



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

WIVIANE KÁSSIA OLIVEIRA CORREIA DA COSTA

**DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ICP OES: DECOMPOSIÇÃO POR
MICRO-ONDAS E ANÁLISE DIRETA DE FARINHAS E
DESODORANTES**

Recife

2018

WIVIANE KÁSSIA OLIVEIRA CORREIA DA COSTA

**DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ICP OES: DECOMPOSIÇÃO POR
MICRO-ONDAS E ANÁLISE DIRETA DE FARINHAS E
DESODORANTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como pré-requisito para obter o título de Doutora em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Paula Silveira Paim

Recife
2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

C837d Costa, Wiviane Kássia Oliveira Correia da
Determinação de metais por ICP OES: decomposição por
micro-ondas e análise direta de farinhas e desodorantes / Wiviane
Kássia Oliveira Correia da Costa. – 2018.
105 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Ana Paula Silveira Paim
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Química. Recife, 2018.
Inclui referências.

1. Química analítica. 2. Farinha de mandioca. 3. Desodorante.
4. Análise direta. I. Paim, Ana Paula Silveira (orientadora). II.
Título.

543

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-43

WIVIANE KÁSSIA OLIVEIRA CORREIA DA COSTA

**"ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO PARA DETERMINAÇÃO DE
METAIS EM FARINHA E DESODORANTES."**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 13/07/2018

BANCA EXAMINADORA

Profa. Ana Paula Silveira Paim (Orientadora)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Ricardo Oliveira da Silva

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Fernanda Araújo Honorato

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Jandyson Machado Santos

Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Profa. Waleska de Araújo Siqueira Bento

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

***Dedico este trabalho a toda minha família
e em especial, a minha mãe Sueli, minha
ajudadora e
ao meu pai Wallace (in memorian),
maior incentivador dos meus estudos.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu Deus, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelo conhecimento que venho adquirindo e por ter me dado forças para concluir essa etapa, ao mesmo tempo que exerço a difícil e gratificante tarefa de ser mãe.

À minha mãe, Maria Sueli, por sempre me apoiar, se esforçar para me dar o melhor e por se alegrar e se entristecer em todos os momentos de minha vida.

Às minhas irmãs, Walkíria e Wedja, por serem minhas melhores companheiras e amigas.

Ao meu esposo, Javilsom, que sempre me encoraja a buscar meus objetivos e por ser meu parceiro da vida.

Ao meu Pai (*in memoriam*) que sempre me ensinou desde cálculos matemáticos até valores éticos e morais e pela certeza de que hoje, se estivesse ao meu lado, estaria vibrando por mais essa etapa concluída.

À minha filha, Maria Clara, que me faz experimentar um amor tão grande, jamais sentido e, me encoraja a levantar todos os dias para que eu dê o melhor de mim, em todas as áreas da minha vida.

Ao meu amigo Thiago Muniz, por sua amizade e por sempre me ajudar e me apoiar nessa jornada acadêmica.

À Prof^a Ana Paula, por ser sempre tão dedicada, atenciosa, paciente, com todos os seus alunos. E por nos ensinar não só técnicas analíticas, mas a sermos pessoas e profissionais melhores.

À Prof^a Maria José, por facilitar meu acesso a outros laboratórios e está sempre disposta a ajudar e ensinar.

À Prof^a Claudete, pela sua amizade e por ter dedicado seu tempo a me ensinar e ajudar com a quimiometria.

Aos professores da graduação e da pós-graduação em Química, por todo desempenho, comprometimento e por sempre exigir o melhor de nós, contribuindo significativamente na nossa bagagem teórica e na realização de sonhos.

À Clarice, que em tão pouco tempo contribuiu significativamente na

ampliação de meu conhecimento, por sempre se mostrar solícita a ajudar a todos do grupo e por sua amizade, dentro e fora da Universidade.

À Carol por ter me acolhido, me ensinado, me apresentado a linda cidade de São Carlos e por ter me ajudado significativamente na execução do trabalho do segundo capítulo.

À Jeyne e Jéssica que me acolheram super bem em sua casa e por terem sido ótimas companhias em São Carlos.

Ao professor Joaquim Nóbrega por ter aceitado o desafio de me acolher em seu laboratório e me ajudar com a execução do trabalho do segundo capítulo.

A todos do GAIA por terem me recebido tão bem no momento em que estive em São Paulo.

Ao INCTAA/CNPq/FAPESP por ter concedido recursos financeiros para que eu pudesse realizar parte da minha pesquisa na UFSCAR.

A todos que fizeram e fazem parte do laboratório LIAAQ, neste tempo em que estive, pela amizade, companhia e por todos momentos em que estivemos todos juntos, seja nos momentos festivos ou de faxina.

A todos da Central Analítica, por serem sempre solícitos e prestativos, seja na troca de um gás, no abrir de uma porta, numa dúvida tirada sobre um equipamento.

À Patrícia e Maurílio, que sempre são tão simpáticos e solícitos em ajudar a nós alunos.

Ao órgão de fomento, CAPES, pela bolsa de doutorado concedida.

Finalmente, a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi utilizada nesta pesquisa para a determinação de metais em farinhas de mandioca e desodorantes. A farinha, apresenta um processo de produção variável, algumas chegando a influenciar no padrão de qualidade do alimento e na falta de segurança alimentar de seus consumidores. A fim de quantificar os metais (Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Al e Pb), bem como comparar a composição de diferentes tipos de farinhas, as amostras foram digeridas por via úmida, assistida por aquecimento no forno de micro-ondas. Do conjunto de testes avaliados, aquele que utilizou HNO_3 com adição de H_2O_2 mostrou-se mais eficiente e os parâmetros como, concentração de ácido nítrico, volume de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, e temperatura do forno de micro-ondas, foram estabelecidos como 7 mol L^{-1} , (8 + 2 mL), e 140° C , respectivamente. Estas condições foram aplicadas para digerir as amostras de farinha de regiões diferentes e as concentrações dos metais foram determinadas. Os LDs, variaram entre: 2×10^{-6} a $2 \times 10^{-4} \text{ mg.kg}^{-1}$ e LQs, entre: 9×10^{-6} a $7 \times 10^{-4} \text{ mg.kg}^{-1}$. A PCA foi utilizada no conjunto de dados de 39 amostras de farinha e pôde se observar que essas amostras, não apresentam nenhuma semelhança, seja por região, sub-grupo ou classe. Por outro lado, os cosméticos, têm sido amplamente utilizados e incorporados no cotidiano das pessoas. Esses produtos garantem a higiene de seus consumidores, mas também podem ser responsáveis por desencadear irritações na pele. Dessa forma, com o objetivo de quantificar os metais presentes nessas amostras, foi desenvolvido um procedimento rápido e simples para determinação de Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Zn e Zr em desodorantes por ICP OES. A preparação da amostra foi realizada diluindo 1 mL de amostra de desodorante em 1% (v.v⁻¹) de HNO_3 . A exatidão do procedimento analítico foi avaliada usando experimentos de adição e recuperação, e estes variaram entre 80 e 119%. Os LDs variaram de 0,001 a $0,76 \text{ mg.kg}^{-1}$ e os LQs, de 0,03 a $2,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. Foram analisadas nove amostras de diferentes marcas de desodorantes e as concentrações máximas encontradas (mg.kg^{-1}), foram: Fe (1,0), Mn (0,1), Ti (1,02), V (0,33), Zn (255,2) e Zr (0,5); para Al e Mg, as concentrações determinadas variaram de 0,01 a 7,0% e de 0,005 a $1,44 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente. As, Ba, Cd, Cu, Ni, Pb e Sc, apresentaram concentrações abaixo do LD.

Palavras-chave: ICP OES. Farinha de mandioca. Desodorante. Digestão. Micro-ondas. Análise Direta.

ABSTRACT

The inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP – OES) was used in this work to detect the presence of metals in cassava flour and deodorants. The process of cassava flour is variable, which is linked to the product quality and the customers safe as they consume the flour. Aiming to quantify the metals (Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Al e Pb) and compare the different types of flour, the samples were treated by microwave assisted wet digestion. From the set of tests evaluated, the one that used HNO₃ with addition of H₂O₂ was shown to be more efficient and the parameters such as nitric acid concentration, HNO₃ + H₂O₂ volume, and microwave oven temperature were established as 7 mol L⁻¹, (8 + 2 mL), and 140 °C, respectively. These conditions were applied to digest the flour samples from different regions and the concentrations of the metals were determined. The limit of detection and quantitation varied between 2 x 10⁻⁶ to 2 x 10⁻⁴ mg.kg⁻¹ and 9 x 10⁻⁶ to 7 x 10⁻⁴ mg.kg⁻¹, respectively. Principal components analysis (PCA) was used to treat the data of 39 samples and it was observed that the samples had no tendency of grouping, regarding region, sub-groups or classes. On the other hand, cosmetics, have been widely used and incorporated into people's daily lives. These products ensure the hygiene of your consumers, but may also be responsible for triggering skin irritations. For the deodorants' analysis a rapid and simple method was developed to determine Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Zn e Zr. The samples' treatment was performed by diluting 1,0 mL of deodorant in nitric acid resulting in a 1% (v.v⁻¹) solution. The accuracy was studied by recovery experiments which varied between 80 and 119%. The limit of detection and quantitation ranged from 0,001 to 0,76 mg.kg⁻¹ and from 0,03 to 2,5 mg.kg⁻¹, respectively. Nine different brands of deodorants were analyzed and the maximum concentrations (mg.kg⁻¹) found for each analyte were: Fe (1,0), Mn (0,1), Ti (1,02), V (0,33), Zn (255,2) and Zr (0,5); for Al and Mg, the concentrations varied between 0,01 and 7,0% and 0,005 and 1,44 mg.kg⁻¹, respectively, presenting a large variation according to the type of sample. The other metals (As, Ba, Cd, Cu, Ni, Pb and Sc) presented concentrations bellow the limit of detection.

Keywords: ICP-OES. Cassava Flour. Deodorant. Digestion. Microwave. Direct Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Processo Produtivo da farinha de mandioca.....	30
Figura 2	- Moinho rotativo PULVERISTTE 14.....	41
Figura 3	- Forno de micro-ondas utilizado para a digestão das amostras.....	43
Figura 4	- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) modelo Optima 7000 DV (Perkin Elmer, USA).....	43
Figura 5	- Gráfico de escores do conjunto de dados de 39 amostras de farinhas de mandioca de estados diferentes, em função da concentração dos analitos.....	64
Figura 6	- Gráfico dos escores do conjunto de dados de 39 amostras de farinha de mandioca de classes diferentes, em função da concentração dos analitos.....	65
Figura 7	- Gráfico de escores do conjunto de dados de 39 amostras de farinha de mandioca de sub-grupos diferentes, em função da concentração dos analitos.....	66
Figura 8	- Gráfico dos loadings para sub-grupos diferentes da farinha de mandioca em função da concentração dos analitos.....	67
Figura 9	- Diâmetro de partícula da amostra DS9 avaliada por espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Estudos que aplicaram a radiação micro-ondas para a decomposição via digestão ácida ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$) de farinha de mandioca, trigo, milho e de outros alimentos.....	21
Tabela 2	- Composição nutricional em g por 100 gramas de parte comestível da mandioca cozida e crua e da farinha de mandioca crua e torrada	34
Tabela 3	- Parâmetros operacionais utilizadas nas determinações multielementares por ICP OES para determinação de metais em amostras de farinha de mandioca.....	44
Tabela 4	- Condições de temperatura do forno de micro-ondas, volume e concentração de HNO_3 avaliados na decomposição das amostras de farinha (100 mg) no teste sem adição de H_2O_2	45
Tabela 5	- Condições de temperatura do forno de micro-ondas, volume e concentração de HNO_3 avaliados na decomposição das amostras de farinha (100mg) no teste com adição de H_2O_2	46
Tabela 6	- Valores obtidos de carbono residual na decomposição de amostra de farinha usando diferentes temperatura (T), concentração (C) e volume (V) de HNO_3	50
Tabela 7	- Valores obtidos de carbono residual na decomposição de amostra de farinha usando diferentes temperaturas (T), concentração (C) e volume (V) de HNO_3 com adição de H_2O_2	51
Tabela 8	- Valores de carbono residual obtidos com variação de volume do ácidonítrico (V) e temperatura (T) do forno de micro- ondas, utilizando HNO_3 7 mol L^{-1} , 2 mL de H_2O_2 e 100mg de farinha.....	54

Tabela 9 - Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) em mg.kg^{-1} , dos metais analisados, a partir da curva analítica no ICP OES.....	55
Tabela 10 - Recuperações obtidas para 5 amostras de farinha de mandioca em dois níveis de concentrações (5 e 10 mg.L^{-1}) para 7 analitos analisados no ICP OES.....	56
Tabela 11 - Concentrações dos macros e micronutrientes das amostras de farinha de mandioca em mg.g^{-1}	58
Tabela 12 - Comparação dos resultados das concentrações de metais da farinha de mandioca com dados da literatura.....	62
Tabela 13 - Comparação dos resultados das concentrações de metais da farinha de mandioca com dados da TACO.....	63
Tabela 14 - Amostras de desodorantes spray compradas nas cidades de Recife (PE) e São Carlos(SP).....	75
Tabela 15 - Parâmetros instrumentais e condições operacionais para o ICP OES.....	77
Tabela 16 - Valores de LD e LQ do procedimento analítico proposto para análise de desodorantes usando ICP OES (n=10).....	80
Tabela 17 - Linhas de emissão para cada metal utilizada nos experimentos.....	82
Tabela 18 - Recuperações obtidas para as amostras de desodorantes para cada analito pelo OES.....	83
Tabela 19 - Determinação de metais em desodorantes usando análise direta por ICP OES (mg.Kg^{-1}).....	85

Tabela 20 - Comparação dos estudos que avaliam o teor de metais em produtos cosméticos.....	87
Tabela 21 - Dados gerais das amostras de farinha de mandioca utilizadas nos experimentos de digestão.....	104

LISTA DE ABREVIações

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
BEC	Concentração equivalente em background
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
DRI	Dietary Reference Intakes
ETAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica
FAAS	Flame Atomic Absorbtion Spectroscopy
FDA	Food and Drug Administration
HS-SC	Health Canadá- Santé Canadá
ICP-MS	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
NEPA	Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação
OMS	Organização Mundial de Saúde
PC	Componentes Principais
PCA	Análises de Componentes Principais
RSD	Desvio padrão relativo
Sb	Desvio padrão de medidas do branco
SBR	Relação sinal-fundo
TACO	Tabela de Composição dos Alimentos
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	PREPARO DE AMOSTRA.....	18
1.1.1	Preparo de amostra de farinha de mandioca.....	20
1.1.2	Preparo de amostra de cosméticos.....	22
1.2	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICPOES).....	24
2.	FARINHA DE MANDIOCA.....	27
2.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
2.1.1	Etapas do processamento produtivo da farinha de mandioca.....	29
2.1.2	Características físico-química da farinha.....	32
2.1.3	Análise multivariada.....	38
2.2	OBJETIVOS.....	40
2.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
2.3.1	Amostras.....	41
2.3.2	Soluções e reagentes.....	41
2.3.3	Limpeza de materiais.....	42
2.3.4	Instrumentação.....	42
2.3.5	Avaliação das condições empregadas no preparo das amostras.....	45
2.3.6	Decomposição das amostras de farinha de mandioca.....	47
2.3.7	Validação: limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).....	47
2.3.8	Método de adição e recuperação.....	48
2.3.9	Análise por componentes principais (PCA).....	48
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
2.4.1	Avaliação da decomposição com ácido nítrico e sem adição de H₂O₂.....	50
2.4.2	Avaliação da decomposição com adição de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.....	51
2.4.3	Avaliação da variação da temperatura e volume de ácido nítrico na decomposição.....	53

2.4.4	Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ).....	54
2.4.5	Método de adição e recuperação.....	55
2.4.6	Determinação da concentração dos metais nas amostras de farinha de mandioca provenientes de região diferentes.....	57
2.4.7	Análise de componentes principais (PCA).....	67
2.5	CONCLUSÃO.....	68
3.	DETERMINAÇÃO DE METAIS EM DESODORANTES POR ANÁLISE DIRETA.....	69
3.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	69
3.1.1	Desodorantes.....	70
3.1.2	Metais em desodorantes.....	71
3.2	OBJETIVOS.....	74
3.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
3.3.1	Amostras, reagentes e padrões.....	75
3.3.2	Medida do tamanho de partícula através do espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	76
3.3.3	Validação (LD e LQ).....	76
3.3.4	Preparo de amostra.....	76
3.3.5	Instrumentação.....	77
3.3.6	Experimentos de adição e recuperação.....	78
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
3.4.1	Medida do tamanho de partícula através do espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	79
3.4.2	Desempenho analítico.....	80
3.4.3	Validação do método.....	81
3.4.4	Aplicação: determinação de metais em amostras comerciais de desodorantes.....	84
3.5	CONCLUSÃO.....	89
	REFERÊNCIAS.....	90
	APÊNDICE A - Características da farinha de mandioca.....	104

1 INTRODUÇÃO

Cada vez mais as pessoas têm se preocupado com a qualidade e composição dos produtos a serem consumidos. Do ponto de vista nutricional e da saúde, ter uma alimentação saudável, rica em nutrientes, é primordial para o bem-estar do ser humano. Por isso, ter conhecimento do teor dos elementos essenciais e tóxicos presentes nos alimentos, é de grande importância na hora de avaliar se o produto é benéfico ao organismo.

Um tipo de alimento bastante consumido em todo país é a farinha de mandioca. Ela constitui um dos principais produtos da raiz da mandioca, sendo a principal fonte de carboidrato para a população de baixo poder aquisitivo, em especial nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, bem como nos países da África e Ásia (FERREIRA NETO; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2003).

A produção da farinha de mandioca muitas vezes é feita por pequenos produtores ou por pequenas empresas que não fazem uso de tecnologias e procedimentos que garantam a qualidade do produto final. Os pequenos produtores geralmente são agricultores, que utilizam o espaço de sua moradia e a mão de obra familiar, operando em condições precárias de higiene, podendo conferir problemas de segurança alimentar aos seus consumidores (CHISTÉ, 2006). Neste contexto, é importante conhecer a composição mineral das amostras de farinhas, para verificar os metais presentes nas amostras, sejam eles contaminantes ou não.

Do ponto de vista estético, os cosméticos, hoje em dia, são considerados indispensáveis no cotidiano das pessoas. Esses produtos além de garantir a higiene básica também protegem e embelezam a pele de seus consumidores (HALL *et al.*, 2007). Desodorantes e antiperspirantes são exemplos desses produtos amplamente consumidos. Eles têm o objetivo de reduzir ou controlar o odor das axilas e são apresentados em diversos aromas, tipos, embalagens e diferentes funções, atendendo às necessidades de diversos públicos. Os desodorantes atuam com o objetivo de impedir o crescimento microbiano ou mascarar as substâncias encontradas no suor que causam odor. Os antitranspirantes, por sua vez, atuam limitando a quantidade de secreção de glândulas sudoríparas na região em que foram aplicados, reduzindo as consequências do suor (HAUSNER, 1993; AL-DEYEL, 2011). Os cosméticos para

axilas têm em sua composição, compostos de alumínio, sais metálicos, álcool, glicol, fragrâncias, entre outros componentes. Em relação à segurança dos cosméticos, as concentrações dos componentes em sua formulação e a presença de metais podem afetar a saúde humana (MCGRATH, 2003). Esses produtos podem desencadear irritações, inflamações e dermatites de contato (MIRINK *et al.*, 2002). Portanto, é importante conhecer a composição mineral destes cosméticos, visando proteger a população contra possíveis problemas de saúde.

