 100 µL dos digeridos obtidos nas decomposições realizadas em condições ótimas, com e sem adição direta (ou indireta) de persulfato, para efeito de comparação dos resultados. Esse procedimento foi efetuado por meio de titulações ácido-base com soluções padronizadas de NaOH (0,1016 mol L⁻¹), empregando titulador automático.

3.4.4. Validação do procedimento proposto

Após a etapa de otimização dos parâmetros de decomposição ácida, com a finalidade de validar o método proposto, foram determinados os parâmetros de desempenho analítico, nomeadamente: limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), linearidade e faixa linear de trabalho, precisão e exatidão.

Para a avaliação dos limites de detecção e de quantificação do método, foram realizadas 10 análises dos brancos analíticos. Posteriormente, os LOD e LOQ foram calculados a partir das Equações 3.1 e 3.2:

$$\text{LOD} = \frac{3 \times s}{\alpha} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times s}{\alpha} \quad \text{Equação 3.2}$$

em que, s é o desvio padrão dos sinais de 10 brancos analíticos e α é o coeficiente angular da curva analítica de calibração (BRASIL, 2017).

Já a linearidade do método foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) da curva analítica, seguindo as recomendações da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Para tal, foram feitas a análise de, no mínimo 5 concentrações distintas da curva, sendo o coeficiente de determinação considerado aceitável quando resultados iguais ou superiores a 0,98 foram obtidos (BRASIL, 2017). A faixa linear de trabalho, por sua vez, foi especificada entre o limite de quantificação do método e a concentração na qual o sinal analítico desviou-se da linearidade.

Adicionalmente, a precisão do método analítico foi avaliada em termos de repetibilidade a partir das análises de 7 réplicas da amostra de óleo de cártamo, que foram efetuadas sob as mesmas condições de medição. Para tanto, a precisão foi expressa por meio do RSD, calculado através da Equação 3.3:

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

em que, s é o desvio padrão, e \bar{x} a média das medidas (MILLER; MILLER, 2010).

Por fim, a exatidão do método foi avaliada pela comparação dos resultados obtidos pelo método proposto com os valores obtidos para as mesmas amostras de óleo de cártamo com um método de referência da FDA U.S. *Food and Drug Administration* (EUA, 2015).

A decomposição das amostras, seguindo o procedimento da FDA consistiu na decomposição de uma massa de 0,250 g da amostra de óleo vegetal comestível com 8 mL de uma solução de HNO₃ bidestilado e 1 mL de H₂O₂ 30% (v v⁻¹), utilizando forno de micro-ondas com cavidade. O programa de digestão adotado consistiu de uma rampa de aquecimento até 200 °C por 25 min, seguida da manutenção dessa temperatura por mais 15 min. Após as decomposições, os digeridos foram transferidos para tubos de polipropileno, diluídos para 20 mL com água ultra-pura e, posteriormente, analisados por ICP-MS (método de análise oficial da FDA) e também por ICP OES.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

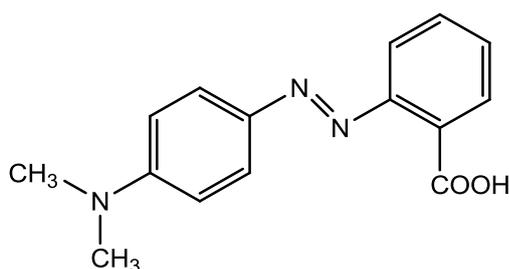
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DOS GASES GERADOS PELA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE PERSULFATO

Inicialmente, foi realizado um conjunto de ensaios para avaliação preliminar dos efeitos reacionais associados aos produtos gerados pela decomposição térmica do íon persulfato, frente a 8,0 mL de uma solução 0,1% m v⁻¹ de vermelho de metila. Para tal, fez-se o uso de um sistema de frascos duplos (como apresentado na Figura 3.1 – Capítulo 3) em forno de micro-ondas com cavidade.

Cabe ressaltar que o corante vermelho de metila foi escolhido como amostra modelo, tendo em vista que permite avaliar o processo de degradação promovido pelo íon persulfato de uma forma simples, tanto visualmente, pelo decaimento da coloração, como pelo uso de uma técnica mais acessível e de baixo custo como a absorção molecular no UV-Vis. Além disso, o corante em estudo foi também escolhido por apresentar em sua estrutura química a presença de insaturações (Figura 4.1), assim como as amostras de óleos vegetais que foram posteriormente tratadas pelo procedimento proposto.

Figura 4.1 – Estrutura molecular do corante vermelho de metila (Adaptado de EBRAHIMI e MODREK, 2013).



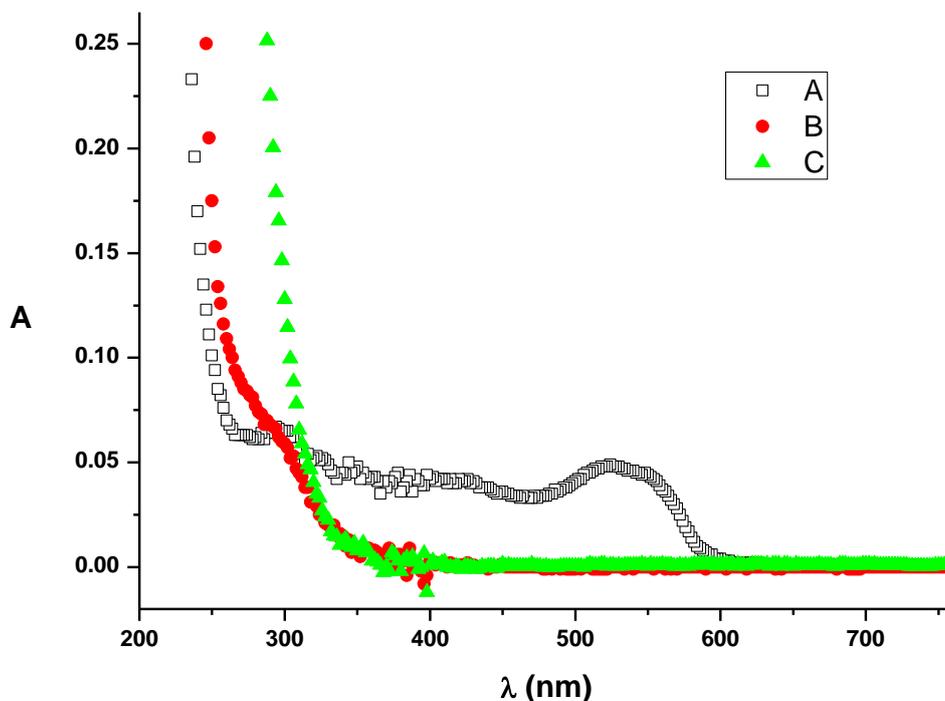
Nesse sentido, primeiramente foi avaliada a influência do TAD nos procedimentos de decomposição da amostra modelo, empregando soluções de persulfato de amônia 2 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,9 mol L⁻¹ sob a irradiação das micro-ondas. Para tal, foram testadas duas formas de uso dessas soluções: (i) sem contato direto com a amostra modelo, na presença do TAD, visando a formação de espécies gasosas e (ii) misturando a solução diretamente com a amostra modelo no frasco de digestão. Para efeito de comparação, foi também realizada a irradiação da solução do

corante na ausência de solução de persulfato. A temperatura e o tempo estabelecidos para as digestões foram de, respectivamente, 180 °C e 23 min (sub-item 3.3.1 – Capítulo 3).

Em relação ao aspecto visual dos digeridos obtidos através do uso direto e indireto do persulfato, pôde-se comprovar que os dois tipos de emprego do reagente auxiliaram na degradação da amostra modelo, uma vez que soluções límpidas e com coloração reduzida foram obtidas. Entretanto, não se pode afirmar que a degradação completa da amostra tenha efetivamente ocorrido em virtude da não quantificação de carbono orgânico dissolvido no digerido final. Por outro lado, quando os procedimentos de decomposição foram executados na ausência de solução de persulfato, as soluções finais do corante apresentaram coloração avermelhada característica. O que sugere que a simples irradiação de micro-ondas não foi o fator preponderante na decomposição da amostra modelo.

As análises espectrofotométricas dos digeridos realizadas na região UV-vis ratificaram aspectos contemplados na avaliação visual quanto à influência do TAD na decomposição da amostra modelo. Com base na análise dos espectros obtidos (Figura 4.2), foi possível verificar que os reagentes gerados pelo emprego indireto da solução ácida de persulfato atuaram na degradação do grupamento cromóforo do corante em estudo. Fato este comprovado pelo desaparecimento da banda de absorção máxima do corante em aproximadamente 520 nm. Do mesmo modo, notou-se que, para o uso direto da solução ácida de persulfato, também ocorreu a degradação do sítio cromóforo do corante. Contudo, os resultados obtidos demonstram que houve uma variação nos perfis de absorção na região UV do espectro para as distintas formas de uso do reagente. Ao se utilizar a solução ácida de persulfato de forma indireta, através do TAD, notou-se um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção de cerca de 50 nm em relação ao uso direto do reagente ($\lambda_{\text{máx}} = 310$ a 320 nm). Este fato sugere que a decomposição da amostra modelo ocorre por mecanismos distintos, a depender da forma com que a solução reagente é empregada. Ressalta-se que foi verificado que soluções diluídas de H_2SO_4 apresentam banda de absorção com máximo centrado em aproximadamente 200 nm, o que ratifica que a supracitada diferença não foi devido à diferença de composição ácida do meio.

Figura 4.2 - Espectros de absorção molecular dos digeridos da amostra modelo, obtidos: (A) na ausência da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, (B) com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,9 mol L^{-1} empregada indiretamente, (C) com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,9 mol L^{-1} empregada diretamente, após a irradiação das micro-ondas.