Para analisar as composições e as possíveis impurezas de um determinado material, deve haver primeiramente uma etapa de preparação da amostra, ou seja, submetê-la a um tratamento adequado. Assim, o procedimento para decompor uma amostra para análise depende de sua natureza e do analito a ser determinado, bem como da concentração, do método de análise e, por fim, da precisão e exatidão desejadas (ARRUDA; SANTELLI, 1997; SALVADOR; CHIVERT, 2018).

Dessa forma, para analisar amostras sólidas de alimentos, faz-se necessário sua solubilização e decomposição. O forno de micro-ondas tem sido bastante utilizado como sistema de aquecimento para auxiliar na decomposição de amostras, por apresentar a possibilidade de controlar sua temperatura, potência, ter uma maior transferência de energia e aquecer de forma rápida (ARRUDA; SANTELLI, 1997). A destruição da matriz e liberação do analito que se quer determinar, é geralmente realizada com ácidos inorgânicos concentrados. Porém, a utilização de soluções ácidas diluídas é recomendada, uma vez que reduz o custo e gera menor quantidade de resíduo, contribuindo com os princípios da química verde (SOUZA *et al.*, 2013).

Os métodos analíticos mais convencionais usados para preparar amostras de produtos cosméticos, e posteriormente determinar metais também envolvem predominantemente a digestão da amostra com ácidos oxidantes e aquecimento (em blocos digestor ou assistidos por radiação de micro-ondas) (SANI *et al.*, 2016; VOLPE *et al.*, 2012). No entanto, a maioria desses procedimentos, embora eficiente para a decomposição da amostra, pode exigir equipamentos complexos, alto consumo de reagentes e aumentar o risco de contaminação e perdas de analito por volatilização (MAGALHÃES; ARRUDA, 1998). Neste contexto, alternativas simples para evitar esses problemas potenciais incluem o método de análise direta, que reduz significativamente o tempo necessário para o tratamento

da amostra, contribuindo para os princípios da "química verde" e se apresenta como uma alternativa simples e eficiente em comparação com os métodos convencionais de preparação de amostras (MANLEY *et al.*, 2008; ARMENTA *et al.*, 2008).

É bem sabido que os métodos espectrométricos de plasma à base de argônio fornecem alta produtividade de amostra, alta sensibilidade, precisão, robustez e baixos limites de detecção, tipicamente na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ quando se trata da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (NOLTE, 2003). A técnica ICP OES, por ser bastante versátil, pode ser empregada na determinação de elementos químicos em amostras de diferentes tipos (SKOOG *et al.*, 2006/ SALVADOR *et al.*, 2000).

Nesta tese, são descritos dois trabalhos envolvendo o uso do ICP OES. O primeiro estudo aborda a decomposição das amostras de farinha de mandioca em forno de micro-ondas e posterior determinação de macro e micronutrientes (Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Mn, Fe, Al) e do contaminante Pb por meio da técnica de ICP OES. O outro estudo, por sua vez, trata do desenvolvimento de um tratamento simples e rápido de amostras (análise direta) para determinação de Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Zn e Zr em desodorantes, também por meio da técnica de ICP OES.

1.1 PREPARO DE AMOSTRAS

Em uma análise química, quando se deseja determinar a concentração de elementos de interesse presentes na amostra, geralmente, é necessário submeter essa amostra a um tratamento adequado de decomposição. Grande parte das técnicas analíticas que determinam elementos, necessita que a amostra esteja em solução, uma vez que são mais fáceis de manusear e analisar e ainda obter a homogeneidade da mesma (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

A etapa de pré-tratamento da amostra, envolve a extração, digestão ou preparação do analito antes de sua quantificação. Esta etapa confere investimento de tempo do analista e é onde o mesmo comete mais erros (FLORES *et al.*, 2004). O procedimento de decomposição a ser utilizado,

depende da natureza e quantidade da amostra disponível para análise, da técnica analítica a ser escolhida, da utilização de pequenas quantidades de reagentes, da simplicidade e rapidez do método, dos elementos a serem determinados, entre outros (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

A decomposição por via seca é uma técnica simples. Envolve o aquecimento da amostra em um forno (geralmente mufla), na presença de ar a 400-800°C, permitindo a destruição da matéria orgânica. Após a decomposição, o resíduo é dissolvido em ácido e transferido para um frasco volumétrico antes da análise. Nesta técnica, pode ser utilizado um volume grande de amostra, para posteriormente ser dissolvido em pequeno volume de ácido antes da determinação, diminuindo assim a diluição e permitindo a determinação de elementos presentes em baixas concentrações. Vale salientar da pouca necessidade de reagentes, porém esse método pode levar a perdas de elementos volatéis, como Hg, B, Pb, Zn, Cd, Ca, In, Te, As, Sb, Fe, Cr e Cu, além de alto gasto de energia, devido o tempo ser longo para a queima de alguns materiais (EMBRAPA, 2019).

A técnica de fusão é utilizada, quando determinadas substâncias não podem ser destruídas apenas pela ação de um ácido. A fusão envolve a adição de um excesso de reagente sobre a amostra finamente moída, colocada em um cadinho de platina ou grafite (em alguns casos de níquel ou zircônio), seguindo-se por aquecimento em forno mufla (300 ~ 1200° C). Após aquecimento, que pode variar de minutos a horas, um mineral original ou fases refratadas são convertidas em formas sólidas diferentes que são facilmente dissolvidas em ácidos, bases ou em água. Os reagentes normalmente empregados incluem carbonato de sódio (800° C, dissolvido com HCl), meta ou tetraborato de Li (aquecimento a 900- 1000° C, dissolvido com HF), e pirossulfato de K (aquecimento a 900° C, dissolvido em H₂SO₄). A adição do excesso de reagentes leva a um alto risco de contaminação. Além disso, as altas temperaturas empregadas aumentam o perigo de perdas por volatilização e os altos teores salinos da solução final podem apresentar problemas na nebulização das amostras durante as análises (KRUG; ROCHA, 2016).

A decomposição por via úmida com sistema de aquecimento, tem sido bastante utilizada para obter uma amostra líquida, a partir da amostra no estado

sólido. Esta decomposição consiste em destruir a matriz e liberar o analito utilizando um reagente de caráter oxidante e aquecimento convencional, como bloco digestor, chapa de aquecimento ou forno de micro-ondas. Apesar do aquecimento condutivo apresentar baixo custo, os fornos com radiação por micro-ondas apresentam rapidez no aquecimento, maior transferência de energia e controle da temperatura. (KRUG, 2016).

A utilização de forno micro-ondas como fonte de energia em digestão de amostras, surgiu em 1975 e desde então vem sendo estudada com bastante frequência. O aquecimento produzido pelo micro-ondas, não é decorrente de uma fonte externa, mas da interação entre as micro-ondas e as moléculas do material analisado. Assim, ácidos ou misturas de ácidos, são bastante utilizados na decomposição das amostras, devido as suas características dielétricas, que auxilia na corrente de convecção térmica, destruindo os filmes superficiais das amostras, colaborando com a sua dissolução (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

1.1.1 Preparo de amostra da farinha de mandioca

Grande parte dos estudos realizados sobre preparo de amostras, utilizam fornos comerciais com potência da ordem de 600-800 W, empregando de 20 mg a 10 g de amostra, em intervalos de tempo pequenos, porém suficientes para liberação dos analitos que se deseja determinar. A digestão em sistemas fechados, em geral tem maior eficiência do que a digestão em frascos abertos, não só pelo aumento mais eficaz da pressão e temperatura dentro do recipiente, como também devido a reduzida perda de elementos voláteis, diminuindo o risco de contaminação pelo ambiente (KNAPP, 1991; AMARASIRIWARDENA, 1997).

Na literatura, encontra-se a aplicação da radiação micro-ondas no preparo de amostras de farinha de mandioca, trigo e milho, como mostrado na tabela 1.

Tabela 1. Estudos que aplicaram a radiação micro-ondas para a decomposição via digestão ácida ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$) de farinha de mandioca, trigo, milho e de outros alimentos

Matriz	Deteccão	Analitos	Referência
Chá, farinha de trigo e grãos de trigo	ICP OES	Cu, Al, Cd, Mo, Pb, V, Sr, Ni, Cr Co, Zn, Mn, Fe	Martins <i>et al.</i> (2015)
Farinhas de trigo (convencionais e integrais)	ICP-MS	Al, As, Cd, Pb, Cr, Fe, Mg, Mo, Ni, V	Vrcek <i>et al.</i> (2012)
Farinha de mandioca	ICP OES	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Zn	Costa (2012)
Raízes de mandioca	FAAS	Fe, Zn, Cu e Mn	Vasconcelos <i>et al.</i> (2017)
Farinha de trigo	ICP-MS	Ba, Cr, Rb, Sr V, Se, Mo	Araújo (2007)
Farinha fermentada de mandioca	ETAAS	Mn	Soares (2009)
Farinha de mandioca, trigo e milho	ICP OES/ ICP-MS	Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, S, Sb, Sr, Zn	Correia (2014)

Em amostras sólidas, a utilização de ácidos concentrados na decomposição por via úmida tem sido bastante comum. Geralmente, utiliza-se um ácido mineral oxidante, como o HNO_3 , ou misturas de ácidos oxidantes e principalmente, ácido oxidante e oxidante auxiliar, como H_2O_2 (TARANTINO, 2012). O ácido nítrico pode também ser usado associado ao ácido sulfúrico, clorídrico (água-régia), perclórico ou peróxido de hidrogênio, fazendo aumentar sua eficiência de oxidação (HOENING, 2001).

Porém, com a finalidade de reduzir o custo com o reagente, minimizar o risco que o analista está exposto e produzir menor volume de resíduo, tem-se desenvolvido métodos que utilizam ácidos menos concentrados, mas com a mesma eficiência de decomposição (SOUZA *et al.*, 2013). Além disso, o uso de soluções menos concentradas de ácido, geram soluções do branco e digeridos mais adequados a serem introduzidos nos nebulizadores dos equipamentos, como o ICP OES (ARAUJO *et al.*, 2002; SANTOS *et al.*, 2013). Vale salientar que quando se utiliza pouca quantidade de ácido nítrico ou ácido nítrico diluído, há a

necessidade de uma fonte de O₂ para intensificar a reação de regeneração do HNO₃. Assim, a pressurização dos frascos reacionais com O₂ e a utilização de H₂O₂ como reagente auxiliar, tem sido bastante utilizado. O peróxido de hidrogênio, por sua vez, apresenta vantagens, como a facilidade de manipulação, sua decomposição resultar em água e O₂ (produtos que não interferem nos métodos de determinação), auxiliar na remoção de vapores de óxidos nítricos e acelerar a digestão das amostras orgânicas (GONZALEZ *et al.*, 2009; BIZZI *et al.*, 2011a; KRUG, 2016).

Outro aspecto interessante é a regeneração do ácido nítrico que ocorre dentro dos frascos de reação, acarretando aumento da pressão, aumento da temperatura de ebulição da mistura e do seu potencial oxidante (CASTRO, 2007).

Um parâmetro importante para avaliar a eficiência da digestão, consiste no teor de carbono residual (*RCC*, do Inglês *Residual Carbon Content*). O teor de carbono residual pode ser determinado por ICP OES e seu cálculo é baseado nos teores de carbono original da amostra (C_O) e carbono restante após a digestão (C_R), como mostra a equação 1 (KRUG, 2016).

$$\% \text{ RCC} = (C_R/C_O) \times 100 \quad (1)$$

A grande quantidade de carbono residual na amostra, pode interferir fortemente nas análises a serem realizadas por técnicas analíticas (KRUSHEVSKA *et al.*, 1992; KRACHLER *et al.*, 1996). Para sua determinação utiliza-se soluções de ureia ou glicose como solução padrão (GOUVEIA *et al.*, 2001). Assim, uma vez conhecido o RCC, quanto menor for o seu valor, melhor terá sido a decomposição da amostra.

1.1.2 Preparo de amostra de cosméticos

Os métodos analíticos mais convencionais usados para preparar

amostras de produtos cosméticos antes da determinação de metais envolvem predominantemente a digestão da amostra com ácidos oxidantes e aquecimento (em blocos digestor, assistidos por radiação de micro-ondas ou aquecidos em placas) (SANI *et al.*, 2016; VOLPE *et al.*, 2012).

Sani *et al.* (2016) determinou metais (Mn, Ni, Cu, Cd, Cr e Pb) em produtos cosméticos como pó facial, cremes clareadores para pele e batons. Após digestão com ácido nítrico e perclórico, em placa quente, quantificou os metais em espectrofotômetro de absorção atômica.

Faria (2017), utilizou mistura de ácidos concentrados (HNO₃ e HCl) para digerir amostras de batom, pó compacto e sombra em chapa de aquecimento e forno de micro-ondas. A determinação dos metais (Cu, Pb e Zn) foi feita por análise eletroquímica.

Iwegbue (2015) quantificou Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Co, Fe, Mn, Zn e Al em antitranspirantes por espectrometria de absorção atômica, por meio de digestão ácida (HNO₃, HClO₄) e H₂O₂ como oxidante em placa quente durante 1 hora (após a mistura da amostra e dos reagentes terem ficado em repouso por 24 horas).

No entanto, a maioria desses procedimentos, embora eficientes para a decomposição da amostra, pode exigir equipamentos de laboratório complexos, alto consumo de reagentes e aumentar o risco de contaminação e perdas de analito por volatilização (MAGALHÃES; ARRUDA, 1998). Por isso, vários procedimentos mais simples também são usados para o pré-tratamento das amostras, tais como: diluição, emulsão ou micro-emulsão, bem como análise direta de amostras líquidas (SALVADOR *et al.*, 2000).

A análise direta, quando comparada com os métodos usuais por via úmida, apresenta diversas vantagens (KRUG, 2016), tais como, é uma alternativa simples, de fácil manipulação e de grande eficiência; apresenta menor risco de contaminação das amostras; permite reduzir o tempo necessário para o tratamento da amostra; infere menor periculosidade, por não necessitar do uso de reagentes tóxicos ou corrosivos e geralmente, não requer nenhum aquecimento, prevenindo as perdas de analitos voláteis e contribuindo grandemente para a determinação precisa dos oligoelementos. Todas essas vantagens, combinadas com a capacidade multielementar do ICP OES, despertaram interesse em sua aplicação para análise elementar de produtos

cosméticos.

1.2 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

ICP OES é uma técnica bastante empregada na determinação de metais e metalóides em grande variedade de amostras. Essa importante ferramenta analítica, consegue determinar cerca de 70 elementos e se baseia no princípio de emissão atômica (NOLTE, 2003). Ela utiliza como fonte de excitação o plasma de argônio, para produzir em um jato gasoso da amostra, átomos excitados dos elementos nela presente, que emitem radiações em comprimentos de onda específicos (SKOOG *et al.*, 2006).

Em geral, a amostra deve se apresentar no estado líquido, sem a presença de particulados, a fim de garantir o bom funcionamento do equipamento (BECKER, 2005).

Esta ferramenta permite escolher linhas de emissão distintas para o mesmo elemento, sendo possível medir em uma amostra, analitos com concentrações bastante diferentes. Vale ressaltar também a alta precisão em determinar uma ampla faixa de concentração, seu caráter multielementar e seu baixo efeito de matriz (VIEIRA, 2007; GINÉ-ROSIAS, 1998).

Diversos trabalhos com diferentes matrizes alimentícias, tem utilizado ICP OES para determinar a composição mineral das amostras. Tarantino (2012) desenvolveu um procedimento alternativo para a determinação de elementos traços (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn) em arroz utilizando ICP OES, empregando digestão com ácido nítrico diluído em forno de micro-ondas. Santos *et al.* (2014) determinaram Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn em amostras comerciais de leite de coco, por meio de ICP OES com digestão assistida por ultrassom, onde foram avaliadas diferentes condições de digestão: concentração de ácido nítrico, tempo no ultrassom e velocidade de centrifugação.

Szymczycha-Madeja *et al.* (2014) avaliaram seis métodos de preparo de amostras comerciais em cafés finos para determinar Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg,

Mn, Ni, P, Sr e Zn por ICP OES. Dentre os métodos utilizados na digestão estão: mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio submetidos a irradiação micro-ondas e aquecimento em placa, solubilização com água régia e hidróxido de amônio. Os autores verificaram, que a utilização de água régia se mostrou bastante eficaz, pela sua facilidade de manipulação, redução do consumo de reagentes, tempo de análise e boa decomposição das amostras.

Bressy *et al.* (2013) determinaram Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Sn, Sr, V e Zn em três espécies de tomate (Caqui, Cereja e Itália) em diferentes etapas de maturação por ICP OES e ICP-MS. O preparo das amostras foi feito por digestão ácida, assistida por micro-ondas. Eles puderam observar que as espécies de tomate, a forma do cultivo e a fase de maturação do fruto, influenciaram nas concentrações dos elementos determinados e que a última etapa de maturação foi a que apresentou maior concentração na maioria dos elementos determinados.

O uso dos ICPs para análises diretas, não apresenta grandes limitações. A elevada energia do plasma, que melhora a eficiência de atomização, torna esta técnica bastante atrativa para essa aplicação (KRUG, 2016). Porém, para análise de soluções e suspensões, sistemas específicos de introdução de amostras (como nebulizadores com ranhura em V e fluxo cruzado) são geralmente necessários (MONTASSER; GOLIGHTLY, 1992). Porém, mesmo com a utilização desses nebulizadores, faz-se necessário que a amostra a ser analisada esteja homogênea, para que a eficiência no transporte e a sensibilidade não sejam prejudicadas. Em geral, essa homogeneidade é garantida pela distribuição do tamanho de suas partículas, preferencialmente inferiores a 10 μm (KURFURST, 1998; ZEISLER, 1998).

Dessa forma, o ICP se mostra uma técnica bastante versátil, e de excelente fonte de vaporização, atomização, ionização e excitação de espécies químicas. Diversos estudos, inclusive com cosméticos, têm sido desenvolvidos há décadas, para identificar e quantificar metais em amostras provenientes de várias partes do mundo. Besecker *et al.* (1998) estudou o desenvolvimento da metodologia de digestão ácida (HNO_3) por aquecimento em micro-ondas para amostras de batom, pó facial e base a fim de determinar metais (Ba, Ca, K, Li, Mg, Na e Sr) por ICP OES. Batista *et al.* (2015) determinou metais em amostras

de sombra fabricadas no Brasil, China e EUA. Por meio de digestão com ácido nítrico diluído em bloco digestor, quantificou Cd, Co, Cr, Cu e Ni por ICP OES. Augusto (2014) utilizou o ICP OES para quantificar esses mesmos metais em amostras de batom infantil, após digerir as amostras com HNO_3 e HF e submeter a aquecimento em forno micro-ondas.

O emprego do ICP OES tem se mostrado bastante eficaz também na determinação de constituintes majoritários e traços de metais em amostras de águas e efluentes (BISCARO; MENEGÁRIO *et al.*, 2007; CARVALHO *et al.*, 2015), produtos de petróleo (TRINDADE, 2009), em alimentos (SILVA, 2004; MATOS, 2011), em amostras geológicas (VIEIRA, 2007), biológicas (GOUVEIA *et al.*, 2001), entre outros.

A determinação da composição mineral da farinha também sido bastante realizada por ICP-OES, mediante digestão ácida assistida por equipamento de aquecimento. Costa (2012) e Correia (2014), recomendam tal procedimento por radiação micro-ondas para determinação de nutrientes em farinhas de mandioca.