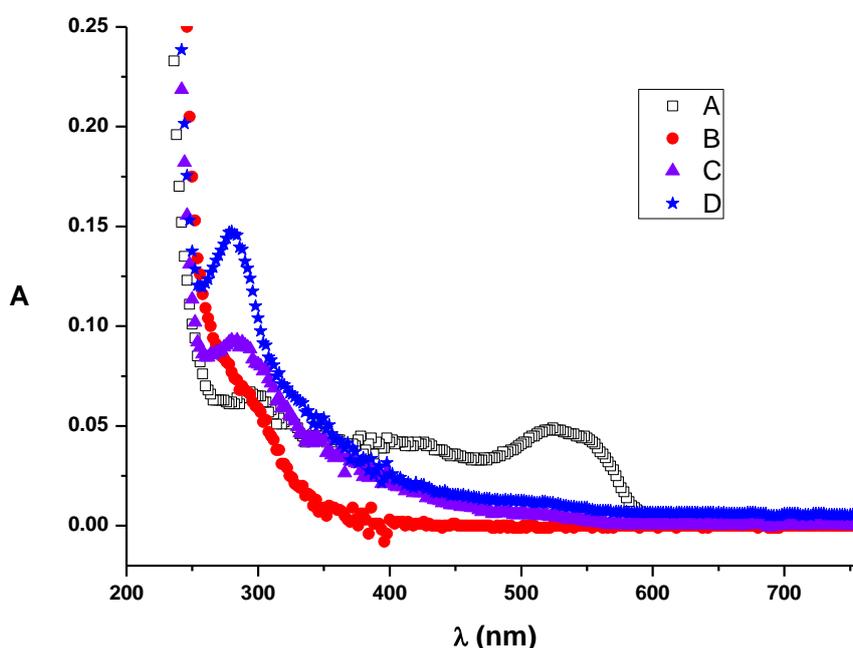


Similarmente, em um segundo momento, foi realizado outro conjunto de ensaios para avaliação do papel exercido por cada um dos componentes da solução ácida de persulfato sobre a decomposição térmica desse oxidante e seus efeitos na degradação da molécula alvo. Para tal, foram realizados procedimentos de decomposição da amostra modelo empregando três soluções, na presença do TAD: i) solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,9 mol L^{-1} ; (ii) solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} e, (iii) solução de H_2SO_4 0,9 mol L^{-1} .

O aspecto visual dos digeridos obtidos através do uso das soluções (i) e (ii) apresentaram maior limpidez comparadas ao aspecto visual dos digeridos obtidos com a solução (iii). Por outro lado, os digeridos obtidos na ausência dessas soluções, apresentaram coloração avermelhada. Com base na análise dos espectros de absorção obtidos (Figura 4.3), pode-se ratificar que os reagentes gasosos gerados pela aplicação indireta das soluções de persulfato auxiliaram na degradação da amostra modelo. Este fato pode ser mais uma vez ratificado pela expressiva redução da banda máxima de absorção do corante (em 520 nm), particularmente ao se utilizar soluções de persulfato. Adicionalmente, destaca-se que soluções de persulfato em

meio ácido levaram à completa extinção da região de absorção referente ao sítio cromóforo. O mesmo fenômeno pode ser observado em maior magnitude na região UV ($\lambda_{\text{máx}} = 300 \text{ nm}$) onde houve notável diminuição nos sinais de absorção da molécula alvo, quando tratada com as soluções de persulfato em meio ácido.

Figura 4.3 - Espectros de absorção dos digeridos da amostra modelo obtidos na presença do TAD: (A) sem solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, (B) com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \text{ 2 mol L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,9 mol L}^{-1}$, (C) com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \text{ 2 mol L}^{-1}$, (D) com solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,9 mol L}^{-1}$, após a irradiação das micro-ondas.



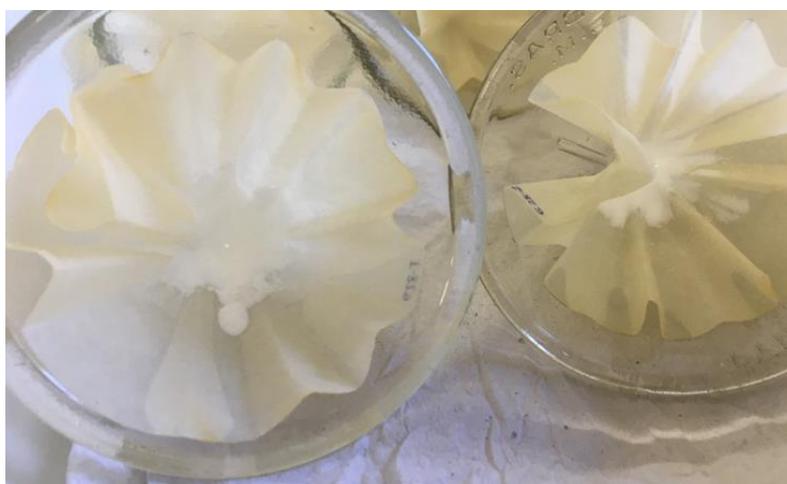
Acredita-se que esse resultado se deve ao aumento da força iônica do meio (dissociação H_2SO_4) que repercute em maiores taxas de aquecimento em sistemas irradiados por MW. Destaca-se, com base no mecanismo apresentado no capítulo 1 o importante papel desempenhado pela temperatura do meio na formação e decomposição do íon piro-sulfato (Etapa 2 e 3, Figura 1.3). Adicionalmente, o aumento da concentração de íons sulfato e da acidez do meio diminui a efetividade dos mecanismos de desativação dos radicais sulfatos formados por meio da lei de ação de massas. Esse fato pode ser exemplificado pela avaliação da Equação 1.3, onde se evidencia o consumo das espécies radicalares por moléculas de água havendo formação de íons sulfato, tal processo em meio de ácido sulfúrico seria desfavorecido pelo excesso de SO_4^{2-} e H^+ já existente no meio pela dissociação do ácido. Novamente, ressalta-se o importante papel desempenhado pelos radicais sulfato na formação da espécie gasosa (Etapa 2, Figura 1.3). Portanto, uma maior eficiência no

processo de decomposição de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é obtido em conjunto com uma solução $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em sistemas fechados irradiados por MW.

Testes complementares empregando as mesmas soluções (i, ii e iii) foram realizados com soluções de BaCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em substituição ao corante vermelho de metila. Ao final da irradiação por MW no conjunto de frascos de decomposição (programa de aquecimento sub-item 3.3.1 – Capítulo 3), foi possível observar a formação de um precipitado branco nas soluções dos frascos de decomposição que foram acompanhados pelo TAD contendo solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} acrescidas ou não de H_2SO_4 (Figura 4.4).

De acordo com as informações disponíveis na literatura, compostos de bário, tais como sulfato e carbonato, apresentam baixa solubilidade em água, $0,0031 \text{ g/L}$ (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e $0,014 \text{ g/L}$ (a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), respectivamente (OSKARSSON, 2015). Dentre os sais citados, a precipitação na forma de carbonato de bário pode ser indubitavelmente descartada pela provável acidificação do meio que levaria a formação de ácido carbônico e, sua posterior perda na forma de CO_2 . Conhecendo-se a composição química do meio reacional, é mais provável que tenha ocorrido a formação de BaSO_4 , uma vez que foram utilizadas soluções supramolares de persulfato de amônio no TAD, que podem transferir espécies sulfuradas para a solução de Ba^{2+} .

Figura 4.4 – Precipitado branco formado após irradiação das soluções de BaCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, por MW na presença do TAD contendo solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 mol L^{-1} .

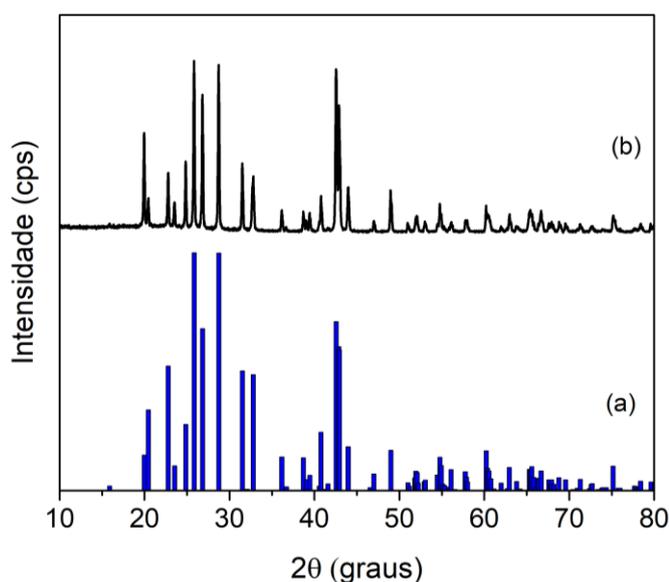


Informações mais concretas a respeito da estrutura cristalina dos sólidos formados na presença do TAD foram obtidas após análise de DRX.

O difratograma do sólido obtido, juntamente com o de um padrão de referência do BaSO₄ (ICSD 00-024-1035), encontram-se dispostos na Figura 4.5. Comparando-se ambos os perfis de difração, constata-se que todos os picos presentes no difratograma do composto formado podem ser atribuídos à fase ortorrômbica do BaSO₄ (ICSD 00-024-1035). Cabe ressaltar que a membrana porosa hidrofóbica de politetrafluoretileno utilizada para envolver os tubos de borossilicato, permaneceu intacta mesmo após ter sido irradiada durante períodos extensos (23 min) por MW, minimizando-se, assim, as chances de projeção da solução presente no TAD, bem como de escoamento pelas paredes do recipiente.

Tendo em vista a formação de BaSO₄ e levando-se em consideração que a membrana de PTFE, que envolvia os tubos, não se rompeu, presumiu-se que as espécies sulfuradas formadas durante a decomposição do persulfato foram transportadas do TAD para a solução do frasco de digestão por um processo de difusão através da membrana. Deste modo, foi possível inferir que há a presença de compostos de enxofre na constituição dos gases produzidos pela decomposição térmica das soluções de persulfato as quais seriam possíveis geradoras de íons sulfato.

Figura 4.5 – Difratogramas: (a) Padrão de referência do BaSO₄, (b) Precipitado branco formado, após irradiação de micro-ondas sob solução de BaCl₂ 0,5 mol L⁻¹ na presença do TAD contendo solução de (NH₄)₂S₂O₈ 2 mol L⁻¹.



Esse conjunto de experimentos realizados com a espécie alvo ofereceu fortes indicativos que a decomposição térmica de soluções concentradas de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ por aquecimento em sistemas pressurizados (como os empregados nesse trabalho), pode levar à formação de espécies gasosas tais como: óxidos de enxofre. Essa conclusão pode ser justificada, pelo fato de que a possível formação do gás SO_3 em meio aquoso leva a formação de H_2SO_4 , que ao se dissociar produz íons sulfato, que por sua vez reagem com íons Ba^{2+} da solução, precipitando BaSO_4 (Equação 4.1 a 4.4).



No tocante ao comportamento do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em soluções concentradas, quando submetido ao aquecimento por radiação micro-ondas, sabe-se que a maior proximidade entre as espécies iônicas presentes na solução leva a uma maior probabilidade de choques entre os radicais sulfato produzidos e o íon persulfato presente em excesso no meio, o que implicaria assim na formação do íon piro-sulfato, que é a espécie geradora do gás SO_3 conforme mecanismo proposto por Santana (2014).

Adicionalmente, no que diz respeito à temperatura necessária para promover a formação das espécies gasosas geradas *in situ*, constata-se que o aquecimento por micro-ondas, em sistemas fechados, permite atingir temperaturas mais elevadas que a temperatura de ebulição do solvente utilizado, devido ao fenômeno de superaquecimento. Desse modo, a temperatura crítica, previamente estabelecida em estudos de termogravimetria em fase sólida, para a formação do gás SO_3 pode ser atingida ao se fazer uso desse sistema de aquecimento.

A sequência de observações feitas por intermédio dos testes qualitativos apresentados acima, em conjunto com as informações disponíveis na literatura a respeito de estudos realizados com o persulfato por Erdey, Gál e Liptay (1964), e Vorsina e Mikhailov (1996), leva a crer que o emprego de soluções concentradas de persulfato e o aquecimento por micro-ondas envolvidos no processo de decomposição das soluções influenciam diretamente na produção do gás SO_3 .

Todavia, vale ressaltar que não se pode ratificar terminantemente que o gás trióxido de enxofre foi formado, em razão da ausência da identificação e caracterização instrumental dos gases produzidos pela decomposição das soluções concentradas de persulfato de amônio.

Como já mencionado, a possível formação do gás trióxido de enxofre implicaria em uma interessante metodologia para o preparo de amostras ricas em ácidos graxos tais como os óleos comestíveis, uma vez que essas espécies contribuem fortemente para a solubilização de amostras com alto teor de gorduras insaturadas em meio aquoso, devido à formação de compostos sulfonados (SAULS, RUEGGERBERG, 1956). Ao aumentar a solubilidade dos ácidos graxos em solução, o trióxido de enxofre produzido promoveria, portanto, a obtenção de processos de decomposição mais eficientes pela ação dos ácidos minerais.

4.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE CÁRTAMO

A otimização das variáveis de decomposição ácida das amostras de óleos comestíveis, assistidas por radiação de micro-ondas foi realizada a partir do estudo dos seguintes parâmetros: temperatura de decomposição, tempo de irradiação e concentração da solução de ácido nítrico.

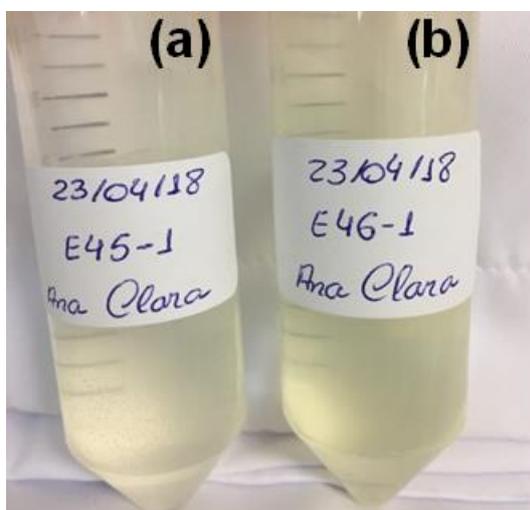
4.2.1. Temperatura de decomposição

Inicialmente, foi avaliado o efeito da temperatura na decomposição das amostras de óleo de cártamo devido à similaridade entre sua matriz e dos demais óleos a serem analisados. É de conhecimento que a eficiência da decomposição da amostra está diretamente relacionada com a temperatura sob a qual a digestão ocorre (CARRILHO et al., 2001). Amostras lipídicas como os óleos vegetais, por exemplo, são usualmente decompostas quando reagem com ácido nítrico sob temperaturas acima de 180°C (KRUG, ROCHA, 2016). Sendo assim, para uma avaliação preliminar do procedimento de preparo de amostras, baseado na produção de reagentes *in-situ*, foram realizadas decomposições de 0,250 g das amostras de óleo de cártamo nas temperaturas de 150, 180 e 210°C empregando HNO₃ 7,0 mol L⁻¹, com ou sem o TAD, contendo (NH₄)₂S₂O₈ 2 mol L⁻¹ em meio de ácido sulfúrico a 0,9 mol L⁻¹. O programa

de aquecimento adotado para a avaliação da temperatura máxima de decomposição foi efetuado em duas etapas, a primeira consistindo de uma rampa de aquecimento até a temperatura de interesse durante um intervalo de 15 min e a segunda, na manutenção constante dessa temperatura por 8 min.

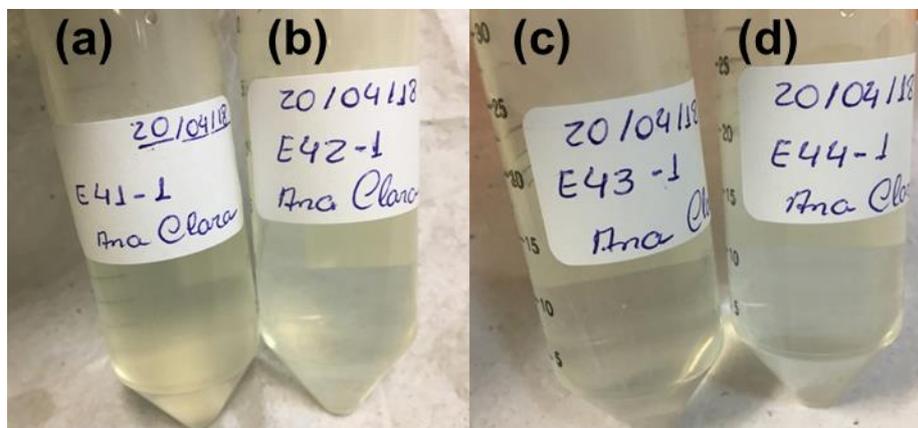
Avaliando o aspecto visual dos digeridos obtidos através desses ensaios, pode-se constatar que a temperatura de 150 °C foi inadequada para a decomposição das amostras de óleo de cártamo devido à presença de material gorduroso não digerido nas paredes do frasco de digestão, independente do uso do TAD contendo persulfato. Contudo, foi observado que os digeridos obtidos somente com ácido nítrico, apresentaram uma coloração amarela mais acentuada em relação às soluções resultantes das decomposições conduzidas com o uso do persulfato através do TAD (Figura 4.6). A presença de material gorduroso, ao final da decomposição, sugere que a amostra foi parcialmente decomposta na temperatura de 150°C.

Figura 4.6 - Aspecto visual dos digeridos de óleo de cártamo obtidos pelo uso de solução de HNO_3 7,0 mol L^{-1} e temperatura de decomposição de 150°C: **(a)** Digerido obtido com o auxílio do TAD e, **(b)** digerido obtido sem o uso do TAD.



As soluções obtidas nas demais temperaturas (180 e 210 °C) apresentaram menor coloração comparada aos digeridos obtidos na temperatura de 150 °C, contudo os digeridos obtidos a 180 °C ainda apresentavam elevada turbidez. Assim, verificou-se que os digeridos mais límpidos foram obtidos para a temperatura de 210 °C (Figura 4.7).

Figura 4.7 - Aspecto visual dos digeridos de óleo de cártamo obtidos pelo uso de solução de HNO_3 7,0 mol L^{-1} : **(a) e (b)** Digeridos obtidos na temperatura de 180 °C, com e sem o uso do TAD; **(c) e (d)** Digeridos obtidos na temperatura de 210 °C, com e sem o uso do TAD, respectivamente.



Na Tabela 4.1 são apresentados os valores médios de DOC medidos nos digeridos de óleo de cártamo obtidos nas diferentes temperaturas investigadas, com e sem o uso de persulfato no TAD.

Tabela 4.1 - Valores de carbono orgânico dissolvido (média \pm desvio padrão) dos digeridos de óleo de cártamo obtidos para as soluções de HNO_3 7,0 mol L^{-1} , com ou sem o auxílio do TAD, nas diferentes temperaturas de decomposição (N = 3).

Amostra	Temperatura (°C)	TAD com persulfato	DOC (g L^{-1})
Óleo de Cártamo	150	Sim	5,8 \pm 0,1
		Não	5,5 \pm 0,2
	180	Sim	5,6 \pm 0,1
		Não	4,1 \pm 0,3
	210	Sim	4,9 \pm 0,2
		Não	3,9 \pm 0,1

A despeito dos ensaios realizados na mesma temperatura, podem ser feitas algumas observações importantes. Aplicando o teste t de Student, foi verificado que não houve diferença significativa entre os valores de DOC encontrados para as amostras tratadas, com ou sem persulfato, na temperatura de 150 °C (para $\alpha = 0,05$). Em contrapartida, para os ensaios executados nas demais temperaturas (180 e 210 °C), as soluções resultantes das amostras decompostas, na presença do persulfato,

apresentaram teores de DOC mais elevados frente aos ensaios realizados somente com ácido nítrico. Testes estatísticos confirmaram a ocorrência de diferença significativa entre os valores de DOC obtidos com e sem emprego do TAD ($\alpha = 0,05$). Deste modo, pode-se afirmar que, no tocante à decomposição da amostra, o emprego indireto do persulfato não conferiu ao sistema melhorias na eficiência de decomposição do óleo de cártamo em nenhuma das temperaturas investigadas, em que pese a melhor solubilização da amostra percebida visualmente. Vale salientar, que digeridos com teores de DOC elevados podem dificultar o sistema de introdução de amostras, além de comprometer à quantificação dos analitos. Adicionalmente, melhores rendimentos nas decomposições realizadas com as temperaturas de 180 e 210 °C foram obtidos quando os ensaios foram feitos na ausência do persulfato.

Comparando os resultados de DOC para os digeridos obtidos com o auxílio do persulfato para as diferentes temperaturas testadas, outra série de observações foi feita. Neste caso, observou-se que os digeridos obtidos pela aplicação das temperaturas de decomposição de 150 e 180 °C não apresentaram diferença quanto ao teor de DOC para um intervalo de confiança de 95%. Por outro lado, foi verificado que a variação da temperatura de decomposição para 210 °C acarretou em alterações significativas dos resultados obtidos, tendo os digeridos apresentado teores de carbono mais baixos nesta temperatura em relação às demais.

Nota-se, que os resultados obtidos para os digeridos resultantes das decomposições auxiliadas pelo TAD/S₂O₈²⁻ apontaram para uma melhora na eficiência do procedimento de decomposição das amostras ricas em gordura ao variar a temperatura de 180 para 210 °C. No entanto, o mesmo não foi observado para as variações de temperaturas supracitadas quando o persulfato não foi empregado. Essas constatações ratificam a hipótese de formação de espécies gasosas a partir da decomposição térmica de soluções concentradas de S₂O₈²⁻ ao se empregar a temperatura de 210 °C. Ressalta-se que esta temperatura se aproxima daquelas descritas por Erdey, Gál e Liptay (1964), como sendo as necessárias para formação do SO₃ pela decomposição do piro-sulfato (250° C).