Iwegbue (2015), por sua vez, também indica o preparo de amostra de desodorantes e antitranspirantes por digestão ácida com aquecimento (chapa quente), para determinação de metais.

2 FARINHA DE MANDIOCA

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A mandioca, originada da América do Sul, é um dos principais alimentos energéticos consumidos por mais de 700 milhões de pessoas, além de ser uma cultura geradora de emprego e renda (EMBRAPA, 2018). Segundo a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO), os principais países produtores de mandioca, em ordem, são: Nigéria, Brasil, Indonésia, Tailândia, Congo e Gana com produções aproximadas de 38,17; 27,6; 19,45; 16,93; 14,97 e 9,73 milhões de toneladas ao ano. A produção total desses países representa 61,8% da produção mundial (CONAB, 2018).

De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, sendo o oitavo produto agrícola mais cultivado e o sexto mais produzido no país (EMBRAPA, 2018).

A mandioca é uma cultura que absorve grandes quantidades de nutrientes e, praticamente, exporta tudo que absorveu, não devolvendo nada ao solo na forma de resíduos. As raízes tuberosas, por sua vez, são empregadas na produção de farinha, fécula e outros produtos, na alimentação humana e animal (MATTOS *et al.*, 2006). Para a indústria de farinha, a mandioca deve apresentar altos teores de amido nas raízes, polpa branca (com exceção da região Norte que tem preferência por polpa amarela), cortex e película clara, destaque fácil da película, raízes grossas e bem conformadas (MATTOS *et al.*, 2006). A farinha de mandioca é definida como sendo o produto gerado de raízes do gênero *Manihot*, após procedimentos tecnológicos de fabricação e beneficiamento (Ministério da Agricultura, BRASIL, 2011).

A produção da farinha de mandioca tem sido conhecida desde os indígenas, na fase da chegada dos portugueses. Durante muito tempo, também foi fonte alimentícia de muitos escravos que viviam em fazendas e engenho de portugueses quando se submetiam a longas viagens (LIMA, 1982).

A farinha faz parte da alimentação diária de muitos brasileiros, principalmente aqueles de baixa renda, que comem este alimento como fonte de

carboidrato. De acordo com a CONAB, os estados das regiões Nordeste e Centro-oeste, apresentaram em janeiro de 2018, os maiores estoques de farinha de mandioca. A Bahia (71.552 Kg) liderou os estoques, seguida de Mato Grosso do Sul (67.796 Kg), Sergipe (54.460 Kg), Goiás (46.136 Kg) e Alagoas (39.276 Kg).

Segundo Lima (1982), uma parte da fabricação da farinha é feita por pequenos agricultores, para sua própria alimentação, desta forma o processo produtivo se apresenta de formas variadas. Além das indústrias que fabricam este produto, tem-se também as chamadas “Casas de farinha”. Nesses locais, a qualidade e a segurança do alimento produzido são comprometidas, uma vez que as condições de higiene são ruins, havendo presença de animais, insetos e roedores na área de produção e falta de limpeza nos equipamentos utilizados (CHISTÉ *et al.*, 2006; FERREIRA NETO *et al.*, 2003).

Outros aspectos no processamento também podem comprometer a qualidade da farinha, como fermentação da mandioca, temperatura do forno e prensagem da massa (CHISTÉ *et al.*, 2006).

De acordo com o processo de fabricação, pode-se classificar a farinha em três grupos: seca, d'água e bijusada.

A farinha seca é aquela produzida a partir de raízes sadias, limpas, descascadas, trituradas, raladas, moídas, prensadas, desmembradas, peneiradas, secas a determinada temperatura, tendo a possibilidade de ser mais uma vez peneirada e beneficiada. A farinha seca pode ainda ser classificada quanto à granulometria. Esta classificação baseia-se na quantidade de retenção da farinha de mandioca pela peneira. Três classes podem ser apresentadas nesse grupo: fina, grossa e média. Caracteriza-se como fina, aquele produto que passar na peneira com abertura de malha de 1 mm. Se mais de 10 g da farinha permanecer na peneira com abertura de malha de 2 mm, têm-se a granulometria grossa, caso contrário, tem-se a granulometria média (EMBRAPA, 2014).

A farinha d'água é aquela que passou pelo processo de fermentação. As raízes são colocadas na água, de três a cinco dias, depois sua casca é retirada, prensada e torrada (OTSUBU E LORENZI, 2004; CEREDA E VILPOUX, 2003).

A granulometria desse grupo se apresenta bem encarçada comparada a farinha tradicional e pode ser classificada em fina, média e grossa. Se a farinha permanecer em até 10 g na peneira com abertura de malha de 2 mm, têm-se a

classe fina; se ficar retida em mais de 15 g, têm-se a grossa. Se a farinha que permanecer neste mesmo tipo de peneira for entre 10 g e 15 g, a farinha é de classe média (EMBRAPA, 2014).

A farinha bijusada apresenta baixa densidade e é produzida a partir das raízes de mandioca limpas, sem casca, moídas, prensadas, peneiradas e laminadas a determinada temperatura, na forma de flocos irregulares (FOLHA, 2014).

A farinha também pode ser classificada quanto a cor: branca ou amarela. A coloração branca ou creme claro, se deve a cor natural das raízes. Ao passo que, a coloração amarelada, muito encontrada nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, pode ser devido a raiz da mandioca apresentar esta coloração ou pela adição de corante natural, como açafrão ou artificial, como a tartrazina (COSTA, 2012).

2.1.1 Etapas do processamento produtivo da farinha de mandioca

O processo de produção da farinha é bastante simples, porém para que seja obtido um produto de qualidade, alguns fatores devem ser levados em consideração, tais como: matéria-prima de qualidade, ambiente e equipamentos de fabricação devidamente higienizados, tecnologia adequada nas etapas do processamento, entre outros (SOUZA *et al.*, 2008; COSTA, 2012).

As etapas do processo produtivo da farinha de mandioca são, geralmente, constituídas das seguintes fases: colheita, descascamento, lavagem, trituração, prensagem, esfarelamento, torração, empacotamento, pesagem e armazenamento. De acordo com o grupo de farinha que se deseja obter, pode ser acrescentada a essas etapas a fase de amolecimento em água (CEREDA e VILPOUX, 2003). Um esquema representativo do processo pode ser visualizado na figura 1.



Figura 1. Processo produtivo da farinha de mandioca.

A colheita das raízes de mandioca se dá de 16 a 20 meses após seu plantio. Após colher as raízes, o processamento deverá acontecer em, no máximo, 24 h, para que não ocorra mudança de coloração da mesma e logo em seguida, a fermentação (LIMA, 1982; ARAUJO; LOPES, 2009).

A etapa de descascamento pode ocorrer de forma manual, com a utilização de facas ou raspador, ou ainda através do equipamento lavador-

descascador. Com o equipamento, as etapas de lavagem e descascamento são realizadas simultaneamente, através do atrito gerado com as paredes deste equipamento e entre as próprias raízes, com fluxo contínuo de água (BEZERRA, 2006).

Com a finalidade de eliminar impurezas, as raízes que foram descascadas manualmente, são lavadas com água corrente e colocadas em solução de água clorada 0,5 v/v, para que não haja proliferação de fungos e bactérias (BEZERRA, 2006).

Se a farinha a ser produzida é a farinha d'água, após a lavagem deve ocorrer a etapa do amolecimento da raiz em água, durante três a cinco dias. Dessa forma, a raiz será fermentada, amolecida e apresentará características sensoriais definidas (ARAUJO; LOPES, 2009; BEZERRA, 2006).

Na trituração, ocorre a homogeneização da farinha a partir do rompimento das células das raízes. Nesta etapa, o produto é transformado em uma massa fina (COSTA, 2012).

Após a raiz ser ralada, a mesma é prensada para reduzir a quantidade de água ainda presente. Esta prensagem pode ocorrer em equipamento manual, com a necessidade de um maior esforço do trabalhador, ou em prensas hidráulicas, evitando assim que a massa seja fermentada (BEZERRA, 2006; COSTA, 2010).

Em seguida, a massa é esfarelada e peneirada, a fim de se determinar a granulometria da farinha. A granulometria será determinada de acordo com a malha da peneira utilizada. Este processo, por sua vez, ainda elimina pedaços de cascas e raízes que não foram retirados em etapas anteriores (CEREDA E VILPOUX, 2003; ARAUJO; LOPES, 2009).

A torração é a etapa mais importante de toda a produção, pois nela é definida a coloração, sabor e a durabilidade do produto fabricado (CEREDA E VILPOUX, 2003). Este procedimento consiste em colocar a massa no forno à temperatura de 160 °C, por cerca de 30 minutos, sendo homogeneizada a todo momento com o auxílio de um rodo de madeira de cabo comprimido (BEZERRA, 2006).

Uma vez classificada, a farinha é acondicionada em sacos de algodão ou papel Kraft de 50 Kg para venda em atacado e em sacos de 0,5 ou 1 Kg para

varejo. Por fim, estes sacos são armazenados em local seco e ventilado (ARAUJO E LOPES, 2009; COSTA, 2012).

Vale salientar, que a farinha de mandioca a ser comercializada, deve apresentar as características adquiridas no processo de fabricação, como grupo (seca, d'água ou bijusada), granulometria (fina, média ou grossa), classe (se a coloração é branca ou amarelada), número de lote, safra, peso líquido da farinha, entre outros (COSTA, 2012).

2.1.2 Caracterização físico-química da farinha

Os alimentos são responsáveis por fornecer energia ao corpo, garantir equilíbrio nutricional e prevenir doenças. Porém, também podem ser considerados como fontes de contaminação, dependendo da sua forma de fabricação e/ou da quantidade ingerida pelo indivíduo.

Muitos gêneros alimentícios podem apresentar contaminação por conter concentrações em níveis traços de metais tóxicos. O cádmio, por exemplo, não apresenta função conhecida no metabolismo humano, sendo por si só, altamente tóxico. Por outro lado, alguns metais mesmo sendo essenciais ao corpo, se ingeridos em excesso, podem se tornar prejudiciais a saúde. (SANTOS FILHA *et al.*, 2012).

De maneira geral, para que o alimento tenha qualidade e possa ser consumido com segurança, é necessário um controle de todo o processo de produção, desde a matéria-prima até sua comercialização.

Alimentos, como os vegetais, são bastante ricos em vitaminas, minerais e fibras, porém são capazes de absorver facilmente metais pesados através da irrigação com água contaminada, adição de fertilizantes, falta de cuidado na colheita e estocagem do produto, entre outros, podendo conferir graves problemas a saúde humana quando ingeridos (SHARMA *et al.*, 2009; RADWAN E SALAMA, 2006).

Os cereais, alimento bastante consumido no Brasil e importante na nutrição humana, contêm proteínas, minerais, vitamina B e são fontes ricas em energia. Entretanto, seu processo de produção, pode ser uma fonte de contaminação se não apresentar um controle eficaz (DEMIROZUT *et al.*, 2003).

A produção de farinha de mandioca, vai desde pequenas unidades artesanais (casas de farinha comunitárias ou privadas) onde produzem entre 6 a 10 sacas de farinha por dia, até unidade de grande porte, que chegam a produzir 300 sacas de farinha por dia (DIAS *et al.*, 2006). Há casas de farinha que trabalham de forma primitiva e manual, sem nenhuma tecnologia. As unidades de porte maior, por sua vez, apresentam um controle de qualidade maior em sua produção, porém ainda assim, são suscetíveis a terem produtos com determinadas impurezas, devido por exemplo, ao armazenamento e estocagem de seus produtos (FERREIRA NETO *et al.*, 2003).

Desta forma é necessário conhecer a composição dos alimentos, para que se tenha segurança do que está sendo consumido e para avaliar qual produto contribui para uma alimentação saudável e de qualidade.

A Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos (TACO), criada pelo Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação da Universidade de Campinas (NEPA/UNICAMP), apresenta dados sobre a composição dos alimentos consumidos no Brasil. A tabela 2, mostra informações sobre a composição nutricional por 100 g de parte comestível da mandioca crua e cozida e da farinha de mandioca crua e torrada, de acordo com a TACO.

Tabela 2. Composição nutricional, em g por 100 gramas de parte comestível da mandioca cozida e crua e da farinha de mandioca crua e torrada

COMPOSIÇÃO (g)	MANDIOCA CRUA	MANDIOCA COZIDA	FARINHA CRUA	FARINHA TORRADA
Energia (kcal)	151	125	361	365
Proteína	1,1	0,6	1,6	1,2
Lipídeos	0,3	0,3	0,3	0,3
Carboidratos	36,2	30,1	87,9	89,2
Fibra alimentar	1,9	1,6	6,4	6,5
Ca (mg)	15	19	65	76
K (mg)	208	100	340	328
P (mg)	29	22	42	39
Na (mg)	2	1	1	10
Fe (mg)	0,3	0,1	1,1	1,2
Mg (mg)	44	27	37	40
Mn (mg)	0,05	0,06	Traço	0,37
Cu (mg)	0,07	0,01	0,08	Traço
Zn (mg)	0,2	0,2	0,4	0,4

Fonte: Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – 6ª Edição – 2017.

A tabela 2 mostra que a composição da farinha de mandioca, em termos de nutrição, se apresenta superior a mandioca, com exceção da concentração de lipídeos que se manteve constante. A farinha, que é um produto desidratado da mandioca, apresenta maiores nutrientes que a própria matéria-prima porque a retirada de água, aumenta o teor dos nutrientes na farinha. Assim como, devido a quantidade de amido utilizada no seu preparo, tanto na forma caseira quanto industrial, caracterizando-se assim como um alimento de alto valor energético, alto teor de amido, fibras e minerais (FERREIRA NETO *et al.*, 2003). Por isso, observa-se que em geral, a farinha crua e torrada tem maior teor de nutrientes. Os macronutrientes, cálcio e potássio, e o micronutriente ferro, apresentam quantidades bastante superiores quando a mandioca é transformada em farinha. Vale ressaltar que para a farinha crua e a torrada, os teores de Mn e Cu, respectivamente estão em nível traço. Dependendo da concentração e da forma química, os metais podem se apresentar como essenciais ou tóxicos a saúde

humana. Os elementos tóxicos, embora em pequenas quantidades, atuam de forma negativa no organismo, provocando doenças e efeitos adversos (OLIVEIRA *et al.*, 2012). Os elementos essenciais, como K, Ca, Fe, classificados como macro ou micronutrientes, apresentam importância fundamental no desempenho das funções biológicas e fisiológicas, se ingeridas em quantidades adequadas (COSTA, 2012).

O cálcio é classificado como um macronutriente. Este elemento pode ser encontrado em ovos, laticínios, frutas, cereais, sardinha, salmão, vegetais de folhas escuras como brócolis e couve, entre outros. Geralmente, apenas 20 a 30% de todo o cálcio ingerido por meio dos alimentos é absorvido pelo organismo (DRIs, 2002). O cálcio é importante na formação dos ossos e dentes, bem como na transmissão nervosa e frequência dos batimentos cardíacos. Sua carência implica na má formação óssea e seu excesso pode causar pedra nos rins (SILVA *et al.*, 2004). Em adultos, sugere-se a ingestão de 1000 mg de Ca ao dia (BIEGO *et al.*, 1998).

O potássio é um macronutriente que pode ser encontrado em alimentos como pão, carne, ovos, leites, cereais, verduras, legumes, peixes, entre outros (DRIs, 2002). A ingestão de alimentos que contenham este elemento contribui no crescimento celular e sua carência infere em fraqueza dos músculos e fadiga. Segundo Goldhaber (2003), a ingestão diária recomendada de K é de 2000 mg.

O ferro é um micronutriente que pode ser encontrado em todos os tipos de carnes, no feijão, soja, leite, ovos, peixe, aves, entre outros (DRIs, 2002). Este mineral atua principalmente na fabricação das células vermelhas do sangue e no transporte do oxigênio para todas as células do corpo. A anemia é uma evidência da carência deste elemento no organismo. As mulheres em fase reprodutiva, como as gestantes e crianças, merecem grandes cuidados e reforço na ingestão de Fe. Assim, recomenda-se que adultos devam ingerir de 10 a 20 mg de Fe ao dia e para as mulheres grávidas a ingestão deve ser maior, em torno de 30 mg ao dia (REIS *et al.*, 2002).

O magnésio (Mg^{2+}) é um macronutriente que tem função primordial no metabolismo do corpo. Tem ação direta na produção de energia (ATP), no funcionamento do músculo cardíaco, na formação dos ossos, função intestinal, entre outros. Este mineral pode ser encontrado em vegetais folhosos, cereais,

grãos, frutos do mar, sementes. Sua carência pode gerar problemas como osteoartrite, osteoporose, alterações no sistema nervoso, cáries; assim como, quando em excesso no organismo pode gerar problemas respiratórios, distúrbios no ritmo cardíaco e inibição da calcificação óssea. É recomendado até 420 mg desse nutriente ao dia para homens e 320 mg ao dia para mulheres com idades entre 31 e 50 anos (QUINTAES *et al.*, 2006).

O sódio é um macronutriente que pode ser encontrado no sal de cozinha, nas carnes bovinas e suínas, leite e derivados, batatas e grãos. Ele é essencial para a manutenção de várias funções fisiológicas do organismo, como transmissão nervosa. Sua deficiência pode acarretar letargia, fraqueza, convulsões e seu excesso no corpo humano, aumenta o risco de hipertensão, acidentes vasculares cerebrais, catarata, pedra nos rins, entre outros. Segundo a OMS (WHO, 1996), a recomendação diária de ingestão desse mineral é de 2 g.

Há alguns minerais que são classificados como elementos traço, uma vez que são necessárias pouca quantidade de ingestão para garantir o valor nutricional suficiente para o bom funcionamento do organismo. A determinação destes elementos é de grande relevância para se manter o controle toxicológico e para garantir benefícios a saúde humana (COSTA, 2012).

Segundo a OMS (WHO, 1996), os elementos traço podem ser divididos em três grupos: elementos essenciais (I, Zn, Se, Cu, Mo, Cr e Co), elementos provavelmente essenciais (Mn, Si, Ni, B e V) e elementos potencialmente tóxicos (F, Pb, Cd, Mg, As, Al, Li e Sn). Vale ressaltar que alguns elementos classificados como tóxicos, quando são encontrados em baixas concentrações, podem apresentar algumas funções essenciais. Alguns destes elementos traço são o chumbo e o manganês.

O cobre (Cu^{2+}) apresenta-se como essencial constituinte de algumas metaloenzimas necessárias na síntese da hemoglobina e na catálise de oxidação metabólica (ONIANWA *et al.*, 2001). Nos alimentos, pode ser encontrado em ostras, fígado, chocolate, cereais, carnes, ovos e frutas secas (GOLDHABER, 2003). A carência deste elemento no organismo humano, pode acarretar problemas como anemia, desmineralização óssea, ao passo que seu excesso pode gerar vômito, diarreia, hemorragia gastro intestinal, cirrose hepática, entre outros (BASU E DICKERSON, 1996; FRANCO, 1999). Segundo a OMS, estima-

se a ingestão de Cu em alimentos entre 1 e 3 mg ao dia.

O zinco (Zn) auxilia algumas enzimas que atuam nas funções fisiológicas, como síntese de proteínas e no metabolismo energético (ONIANWA *et al.*, 2001). Nos alimentos, sua maior fonte de exposição, podem ser encontrados em carnes bovinas, leite, peixes, aves, cereais, entre outros (DRIs, 2002). Sua carência acarreta o desenvolvimento lento ou a má formação congênita. Segundo Azevedo e Chasin (2003), a recomendação diária de Zn é de 11 mg para homens e 8 mg para mulheres que não estão em fase gestacional e que não sejam lactantes.