As evidências observadas quanto ao teor de DOC para os ensaios realizados à mesma temperatura indicam que as espécies gasosas geradas pela decomposição do persulfato de amônio não atuaram como reagentes oxidantes auxiliares. Por outro lado, o aspecto visual dos digeridos obtidos com o método proposto revelam uma maior eficiência para dissolução das amostras de óleos vegetais pouco solúveis no

meio pelos mecanismos de reação com os gases formados. Sabe-se que moléculas hidrofóbicas de gordura são passíveis de sofrerem sulfonação com SO_3 aumentando sua solubilidade em meio aquoso (KREMERS,1971). Contudo, a formação de novos compostos sulfonados não assegura o aumento do potencial de redução desses, pelo contrário podem levar ao aumento de sua recalcitrância frente às moléculas orgânicas originalmente presentes na matriz amostral, fato este que justificaria o teor de DOC mais elevado encontrado em digeridos obtidos a 210 °C com uso do TAD (Tabela 4.1).

Tendo em conta que a temperatura de 210 °C foi determinante na eficiência do procedimento de decomposição do método proposto, tanto do ponto de vista do aspecto visual, quanto do ponto de vista do teor médio de DOC dos digeridos obtidos com o uso do TAD, esta temperatura foi fixada para as demais decomposições.

4.2.2. Tempo de decomposição

Complementarmente aos estudos sobre a temperatura de decomposição, foram realizados ensaios para avaliação dos tempos de decomposição no preparo das amostras de óleo de cártamo. Como o tempo total de 23 min não propiciou decomposição efetiva da amostra levando a teores elevados de DOC ($\geq 4,9 \text{ g L}^{-1}$), para todas as temperaturas investigadas, o programa de aquecimento foi aumentado em 7, 12 e 17 min na etapa que ocorre à temperatura constante. Ou seja, foram avaliados 4 programas de aquecimentos com temperaturas máximas de 210 °C, sendo todos efetuados em duas etapas: i) a primeira consistindo em uma rampa de aquecimento por 15 min até a temperatura de 210 °C, e (ii) a segunda, a 210 °C por 8, 15, 20 e 25 min; perfazendo tempo total de decomposição igual a 23, 30, 35 e 40 min, respectivamente.

Neste caso, os digeridos obtidos através dos diferentes tempos de decomposição não se distinguiram quanto ao aspecto visual, apresentando aspectos lípidos e transparentes, independente do uso do persulfato.

Com base nos teores de DOC apresentados na Tabela 4.2, foi verificado que, apesar de terem sido alcançadas melhorias na eficiência da decomposição das amostras tratadas com e sem persulfato, no tempo de 40 min, não foram observadas diferenças significativas entre os resultados obtidos para esses ensaios ($\alpha = 0,05$). Novamente, os resultados indicaram que a utilização indireta do persulfato não promoveu ao sistema uma maior capacidade oxidante em relação ao uso apenas do

HNO₃, o que ratifica a característica não oxidante dos gases gerados pela decomposição térmica do (NH₄)₂S₂O₈.

Tabela 4.2 - Valores de carbono orgânico dissolvido (média ± desvio padrão) dos digeridos de óleo de cártamo obtidos para as soluções de HNO₃ 7,0 mol L⁻¹, com ou sem o auxílio do TAD, nos diferentes tempos de decomposição, a 210 °C (N = 3).

Amostra	Tempo Total (min)		TAD com persulfato	DOC (g L ⁻¹)
	T rampa	T patamar		
Óleo de Cártamo	15	8	Sim	4,9 ± 0,2
			Não	3,9 ± 0,1
	15	15	Sim	3,6 ± 0,4
			Não	2,2 ± 0,3
	15	20	Sim	2,47 ± 0,02
			Não	2,2 ± 0,6
	15	25	Sim	1,5 ± 0,3
			Não	1,46 ± 0,02

Contudo, foi possível observar que, ao se inverter os tempos de rampa e patamar do programa de aquecimento realizado com um tempo total de decomposição de 40 min, para 25 e 15 min, respectivamente, teores de DOC ainda menores foram encontrados para os digeridos obtidos com o método proposto (0,61 ± 0,02 g L⁻¹). Cabe ressaltar que essa inversão, acarretou ainda em alterações significativas (para $\alpha = 0,05$) dos resultados de DOC medidos para as soluções resultantes das amostras decompostas, com e sem a solução de persulfato, através do TAD (0,61 ± 0,02 e 2,2 ± 0,4 g L⁻¹, respectivamente).

Com base nesses resultados, foi possível inferir que, ao se utilizar um tempo maior de rampa até a temperatura de 210°C para a primeira etapa do programa de aquecimento, processos de decomposição mais eficientes foram obtidos para o método proposto, em consequência do também aumento da taxa de produção das espécies gasosas geradas pela decomposição do persulfato a partir do TAD.

Este efeito observado pode ser explicado pelo maior tempo de permanência dos íons S₂O₈²⁻ à temperaturas na faixa de 180 °C, o que implica em: (i) menor taxa de degradação desse íon assegurando que haja teores remanescentes adequados para o ataque dos radicais sulfato (Etapa 1 e 2, Figura 1.3), e, (ii) maior período de

tempo na região de temperatura adequada para formação dos íon piro sulfato (Etapa 2, Figura 1.3). Esses dois fatores atuariam em consonância para aumentar as concentrações de íon piro sulfato que é precursor da espécie gasosa formada. Assim, a etapa seguinte onde se atinge condições termodinâmicas favoráveis à degradação de matrizes lipídicas por ação do HNO_3 se deu na presença de maior quantidade SO_3 (sua formação se inicia pela decomposição dos íons piro sulfato nessa faixa de temperatura - Vide Etapa 3, Figura 1.3). Ambos os fatores anteriormente citados levaram ao aumento da eficiência de decomposição do método proposto com efetiva redução dos valores de DOC ($\leq 0,61 \text{ g L}^{-1}$).

Portanto, levando em consideração esses resultados o programa de aquecimento adotado para a decomposição das amostras de óleo de cártamo foi o programa P7 descrito na Tabela 3.3, o qual consistiu em uma primeira etapa de aquecimento por 25 min, seguida de um patamar de 15 min com temperatura máxima de 210 °C.

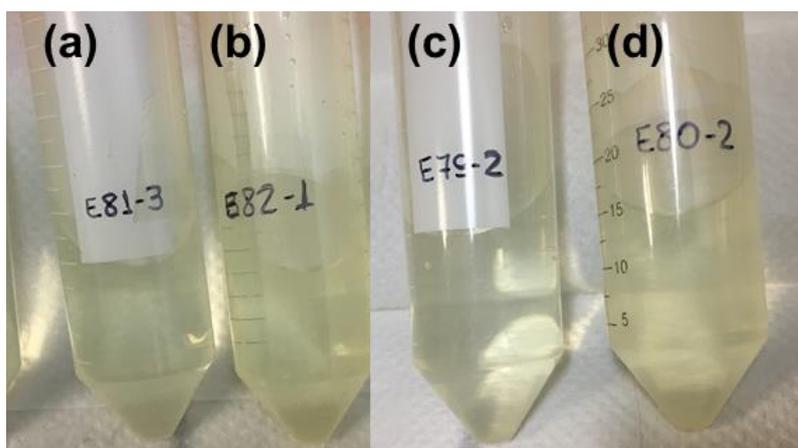
4.2.3. Concentração da solução de HNO_3

Como já mencionado, amostras de óleos comestíveis, a exemplo do óleo de cártamo, são constituídas basicamente por ácidos graxos insaturados (TONGUÇ et al., 2012). A elevada complexidade dessas matrizes requer que os procedimentos de decomposição utilizados para auxiliar na oxidação dessas amostras utilizem ácidos minerais com poder oxidante elevado, a exemplo do HNO_3 , e soluções ácidas de maior concentração.

Atualmente, muitos esforços têm sido feitos para minimizar a quantidade de reagentes consumidos e geração de resíduos de laboratório de forma a atender às recomendações estabelecidas pela química verde. No entanto, sabe-se que melhorias na eficiência da decomposição de amostras com alto teor de gordura com soluções diluídas de ácido nítrico, somente têm sido observadas com o uso de reagentes oxidantes auxiliares, tais como H_2O_2 (BIZZI et al., 2014; BARBOSA et al., 2015). Neste sentido, após os estudos sobre a temperatura e o tempo de decomposição, foram realizados ensaios para avaliar a influência da concentração de diferentes soluções de HNO_3 (3,5; 5, 7 ou 14 mol L^{-1}) no procedimento de preparo de amostra proposto. Para esses ensaios, foi empregado o programa de aquecimento P7 (Tabela 3.3 - Capítulo 3), otimizado na execução dos experimentos anteriores.

O aspecto visual dos digeridos obtidos com as concentrações de HNO_3 7 e 14 mol L^{-1} , independente do uso do TAD contendo solução de persulfato, apresentavam soluções límpidas e incolores. Em contrapartida, ao se utilizar soluções de HNO_3 com concentrações iguais a 3,5 e 5,0 mol L^{-1} , os digeridos apresentaram aspecto visual distinto entre os ensaios realizados na presença ou não do persulfato (Figura 4.8). Para os digeridos obtidos com as soluções de HNO_3 mais diluídas, notou-se que a presença do TAD conferiu às soluções resultantes um aspecto mais transparente e límpido em relação aos digeridos obtidos quando o mesmo não foi empregado. Com base nesses resultados, pode-se inferir que o emprego do TAD associado às soluções de HNO_3 mais diluídas (3,5 e 5 mol L^{-1}) conferiu ao sistema uma melhor solubilização das amostras ricas em gordura.

Figura 4.8 - Aspecto visual dos digeridos de óleo de cártamo obtidos por ação de: **(a)** HNO_3 3,5 mol L^{-1} com o uso do TAD, **(b)** HNO_3 3,5 mol L^{-1} sem o uso do TAD, **(c)** HNO_3 5,0 mol L^{-1} com o uso do TAD e **(d)** HNO_3 5,0 mol L^{-1} sem o uso do TAD, a 210 °C e 40 min.



Na Tabela 4.3, estão apresentados os resultados de DOC determinados nos supracitados digeridos do óleo de cártamo.