O chumbo (Pb) e seus compostos são bastante encontrados em solos, uma vez que apresenta baixa solubilidade e certa resistência aos microrganismos. A presença de chumbo em alimentos pode ser acarretada pela absorção da planta ao solo contaminado. Se ingeridas pelo homem, mesmo em baixas concentrações, este mineral permanece em seu metabolismo por longos períodos, atuando nas funções celulares e no sistema nervoso (CROSBY, 1977). Segundo a OMS, permite-se a quantidade de 10 µg/g de Pb em alimentos.

O alumínio (Al) pode ser adquirido tanto pela ingestão de alimentos contendo este mineral, quanto pela água e medicamentos contendo hidróxido de alumínio. Em geral, a concentração natural de alumínio encontrada nos alimentos é baixa e pode ser facilmente eliminada pelo organismo quando absorvidos (MULLER *et al.*, 1998). A recomendação de ingestão de Al da OMS, por semana é de 7 mg/kg massa corporal.

O manganês (Mn) é importante para o funcionamento normal do cérebro e dos nervos do corpo. Está envolvido ativamente na formação de tecidos conjuntivos, absorção de cálcio, bom funcionamento da tireoide, metabolismo de gordura e carboidratos, mas é considerado um dos elementos traço menos tóxicos (U.S.EPA, 2007). A falta de Mn afeta a capacidade reprodutiva, função pancreática e metabolismo de carboidrato; seu excesso acumulado no fígado e no sistema nervoso central produz os sintomas do Parkinson. A recomendação de ingestão diária de Mn para adultos é de 1,8 mg para mulheres e 2,3 mg para homens (QUINTAES *et al.*, 2006).

Todos os nutrientes (macro e micronutrientes) são essenciais e cada um deles apresenta um papel fundamental para o organismo. Assim, nenhum nutriente é mais ou menos importante que o outro. Todos eles são necessários

para garantir a nossa saúde.

2.1.3 Análise multivariada

A quimiometria faz uso de ferramentas estatísticas e matemáticas para planejar e otimizar procedimentos experimentais e para extrair informações importantes de dados químicos multivariados (OTTO, 2007).

Embora a química analítica seja um ramo da química que venha se desenvolvendo bastante com o uso de métodos quimiométricos, a quimiometria é multidisciplinar e tem sido aplicada especialmente nas áreas de calibração, validação e teste de significância, bem como na otimização de experimentos e na identificação da maior informação química de dados analíticos (TAYLOR; FRANCIS, 2006; SOUZA, 2003).

Segundo SOUZA (2003), a Análise de Componentes Principais (PCA) é um método quimiométrico bastante aplicado para análise exploratória, podendo explicar a variância de um grupo de variáveis relacionadas entre si. O objetivo principal da PCA é apresentar um maior entendimento do conjunto de dados, verificando se existe tendência de agrupamentos naturais entre as amostras (CORREIA; FERREIRA, 2007).

A PCA é um método de análise multivariada utilizado para projetar dados n-dimensionais em um espaço de baixa dimensão, normalmente com duas ou três dimensões. Isso é feito através do cálculo de componentes principais que são obtidas fazendo-se combinações lineares das variáveis originais. Para reduzir o conjunto dos dados, a matriz original é representada por outras variáveis, sendo elas ortogonais e lineares entre si, não apresentando nenhuma dependência entre si. Essas variáveis, apresentam-se como Componentes Principais (PC), sendo a primeira PC a variável que descreverá a maior variabilidade dos dados. Logo, a medida que novas PC's vão sendo descritas, a variabilidade do sistema vai diminuindo (SENA; POPPI, 2000). Assim, a apresentação dos dados por meio de gráficos, além de apresentar as possíveis relações entre as variáveis, identifica quais amostras apresentam características químicas parecidas (CORREIA; FERREIRA, 2007).

Em uma análise de componentes principais, o agrupamento das amostras define a estrutura dos dados através de gráficos de *scores* e *loadings* cujos eixos são componentes principais (PCs) nos quais os dados são projetados. Os *scores* fornecem a composição das PCs em relação às amostras, enquanto os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as PCs são ortogonais, é possível examinar as relações entre amostras e variáveis através dos gráficos dos *scores* e dos *loadings*. Vale salientar que este estudo ainda permite estimar a influência de cada variável em cada amostra (SENA; POPPI, 2000).

Pimentel *et al.* (2006) utilizaram a técnica de PCA para identificar contaminações de óleo vegetal cru e misturas ilegais de petrodiesel que contém o óleo vegetal bruto ao invés de éster. Andrade *et al.* (2008) determinaram parâmetros físico-químicos, de cor e a concentração de amônia em amostras de vinhos tintos comercializados na Região Metropolitana do Recife. Tais parâmetros foram utilizados para classificar e diferenciar os vinhos com o auxílio de técnicas quimiométricas, como a PCA. Esta, por sua vez, foi capaz de distinguir os vinhos analisados quanto ao teor de açúcar em sua composição, se secos ou suaves e a vinícola produtora. Souza *et al.* (2015) estudaram três parâmetros de utilização do ICP OES (vazão do gás de nebulização, vazão de gás auxiliar e potência de radiofrequência) para determinar Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso do petróleo. Após a otimização destes parâmetros, utilizaram a técnica de PCA para classificar as amostras de extratos aquosos de petróleos de três campos produtores e do refino. Assim, a utilização de duas componentes principais explicou 90,9% da variabilidade dos dados para classificar 18 extratos aquosos de petróleo. Mais recentemente Silva *et al.* (2018) conseguiu diferenciar as amostras de arroz de acordo com o tipo de processamento (branco, parboilizado e preto), baseado na sua composição mineral usando PCA. Estes trabalhos exemplificam as diferentes aplicações da PCA em química analítica, mostrando ser uma ferramenta poderosa e muito explorada.

2.2 OBJETIVOS

Objetivo geral

Desenvolver o método de preparo de amostras e posteriormente, determinar a concentração de macro e micronutrientes (Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Mn, Fe e Al) e o contaminante Pb em amostras de farinha de mandioca utilizando ICP OES.

Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência da digestão ácida, assistida por forno micro-ondas, usando apenas solução de HNO_3 e HNO_3 seguido da adição de H_2O_2 ;
- Avaliar os parâmetros operacionais: temperatura do forno micro-ondas, concentração e volume do ácido nítrico e estabelecer a melhor condição de digestão a partir da determinação do teor de carbono residual;
- Determinar a concentração dos macros e micronutrientes, além do contaminante Pb, nas amostras de farinha de mandioca provenientes de regiões diferentes, utilizando ICP OES;
- Observar se há tendência de agrupamentos das farinhas usando Análise de Componentes Principais (PCA), quanto a classificação do local e do processo de fabricação.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Amostras

Foram analisadas um total de quarenta e três amostras de farinha de mandioca, dos grupos seca e d'água, dos estados de Santa Catarina (1), São Paulo (1), Maranhão (7), Bahia (5), Rio Grande do Norte (2), Pernambuco (18), Paraná (3) e Rio Grande do Sul (1) e 5 amostras sem a indicação da procedência. As amostras foram adquiridas em supermercados e feiras livres e armazenados na própria embalagem, a temperatura ambiente. A identificação dessas amostras está apresentada no Apêndice A.

Com a finalidade de obter uma granulometria uniforme, todas as amostras de farinha, foram passadas em um moinho rotativo PULVERISETTE 14, da FRISTSCH, numa velocidade de 1800 rpm, figura 2.



Figura 2. Moinho rotativo PULVERISETTE 14.
(Fonte: FOLHA, 2014)

2.3.2 Soluções e reagentes

Para o preparo de todas as soluções, foi utilizada água purificada em um sistema MilliQ[®] (condutividade elétrica menor que $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$) da marca Millipore.

Para a digestão das amostras foram utilizados ácido nítrico (HNO_3) 65% ENSURE[®] (Merck) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% (Merck).

As soluções padrão para leitura de carbono residual foram preparadas a partir de adequada diluição de uma solução estoque de 50 g L^{-1} de carbono. A solução estoque foi preparada pesando 6,25 g de glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, marca Synth) a qual foi dissolvida em água e em seguida, transferida para balão volumétrico de 50 mL e o volume completado com água. A partir desta solução estoque, foram feitas diluições para obter concentrações de 100, 500, 1000, 2500 e 5000 mg L^{-1} de carbono e posteriormente, traçar a curva analítica.

As soluções padrão de concentração 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0, 10 e 20 mg L^{-1} de macro e micronutrientes (Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Mn, Fe e Al), bem como a de Pb, foram preparadas a partir do padrão multielementar de concentração 1000 mg L^{-1} (CertiPUR® Merck). Volumes adequados da solução padrão foram transferidos para um balão volumétrico de 50 mL, já contendo 5 mL de ácido nítrico 7 mol L^{-1} (v/v) e o volume foi completado com água. A solução final deveria apresentar uma concentração final de 5 % em ácido nítrico.

2.3.3 Limpeza de materiais

Inicialmente, os frascos utilizados para armazenamento das amostras digeridas foram imersos em solução de ácido nítrico $1,4 \text{ mol L}^{-1}$, por no mínimo 24 h, em seguida foram lavados com água e colocados para secar a temperatura ambiente.

Os balões volumétricos utilizados nas diluições das soluções foram descontaminados com solução de HNO_3 7 mol L^{-1} .

2.3.4 Instrumentação

O equipamento utilizado para a digestão das amostras foi o forno de micro-ondas modelo MARS (CEM, Corp. Matthews, NC, USA), Figura 3, instalado no Centro de Apoio à Pesquisa (CENAPESQ/UFRPE).

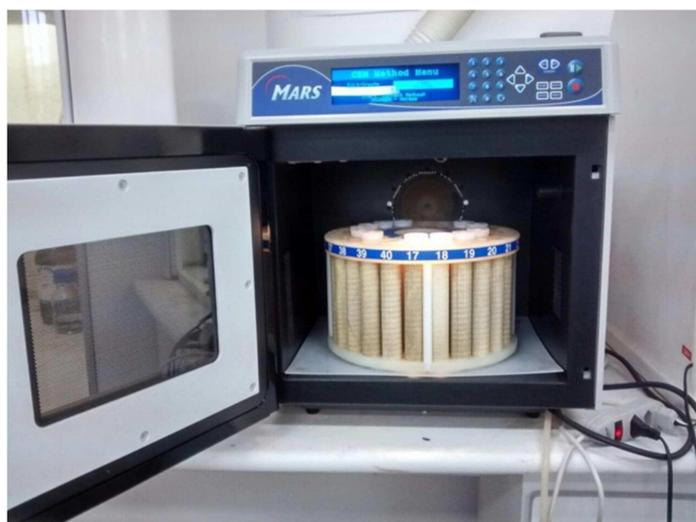


Figura 3. Forno de micro-ondas modelo MARS (CEM, Corp. Matthews, NC, USA) utilizado para a digestão das amostras.

As concentrações dos elementos foram determinadas no espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), modelo Optima 7000 DV (Perkin Elmer, USA), figura 4.



Figura 4. Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) modelo Optima 7000 DV (Perkin Elmer, USA).

Para a geração do plasma foi utilizado Argônio 5.0 Analítico (White-

Martins). As condições operacionais utilizadas no ICP OES, bem como os comprimentos de onda empregados na determinação multielementar estão descritos na tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros operacionais utilizadas nas determinações multielementares por ICP OES para determinação de metais em amostras de farinha de mandioca

Parâmetros	Especificações
Potência Radiofrequência (kW)	1,3
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,8
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,2
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Taxa de aspiração da amostra (mL min ⁻¹)	1,0
Tempo de integração (s)	8
Tempo de estabilização (s)	20
Tempo de leitura (s)	27
Númerode replicatas	3
Nebulizador	Fluxo cruzado
Câmara de nebulização	Ciclônica
Scott Vista de observação do plasma	Axial
	C – 193,030
	Na – 589,592
	K – 766,490
	Ca – 317,993
Comprimento de onda de detecção (nm)	Mg – 285,213
	Zn – 213,857
	Cu – 324,752
	Mn – 257,610
	Fe – 238,204
	Pb – 220,353
	Al – 396,153

2.3.5 Avaliação das condições empregadas no preparo das amostras

Com a finalidade de estabelecer as melhores condições de digestão da amostra, foram realizados dois conjuntos de testes. Para ambos os testes foram avaliados os seguintes parâmetros: concentração do ácido nítrico (3,5 mol L⁻¹; 7,0 mol L⁻¹; e 14 mol L⁻¹), volume do ácido nítrico (8 mL, 10 mL e 12 mL) e temperatura do forno de micro-ondas (120 °C, 140 °C e 160 °C). A diferença entre os testes foi a utilização ou não de H₂O₂. No primeiro teste utilizou-se apenas ácido nítrico como reagente, ao passo que no segundo teste além do ácido nítrico, utilizou-se 2 mL de H₂O₂ em cada experimento. Os volumes de reagente utilizados, bem como a concentração de ácido nítrico e a temperatura do forno de micro-ondas, utilizados no primeiro conjunto de testes, estão dispostos na tabela 4.

Tabela 4. Condições de temperatura do forno de micro-ondas, volume e concentração de HNO₃ avaliados na decomposição das amostras de farinha (100 mg) no teste sem adição de H₂O₂

Ensaio	Temperatura (°C)	Concentração HNO ₃ (mol L ⁻¹)	Volume de HNO ₃ (mL)
1	120	3,5	8
2	160	3,5	8
3	120	3,5	12
4	160	3,5	12
5	120	14	8
6	160	14	8
7	120	14	12
8	160	14	12
9	140	7	10
10	140	7	10
11	140	7	10

Inicialmente, foram transferidos para o frasco de Teflon® do forno de micro-

ondas, 100 mg da amostra de farinha previamente moída e o reagente (HNO_3 ou $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), fechou-se os fracos e introduziu-os no forno. Estabeleceu-se uma rampa de aquecimento (15 minutos para chegar a temperatura desejada + 15 minutos na temperatura desejada + 10 minutos de ventilação) no programa do equipamento e as amostras foram digeridas em triplicata. Para cada condição de digestão, foram preparadas as soluções do branco (solução contendo os reagentes, mas sem a amostra de farinha).

Em seguida, realizou-se testes com a adição de 2 mL de H_2O_2 (30%, v/v) em todos os ensaios (tabela 5). Procurou-se manter o volume total (8, 10 e 12 mL), reduzindo-se assim, o volume de HNO_3 .

Tabela 5. Condições de temperatura do forno de micro-ondas, volume concentração de HNO_3 avaliados na decomposição das amostras de farinha (100 mg) no teste com adição de H_2O_2

Ensaio	Temperatura (°C)	Concentração HNO_3 (mmol)	Volume $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (mL)
1	120	28	6 + 2
2	160	28	6 + 2
3	120	42	10 + 2
4	160	42	10 + 2
5	120	112	6 + 2
6	160	112	6 + 2
7	120	168	10 + 2
8	160	168	10 + 2
9	140	70	8 + 2
10	140	70	8 + 2
11	140	70	8 + 2

O tempo total utilizado em todos os ensaios foi de 40 minutos e a potência do forno de micro-ondas variou de acordo com a temperatura utilizada. Para a

temperatura de 120°C utilizou-se potência de 1000 W e nas temperaturas de 140 e 160°C, a potência foi de 1600 W.

Em todos os ensaios, foi utilizada a mesma amostra de farinha de mandioca, ZL, grupo - seca, classe – branca, tipo – 1, estado – Pernambuco.

As soluções digeridas foram transferidas para tubos Falcon graduados e quando atingiram a temperatura ambiente, foram armazenadas na geladeira. Somente no dia de realizar a determinação da concentração de carbono residual, os tubos eram retirados da geladeira e após atingirem a temperatura ambiente, as soluções digeridas eram diluídas 5 vezes.

Novos experimentos de digestão da farinha de mandioca foram realizados e as algumas condições operacionais foram ajustadas, como: concentração do ácido (7 mol L⁻¹) e tempo de digestão (20 minutos). O volume do ácido variou entre 6, 8 e 10 mL com adição de 2 mL de H₂O₂.

Após as digestões, foram medidas as concentrações de carbono residual, com auxílio do ICP OES, a fim de avaliar a condição operacional mais eficiente.

2.3.6 Decomposição das amostras de farinha de mandioca

Após estabelecer as melhores condições operacionais (temperatura do forno do micro-ondas, concentração e volume do ácido nítrico), através das concentrações de carbono residual, foi feita a digestão das amostras de farinha de mandioca provenientes de diferentes estados brasileiros. Para cada amostra de farinha, as decomposições foram feitas em triplicata, bem como seus respectivos brancos (reagente sem a amostra).

As amostras de farinha digeridas, bem como os seus respectivos brancos, foram diluídas em água numa proporção de 1:5 (v/v) e em seguida injetados no ICP OES para determinar as concentrações de Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Mn, Fe, Pb e Al.

2.3.7 Validação: limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

Com a finalidade de garantir a confiabilidade dos dados, com relação a determinação dos metais nas amostras de farinha de mandioca, foram calculados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) de cada metal (SKOOG, 2006). O LD foi determinado de acordo com a equação (1):

$$LD = \frac{3SB}{m} \quad (1)$$

Onde s_B é o desvio padrão de medidas do branco e m é a sensibilidade da calibração (coeficiente angular da equação da curva analítica de calibração),

O LQ foi calculado de acordo com a equação (2):

$$LQ = \frac{10SB}{m} \quad (2)$$

2.3.8 Método de adição e recuperação

A exatidão do método foi determinada usando amostras de farinha de mandioca em dois níveis de concentração diferentes, 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹ para cada analito. Esses experimentos foram realizados com o objetivo de avaliar os efeitos de matriz que podem afetar as medidas de ICP OES.

2.3.9 Análise por componentes principais (PCA)

Após determinar a concentração dos metais em todas as amostras de farinha de mandioca, foi feita uma avaliação preliminar de tendências de formação de grupos usando análise multivariada. Para o estudo quimiométrico, foram

geradas matrizes de dados para verificar se haveria uma tendência natural de agrupamento por região, classe e sub-grupos da farinha, em função do teor dos analitos determinados. Além disso, pretende-se compreender melhor o conjunto de dados, extraindo o máximo de informações e observar se as amostras de farinha apresentam características químicas similares.

Todos os dados referentes às variáveis originais dos escores foram exportados para o *The Unscrambler 9.7*, no qual foram pré-processados, autoescalando-os, e realizada a *Análise de Componentes Principais*, com validação cruzada completa dos dados.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Avaliação da decomposição com ácido nítrico e sem adição de H_2O_2

Foram avaliados os seguintes parâmetros: temperatura do forno de micro-ondas (120, 140 e 160 °C); concentração do ácido nítrico (3,5, 7,0 e 14 mol L⁻¹); e volume do ácido nítrico (8, 10 e 12 mL). Para este primeiro conjunto de testes foram realizados 9 ensaios, onde se determinou a porcentagem de carbono residual para cada experimento. A concentração de carbono residual final foi calculada subtraindo a concentração de carbono da amostra da concentração do branco. Essa subtração é feita para que possa ser obtido apenas a concentração de carbono da farinha. Após esse cálculo, o resultado foi multiplicado por 5, uma vez que após a decomposição, foi feita diluição na proporção de 1:5 (v/v).

Os resultados obtidos de carbono residual final das amostras estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. Valores obtidos de carbono residual na decomposição de amostra de farinha usando diferentes temperatura (T), concentração (C) e volume (V) de HNO₃.

Ensaio	T (°C)	C (mol L ⁻¹)	V (mL)	Carbono (%)
1	120	3,5	8	47,50
2	160	3,5	8	42,82
3	120	3,5	12	48,38
4	160	3,5	12	22,94
5	120	14	8	25,79
6	160	14	8	11,57
7	120	14	12	*
8	160	14	12	189,63
9	140	7	10	32,37**

*Amostra não foi totalmente digerida

** Valor médio dos ensaios 10, 11 e 12

Observando a tabela 6, nota-se a ausência dos valores percentuais do ensaio 7, uma vez que a solução digerida apresentou material particulado, e não puderam ser injetadas no ICP OES.

Sendo assim, como a menor porcentagem de carbono residual encontrada, caracteriza uma melhor decomposição da amostra, optou-se por escolher como melhor condição o ensaio 6: temperatura de decomposição de 160 °C e 8 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹.

2.4.2 Avaliação da decomposição com adição de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio

Este conjunto de teste avaliou os mesmos parâmetros que o conjunto de experimentos realizados apenas com ácido nítrico. Porém, em cada ensaio, além do volume de HNO₃ (6, 8 e 10 mL) foram adicionados 2 mL de H₂O₂.

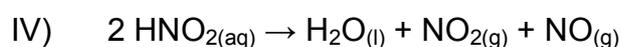
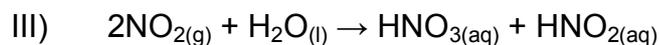
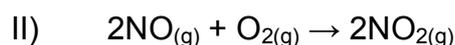
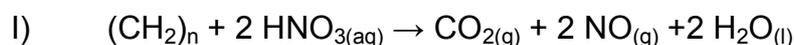
Os resultados obtidos da concentração de carbono residual após decomposição da amostra estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7. Valores obtidos de carbono residual na decomposição de amostra de farinha usando diferentes temperatura (T), concentração (C) e volume (V) de HNO₃ com adição de H₂O₂

Ensaio	T (°C)	C (mol L ⁻¹)	V (HNO ₃ + H ₂ O ₂) (mL)	Carbono (%)
1	120	3,5	(6+2)	48,38
2	160	3,5	(6+2)	19,96
3	120	3,5	(10+2)	72,74
4	160	3,5	(10+2)	22,22
5	120	14	(6+2)	32,29
6	160	14	(6+2)	10,45
7	120	14	(10+2)	37,57
8	160	14	(10+2)	17,19
9	140	7	(8+2)	10,61

Ao contrário do que foi observado no conjunto de teste anterior, este segundo experimento, que utilizou peróxido de hidrogênio associado ao ácido nítrico como reagentes, apresentou resposta em todos os ensaios realizados.

Fazendo uma comparação entre o primeiro conjunto de teste e o segundo, observa-se que a adição de H₂O₂ promoveu de um modo geral, uma decomposição mais eficaz da farinha. Isto se deve ao fato de que, como era esperado, o H₂O₂ quando é adicionado ao HNO₃, tem a função de não só aumentar o poder oxidante da mistura como também, de regenerar o ácido nítrico (CASTRO, 2007; KRUG, 2016). Dessa forma, o HNO₃ foi regenerado pelo H₂O₂ durante o processo de digestão no sistema fechado. O ácido, primeiramente é consumido na oxidação da matéria orgânica, gerando NO que por sua vez reage com O₂ gasoso, gerando NO₂. O ácido nítrico regenera-se diante da redissolução do NO₂ na fase aquosa. As reações de decomposição da matéria orgânica se processam até todo o O₂ ser consumido (BIZZI *et al.*, 2014; CASTRO *et al.*, 2007). As reações estão descritas a seguir:



É importante salientar que a pressão dentro do frasco do micro-ondas aumenta, conseqüentemente o ponto de ebulição da mistura de digestão ácida também se eleva, bem como seu potencial oxidante. Assim, as reações de oxidação se processam de forma mais rápida e favoravelmente (KRUG, 2016).

Neste experimento, as melhores condições de decomposição de amostra,

podem ser observadas nos ensaios 6 e 9. Porém no ensaio 6, faz-se uso de ácido concentrado e como podem ser obtidos bons resultados fazendo uso do reagente diluído, as condições testadas no ensaio 9 (140°C, 8 mL de HNO₃ 7 mol L⁻¹ e 2 mL H₂O₂) foram selecionadas para as próximas decomposições das amostras de farinha.

O emprego de soluções de ácidos diluídos é vantajoso por uma série de fatores, entre eles, maior segurança no manuseio, menor geração de resíduos, menor custo de análise e diminuição da magnitude do sinal do branco analítico. Além de ser menos agressiva e prevenir que ocorram danos aos equipamentos. A adição de moléculas de água ao sistema de digestão no micro-ondas, também facilita o aquecimento, devido a sua alta capacidade calorífica, além de prevenir possíveis formações de sais insolúveis (fato que pode acontecer no emprego de ácidos concentrados) e elevações bruscas de pressão e temperatura (KRUG, 2008).

2.4.3 Avaliação da variação da temperatura e volume de ácido nítrico na decomposição

Como as medidas realizadas em triplicata no segundo conjunto de teste, utilizando H₂O₂, foram as mais eficientes para a digestão da farinha, avaliou-se a influência das variações da temperatura e do volume do ácido nítrico na decomposição das mesmas amostras, a fim de verificar se haveria uma condição ainda melhor. Desta forma, a concentração do ácido foi mantida fixa (7 mol L⁻¹) e o parâmetro avaliado para estabelecer a melhor condição de digestão foi o percentual de carbono residual. Os resultados obtidos das triplicatas de cada ensaio, por exemplo A1, A2, A3, são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de carbono residual obtidos com variação de volume do ácido nítrico (V) e da temperatura (T) do forno de micro-ondas, utilizando HNO₃ 7 mol L⁻¹, 2 mL de H₂O₂ e 100 mg de farinha.

ENSAIO	T (°C)	V HNO ₃ (mL)	CARBONO RESIDUAL (%)	MÉDIA CARBONO RESIDUAL ± σ
A1 / A2 / A3	120	6	53,51 / 46,66 / 65,32	55,16 ± 7,71
B1 / B2 / B3	120	8	74,13 / 77,22 / 67,19	72,85 ± 4,19
C1 / C2 / C3	120	10	96,88 / 188,67 / 101,98	117,58 ± 42,12
D1 / D2 / D3	160	6	36,57 / 30,02 / 35,09	33,89 ± 2,80
E1 / E2 / E3	160	8	43,60 / 15,64 / 36,67	40,13 ± 3,46
F1 / F2 / F3	160	10	44,25 / 37,43 / 38,42	40,03 ± 3,01
G1 / G2 / G3	140	6	25,67 / 24,19 / 23,85	24,57 ± 0,79
H1 / H2 / H3	140	8	10,19 / 10,39 / 11,26	10,61 ± 0,46
I1 / I2 / I3	140	10	39,69 / 31,35 / 35,62	35,55 ± 3,40

σ: desvio padrão

Analisando os resultados da tabela 8, observa-se que alguns ensaios apresentaram baixos teores de carbono residual, como os ensaios G e E2. No entanto, a melhor condição de digestão permaneceu sendo o ensaio 9, do segundo conjunto de teste com adição de peróxido de hidrogênio (que estão repetidas nas triplicatas H da tabela 8), onde foi obtido, a porcentagem do carbono residual em torno de 10,61 %.

Dessa forma, foram estabelecidos os seguintes parâmetros a serem aplicados no preparo de amostras de farinha provenientes de várias regiões: temperatura do forno de 140 °C, volume de 8 mL de HNO₃ + 2 mL H₂O₂, concentração de ácido 7 mol L⁻¹ e massa de 100 mg de farinha.

2.4.4 Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) foram calculados considerando a concentração equivalente em background (BEC), relação sinal-fundo (SBR) e desvio padrão relativo (RSD) para 10 medidas de

uma solução em branco (THOMSEN *et al.*, 2003). Os valores calculados de LD e LQ encontram-se dispostos na tabela 9. Estes valores foram comparados com os LDs e LQs dos estudos de Costa (2012), que propôs um procedimento para determinação de treze metais em vinte e quatro amostras de farinha de mandioca produzidas no Estado da Bahia, utilizando um método de digestão ácida com adição de H₂O₂ em forno de micro-ondas e de Correia (2014) que determinou elementos essenciais e não essenciais (total de 17 metais) em farinha de mandioca consumida na cidade de Aracaju/SE por meio de digestão ácida com adição de H₂O₂ em forno de micro-ondas.

Tabela 9. Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) em mg. Kg⁻¹, dos metais analisados, a partir da curva analítica no ICP OES

METAL	LD (presente trabalho)	LD (Costa, 2012)	LD (Correia, 2014)	LQ (presente trabalho)	LQ (Costa, 2012)	LQ (Correia, 2014)
Na	2×10^{-5}	2×10^{-3}	*	7×10^{-4}	5×10^{-3}	*
K	3×10^{-5}	4×10^{-2}	4×10^{-2}	1×10^{-4}	$1,4 \times 10^{-1}$	1×10^{-1}
Ca	5×10^{-5}	7×10^{-2}	8×10^{-2}	2×10^{-4}	$2,3 \times 10^{-1}$	3×10^{-1}
Mg	9×10^{-6}	4×10^{-2}	1×10^{-2}	3×10^{-5}	$1,2 \times 10^{-1}$	3×10^{-2}
Mn	3×10^{-6}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	9×10^{-6}	3×10^{-3}	3×10^{-3}
Cu	1×10^{-5}	$2,9 \times 10^{-1}$	3×10^{-3}	4×10^{-5}	$9,6 \times 10^{-1}$	1×10^{-2}
Pb	2×10^{-6}	6×10^{-3}	*	6×10^{-5}	2×10^{-2}	*
Fe	5×10^{-6}	4×10^{-2}	1×10^{-2}	2×10^{-5}	$1,2 \times 10^{-1}$	2×10^{-2}
Zn	2×10^{-6}	3×10^{-1}	3×10^{-3}	1×10^{-5}	$9,9 \times 10^{-1}$	1×10^{-2}
Al	2×10^{-5}	6×10^{-2}	3×10^{-2}	7×10^{-5}	$2,1 \times 10^{-1}$	1×10^{-1}

*Elemento não estudado na pesquisa

Comparando os LDs e LQs apresentados na tabela 10, observa-se que os valores encontrados neste presente estudo, foram todos menores do que os encontrados por Costa (2012) e Correia (2014).

2.4.5 Método de adição e recuperação

Como não foi possível a aquisição de material de referência certificado para este tipo de amostras, a precisão do procedimento desenvolvido foi avaliada por estudos de adição e recuperação em dois níveis de concentração, 5,0 e 10,0 mg

L⁻¹ e em cinco amostras de farinhas de regiões diferentes. Os dados das recuperações são mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Recuperações obtidas para 5 amostras de farinha de mandioca em dois níveis de concentração (5 e 10 mg L⁻¹) para 7 analitos analisados no ICP OES

Analito	Adição (mg L ⁻¹)	Recuperação (%) ± Desvio				
		Am. 8	Am. 31	Am. 37	Am. 40	Am. 41
Na	5	80 ± 1	92 ± 7	80 ± 5	81 ± 5	93 ± 9
	10	96 ± 4	95 ± 5	90 ± 4	83 ± 4	93 ± 1
K	5	87 ± 6	81 ± 2	80 ± 2	88 ± 6	84 ± 2
	10	105 ± 8	91 ± 6	83 ± 4	84 ± 1	98 ± 3
Ca	5	84 ± 4	108 ± 7	80 ± 3	80 ± 1	80 ± 1
	10	91 ± 2	120 ± 5	85 ± 1	81 ± 3	83 ± 4
Mg	5	82 ± 1	88 ± 3	80 ± 4	80 ± 4	85 ± 4
	10	95 ± 3	84 ± 5	81 ± 2	81 ± 1	81 ± 5
Cu	5	106 ± 5	102 ± 1	106 ± 12	105 ± 10	102 ± 15
	10	112 ± 11	105 ± 5	112 ± 1	102 ± 8	103 ± 10
Fe	5	92 ± 3	85 ± 4	92 ± 4	88 ± 6	85 ± 1
	10	93 ± 1	86 ± 7	93 ± 9	85 ± 3	84 ± 9
Al	5	92 ± 4	90 ± 5	92 ± 8	92 ± 4	86 ± 11
	10	98 ± 5	92 ± 9	98 ± 5	88 ± 1	87 ± 7

n = 3, intervalo de confiança de 99%

Devido a problemas no equipamento, não foi possível fazer o teste de adição e recuperação para três dos analitos (Mn, Zn e Pb).

A recuperação está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra. Segundo a United States Environmental Protection Agency (USEPA), intervalos de recuperação na faixa de 80 a 120% são aceitáveis para a técnica de ICP OES. Sendo assim, de acordo com os percentuais mostrados na tabela 10, pode-se dizer que o método desenvolvido não tem efeito de matriz.

2.4.6 Determinação da concentração dos metais nas amostras de farinha de mandioca provenientes de regiões diferentes

Após a validação do método, as amostras foram submetidas ao procedimento de decomposição (43 amostras de farinha provenientes de 4 regiões brasileiras e algumas sem identificação) e foram analisadas no ICP OES a fim de determinar as concentrações de Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe e Al. Os resultados obtidos para Mn e Pb deram abaixo do LD para todas as amostras de farinha.

As concentrações dos metais de cada amostra de farinha analisada, estão dispostas na tabela 11.

Tabela 11. Concentrações de macro e micronutrientes nas amostras de farinha de mandioca, em mg Kg⁻¹ (n=3)

AMOSTRA	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Al
1	34,8 ± 1,0	198,4 ± 2,5	75,0 ± 2,2	35,1 ± 1,5	12,8 ± 1,1	0,8 ± 0,2	0,9 ± 0,2	5,0 ± 1,0
2	31,0 ± 1,2	157,3 ± 3,8	60,2 ± 1,0	54,7 ± 0,8	2,2 ± 0,8	0,5 ± 0,1	1,1 ± 0,3	4,7 ± 0,8
3	31,8 ± 0,2	161,7 ± 1,0	51,0 ± 1,5	50,7 ± 1,2	<LD	0,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	6,5 ± 1,0
4	33,9 ± 1,8	163,8 ± 1,5	123,9 ± 2,3	32,9 ± 1,2	27,7 ± 1,3	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	4,6 ± 0,4
5	34,8 ± 1,0	249,2 ± 3,5	123,7 ± 3,3	36,9 ± 1,5	8,2 ± 1,5	0,4 ± 0,1	1,2 ± 0,2	4,2 ± 0,8
6	29,8 ± 1,2	141,3 ± 1,0	30,0 ± 1,0	26,0 ± 0,8	<LD	0,4 ± 0,1	0,9 ± 0,2	5,7 ± 0,9
7	30,1 ± 0,3	142,6 ± 0,7	33,1 ± 0,8	30,3 ± 0,9	<LD	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	4,9 ± 1,0
8	27,6 ± 0,1	205,2 ± 2,0	51,7 ± 0,7	35,6 ± 1,0	12,3 ± 1,8	0,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1	5,3 ± 0,5
9	35,9 ± 0,9	239,9 ± 1,7	39,7 ± 1,3	40,4 ± 1,0	<LD	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	4,9 ± 0,5
10	30,0 ± 2,0	158,6 ± 1,2	38,7 ± 0,9	26,7 ± 1,0	<LD	0,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	6,4 ± 1,2
11	44,0 ± 1,5	149,7 ± 1,3	40,9 ± 1,2	22,9 ± 1,2	<LD	0,4 ± 0,1	1,3 ± 0,3	5,4 ± 0,8
12	31,8 ± 2,3	219,4 ± 1,0	59,3 ± 2,1	33,3 ± 0,7	10,8 ± 1,8	0,4 ± 0,1	2,2 ± 0,4	6,1 ± 0,3
13	26,3 ± 0,8	127,8 ± 0,7	52,5 ± 1,2	35,4 ± 0,8	<LD	0,4 ± 0,1	0,8 ± 0,2	5,2 ± 0,2
14	31,8 ± 0,5	201,7 ± 1,4	46,9 ± 0,9	31,2 ± 0,4	<LD	0,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	4,9 ± 0,5
15	26,6 ± 0,5	115,6 ± 1,5	36,2 ± 0,4	25,3 ± 3,0	<LD	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	4,9 ± 0,8
16	38,4 ± 1,0	164,9 ± 0,8	47,3 ± 1,0	32,7 ± 0,1	<LD	2,0 ± 0,3	2,5 ± 0,3	8,5 ± 0,8
17	39,6 ± 1,1	180,8 ± 1,9	55,4 ± 1,7	33,8 ± 1,0	<LD	1,9 ± 0,2	1,2 ± 0,2	8,9 ± 1,0
18	35,9 ± 2,1	220,2 ± 2,2	81,9 ± 2,4	60,4 ± 1,0	<LD	1,9 ± 0,5	2,0 ± 0,7	7,5 ± 0,9
19	34,0 ± 0,9	173,5 ± 2,0	104,5 ± 3,0	44,6 ± 1,0	<LD	1,9 ± 0,2	1,0 ± 0,2	7,2 ± 1,0
20	33,9 ± 1,5	147,7 ± 1,2	131,5 ± 3,1	40,4 ± 1,0	<LD	1,9 ± 0,2	0,6 ± 0,1	4,6 ± 0,9
21	42,2 ± 2,7	528,8 ± 8,7	115,4 ± 1,9	61,0 ± 1,2	<LD	2,0 ± 0,2	6,4 ± 0,8	13,6 ± 1,0
22	33,9 ± 1,0	236,3 ± 2,3	54,9 ± 1,2	64,1 ± 2,3	<LD	1,9 ± 0,1	1,1 ± 0,4	6,8 ± 0,8