Em relação aos ensaios realizados com o auxílio do TAD, foi verificado que, ao utilizar solução de HNO_3 P.A. e de concentração 7,0 mol L^{-1} , os digeridos apresentaram baixos valores de DOC ($0,64 \pm 0,06$ e $0,61 \pm 0,02 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente). Em contrapartida, nas decomposições realizadas com soluções de HNO_3 mais diluídas (5,0 e 3,5 mol L^{-1}), os digeridos resultantes apresentaram teores de DOC mais elevados ($3,8 \pm 0,1$, para as duas soluções). Assim, os resultados indicam que para as decomposições das amostras acompanhadas do TAD, as

soluções ácidas $\geq 7,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram mais eficientes na decomposição da matéria orgânica em comparação às realizadas com as soluções de HNO_3 mais diluídas.

Tabela 4.3 - Valores de carbono orgânico dissolvido (média \pm desvio padrão) dos digeridos de óleo de cártamo obtidos para as soluções com diferentes concentrações de ácido nítrico, com ou sem o auxílio do TAD, a $210 \text{ }^\circ\text{C}$ e 40 min (N = 3).

Amostra	HNO_3 (mol L^{-1})	TAD com persulfato	DOC (g L^{-1})
Óleo de Cártamo	3,5	Sim	$3,8 \pm 0,1$
		Não	$4,2 \pm 0,1$
	5,0	Sim	$3,8 \pm 0,1$
		Não	$4,3 \pm 0,7$
	7,0	Sim	$0,61 \pm 0,02$
		Não	$2,2 \pm 0,4$
	14,0	Sim	$0,64 \pm 0,06$
		Não	$2,5 \pm 0,8$

No que se refere aos resultados de DOC dos digeridos obtidos, com e sem persulfato no TAD, para as mesmas concentrações ácidas (quer seja 3,5; 5,0; 7,0 ou $14,0 \text{ mol L}^{-1}$), outro conjunto de observações foi feito. Foi verificado que, para as menores concentrações de HNO_3 empregadas ($3,5$ e $5,0 \text{ mol L}^{-1}$), os valores de DOC encontrados em ambos os ensaios não apresentaram diferenças significativas para o intervalo de confiança de 95%. Por outro lado, para as soluções de $\text{HNO}_3 \geq 7,0 \text{ mol L}^{-1}$, os teores de DOC obtidos, com e sem emprego do persulfato, foram distintos (para $\alpha = 0,05$). Sendo assim, foi possível afirmar que a decomposição das amostras com o uso do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ de forma indireta mostrou-se também mais eficaz, em relação às decomposições realizadas unicamente com ácido nítrico. No entanto, este efeito somente foi observado quando concentrações ácidas superiores a $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizadas.

Em outro momento, foi também avaliado o efeito do uso direto da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ no frasco de decomposição, e sobre a eficiência da decomposição da amostra com $\text{HNO}_3 7,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os resultados obtidos comparados com os do procedimento de decomposição proposto. Neste caso, ao final das decomposições, as soluções resultantes, foram também analisadas quanto ao teor de acidez residual.

Os teores de DOC determinados nos digeridos do óleo de cártamo apresentaram valores menores pela aplicação indireta do persulfato ($0,61 \pm 0,02 \text{ g L}^{-1}$), em relação à aplicação direta ($2,9 \pm 0,3 \text{ g L}^{-1}$). Aplicando o teste *t*, foi verificado que os valores encontrados para o uso direto e indireto da solução de persulfato também apresentaram diferença significativa para 95% de confiança. Por sua vez, a acidez residual, com o uso indireto e direto do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, foram respectivamente de $4,15 \pm 0,01$ e $5,0 \pm 0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados observados quanto ao aspecto visual, teores de DOC e de acidez residual presente nos digeridos, mais uma vez podem ser explicados pela natureza da amostra de óleo de cártamo e pelas espécies químicas geradas na decomposição direta e indireta do persulfato. Os maiores teores de DOC obtidos pela aplicação direta podem ser atribuídos ao fato das moléculas hidrofóbicas de ácidos graxos inviabilizarem o ataque dos radicais sulfatos gerados às amostras de óleo presente em fase distinta aos oxidantes. Enquanto que a possível formação de SO_3 , na aplicação indireta contribui para sulfonação das insaturações das cadeias de ácidos graxos, aumentando a solubilidade desses compostos em meio aquoso e promovendo, assim, maior eficiência de ataque do agente oxidante. Por outro lado, os menores teores de acidez observados pela aplicação indireta do persulfato podem ser atribuídos ao fato das moléculas de ácidos graxos estarem mais disponíveis no meio para o ataque da espécie oxidante, devido a formação dos compostos sulfonados, sendo, portanto, mais HNO_3 consumido nessa condição.

Tendo em vista que as concentrações de HNO_3 iguais a $14,0$ e $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ não foram significativamente diferentes em relação aos teores de DOC resultantes da aplicação do método proposto, com base nos princípios preconizados pela química verde em relação à minimização do consumo de reagentes, a solução de HNO_3 $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi a escolhida para decomposição das amostras de óleo de cártamo.

4.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO

De acordo com a ANVISA (BRASIL, 2017), a validação de um método analítico tem como finalidade garantir que o método é apropriado para o uso pretendido, assegurando a confiabilidade dos resultados analíticos. Para tanto, fez-se necessário a avaliação de alguns parâmetros de desempenho, tais como: limites de detecção e de quantificação, linearidade e faixa linear de trabalho, precisão e exatidão.

Os valores dos LOD e LOQ, expressos em mg L^{-1} (e mg kg^{-1}), referentes ao método proposto estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Limites de detecção e quantificação em mg L^{-1} (e mg kg^{-1}) para a determinação dos analitos por ICP OES.

Analitos	LOD, mg L^{-1}	LOQ, mg L^{-1}
Ca	0,03 (1,7)*	0,09 (5,6)*
Zn	0,007 (0,4)*	0,02 (1,4)*
Cu	0,0005 (0,03)*	0,002 (0,1)*
Fe	0,002 (0,1)*	0,006 (0,4)*
Mn	0,001 (0,06)*	0,003 (0,2)*
Na	0,096 (5,7)*	0,3 (19,1)*
P	0,02 (1,4)*	0,08 (4,6)*

**Valores dos LOD e LOQ expressos em mg kg^{-1}*

Ressalta-se, que os resultados encontrados para os LOD e LOQ são adequados e bastante similares aos descritos em outros trabalhos da literatura para análise de elementos traço em óleos vegetais (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Limites de detecção e quantificação para diferentes métodos de determinação de elementos traço em óleos vegetais.

Referência	LOD (mg kg ⁻¹)				LOQ (mg kg ⁻¹)	
	Cu	Fe	Mn	Na	Cu	Fe
Método Proposto	0,033	0,10	0,06	5,7	0,11	0,35
GONZÁLVEZ et al., 2010	0,013	0,12	0,05	2,5	-	-
TRINDADE et al., 2015	0,041	0,06	-	-	0,14	0,20

Na Tabela 4.6 estão apresentados os resultados referentes às curvas analíticas obtidas para cada analito. Conforme se pode observar, as faixas lineares de trabalho são bastante amplas e os coeficientes de determinação estabelecidos para todas as curvas analíticas são superiores ao valor recomendado pela ANVISA (BRASIL, 2017) ($R^2 \geq 0,98$), assegurando boa linearidade ao método proposto.

Tabela 4.6 - Curvas analíticas do método proposto para a determinação dos analitos por ICP OES.

Analitos	Equação da reta	R ²	Faixa dinâmica (mg L ⁻¹)
Ca	y = 2436x + 4	0,9996	0,09 – 4,0
Zn	y = 8493x - 53	0,9990	0,02 - 0,16
Cu	y = 12091x + 29	0,9992	0,002 - 0,16
Fe	y = 4818x + 4	0,9997	0,006 - 0,16
Mn	y = 4241x + 3	0,9997	0,003 - 0,3
Na	y = 61x - 60	0,9992	0,3 – 50,0
P	y = 330x - 1	0,9997	0,08 – 4,0

A precisão do método proposto foi expressa por meio da repetibilidade. Deste modo, foram realizadas medições sucessivas efetuadas sob as mesmas condições de medição: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo local; mesmo instrumento; com repetições realizadas em um curto intervalo de tempo.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.7, verificou-se que, com exceção apenas do Fe, o método proposto exibiu, de forma geral, boa repetibilidade para os demais analitos determinados por ICP OES nos digeridos do óleo de cártamo, apresentando desvios padrão relativos geralmente inferiores a 10 %. A menor precisão observada nas medidas de Fe ocorrem em razão de causas não

identificadas e imprevisíveis (erros aleatórios). Cabe ressaltar, que não foi possível avaliar a repetibilidade para o Mn, visto que a concentração determinada para esse analito por ICP OES estava abaixo do LOQ do método proposto.

Tabela 4.7 - Resultados do teste de repetibilidade para as determinações efetuadas por ICP OES nos digeridos das amostras de óleo de cártamo (N = 7).

Analitos	Concentração (mg kg⁻¹)*	RSD (%)
Ca	25,2 ± 1,7	6,6
Zn	2,9 ± 0,2	7,6
Cu	0,59 ± 0,03	5,1
Fe	1,5 ± 0,4	25,1
Na	80,2 ± 8,3	10,3
P	14,6 ± 1,0	7,1

**Incerteza expressa pelo desvio padrão (N = 7)*

Neste trabalho a exatidão do método foi verificada pela comparação dos resultados obtidos pelo método proposto com os valores obtidos para as mesmas amostras de óleo de cártamo com um método de referência da FDA U.S. Food and Drug Administration (EUA, 2015).

Nas Tabelas 4.8 e 4.9 são apresentados, respectivamente, os resultados referentes a alguns analitos determinados por ICP OES e ICP MS (método de análise oficial da FDA), nos digeridos das amostras de óleo de cártamo, após as decomposições realizadas em forno de micro-ondas empregando o método proposto e o método de referência.

Tabela 4.8 - Valores de alguns analitos (média \pm desvio padrão) dos digeridos de óleo de cártamo obtidos por ICP OES, após decomposição em micro-ondas com cavidade, pelo método proposto e de referência (N = 3).

Analitos	Método proposto (mg kg⁻¹)	Método de referência (mg kg⁻¹)
Ca	24,8 \pm 1,7	24,2 \pm 0,4
Zn	2,94 \pm 0,05	2,83 \pm 0,04
Cu	0,59 \pm 0,01	1,04 \pm 0,02
Fe	1,62 \pm 0,04	0,76 \pm 0,04
Na	78,3 \pm 0,6	79,7 \pm 0,3
P	15,3 \pm 0,1	14,8 \pm 0,9

Tabela 4.9 - Valores de alguns analitos (média \pm desvio padrão) dos digeridos de óleo de cártamo obtidos por ICP-MS, após decomposição em micro-ondas com cavidade, pelo método proposto e de referência (N = 3).