AMOSTRA	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Al
23	30,9 ± 1,3	86,6 ± 0,8	53,6 ± 1,0	31,5 ± 0,9	<LD	1,9 ± 0,4	1,4 ± 0,1	6,7 ± 1,2
24	16,2 ± 0,3	65,9 ± 1,0	76,1 ± 0,5	36,1 ± 1,7	<LD	1,9 ± 0,9	0,7 ± 0,1	7,3 ± 1,0
25	22,1 ± 1,1	74,2 ± 1,8	57,2 ± 2,0	28,5 ± 1,0	<LD	1,7 ± 0,2	2,5 ± 0,2	7,1 ± 0,4
26	26,7 ± 1,7	198,0 ± 1,9	68,4 ± 1,5	29,6 ± 0,8	<LD	1,5 ± 0,4	1,9 ± 0,2	6,6 ± 1,2
27	31,8 ± 2,5	270,1 ± 3,0	53,3 ± 1,0	32,0 ± 0,6	<LD	1,3 ± 0,3	0,4 ± 0,2	5,4 ± 0,3
28	31,4 ± 0,6	204,3 ± 2,4	119,5 ± 0,9	52,9 ± 1,2	<LD	1,4 ± 0,7	4,0 ± 0,9	8,9 ± 0,9
29	25,0 ± 0,6	198,3 ± 0,9	65,8 ± 1,4	94,8 ± 2,3	<LD	1,4 ± 0,4	0,4 ± 0,2	6,2 ± 0,8
30	21,5 ± 1,7	80,7 ± 1,6	102,3 ± 2,3	48,9 ± 3,0	<LD	1,3 ± 0,2	0,4 ± 0,1	5,5 ± 1,0
31	16,8 ± 1,0	75,2 ± 1,1	95,9 ± 3,0	38,0 ± 0,9	<LD	1,3 ± 0,2	0,4 ± 0,1	5,5 ± 1,1
32	13,2 ± 1,2	40,8 ± 1,0	47,0 ± 0,6	27,0 ± 1,2	<LD	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,6	7,2 ± 0,9
33	11,7 ± 0,6	37,2 ± 1,9	110,7 ± 5,4	35,6 ± 1,0	<LD	1,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	5,0 ± 0,3
34	10,6 ± 0,5	37,0 ± 0,8	36,7 ± 2,2	31,8 ± 0,9	<LD	1,3 ± 0,4	1,5 ± 0,8	7,2 ± 0,5
35	7,9 ± 0,2	25,3 ± 0,4	90,5 ± 3,3	42,9 ± 2,0	<LD	1,2 ± 0,7	0,3 ± 0,1	5,2 ± 0,2
36	6,6 ± 0,3	24,6 ± 1,0	55,6 ± 1,8	43,3 ± 1,8	<LD	1,2 ± 0,1	0,6 ± 0,1	5,8 ± 0,1
37	5,7 ± 0,1	28,3 ± 0,8	59,7 ± 1,0	118,0 ± 2,6	<LD	1,3 ± 0,2	0,4 ± 0,1	5,8 ± 0,3
38	5,5 ± 0,1	24,1 ± 1,7	80,2 ± 2,2	45,4 ± 0,7	<LD	1,2 ± 0,2	0,9 ± 0,2	6,6 ± 1,0
39	3,2 ± 0,2	22,6 ± 2,0	68,7 ± 4,0	40,6 ± 1,0	<LD	1,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1	7,9 ± 0,12
40	2,5 ± 0,3	16,7 ± 1,7	63,5 ± 1,0	60,4 ± 1,8	<LD	1,2 ± 0,4	1,6 ± 0,3	5,1 ± 0,7
41	2,0 ± 0,4	12,7 ± 1,6	111,0 ± 0,7	42,0 ± 2,0	<LD	1,2 ± 0,6	0,3 ± 0,1	5,4 ± 0,8
42	1,6 ± 0,2	12,9 ± 0,5	42,5 ± 2,9	35,2 ± 2,1	<LD	1,2 ± 0,4	1,0 ± 0,1	4,9 ± 0,9
43	1,7 ± 0,2	14,5 ± 1,0	40,9 ± 1,0	32,7 ± 1,0	<LD	1,2 ± 1,0	0,2 ± 0,1	5,3 ± 0,5
Faixa de Concentração	1,6 - 44,0	12,7- 528,8	30,0- 131,5	22,9- 118,0	<LD - 27,7	0,3- 2,0	0,1- 2,5	4,2- 13,6

As concentrações de sódio encontradas nas farinhas de mandioca analisadas, estão numa faixa de 1,6 a 44,0 mg Kg⁻¹. A concentração mais baixa de sódio encontrada, 1,6 mg Kg⁻¹ foi na farinha 42, caracterizada por ser do grupo seca, sub-grupo média, classe branca, tipo 1 e do estado da Bahia. Ao comparar esta amostra com a amostra 4, onde se diferem apenas pela classe, observa-se que a quantidade de sódio aumenta para 33,9 mg Kg⁻¹. Já as amostras de farinhas 7,12,13, 14, 24, 33, 36 e 41, que apresentam a mesma composição da farinha 4, mas são de marcas e estado diferente (PE), os teores de sódio foram maiores e bem distintos: 30,1; 31,8; 26,3; 31,8; 16,2; 11,7, 6,6 e 2,0 mg Kg⁻¹, respectivamente. A maior concentração de sódio determinada foi da farinha 11, caracterizada por ser do grupo d'água, sub-grupo grossa, classe amarela, tipo 1 e do estado do Maranhão. Observa-se que o teor de Na na amostra 21, proveniente de feira livre é também elevado. As farinhas 9 e 20, com teores de Na de 35,9 e 33,9 mg Kg⁻¹, respectivamente, apresentam a mesma composição e são provenientes do mesmo estado da amostra 11 (44,0 mg Kg⁻¹), apenas sendo de marcas diferentes. Um dos fatores que pode ter interferido nos valores elevados de sódio é a adição de sal nas amostras, para aumentar o montante de farinha e reduzir custos.

Com relação a concentração de potássio nas farinhas de mandioca, a amostra 41 (grupo seca, sub-grupo média, classe branca, tipo 1 e do estado de Pernambuco) apresenta menor concentração deste elemento, 12,7 mg Kg⁻¹. Ao compará-la com outras amostras de marcas diferentes, mas de mesma composição e estado (amostras 7, 12, 13, 14, 24, 33 e 36), nota-se a grande variabilidade em termos de quantidade de potássio: 142,6; 219,4; 127,8; 201,7; 65,9; 37,2; 24,6 e 12,7 mg Kg⁻¹, respectivamente. Por outro lado, a amostra 42, que apresenta marca e estado de fabricação diferente da amostra 41, apresenta 12,9 mg Kg⁻¹ de K, valor próximo da menor concentração. A maior concentração de potássio, 528,8 g/100g, foi encontrada na farinha 21, sendo ela proveniente de feira livre. Comparada com outras farinhas que apresentam apenas marcas diferentes (as amostras 6 e 19), nota-se que as mesmas apresentam valores bem menores de concentração de K (141,3 e 173,5 mg Kg⁻¹, respectivamente). Outras farinhas que apresentam mesmas características, se diferenciam apenas nas marcas e estado de fabricação (1, 2, 8, 31 e 39), também obtiveram valores bem

menores de potássio. Todas estas observações indicam que, as regiões onde foram plantadas as mandiocas que deram origem as farinhas, possuem características de solo distintas. O potássio é muito utilizado em conjunto com nitrogênio (N) e fósforo (P) como fertilizante químico. Portanto, a presença de diferentes teores de K pode ser decorrente do uso mais ou menos intenso deste produto.

A menor concentração de cálcio foi encontrada na farinha 6 (30,0 mg Kg⁻¹). Este valor se mostra bastante diferenciado das outras duas amostras de marcas diferentes, mas que apresentam as mesmas características (amostras 19 e 27). Amostras que apresentam além da marca, estado de fabricação diferentes da farinha 6 (amostras 1, 2, 8, 31 e 39), também apresentam valores bem distintos deste metal. A amostra 20, do grupo d'água, sub-grupo grossa, classe amarela, tipo 1, procedente do Maranhão foi a que apresentou maior teor de cálcio em sua composição, 131,5 mg Kg⁻¹. Já as farinhas 9 e 11 de características semelhantes e marcas diferentes têm concentrações mais baixas deste metal (39,7 e 40,9 mg Kg⁻¹). Observa-se que não foi possível encontrar uma característica que explicasse a variação do teor de cálcio nas amostras de farinha.

Com relação ao teor de magnésio, observa-se que a farinha 11, de grupo d'água, sub-grupo grossa, classe amarela, tipo 1, estado do Maranhão, apresentou menor quantidade deste metal em sua composição. Ao passo que outras farinhas de mesma característica e apenas marcas diferentes, amostras 9 e 20, apresentaram valores maiores e iguais, 40,4 mg Kg⁻¹, respectivamente. Os maiores valores de magnésio, foram detectados nas farinhas 37 e 29, ambas são da marca FB e fabricadas no Maranhão, porém não se tem conhecimento sobre suas características uma vez que são farinhas de feira livre.

Não foi encontrado zinco na maioria das farinhas com exceção das amostras 1, 2, 4, 5, 8 e 12. Estas seis farinhas apresentam como semelhança, apenas o grupo (seca), porém essa característica não está ligada a quantidade de zinco, uma vez que outras farinhas deste mesmo grupo não apresentaram este metal em sua composição. A presença do zinco no solo pode ser decorrente de impurezas dos fertilizantes, lixo urbano ou lodo de esgoto (ADRIANO, 2001; RIBEIRINHO, 2010)

A farinha 8, do grupo seca, sub-grupo fina, classe branca, tipo 1, procedente do Paraná, apresentou menor concentração de cobre, 0,3 mg Kg⁻¹.

Outras farinhas de marca e estados diferentes da amostra 8 (amostras 1, 2, 6, 19, 27, 31 e 39), apresentam uma faixa de concentração de 0,4 a 1,9 mg Kg⁻¹. A maior concentração deste metal foi encontrada na farinha 21, porém por ser de feira livre, não se obteve suas características.

Com relação a concentração de ferro, pode-se observar que a amostra 35, do grupo seca, sub-grupo fina, classe amarela, tipo 2, estado do Paraná apresentou apenas 0,1 mg Kg⁻¹. Já a maior concentração deste elemento, foi detectada nas amostras 21 e 28, que são farinhas de feira livre.

A menor concentração de alumínio, 4,2 mg Kg⁻¹, foi detectada na farinha 5, do grupo seca, sub-grupo fina, classe amarela, tipo 1, procedente do Rio Grande do Norte. Comparada com outras farinhas de mesmas características, porém de marcas e estados diferentes encontra-se nas amostras 15, 22, 23 e 40, valores maiores: 4,9; 6,8; 6,7; 5,1 mg Kg⁻¹ de alumínio, respectivamente. A maior concentração deste metal foi detectada mais uma vez na farinha 21 e na farinha 17, que também é de feira livre.

De maneira geral observa-se que os maiores teores de 6 metais: Na, K, Ca, Cu, Fe e Al foram encontrados na amostra 21, proveniente de feira livre.

Uma comparação desses resultados foi feita, com dados na literatura de estudos que também analisaram metais em amostras de farinha de mandioca

Tabela 12. Comparação dos resultados das concentrações de metais da farinha de mandioca com dados da literatura.

METAIS (mg Kg ⁻¹)	ESTUDOS COM FARINHA DE MANDIOCA		
	Presente estudo	Costa (2012)	Correia (2014)
Na	1,59 – 43,97	2,5 – 37,7	**
K	12,68 – 528,8	106,5 – 555,4	1872 – 4253
Ca	30,03 – 131,54	61,7 – 148,1	175 – 413
Mg	22,94 – 118,01	12,1 – 79,4	221 – 547
Zn	0 – 27,7	0,3 – 4,7	2,01 – 5,53
Cu	0,31 – 2,02	**	0,26 – 0,88
Fe	0,07 – 2,55	6,9 – 27,1	2,12 – 40,6
Al	4,24 – 13,60	3,7 – 41,5	**

**Elemento não estudado na pesquisa.

Ao analisar as concentrações dos metais obtidas no trabalho de Costa (2012), pode-se observar que, em geral, elas são menores que as do presente estudo, como é o caso do Ca, Mg e Al. O Na, K e o Fe, ainda apresentaram valores de concentrações em comum. O Zn apresentou valores muito baixos (0,3 – 4,7 mg Kg⁻¹), porém esses valores não se distanciam muito deste estudo, se for considerado que 37 amostras não apresentaram zinco em sua composição.

Já com relação ao estudo de Correia (2014), os elementos K, Ca, Mg e Fe apresentaram faixas de concentrações em comum com este trabalho. Importante ressaltar que Correia (2014) também identificou valores altos para K em suas amostras de farinha e determinou concentrações baixas em suas amostras de farinha para Zn e Cu.

Em geral, pôde se perceber semelhança entre as concentrações encontradas neste estudo com os dados na literatura. Vale salientar que Costa (2012) determinou metais em amostras de farinha de mandioca fabricadas no estado da Bahia e Correia (2014) analisou esta mesma matriz, mas originárias dos estados da Bahia, Rio Grande do Norte e Sergipe. Dessa forma, é aceitável diferenças nas concentrações de metais em farinhas de mandioca provenientes de lugares diferentes.

Os dados deste presente estudo, também foram comparados com a composição nutricional da TACO, como mostra a Tabela 13.

Tabela 13. Comparação dos resultados das concentrações de metais da farinha de mandioca, com os dados da TACO.

Metais (mg)	Farinhas		Presente Estudo
	Crua	Torrada	
Ca	65	76	30 – 131,5
Mg	37	40	22,9 – 118,0
Fe	1,1	1,2	0,1 – 2,5
Na	1	10	1,6 – 44,0
K	340	328	12,7 – 528,8
Cu	0,08	Traço	0,3 – 2,0
Zn	0,4	0,4	<LD – 27,7

Pode-se verificar na figura 5, que não há nenhuma tendência de separação entre as farinhas, com relação a região em que foram produzidas. Observa-se também que não há nenhuma relação entre um determinado analito com a farinha proveniente de determinado estado.

Para o conjunto de dados de classe de farinhas, foram necessários 2 componentes principais para explicar 50% da variância total. O gráfico de escores foi traçado com PC1 (30%) versus PC2 (20%), conforme a figura 6.

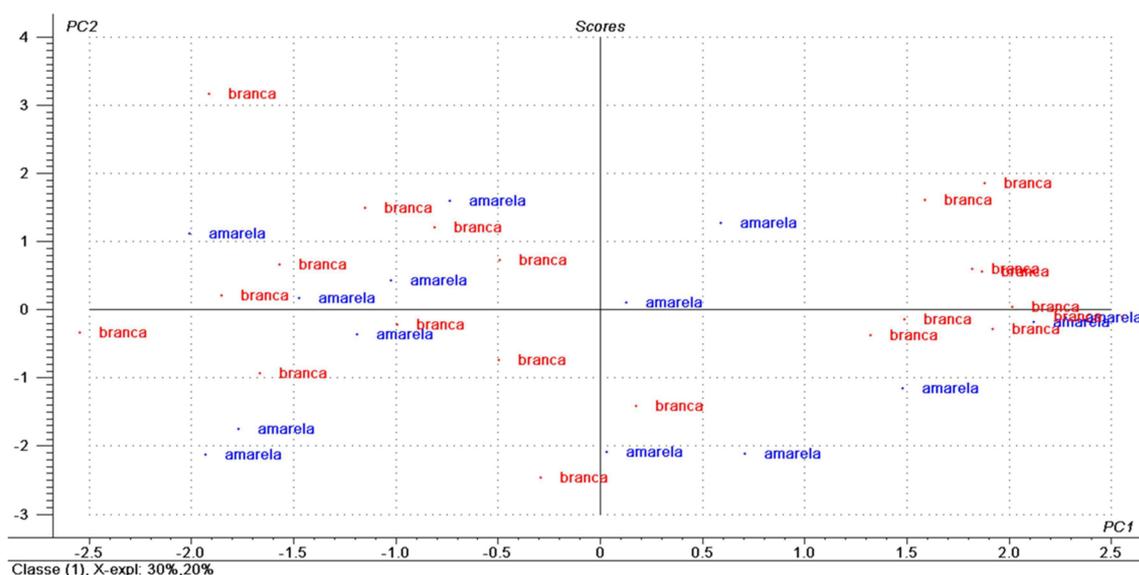


Figura 6. Gráfico de escores do conjunto de dados de 39 amostras de farinhas de mandioca de classes diferentes, em função da concentração dos analitos

Analisando a figura 6, observa-se também que não há tendência de separação das farinhas de mandioca com relação a sua classe, bem como nenhuma relação com os analitos determinados.

Foi feita também a PCA para o conjunto de dados de sub-grupos diferentes da farinha de mandioca. Foram necessários 2 componentes principais para explicar 56% da variância total. O gráfico de escores foi traçado por PC1 (31%) versus PC2 (25%), conforme a figura 7.

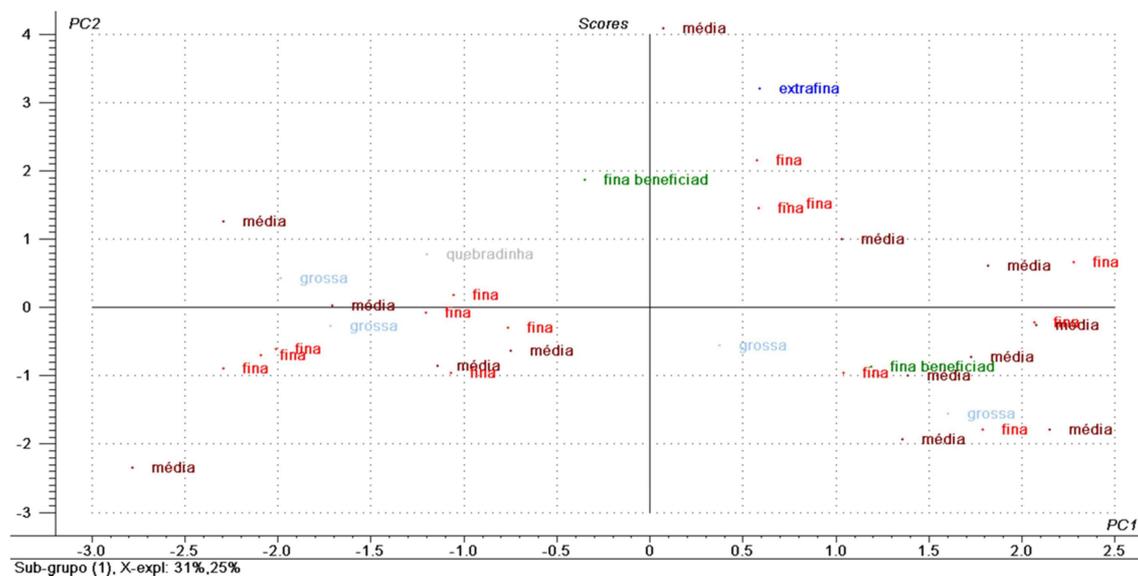


Figura 7. Gráfico de escores do conjunto de dados de 39 amostras de farinhas de mandioca de sub-grupos diferentes, em função da concentração dos analitos

De acordo com a figura 7, a PCA realizada para o conjunto de dados de sub-grupos diferentes de farinha de mandioca, mostra que não há tendência de formação de grupos.

Analisando o gráfico dos loadings (figura 8), é possível verificar que o grupo da direita está relacionando com os metais Cu, Mg e Al; o grupo da esquerda com o Zn, Na e K, os metais Ca e Fe estão mais próximos da região central.

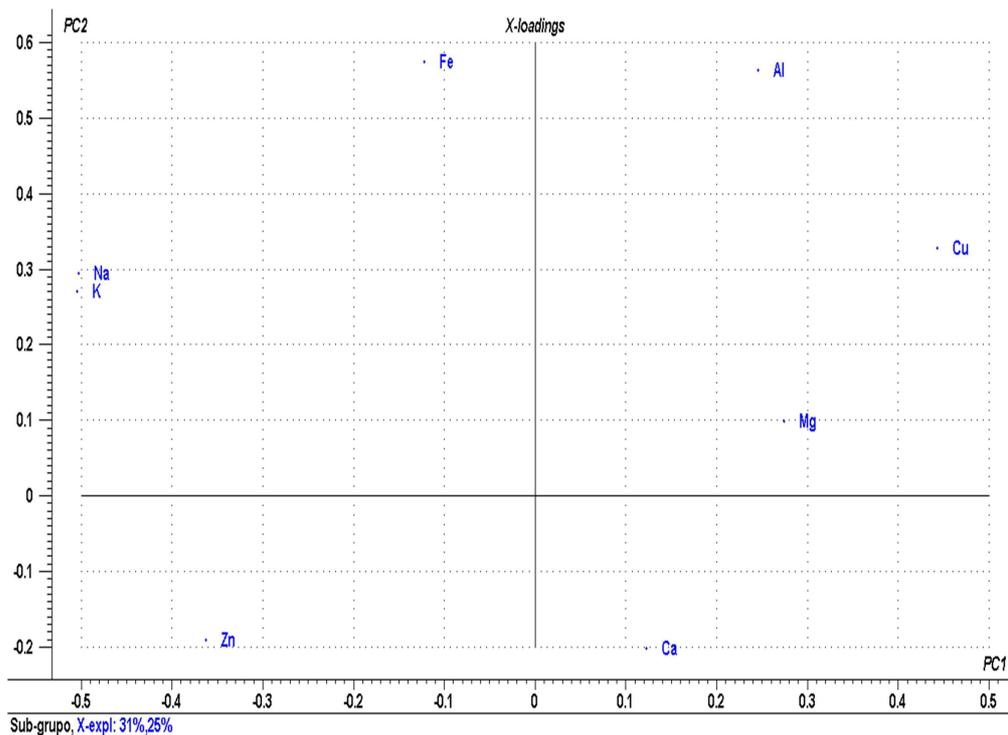


Figura 8. Gráfico dos loadings para sub-grupos diferentes da farinha de mandioca, em função da concentração dos analitos

2.5 CONCLUSÃO

A metodologia de digestão ácida, assistida por forno de micro-ondas, mostrou-se mais eficiente na decomposição das amostras de farinha de mandioca quando se utilizou ácido nítrico com peróxido de oxigênio.