Analitos	Método proposto (μg kg⁻¹)	Método de referência (μg kg⁻¹)
As	6,68 \pm 0,03	6,74 \pm 0,06
Cr	8,59 \pm 0,09	8,64 \pm 0,03
Mn	41,7 \pm 0,1	41,8 \pm 0,1
Ni	2,29 \pm 0,03	2,29 \pm 0,02
Pb	15,75 \pm 0,02	15,73 \pm 0,01
Se	1,4 \pm 0,3	2,2 \pm 0,2
Cd	17,68 \pm 0,03	17,67 \pm 0,02

Após a determinação dos analitos, foram realizados testes estatísticos como teste F e teste *t* de Student, para verificar, respectivamente, a concordância entre as variâncias e os resultados médios obtidos pelo método proposto e de referência, ambos ao nível de 95% de confiança. Para todos os analitos avaliados, não foi constatada diferença significativa para as variâncias obtidas por ambos os métodos. Assim, para avaliação da ocorrência de erros sistemáticos em todos os casos o teste *t* foi aplicado a partir do cálculo da variância global para os dois conjuntos de dados (método proposto e método de referência). Para as medidas realizadas por ICP OES, os resultados médios obtidos pelo método proposto foram concordantes com os

obtidos pelo método de referência ($\alpha = 0,05$) para Ca, P, Na e Zn em óleo de cártamo, excetuando para Cu e Fe. A maior concentração de Fe determinada pelo método proposto pode ser explicada pela possível ocorrência de contaminação do tubo de vidro borossilicato com impurezas presentes no banho de ácido nítrico utilizado durante a etapa de descontaminação dos materiais (KRUG; ROCHA, 2016). Por outro lado, a menor concentração de Cu determinada pelo método proposto pode ser atribuída a uma associação do analito com a matriz da amostra. Já, em relação às medidas realizadas por ICP-MS, foi verificado que o método proposto apresentou resultados de concentração concordantes com os obtidos pelo método de referência ($\alpha = 0,05$) para todos os analitos determinados em óleo de cártamo (As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb e Se).

Tendo em vista os resultados apresentados para o conjunto de dados obtidos, o método proposto apresentou boa exatidão para as análises realizadas por ICP OES e ICP-MS.

4.4. APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO EM AMOSTRAS DISTINTAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS

O método proposto validado foi aplicado a outras 3 amostras distintas de óleos vegetais comestíveis: óleo de linhaça dourada, óleo de chia e óleo de coco, comercializadas em estabelecimentos de produtos naturais da cidade de Salvador, Bahia. Para cada amostra foram determinados os teores de Ca, Cu, Fe, Na e P, por ICP OES, e As, Cr, Mn, Ni, Pb, Se e Cd, por ICP MS.

Como não são fornecidas informações nutricionais a respeito da composição química dos óleos comestíveis estudados nas embalagens das amostras e, também, não há registros informados pela tabela TACO (Tabela Brasileira de Composição de Alimentos), as concentrações dos analitos encontrados nas amostras foram comparadas com os valores das determinações obtidas pelo método de referência da FDA U.S. como apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11. Novamente, os resultados obtidos por ambos os métodos, foram comparados entre si, pela aplicação dos testes estatísticos: teste F e teste *t* de Student. Convém ressaltar que mais uma vez o teste *t* foi aplicado tendo em vista a obtenção de variâncias similares para os resultados investigados.

Tabela 4.10 - Concentração dos analitos (média \pm desvio padrão) medidos nos digeridos das amostras de óleos comestíveis, por ICP OES, após decomposição em micro-ondas com cavidade, pelo método proposto e de referência (N = 3).

Analitos	Óleo de linhaça dourada		Óleo de chia		Óleo de coco	
	Método proposto (mg kg ⁻¹)	Método de referência (mg kg ⁻¹)	Método proposto (mg kg ⁻¹)	Método de referência (mg kg ⁻¹)	Método proposto (mg kg ⁻¹)	Método de referência (mg kg ⁻¹)
Ca	15,6 \pm 0,3	14,6 \pm 0,1	34,6 \pm 1,9	37,6 \pm 1,3	40,8 \pm 0,08	23,3 \pm 0,02
Cu	0,55 \pm 0,01	1,00 \pm 0,03	0,528 \pm 0,001	1,069 \pm 0,001	0,498 \pm 0,004	1,06 \pm 0,01
Fe	1,13 \pm 0,25	0,92 \pm 0,09	1,9 \pm 0,3	1,19 \pm 0,04	1,81 \pm 0,05	1,2 \pm 0,2
Na	60,4 \pm 0,3	60,7 \pm 0,2	68,2 \pm 5,6	64,3 \pm 3,1	64,9 \pm 4,3	60,1 \pm 3,6
P	9,50 \pm 0,09	9,51 \pm 0,10	14,6 \pm 0,1	14,5 \pm 0,2	26,5 \pm 0,5	25,3 \pm 0,1

Tabela 4.11 - Concentração dos analitos (média \pm desvio padrão) medidos nos digeridos das amostras de óleos comestíveis, por ICP-MS, após decomposição em micro-ondas com cavidade, pelo método proposto e de referência (N = 3).

Analitos	Óleo de linhaça dourada		Óleo de chia		Óleo de coco	
	Método proposto ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Método de referência ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Método proposto ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Método de referência ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Método proposto ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Método de referência ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
As	3,09 \pm 0,02	3,02 \pm 0,04	2,66 \pm 0,11	2,56 \pm 0,09	3,16 \pm 0,14	3,04 \pm 0,09
Cr	22,04 \pm 0,05	21,91 \pm 0,05	16,4 \pm 0,9	15,8 \pm 0,8	21,1 \pm 0,2	20,9 \pm 0,1
Mn	73,4 \pm 0,4	72,8 \pm 0,4	51,1 \pm 1,3	49,9 \pm 1,4	56,6 \pm 0,1	57,2 \pm 0,2
Ni	13,9 \pm 1,3	13,3 \pm 1,1	12,8 \pm 0,3	12,7 \pm 0,2	12,8 \pm 0,4	13,3 \pm 0,4
Pb	21,9 \pm 0,1	22,2 \pm 0,1	20,6 \pm 0,2	20,8 \pm 0,3	21,7 \pm 0,2	21,7 \pm 0,3
Se	21,7 \pm 0,1	21,4 \pm 0,2	21,2 \pm 0,3	21,7 \pm 0,3	21,4 \pm 0,3	21,4 \pm 0,3
Cd	19,5 \pm 0,1	19,4 \pm 0,1	20,2 \pm 0,1	19,9 \pm 0,3	19,8 \pm 0,2	19,9 \pm 0,2

Observando os resultados dispostos na Tabela 4.10, verificou-se que nas determinações por ICP OES, o método proposto não apresentou diferença significativa em relação ao método de referência ($\alpha = 0,05$), para os analitos Ca, Fe Na e P, medidos em todas as amostras analisadas, excetuando óleo de coco. Nesse caso foram observadas diferenças estatisticamente significativas, entre os valores quantificados de Ca, pelo método proposto e de referência, para o intervalo de 95% de confiança. Ressalta-se ainda, que conforme ocorrido com as amostras de óleo de cártamo, as concentrações de Cu determinadas nas 3 amostras de óleos comestíveis analisadas pelo método proposto, também apresentaram valores cerca de 50% menores que os quantificados pelo método de referência (Tabela 4.10). A menor concentração observada para esse analito, como mencionado anteriormente, pode ser atribuída a uma provável associação do mesmo com a matriz da amostra.

Por outro lado, para as determinações por ICP-MS, as concentrações de As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb e Se fornecidas por ambos os métodos foram semelhantes, não havendo diferenças significativas entre os resultados para $\alpha = 0,05$ (Tabela 4.11). De acordo com os limites máximos tolerados de contaminantes inorgânicos em alimentos, regulamentados pela ANVISA (BRASIL, 2013) as concentrações máximas toleradas para As, e Pb em amostras de óleos vegetais são iguais a $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$. A partir das análises realizadas verificou-se que as concentrações determinadas para esses analitos nos diferentes óleos comestíveis investigados apresentaram valores bem abaixo do limite máximo tolerado, estando assim de acordo com os padrões de qualidade preconizados pela ANVISA para ambos elementos potencialmente tóxicos.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Com base nos diferentes resultados obtidos por intermédio das investigações qualitativas realizadas frente às soluções do corante vermelho de metila e de BaCl_2 , pôde-se inferir que o uso de soluções supramolares de persulfato, juntamente com aquecimento por micro-ondas em sistemas fechados, permitiu a produção de espécies gasosas sulfuradas, como, possivelmente, SO_3 .

As evidências observadas, quanto ao aspecto visual dos materiais digeridos das amostras de óleo de cártamo, demonstraram que o método proposto propiciou maior solubilização das amostras com a obtenção de digeridos mais límpidos em relação àqueles obtidos em decomposições conduzidas apenas com HNO_3 . Contudo, os teores de DOC observados para os digeridos obtidos, com e sem persulfato, nas diferentes condições empregadas, demonstraram que os reagentes gasosos gerados a partir do persulfato não atuaram como reagentes oxidantes auxiliares.

O método proposto com o TAD permitiu uma boa eficiência na decomposição das amostras de ácidos graxos nas seguintes condições otimizadas: temperatura máxima de decomposição de $210\text{ }^\circ\text{C}$, tempo total de radiação de 40 min (com rampa de 25 e patamar de 15 min) e concentração de HNO_3 de $7,0\text{ mol L}^{-1}$. Sob as condições ótimas de trabalho, notou-se que os teores de DOC determinados nos digeridos resultantes das decomposições auxiliadas pelo uso indireto do persulfato foram muito menores frente aos obtidos na ausência do reagente ($0,61 \pm 0,02$ e $2,2 \pm 0,4\text{ g L}^{-1}$, respectivamente). Adicionalmente, para o uso indireto do persulfato, também foi observada diferença significativa em relação aos digeridos obtidos quando o reagente foi aplicado diretamente à amostra no frasco de decomposição ($2,9 \pm 0,3\text{ g L}^{-1}$). Essas observações indicam que o uso indireto das soluções de persulfato, bem como a sua decomposição em espécies gasosas levaram a um aumento da eficiência de mineralização de amostras de óleos. Deste modo, o método desenvolvido mostrou-se como uma alternativa favorável para determinação de espécies inorgânicas em amostras ricas em ácidos graxos.

O método desenvolvido apresentou boa linearidade ($R^2 \geq 0,999$), com limites de detecção e quantificação adequados, amplas faixas lineares de trabalho e precisão satisfatória ($\text{RSD} \leq 10\%$) para a maioria dos elementos determinados por ICP OES, com exceção do Fe. Ademais, o método proposto apresentou boa exatidão nas medidas da maior parte dos analitos determinados por ICP OES, e de todos os

analitos investigados por ICP-MS, com resultados concordantes com os obtidos pelo método de referência (para $\alpha = 0,05$).

O emprego dessa nova abordagem permitiu a determinação de Ca, Zn, Fe, Na e P, por ICP OES, e de As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb e Se, por ICP-MS, em amostras de óleos vegetais comestíveis. No entanto, foi verificada a ocorrência de erros sistemáticos para Cu, em todos os óleos investigados e Fe, em óleo de cártamo.

Ressalta-se ainda, que o método de preparo de amostras desenvolvido apresenta como vantagens, uma boa eficiência na decomposição de matrizes complexas, com redução do consumo de reagentes de elevada pureza e geração de efluentes tóxicos, estando em concordância com as demandas dos laboratórios de controle de qualidade.

Adicionalmente, as análises realizadas pelo método proposto geraram informações inéditas sobre a composição elementar desses óleos, podendo contribuir para a atualização das tabelas de composição mineral, uma vez que há uma escassez de trabalhos de investigação na literatura sobre essas amostras de óleo comestível.

Para complementação desses estudos, investigações mais aprofundadas sobre a natureza dos reagentes gasosos formados, a partir das soluções supramolares de persulfato, devem ser realizadas para confirmação inequívoca da produção do gás SO_3 . Outro aspecto importante consiste em avaliar com mais profundidade as condições de produção da espécie gasosa, como: composição química e formato do TAD, visando assegurar a máxima eficiência de formação e ação do reagente gasoso gerado, uma vez que quase 50% da solução de persulfato permanece no TAD ao fim da etapa de aquecimento por MW (volume morto de cerca de 1,5 mL).

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS

6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. S.; ANUNCIAÇÃO, T. A.; BRANDÃO, G. C.; DANTAS, A. F.; LEMOS, V. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Ultrasound-assisted single-drop microextraction for the determination of cádmium in vegetable oils using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.107, p.159-163, 2015.

ASGARI, S.; SABERI, A. H.; McCLEMENTS, D. J.; LIN, M. Microemulsions as nanoreactors for synthesis of biopolymer nanoparticles. **Trends in Food Science & Technology**, v.86, p.118-130, 2019.

BAGHURST, D. R.; MINGOS, D. M. P. Superheating effects associated with microwave dielectric heating. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v.9, p.674-677, 1992.

BAKIRCIOGLU, D.; TOPRAKSEVER, N.; KURTULUS, Y. B. Determination of zinc in edible oils by flow injection FAAS after extraction induced by emulsion breaking procedure. **Food Chemistry**, v.151, p.219-224, 2014.

BAKKALI, K.; MARTOS, N. R.; SOUHAIL, B.; BALLERTEROS, E. Determination of heavy metal content in vegetables and oils from Spain and Morocco by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Letters**, v.45, n.8, p.907-919, 2012.

BARBOSA, J. T. P.; SANTOS C. M. M.; PERALVA, V. N.; FLORES, E. M. M.; KORN, M.; NÓBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. Microwave – assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products. **Food Chemistry**, v.175, p.212-217, 2015.

BARELA, P. S.; SILVA, N. A.; PEREIRA, J. S. F.; MARQUES, J. C.; RODRIGUES, L. F.; MORAES, D. P. Microwave-assisted digestion using diluted nitric acid for further trace elements determination in biodiesel by SF-ICP-MS. **Fuel**, v.204, p.85-90, 2017.

BARELA, P. S.; SOUZA, J. P.; PEREIRA, J. S. F.; MARQUES, J. C.; MULLER, E. I.; MORAES, D. P. Development of a microwave-assisted ultraviolet digestion method for biodiesel and subsequent trace elements determination by SF-ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.33, p.1049-1056, 2018.

BARROS, A. I.; DE OLIVEIRA, A. P.; MAGALHÃES, M. R. L.; VILLA, R. D. Determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry, with dissolution in ethanol as a single sample preparation step. **Fuel**, v.93, p.381-384, 2012.

BELTRÃO, N. E. de M.; OLIVEIRA, M. I. P. **De óleos vegetais e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel**. 1.ed. Campina Grande, PB: Embrapa Algodão, 2008. 28p.

BIZZI, C. A.; FLORES, E. L. M.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, J. S. S.; SCHMIDT, L.; MORTARI, S. R. Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p.332-338, 2014.

BRASIL. RDC N. 166, de 25 de Julho de 2017. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, [s. l.], p.1-21, 2017. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401>.

BRASIL. RDC N° 42, de 29 de Agosto de 2013. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, [s. l.], p.1-17, 2013. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html>.

BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Pretreatment of oily samples for analysis by flow injection – spectrometric methods. **Talanta**, v.83, p.691-699, 2011.

CARRILHO, E. N. V. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A.; DE SOUZA, G. B.; CRUZ, G. M. An attempt to correlate fat and protein content of biological samples with residual carbon after microwave-assisted digestion. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.371. p.536-540, 2001.

CARVELO, A. M. J.; CRUZ, C. M.; OLIVIERI, A. C.; CASADO, A. G.; RODRÍGUEZ, L. C. Classification of olive oils according to their cultivars based on second-order data using LC-DAD. **Talanta**, v.195, p.69-76, 2019.

CHANG, Y. T.; JIANG, S. J. Determination of As, Cd and Hg in emulsified vegetable oil by flow injection chemical vapour generation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.23, p.140-144, 2008.

CHAVES, E. S.; VOLLEBREGT, M. T. C. L.; CURTIUS, A. J.; VANHAECKE, F. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution. **Spectrochimica Acta Part B**, v.66, p.733-739, 2011.

CHEN, W. S.; JHOU, Y. C.; HUANG, C. P. Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v.252, p.166-172, 2014.

CINDRIC, I. J.; KRIZMAN, I.; ZEINER, M.; KAMPIC, S.; MEDUNIC, G.; STINGEDER, G. ICP-AES determination of minor – and major elements in apples after microwave assisted digestion. **Food Chemistry**, v.135, p.2675-2680, 2012.

CORSINI, M. da S.; JORGE, N. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, v.31, n.5, p.956-961, 2008.

COSTA, C.; SANTOS, V. H. S.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M. Microwave-assisted rapid decomposition of persulfate. **European Polymer Journal**, v.45, p.2011-2016, 2009.

COTTON, F. A.; WILKINSON, F. R. S. G. **Advanced Inorganic Chemistry: A comprehensive text**. 3.ed. New York: Interscience Publishers, 1972. 1145p.

DAYTON, E. A.; WHITACRE, S.; HOLLOMAN, C. Comparison of three persulfate digestion methods for total phosphorus analysis and estimation of suspended sediments. **Applied Geochemistry**, v.78, p.357-362, 2017.

DE BORBA, B. M.; JACK, R. F.; ROHRER, J. S.; WIRT, J.; WANG, D. Simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in environmental waters using alkaline persulfate digestion and ion chromatography. **Journal of Chromatography**, v.1369, p.131-137, 2014.

DENIS, I.; POTIER, B.; VANCASSEL, S.; HEBERDEN, C.; LAVIALLE, M. Omega-3 fatty acids and brain resistance to ageing and stress: Body of evidence and possible mechanisms. **Ageing Research Reviews**, v.12, p.579-594, 2013.

DOS ANJOS, S. L.; ALVES, J. C.; SOARES, S. A. R.; ARAUJO, R. G. O.; DE OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; FERREIRA, S. L. C. Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES. **Talanta**, v.178, p.842-846, 2018.

EBRAHIMI, H. R.; MODREK, M. Photocatalytic decomposition of methyl red dye by using nanosized zinc oxide deposited on glass beads in various pH and various atmosphere. **Journal of Chemistry**, v.2013, p.1-5, 2013.

ERDEY, L.; GÁL, S.; LIPTAY, G. Thermoanalytical properties of analytical-grade reagents. **Talanta**, v.11, p.913-940, 1964.

ESFANJANI, A. F.; JAFARI, S. M.; ASSADPOUR, E. Preparation of a multiple emulsion based on pectin - whey protein complex for encapsulation of saffron extract nanodroplets. **Food Chemistry**, v.221, p.1962-1969, 2017.

EUA. Elemental Analysis Manual for Food and Related Products. **FDA U.S. Food and Drug Administration**, [s. l: s. n], p.1-24, 2015. Disponível em: <<https://www.fda.gov/downloads/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/UCM377005.pdf>>.

GILBERT, E. E. The reactions of sulfur trioxide, and of its adducts, with organic compounds. **Chemical Reviews**, v.62, n.6, p.549-589, 1962.

GIOIELLI, L. A. Óleos e gorduras vegetais: composição e tecnologia. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.5, n.2, p.211-232, 1996.

GONZÁLVIZ, A.; GHANJAOU, M. E.; EL RHAZI, M.; DE LA GUARDIA, M. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace element composition of argan oil. **Food Science and Technology International**, v.16. p.65-71, 2010.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Investigation of trace element contents in edible oils sold in Turkey using microemulsion and emulsion procedures by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. **LWT – Food Science and Technology**, v.64, p.1329-1333, 2015.

HE, Y. M.; CHEN, J. J.; ZHOU, Y.; WANG, X. J.; LIU, X. Y. Extraction induced by emulsion breaking for trace multi-element determination in edible vegetable oils by ICP-MS. **Analytical Methods**, v.6, n.14, p.5105-5111, 2014.

HIRATSUKA, S.; ISHIHARA, K.; KITAGAWA, T.; WADA, S.; YOKOGOSHI, H. Effect of dietary docosahexaenoic acid connecting phospholipids on the lipid peroxidation of the brain in mice. **Journal of Nutritional Science and Vitaminology**, v.54, p.501-506, 2008.

HORIKOSHI, S.; SCHIFFMANN, R. F.; FUKUSHIMA, J.; SERPONE, N. **Microwave Chemical and Materials Processing**. 1.ed. Singapore: Springer, 2018.

HSU, W. H.; JIANG, S. J.; SAHAYAM, A. C. Determination of Cu, As, Hg and Pb in vegetable oils by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with palladium nanoparticles as modifier. **Talanta**, v.117, p.268-272, 2013.