Os parâmetros operacionais de temperatura do forno de micro-ondas, concentração e volume do ácido nítrico, foram estabelecidos mediante testes de digestão da amostra tendo como parâmetro a concentração do carbono residual. Os resultados mais eficientes, ou seja, que apresentaram menor teor de carbono residual (10,61%) foram: temperatura de 140°C, concentração de 7 mol L⁻¹ HNO₃ e volume de 8 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂.

As melhores condições para a decomposição da amostra em estudo, foram então aplicadas as 43 amostras de farinha de mandioca. Após as digestões foram calculados o LD e o LQ dos metais e observou-se que os analitos Na, K, Ca, Mg, Mn, Cu, Pb, Fe, Zn e Al apresentaram concentrações acima destes limites, garantindo que os mesmos poderiam ser analisados. No entanto, na análise das amostras no ICP OES, as concentrações de Pb e Mn estavam abaixo do LD e não foi possível avaliar determinar as concentrações destes dois analitos. Por outro lado, os valores dos testes de adição e recuperação variaram de 80 a 120%, garantindo que não havia efeito de matriz. No entanto, não foram avaliados Mn, Pb e Zn por problemas no equipamento.

Fazendo uma comparação entre as maiores e menores concentrações de metais encontradas nas farinhas, pôde-se observar que essas medidas variam de maneira aleatória, com relação a marca, grupo, sub-grupo, classe, tipo ou procedência.

A técnica de análises de componentes principais foi utilizada para o conjunto de dados das farinhas referentes ao estado de procedência, classe e sub-grupo com relação aos analitos quantificados. Nas três PCA's, não foi observado nenhuma tendência de agrupamento entre as farinhas de mandioca.

3. DETERMINAÇÃO DE METAIS EM DESODORANTES POR ANÁLISE DIRETA

3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Cosmético é um conjunto de substâncias (como óleos, surfactantes, pigmentos e fragâncias) preparados para serem aplicados em diversas áreas do corpo humano (cabelo, pele, unhas, lábios, entre outros) com a finalidade de limpar, proteger, perfumar, garantindo eficiência e segurança na utilização por seus consumidores (ROA; PATHRIBA, 1998). Os cosméticos, podem ser enquadrados em quatro categorias: produtos de higiene, cosmético, perfume e produto de uso infantil.

Os cosméticos podem ser classificados de acordo com o risco que podem oferecer a seus consumidores: grau 1 (produtos com risco mínimo) e grau 2 (com risco potencial) (ANVISA, 2018).

Há evidências de que o uso de cosméticos surgiu no Egito há séculos, onde diversas classes da população pintavam os olhos e outras partes do rosto com tintas verdes (provinha de um minério que continha carbonato de cobre) e pretas (uso de um corante, conhecido por “Kohls”) (HARDY *et al.*, 2006; WITKOWSKI, 2001). Com o passar do tempo, homens e mulheres passaram também a experimentar óleos e pomadas perfumadas para limpar e amaciar a pele. Em Roma, a classe alta tomava banhos com leite de jumenta para melhorar o odor do corpo (CHAUDHRI, 2009). Hoje em dia, esses produtos são considerados indispensáveis no cotidiano das pessoas, pois além de garantir a higiene básica também embelezam a pele de seus consumidores (HALL *et al.*, 2007).

Segundo dados de 2017 da Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), o Brasil foi o 4º país do mundo que mais consumiu esses produtos, tendo um faturamento anual de 32,1 bilhões, perdendo apenas para Estados Unidos (86,1 bilhões), China (53,5 bilhões) e Japão (36,1 bilhões). Esses valores se remetem às vendas ao mercado interno sem incidência dos impostos sobre os produtos. Vale salientar que, de 1996 até 2015, o Brasil era o terceiro mercado global em consumo de cosméticos, porém devido a crise econômica enfrentada pelo país, houve aumento de taxas e

tributos, gerando uma queda de 8% neste setor, levando o Brasil a ser ultrapassado pelo Japão neste ranking.

3.1.1 Desodorantes

A transpiração é um fenômeno natural que atua na regulação da temperatura do corpo humano, sendo imprescindível para seu bom funcionamento (BARATA, 2003).

O corpo de um adulto é composto por mais de 3 milhões de glândulas sudoríparas, e essas por sua vez, chegam a produzir até 12 litros de suor por dia (ALVES *et al.*, 2006).

A produção de suor ocorre através das glândulas sudoríparas écrinas e apócrinas. As glândulas écrinas apresentam-se como uma solução eletrolítica diluída, contendo cloreto de sódio, potássio, amônia e bicarbonato, além de substâncias orgânicas, como lactato e uréia. As glândulas apócrinas, por sua vez, são maiores que as écrinas e apresentam em sua composição, água, cloreto de sódio e porcentagens elevadas de proteínas, lipoproteínas e lipídeos, provenientes da desintegração do epitélio que servem de substrato ao crescimento bacteriano. As glândulas écrinas são responsáveis pela sudorese e estão, em grandes quantidades, distribuídas por toda a superfície corporal. Por outro lado, as glândulas apócrinas, encontram-se localizadas nas axilas, abdômen e região púbica, em menor quantidade. (HAUSNER, 1993). O suor écrino e o apócrino, são inodoros. Porém, na superfície cutânea pela ação das bactérias, o suor passa a adquirir odores característicos (BARATA, 2003).

Cosméticos, como desodorantes e antitranspirantes, são produtos destinados a controlar a transpiração e o suor. Eles têm o objetivo de reduzir ou controlar o odor das axilas no corpo e são apresentados em diversos aromas, tipos, embalagens e diferentes funções, atendendo às necessidades de diversos públicos. Os desodorantes atuam com o objetivo de impedir o crescimento microbiano ou mascarar as substâncias encontradas no suor que causam odor. Os antitranspirantes, por sua vez, atuam limitando a quantidade de secreção de glândulas sudoríparas na região em que foram aplicados, reduzindo as

consequências do suor (HAUSNER, 1993; AL-DAYEL *et al.*, 2011).

Segundo Barata (2003), em um banho, ao se lavar a superfície do corpo com sabão, as bactérias ali existentes, desaparecem por até 3 horas. Após esse período as bactérias voltam a se proliferar naquela área, caso não seja aplicado substâncias com propriedades bactericidas (como diclorofeno ou triclosan, sais de amônio quaternário, entre outros). Os desodorantes, em geral, apresentam em sua composição essas substâncias com propriedades bactericidas, além de conterem soluções hidroalcoólicas (etanol a 60%, álcool isopropílico a 50% ou n-propílico a 30 - 35%), substâncias como propilenoglicol, glicerina e sorbitol, que apresentam ação antisséptica, transmitindo frescor e sensação de higiene quando utilizados.

Os desodorantes são fabricados de formas bem diversificadas (*roll-on*, creme, *spray*, aerossóis, entre outros), permitindo que o consumidor adquira o produto mais adequado a sua necessidade. Apesar desses cosméticos serem destinados ao controle de transpiração e suas formulações serem semelhantes, há substâncias e ativos característicos a cada produto que conferem propriedades particulares a cada tipo, como por exemplo, a existência ou não de fragância, redução de manchas, redução do crescimento dos pêlos, efeito mais duradouro, entre outros (ALVES *et al.*, 2006).

A segurança dos cosméticos deve ser garantida antes de ser disponibilizado no mercado para o consumidor. E essa segurança, bem como a eficiência do produto, tem que ser atestada pela empresa fabricante. Os parâmetros que devem ser avaliados para garantir a confiabilidade do produto são: categoria do produto, condições de uso, concentração das substâncias na formulação, frequência de uso, local de aplicação do produto, duração do contato com a pele, público consumidor, entre outros (ANVISA, 2018).

3.1.2 Metais em desodorantes

Em alguns cosméticos, as concentrações de componentes em sua formulação e a presença de metais podem afetar a saúde humana (MCGRATH, 2003). Esses produtos podem desencadear irritações, inflamações e dermatites de contato (MIRINK *et al.*, 2002).

Cosméticos axilares são aplicados diretamente na pele. Embora a pele forneça uma barreira protetora, alguns dos ingredientes desses produtos são absorvidos pela pele e transportados sistemicamente para diferentes órgãos do corpo, onde podem exibir suas toxicidades por períodos curtos ou longos (GONDAL *et al.*)

Os metais tóxicos, quando absorvidos no corpo humano, afetam processos bioquímicos específicos e podem limitar as funções normais de certas enzimas (ROZEMA, 1998).

As, Cd, Ni e Pb são elementos químicos proibidos em cosméticos na maioria dos países desenvolvidos (EUA, Europa, Canadá, etc.) (HC-SC, 2012; REGULAMENTO EC, 2009). Esses elementos, por sua vez, podem se acumular no organismo por muito tempo, sendo responsáveis por problemas de saúde, desde dores de cabeça, náuseas, dermatites de contato, até câncer, problemas neurológicos, cardiovasculares, entre outros (MAYILDURAI *et al.*, 2015; PRASAD; OBERLEAS, 1976)

Metais traços, como Pb, Cu, Cd e Ni têm sido quantificados em diversas amostras de cosméticos, inclusive aquelas originárias da China, podendo ser provenientes dos corantes extraídos da natureza ou de pigmentos (VOLPE *et al.*, 2011). O chumbo, por sua vez, apresenta-se como um metal bastante tóxico ao ser humano, podendo causar efeitos neurológicos, hematológicos e até renais (AL-SALEH, 2009)

O alumínio é um metal bastante encontrado em cosméticos. Compostos solúveis de alumínio, têm sido bastante utilizados na formulação de desodorantes e antitranspirantes. Porém tem-se utilizado compostos que apresentem menor acidez, como o cloridrato de alumínio ($Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$), conferindo assim menos irritação na pele e manchas nas roupas (FLAREND, 1999). Segundo Forber e Agwani (1994), cosméticos em forma de *spray*, contendo soluções de alumínio, apresentam partículas de tamanho, aproximado, de 1 μm , que podem atravessar a pele ou se depositar no pulmão, se inaladas.

Considerando o potencial tóxico de alguns compostos, órgãos reguladores estabeleceram limites de algumas substâncias, através de suas legislações. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução nº 48 de 2006 com base na Lei 6.360/76, os compostos de As, Cd, Cr e Pb não podem ser utilizados na fabricação de produtos de higiene pessoal, perfumes e

cosméticos (HPPC) e de acordo com a Resolução - RDC nº 39, de 30 de agosto de 2010, as impurezas máximas de elementos químicos permitidas para corantes orgânicos artificiais são de 3 mg kg⁻¹ de As (expresso em As₂O₃), 500 mg kg⁻¹ de Ba (expresso como BaCl₂) solúvel em ácido clorídrico 0,001 mol L⁻¹, 20 mg kg⁻¹ de Pb (expresso como Pb) e 100 mg kg⁻¹ de outros elementos tóxicos.

As normas americanas (FDA) classificam os aditivos para a coloração em duas categorias: os aditivos sujeitos à certificação (cores derivadas primariamente do petróleo ou obtidas de forma sintética a partir de compostos orgânicos) e os aditivos isentos de certificação, que são decorrentes de fontes minerais, vegetais ou animais. Mediante essas normas, os limites de impurezas de metais tóxicos permitidas para alguns aditivos sujeitos à certificação são de 3 mg kg⁻¹ para As, 15 mg kg⁻¹ para Cd, 1 mg kg⁻¹ para Hg e 20 mg kg⁻¹ para Pb.

A legislação canadense estabelece limites de concentração para elementos tóxicos em cosméticos, como 5 mg kg⁻¹ para As e Cd e 20 mg kg⁻¹ para Pb. Além desses metais, a legislação também estabelece limites de concentração para Hg e Sb, assumindo que todos os outros metais não apresentam riscos com relação à sua toxicidade (Health Canada-Santé Canada, 2012).

De acordo com o Regulamento da Comissão Europeia 1223/2009, elementos como As, Ag, Cd, Cr, Hg, Mg, Ni, Se, Sr, Pb e Zr podem apresentar-se como ingredientes na composição de cosméticos, bem como seus sais e compostos. Este regulamento não estabelece limites máximos para a concentração de impurezas nestes produtos, mas alerta os fabricantes para a responsabilidade de limitar a contaminação dos oligoelementos em níveis que não comprometam a segurança do produto e, conseqüentemente, a saúde humana (REGULAMENTO EC, 2009).

Devido ao elevado consumo de cosméticos, estudos tem sido desenvolvidos a fim de avaliar a qualidade dos produtos, bem como verificar sua toxicidade (MAYILDURAI *et al.*, 2015; FARIA, 2015; SALVADOR *et al.*, 2000; BOCCA *et al.*, 2013; VOLPE *et al.*, 2012; IWEGBUE, 2015; BATISTA *et al.*, 2015).

Para realizar a análise direta é necessário conhecer o tamanho de partículas das amostras. A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) é utilizada para determinar a distribuição do tamanho de partículas em suspensões coloidais. Esta técnica consiste em analisar as flutuações da intensidade da luz dispersa em um determinado ângulo. Assim, calcula-se a função de correlação da

luz difusa, obtendo-se o coeficiente de difusão e, a partir dela, o tamanho médio de partícula (HOO *et al.*, 2008).

3.2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Desenvolver um procedimento simples e rápido para determinação de Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Zn e Zr em desodorantes por ICP OES, após adequado tratamento de amostras.

Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência da análise direta, usando apenas a diluição com HNO₃ 1%;
- Determinar a distribuição do tamanho de partículas pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS, dynamic light scattering);
- Verificar a melhor linha de emissão, bem como a configuração da tocha (axial / radial) para todos os analitos;
- Determinar a concentração de Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Zn e Zr em desodorantes, utilizando ICP OES;
- Verificar se há efeito de matriz nas medidas feitas em ICP OES, com o estudo de adição e recuperação, em dois diferentes níveis (1,0 e 2,0 mg.L⁻¹) para cada amostra.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Amostras, reagentes e padrões

Nove amostras de desodorantes (DS) de diferentes marcas foram selecionadas e codificadas, como mostra a tabela abaixo:

Tabela 14. Amostras de desodorantes spray adquiridas nas cidades de Recife (PE) e São Carlos (SP)

Desodorante	Tipo
DS1	Não perfumada
DS2	Fresco natural
DS3	Ativo fresco para homens
DS4 e DS8	Ação antibacteriana
DS5	Lavanda
DS6	Deo-colônia
DS7	Perfumado
DS9	Proteção prolongada

Os fabricantes indicam no rótulo do desodorante que cada amostra continha, aproximadamente, 50% (v.v⁻¹) de solução de etanol em sua composição. Todas as amostras analisadas foram compradas em farmácias locais (São Carlos, SP e Recife, PE, Brasil).

Todo o material de vidro foi imerso em HNO₃ a 10% (v v⁻¹) durante, no mínimo, 24 h e lavado com água ultra-pura antes da utilização. Todas as soluções aquosas foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura, resistividade superior a 18,2 MΩ cm (Milli-Q®, Millipore, Bedford, MA, EUA).

O preparo da amostra foi realizado utilizando-se HNO₃ (Synth, Diadema, SP, Brasil) purificado em um sistema de destilação com sub-ebulição (Distillacid™ BSB-939-IR, Berghof, Eningen, Alemanha).

As soluções analíticas de calibração foram preparadas a partir de soluções estoque monoelementares contendo 1000 mg.L⁻¹ de cada analito. As

concentrações das soluções padrão de calibração variaram de 0,1 a 25 mg L⁻¹. Todas as soluções foram preparadas com 1 mL de etanol (50%, v.v⁻¹) e diluídas até 10,0 mL com HNO₃ 0,14 mol.L⁻¹, resultando em uma concentração final de 5% (v.v⁻¹) de etanol para correspondência de matriz. Isso é importante para controlar os efeitos de transporte durante a nebulização de soluções padrão e amostras. O argônio (99,999% de pureza) utilizado para as medições da ICP OES foi fornecido pela White Martins (Sertãozinho, SP, Brasil).

3.3.2 Medida do tamanho de partícula através do espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A medida de DLS foi realizada na amostra DS9. Para preparação da amostra, 1 g de amostra foi pesado, com precisão, diretamente no frasco de 15,0 mL e, posteriormente, a amostra foi diluída até 10,0 mL com HNO₃ (0,14 mol.L⁻¹). Após a diluição, a amostra foi sonicada durante 20 min antes da análise de DLS. Todas as experiências foram realizadas em triplicatas.

3.3.3 Validação (LD E LQ)

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados considerando a concentração equivalente em background (BEC), relação sinal-fundo (SBR) e desvio padrão relativo (RSD) para 10 medidas da solução do branco (THOMSEN *et al.*, 2003).

3.3.4 Preparo da amostra

Aproximadamente 1 g de amostra foi pesado, com precisão, diretamente em frascos de 15,0 mL e diluídas até 10,0 mL com HNO₃ (0,14 mol.L⁻¹). Posteriormente, uma alíquota de cada solução foi adequadamente diluída com água desionizada, seguida de quantificação por ICP OES. As medidas das

amostras e das soluções dos brancos foram realizadas em triplicatas.

3.3.5 Instrumentação

Todas as medidas de massas foram realizadas usando uma balança analítica (Bel Engineering série M, Monza, Itália) com uma precisão de 0,001 g. As medidas analíticas foram realizadas usando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com vista axial e radial (iCAP 6000 Series Duo, Thermo Scientific; Cambridge, Reino Unido) equipado com bomba peristáltica, nebulizador concêntrico, câmara de pulverização ciclônica e tocha de quartzo com um tubo injetor de quartzo com 2,0 mm de diâmetro interno. Este instrumento possui um detector de dispositivo de injeção de carga (CID) e pode operar em configurações de tocha radial e axial. Neste estudo, dois modos de exibição foram utilizados simultaneamente para encontrar as linhas mais sensíveis. Estas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. As condições operacionais do instrumento adotado estão resumidas na Tabela 15.

Tabela 15. Parâmetros instrumentais e condições operacionais para o ICP OES

Parâmetros Instrumentais	Condições Operacionais
Potência aplicada por radiofrequênc	1,2 kW
Taxa de fluxo da amostra	1,0 mL min ⁻¹
Taxa de fluxo de gás de plasma	12 L min ⁻¹
Taxa de fluxo de gás nebulizado	0,50 L min ⁻¹
Taxa de fluxo de gás auxiliar	0,5 L min ⁻¹
Replicatas por amostra	3
Nebulizador	V-groove
Câmara de nebulização	Ciclônica
Linha analítica (nm)	Al 394,4*; As 189,0*; Ba 493,4**; 214,4**; Cu 324,7**; Fe 239,5**; 279,5**; Mn 260,5**; Ni 231,6**; 220,3**; Sc 363,0**; Ti 334,9** 292,4**; Zn 213,8** and Zr 339,1*

*Visão Axial, **Visão radial**

A análise de espalhamento dinâmico de Luz (DLS) foi realizada utilizando um banho de ultra-som (Elmasonic E 30H) para homogeneização da amostra e a distribuição de tamanho de partícula foi determinada pelo aparelho Nano Brook Omni (Brookhaven Instruments Corporation, Nova York, NY, EUA) em combinação com o software Dynamic Software de dimensionamento de partículas dispersas de luz, versão 1.2.1.0.