HUANG, K. C.; COUTTENYE, R. A.; HOAG, G. E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE). **Chemosphere**, v.49, p.413-420, 2002.

HUANG, K. C.; ZHAO, Z.; HOAG, G. E.; DAHMANI, A.; BLOCK, P. A. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. **Chemosphere**, v.61, p.551-560, 2005.

HUANG, S. J.; JIANG, S. J. Determination of Zn, Cd and Pb in vegetable oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.16, p.664-668, 2001.

IEGGLI, C. V. S.; BOHRER, D.; DO NASCIMENTO, P. C.; DO CARVALHO, L. M. Flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry for trace element determination in vegetable oils, margarine and butter after sample emulsification. **Food Additives & Contaminants**, v.28, n.5, p.640-648, 2011.

KARA, D.; FISHER, A.; HILL, S. Extraction of trace elements by ultrasound - assisted emulsification from edible oils producing detergentless microemulsions. **Food Chemistry**, v.188, p.143-148, 2015.

KREMERS, F. J. The sulfonation of castor oil with sulfur trioxide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.48, n.7, p.314-317, 1971.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2016. 572p.

LENG, L.; LI, H.; YUAN, X.; ZHOU, W.; HUANG, H. Bio-oil upgrading by emulsification / microemulsification: A review. **Energy**, v.161, p.214-232, 2018.

LEPRI, F. G.; CHAVES, E. S.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; CURTIUS, A. J.; DE OLIVEIRA, L. C. C.; DE CAMPOS, R. C. Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques – A review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.46, n.3, p.175-206, 2011.

LEUNG, A. C. W.; HRAPOVIC, S.; LAM, E.; LIU, Y.; MALE, K. B.; MAHMOUD, K. A.; LUONG, J. H. T. Characteristics and properties of carboxylated cellulose nanocrystals prepared from a novel one-step procedure. **Small**, v.7, n.3, p.302-305, 2011.

LIU, C.; WU, B.; XIAO; CHEN. Sulfate radical – based oxidation for sludge treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v.335, p.865-875, 2018.

MA, F.; WU, R.; LI, P.; YU, L. Analytical approaches for measuring pesticides, mycotoxins and heavy metals in vegetable oils: A review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.118, p.339-352, 2016.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C.; BENASSI, V. T. **Óleos Alimentos Funcionais**. Londrina, PR: Embrapa Soja, 2005. 91p.

MANZOOR, J.; SHARMA, M.; WANI, K. A. Heavy metals in vegetables and their impact on the nutrient quality of vegetables: A review. **Journal of Plant Nutrition**, v.41, n.13, p.1744-1763, 2018.

MAO, X.; YAN, A.; WAN, Y.; LUO, D.; YANG, H. Dispersive solid-phase extraction using microporous sorbent UiO-66 coupled to gas chromatography - tandem mass spectrometry: A QuEChERS – type method for the determination of organophosphorus pesticide residues in edible vegetable oils without matrix interference. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.67, n.6, p.1760-1770, 2019.

MARTÍNEZ, E. J. L.; BARRALES, P. O.; CÓRDOVA, M. L. F.; VIDAL, A. D.; MEDINA, A. R. Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain. **Food Chemistry**, v.127, p.1257-1262, 2011.

MARTÍNEZ, E. J. L.; DE CÓRDOVA, M. L. F.; BARRALES, P. O.; MEDINA, A. R. Quantitation of metals during the extraction of virgin olive oil from olives using ICP-MS after microwave – assisted acid digestion. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.91, p.1823-1830, 2014.

MARTINS, G. B. C.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. Processos térmicos em óleos e gorduras. **Revista Virtual de Química**, v.5, p.16-25, 2013.

MATZEK, L. W.; CARTER, K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. **Chemosphere**, v.151, p.178-188, 2016.

McCLEMENTS, D. J. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. **Soft Matter**, v.8, p.1719-1729, 2012.

MELLO, P. A.; PEREIRA, J. S. F.; MESKO, M. F.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil – A review. **Analytica Chimica Acta**, v.746, p.15-36, 2012.

MENDIL, D.; ULUOZLU, O. D.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p.724-728, 2009.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 6.ed. England: Pearson Education Limited, 2010. 278p.

NGAH, C. W. Z. C. W.; YAHYA, M. A. Optimisation of digestion method for determination of arsenic in shrimp paste sample using atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v.134, p.2406-2410, 2012.

NOGUEIRA, M. S.; SCOLARO, B.; MILNE, G. L.; CASTRO, I. A. Oxidation products from ômega-3 and ômega-6 fatty acids during a simulated shelf life of edible oils. **LWT – Food Science and Technology**, v.101, p.113-122, 2019.

NUNES, L. S.; BARBOSA, J. T. P.; FERNANDES, A. P.; LEMOS, V. A.; DOS SANTOS, W. N. L.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation. **Food Chemistry**, v.127, p.780-783, 2011.

OSKARSSON, A. Barium. In: NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. (Eds.). **Handbook on the Toxicology of Metals**. 4.ed. USA: Academic Press, 2015. p.625-634.

PATNAIK, P. **Dean's Analytical Chemistry Handbook**. 2.ed. New York: McGraw-Hill, 2004. 1280p.

PEREIRA, E.; FERREIRA, M. C.; SAMPAIO, K. A.; GRIMALDI, R.; MEIRELLES, A. J. DE A.; MAXIMO, G. J. Physical properties of Amazonian fats and oils and their blends. **Food Chemistry**, v.278, p.208-215, 2019.

PERONICO, V. C. D.; RAPOSO, J. L. Ultrasound – assisted extraction for the determination of Cu, Mn, Ca, and Mg in alternative oilseed crops using flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v.196, p.1287-1292, 2016.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**, v.5, n.1, p.2-15, 2013.

ROVEDA, L. M.; RAPOSO, J. L. Internal standardization in dispersion systems: an efficient application to determine Mg in crude vegetable oils by FS-FAAS. **Food Analytical Methods**, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01439-1>

SANTANA, R. M. M. **Estudos e aplicações do persulfato na degradação de compostos orgânicos**. 2014, 133f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

SANTANA, R. M. M.; OLIVEIRA, T. D.; RODRIGUES, S. S. M.; FRIGERIO, C.; SANTOS, J. L. M.; KORN, M. Enhancing reactive species generation upon photo-activation of CdTe quantum dots for the chemiluminometric determination of unreacted reagent in UV/S₂O₈²⁻ drug degradation process. **Talanta**, v.135, p.27-33, 2015.

SAULS, T. W.; RUEGGERBERG, W. H. C. Effect of free carboxylic groups on the course of sulfur trioxide sulfonation of unsaturated fatty acids. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.33, p.383-389, 1956.

SHAZMAN, A.; MIZRAHI, S.; COGAN, U.; SHIMONI, E. Examining for possible non-thermal effects during heating in a microwave oven. **Food Chemistry**, v.103, p.444-453, 2007.

TOKAY, F.; BAGDAT, S. Extraction of nickel from edible oils with a complexing agent prior to determination by FAAS. **Analytical Methods**, v.197, p.445-449, 2016.

TONGUÇ, M.; ELKOYUNU, R.; ERBAS, S.; KARAKURT, Y. Changes in seed reserve composition during germination and initial seedling development of safflower (*Carthamus tinctorius* L.). **Turkish Journal of Biology**, v.36, p.107-112, 2012.

TRINDADE, A. S. N.; DANTAS, A. F.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C.; TEIXEIRA, L. S. G. Multivariate optimization of ultrasound – assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high – resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v.185, p.145-150, 2015.

TSITONAKI, A.; PETRI, B.; CRIMI, M.; MOSBAEK, H.; SIEGRIST, R. L.; BJERG, P. L. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Tecnology**, v.40, n.1, p.55-91, 2010.

VICENTINO, P. O.; CASSELA, R. J. Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline. **Talanta**, v.162, p.249-255, 2017.

VIEIRA, M. A.; DE OLIVEIRA, L. C. C.; GONÇALVES, R. A.; DE SOUZA, V.; DE CAMPOS, R. C. Determination of As in vegetable oil and biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Energy & Fuels**, v.23, p.5942-5946, 2009.

VIQUE, C. C.; BOUZAS, P. R.; LÓPEZ, M. J. O. Determination of trace elements in extra virgin olive oils: A pilot study on the geographical characterisation. **Food Chemistry**, v.134, p.434-439, 2012.

VORSINA, I. A.; MIKHAILOV, Y. I. Kinetics of thermal decomposition of ammonium persulfate. **Russian Chemical Bulletin**, v.45, n.3, p.539-542, 1996.

WACLAWEK, S.; LUTZE, H. V.; GRUBEL, K.; PADIL, V. V. T.; CERNÍK, M.; DIONYSIOU, D. D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v.330, p.44-62, 2017.

WOJNÁROVITS, L.; TAKÁCS, E. Rate constants of sulfate radical anion reactions with organic molecules: A review. **Chemosphere**, v.220, p.1014-1032, 2019.

YAN, N.; LIU, F.; HUANG, W. Interaction of oxidants in siderite catalyzed hydrogen peroxide and persulfate system using trichloroethylene as a targeted contaminant. **Chemical Engineering Journal**, v.219, p.149-154, 2013.

YAO, L.; LIU, H.; WANG, X.; XU, W.; ZHU, Y.; WANG, H.; PANG, L.; LIN, C. Ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction using a magnetic ionic liquid coupled with micro-solid phase extraction for the determination of cadmium and lead in edible vegetable oils. **Food Chemistry**, v.256, p.212-218, 2018.

YASAR, S. B.; BARAN, E. K.; ALKAN, M. Metal determinations in olive oil. In: Boskou, D. (Ed.), **Olive Oil – Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions**, (ISBN: 978-953-307-921-9), In Tech, 2012. p.89-108.

ZHANG, B. T.; ZHANG, Y.; TENG, Y.; FAN, M. Sulfate radical and its application in decontamination technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.45, n.16, p.1756-1800, 2015.

ZHAO, L.; HOU, H.; FUJIL, A.; HOSOMI, M.; LI, F. Degradation of 1,4-dioxane in water with heat-and Fe²⁺-activated persulfate oxidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v.21, n.12, p.7457-7465, 2014.

ZHU, F.; FAN, W.; WANG, X.; QU, L.; YAO, S. Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. **Food and Chemical Toxicology**, v.49, p.3089-3085, 2011.

ZHU, Q.; LU, H.; ZHU, J.; ZHANG, M.; YIN, L. Development and characterization of pickering emulsion stabilized by zein/corn fiber gum (CFG) complex colloidal particles. **Food Hydrocolloids**, v.91, p.204-213, 2019.