3.3.6 Experimentos de adição e recuperação

A exatidão do método foi determinada usando adição de padrão em dois níveis de concentração diferentes, 1,0 e 2,0 mg.L⁻¹ para cada analito, em todas as nas amostras de desodorantes. Esses experimentos foram realizados com o objetivo de avaliar se os efeitos da matriz podem afetar as medidas de ICP OES.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Medida do tamanho de partícula através do espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A distribuição granulométrica das amostras a serem analisadas sem tratamento prévio, por análise direta, no ICP OES é um fator importante a ser determinado, pois pode causar efeitos críticos nos processos de plasma e, conseqüentemente, nas intensidades dos sinais de emissão. Além disso, as condições de calibração também podem ser afetadas se o tamanho das partículas for maior que 5000 nm. O diâmetro hidrodinâmico médio das partículas apresentadas na amostra de desodorante foi determinado usando DLS e foi estabelecido como 942,8 nm (Figura 9). Nenhuma partícula é superior a 1250 nm.

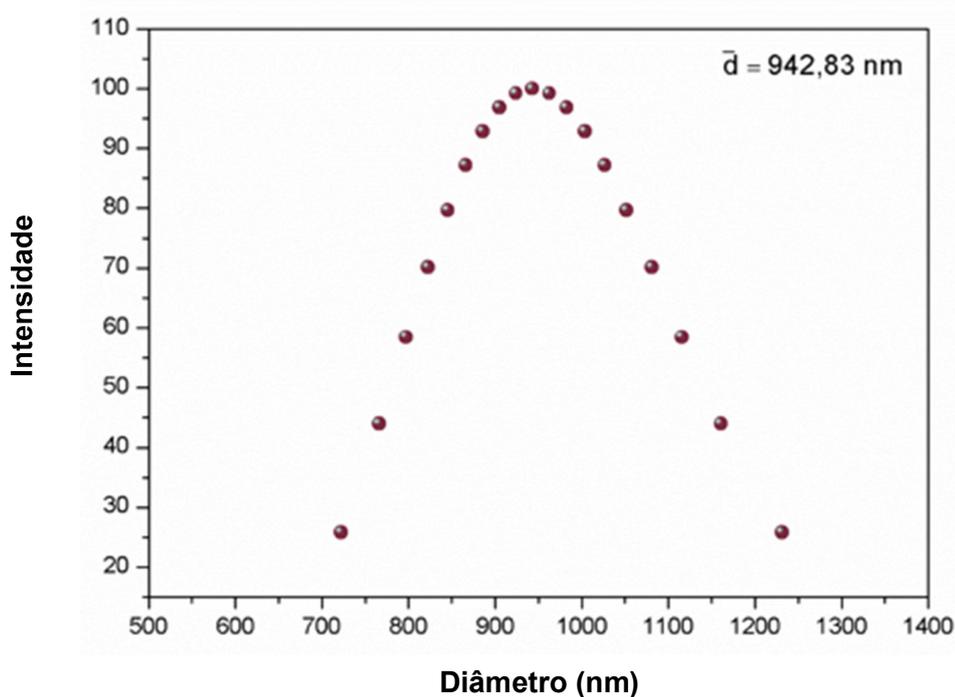


Figura 9. Diâmetro de partícula da amostra DS9 avaliada por espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Estudos relataram que o menor tamanho de partícula resulta em melhor homogeneidade da amostra e fornece melhor precisão (SANTOS; NÓBREGA,

2006). Em geral, se o intervalo de distribuição do tamanho de partícula é estreito e seu diâmetro é menor que 10 µm, melhor será a homogeneidade da amostra. Sabe-se que partículas menores que 5000 nm são adequadamente nebulizadas e introduzidas no plasma de argônio. (ZEISLER, 1998).

Considerando que a amostra de desodorante apresenta um diâmetro médio de partícula de 942,8 nm, neste caso, seu comportamento é semelhante a uma solução e a calibração pode ser realizada usando soluções. Pode-se inferir que a análise direta de desodorantes por diluição simples usando ICP OES parece viável e esta é a base do procedimento analítico aqui desenvolvido.

3.4.2 Desempenho analítico

Os valores de LD e LQ são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores de LD e LQ do procedimento analítico proposto para análise de desodorantes usando ICP OES (n = 10)

Analitos	LD (mg kg⁻¹)	LQ (mg kg⁻¹)
Al 394,4*	0,02	0,06
As 189,0*	0,33	1,1
Ba 493,4**	0,05	0,18
Cd 214,4**	0,001	0,03
Cu 324,7**	0,09	0,30
Fe 239,5**	0,08	0,26
Mg 279,5**	0,05	0,17
Mn 260,5**	0,01	0,16
Ni 231,6**	0,09	0,29
Pb 220,3**	0,76	2,5
Sc 361,3**	0,05	0,15
Ti 334,9**	0,05	0,18
V 292,4**	0,08	0,26
Zn 213,8**	0,05	0,17
Zr 339,1*	0,04	0,14

*Visão Axial, **Visão Radial

Iwegbue (2015) propôs um procedimento para determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de antitranspirantes utilizando digestão ácida e subsequente determinação por FAAS. Alguns limites de detecção são da mesma ordem de magnitude que os obtidos aqui (mg kg^{-1}): Al (0,08); Cd (0,05); Cu (0,006); Fe (0,003); Mn (0,02); Ni (0,009); Pb (0,006) e Zn (0,009). As concentrações determinadas de Cd variaram de $<0,05$ a $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e estão dentro dos limites estabelecidos pelo Regulamento de Produtos Naturais da Saúde (NHPD), que é de até 3 mg kg^{-1} . Para o Pb, as concentrações variaram de $<0,006$ a $11,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e duas amostras foram encontradas acima do limite permitido (10 mg kg^{-1}) (IWEGBUE, 2015).

De la Calle *et al.* (2017) desenvolveram um procedimento utilizando digestão ácida em um bloco digestor para determinação de Al, Fe, Ti e Zn por ICP OES e 14 analitos, como As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zr, por ICP-MS em xampu, protetor solar, creme facial, creme dental e batom. As concentrações determinadas foram 10 a 100 vezes maiores que as aqui obtidas e apenas os elementos mencionados no rótulo, como Al, Fe, Ti e Si foram determinados .

3.4.3 Validação do método

Testes preliminares envolveram experimentos de adição e recuperação usando três linhas de emissão para cada elemento e medições nos modos de visualização axial, radial e dupla. As seguintes linhas atômicas (I) ou iônicas (II) foram selecionadas e encontram-se dispostas na tabela 17.

Tabela 17. Linhas de emissão para cada metal utilizada nos experimentos.

Metais	Linhas de emissão (nm)
Al	167,0, 309,2 e 394,4
As	189,0, 193,7 e 449,4
Ba	233,5, 455,4 e 493,4
Cd	214,4, 226,5 e 228,8
Cu	224,7, 324,7 e 327,3
Fe	238,2, 239,5 e 259,9
Mg	279,5, 280,2 e 285,2
Mn	257,6, 259,3 e 260,5
Ni	221,6, 231,6 e 341,4
Pb	216,9 e 220,3
Sc	357,2, 361,3 e 363,0
Ti	323,4, 334,9 e 336,1
V	292,4, 309,3 e 310,2
Zn	202,5, 213,8 e 481,0
Zr	327,3, 339,1 e 343,8

Este estudo foi baseado na avaliação tanto da maior relação sinal-ruído quanto da presença de bandas que poderiam gerar efeitos de matriz. Para cada linha de emissão foram selecionadas regiões de maior intensidade e correção do sinal de fundo na vizinhança do sinal de emissão do analito, utilizando o software iTeva9.7 - Thermo Scientific.

Uma vez que nenhum material apropriado de referência certificado para este tipo de amostras está disponível atualmente para análise de metais, a exatidão do procedimento desenvolvido foi avaliada por estudos de recuperação em dois níveis, com concentrações de 1,0 e 2,0 mg L⁻¹. As recuperações obtidas estavam de acordo com as concentrações adicionadas (Tabela 18) variando de 80 a 119% para todos os elementos. Os dados são mostrados apenas para a linha de emissão que levou a melhores recuperações para cada elemento.

Tabela 18. Recuperações obtidas para as amostras de desodorantes para cada analito pelo ICP OES.

Analitos	Adição (mg L ⁻¹)	Recuperações (%) ± Desvio								
		DS1	DS2	DS3	DS4	DS5	DS6	DS7	DS8	DS9
Al (394,4)	1,0	97 ± 2	99 ± 3	103 ± 3	91 ± 9	106 ± 1	102 ± 5	110 ± 1	104 ± 11	106 ± 7
	2,0	81 ± 1	106 ± 1	99 ± 10	99 ± 2	99 ± 6	115 ± 2	102 ± 2	102 ± 1	96 ± 1
As (189,0)	1,0	89 ± 1	99 ± 3	96 ± 4	93 ± 2	93 ± 2	93 ± 1	97 ± 1	102 ± 9	83 ± 5
	2,0	91 ± 2	103 ± 3	106 ± 1	97 ± 1	102 ± 5	107 ± 1	104 ± 1	103 ± 1	92 ± 3
Ba (493,4)	1,0	84 ± 1	95 ± 4	92 ± 6	92 ± 7	90 ± 3	89 ± 6	98 ± 3	95 ± 3	80 ± 1
	2,0	87 ± 3	102 ± 2	102 ± 1	95 ± 5	97 ± 8	104 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	89 ± 5
Cd (214,4)	1,0	84 ± 1	103 ± 2	101 ± 8	99 ± 5	99 ± 3	98 ± 6	108 ± 4	108 ± 4	94 ± 1
	2,0	90 ± 2	109 ± 1	110 ± 3	102 ± 5	107 ± 6	111 ± 1	108 ± 1	110 ± 1	100 ± 3
Cu (324,7)	1,0	88 ± 1	102 ± 5	100 ± 6	102 ± 7	98 ± 4	96 ± 5	106 ± 4	104 ± 3	90 ± 1
	2,0	90 ± 3	107 ± 3	107 ± 1	102 ± 5	103 ± 8	110 ± 1	106 ± 1	106 ± 1	96 ± 4
Fe (239,5)	1,0	97 ± 3	103 ± 4	101 ± 6	99 ± 7	100 ± 2	98 ± 7	107 ± 3	107 ± 6	92 ± 3
	2,0	96 ± 2	108 ± 3	109 ± 1	102 ± 5	104 ± 8	110 ± 1	105 ± 1	111 ± 1	101 ± 4
Mg (279,5)	1,0	100 ± 5	107 ± 3	106 ± 7	107 ± 7	105 ± 4	103 ± 7	114 ± 3	110 ± 3	109 ± 1
	2,0	97 ± 3	113 ± 3	114 ± 1	108 ± 5	110 ± 8	116 ± 1	114 ± 1	112 ± 1	110 ± 5
Mn (260,5)	1,0	92 ± 1	108 ± 5	112 ± 1	112 ± 2	105 ± 2	111 ± 1	110 ± 2	109 ± 2	93 ± 7
	2,0	94 ± 1	109 ± 5	107 ± 1	105 ± 2	106 ± 3	105 ± 5	104 ± 2	106 ± 1	112 ± 2
Ni (231,6)	1,0	96 ± 1	111 ± 6	115 ± 1	116 ± 4	110 ± 1	116 ± 2	117 ± 2	116 ± 3	100 ± 6
	2,0	91 ± 1	112 ± 3	111 ± 4	111 ± 2	111 ± 1	109 ± 5	111 ± 1	112 ± 1	109 ± 1
Pb (220,3)	1,0	Nd	112 ± 7	115 ± 1	116 ± 5	104 ± 8	109 ± 4	108 ± 4	102 ± 3	89 ± 11
	2,0	Nd	114 ± 3	115 ± 2	114 ± 2	113 ± 6	113 ± 5	114 ± 3	112 ± 1	104 ± 6
Sc (363,0)	1,0	102 ± 1	107 ± 6	107 ± 8	106 ± 8	99 ± 11	104 ± 11	101 ± 10	98 ± 17	84 ± 2
	2,0	96 ± 1	109 ± 4	108 ± 2	106 ± 3	106 ± 3	105 ± 4	103 ± 1	105 ± 1	103 ± 2
Ti (334,9)	1,0	101 ± 1	103 ± 4	104 ± 1	105 ± 1	96 ± 4	104 ± 2	102 ± 1	99 ± 5	83 ± 8
	2,0	96 ± 2	108 ± 4	105 ± 1	104 ± 3	103 ± 3	104 ± 4	102 ± 1	103 ± 2	98 ± 3
V (292,4)	1,0	97 ± 1	100 ± 4	102 ± 1	103 ± 1	93 ± 2	102 ± 1	101 ± 2	99 ± 3	82 ± 6
	2,0	91 ± 2	105 ± 5	102 ± 1	100 ± 2	99 ± 4	100 ± 5	100 ± 1	100 ± 1	94 ± 3
Zn (213,8)	1,0	103 ± 1	113 ± 7	119 ± 1	119 ± 4	117 ± 2	105 ± 2	106 ± 1	119 ± 5	96 ± 3
	2,0	99 ± 1	116 ± 2	115 ± 3	114 ± 3	117 ± 1	114 ± 6	112 ± 1	114 ± 1	90 ± 4
Zr (339,1)	1,0	96 ± 1	107 ± 4	106 ± 6	106 ± 5	100 ± 1	106 ± 3	113 ± 2	107 ± 4	108 ± 1
	2,0	88 ± 1	104 ± 1	105 ± 2	117 ± 7	98 ± 1	108 ± 2	115 ± 3	106 ± 1	108 ± 2

Nd- não determinado (n = 3)

3.4.4 Aplicação: determinação de metais em amostras comerciais de desodorantes

Nove amostras de desodorantes foram analisadas e os resultados são mostrados na Tabela 19. Observa-se que as concentrações médias dos analitos estudados foram diferentes para cada tipo de desodorante. As concentrações de Al, por exemplo, foram elevadas em algumas amostras, especialmente na amostra DS1 (concentrações em porcentagens) em comparação com as outras amostras. Adicionalmente, Fe, Mg, Mn, Ti, V e Zn foram detectados em baixas concentrações nas amostras DS1 e DS9. No entanto, nenhum deles é classificado como metal tóxico.

A alta concentração de Al em desodorantes está relacionada a compostos de Al adicionados em suas composições químicas, como o sal cloridrato de alumínio em DS1, da mesma forma outros elementos também podem ser adicionados na forma de sais. Os sais de alumínio têm a função de controlar o fluxo da transpiração e reduzir a secreção de glândulas sudoríparas devido ao seu pH ácido (LADEN; FELGER, 1999).

O ferro e o zinco são elementos importantes na saúde humana. Nos cosméticos, os compostos de Fe estão relacionados aos corantes contidos em tais produtos. O zinco é um micronutriente essencial e sua toxicidade é rara e pode ser facilmente encontrada em cosméticos faciais na forma de óxidos. Sua função em cosméticos é de calmante para a pele e ação anti-inflamatória (LANDSDOWN, 2001). Em relação às amostras analisadas, nenhuma apresentou concentrações acima do permitido pelas legislações citadas.

Estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de avaliar o teor de metais em vários tipos de produtos cosméticos. Na Tabela 20, é apresentada uma comparação entre os diferentes métodos, levando-se em conta a preparação da amostra e as técnicas de detecção.

Tabela 20. Comparação dos estudos que avaliam o teor de metais em produtos cosméticos.

AMOSTRAS	PROCEDIMENTO	DETECÇÃO	METAL	LOD	REFERÊNCIA
Pó facial, cremes, batons	Mufla e digestão em chapa quente	FAAS	Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb	Cd (0,01); Cr (0,04); Cu (0,005); Mn (0,03); Ni (0,05); Pb (0,08) in mg L ⁻¹	Sani <i>et al.</i> , 2016
Cosméticos em pó	Digestão assistida por micro-ondas	ICP-MS	Cd, Co, Cr, Ni, Pb	Cd (0,004); Co (0,17); Cr (0,23); Ni (0,3); Pb (0,03) in mg,kg ⁻¹	Bocca <i>et al.</i> , 2013
Antitranspirantes	Digestão em chapa quente	FAAS	Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Al (0,08); Cd (0,05); Co (0,006); Cr (0,003); Cu (0,006); Fe (0,003); Mn (0,02); Ni (0,009); Pb (0,006); Zn (0,009) in µg,g ⁻¹	Iwegbue, 2015
Shampoo, condicionador, protetor solar, crême para o rosto, protetor labial	Digestão ácida em bloco digestor	ICP OES	Al, Fe, Ti, Zn	Al (0,1); Fe (9,4); Ti (3,4); Zn (0,6) em µg g ⁻¹	De La Calle <i>et al.</i> , 2017
		ICP-MS	Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, Pb, Zn, Zr	Al (0,8); Cr (0,005); Cu (0,01); Fe (0,7); Mn (0,01); Ni (0,005); Ti (0,05); Pb (0,005); Zn (0,02); Zr (0,004) in µg g ⁻¹	
Sombras de olho	Digestão ácida em bloco digestor	ICP OES	Cd,Co,Cr, Cu,Ni	Cd (0,03); Co (0,06); Cr (0,06); Cu (0,08); Ni (0,3) in mg kg ⁻¹	Batista <i>et al.</i> , 2015
Desodorantes	Análise Direta	ICP OES	Al, As, Ba, Cd, Cu,Fe,Mg,Mn,Ni ,Pb,Sc,Ti,V,Zn,Zr	Al (0,02); As (0,33); Ba (0,05); Cd (0,001); Cu (0,09); Fe (0,08); Mg (0,05); Mn (0,01); Ni (0,09); Pb(0,76); Sc (0,05); Ti (0,05); V(0,08); Zn (0,05); Zr (0,04) in mg kg ⁻¹	Este trabalho

Como pode ser visto na Tabela 20, vários estudos anteriores adotaram a digestão ácida, geralmente em forno de micro-ondas, blocos de digestão ou placas quentes; (BOCCA *et al.*, 2013; IWEGBUE, 2015; BATISTA *et al.*, 2015) como procedimento para a preparação de amostras cosméticas. Embora os tipos de matrizes sejam diferentes (marcas e tipo de cosmético), esses estudos são eficientes e confiáveis na determinação de metais com baixos limites de detecção. As diferenças nas concentrações de cada cosmético são possivelmente causadas por matérias-primas e processos de fabricação. Essas diferenças resultam em diversos conteúdos de metais em produtos acabados.

Comparando os estudos mostrados na Tabela 20 com o procedimento aqui desenvolvido, é possível considerar que este procedimento é eficiente para análise de amostras de desodorantes com diferentes composições matriciais para determinação de 15 analitos com resultados confiáveis e com baixos limites de detecção, utilizando análise direta por ICP OES. Portanto, foi possível desenvolver um método eficiente e confiável, que pudesse ser aplicado com sucesso para a análise de quinze metais em nove amostras de desodorantes.

3.5 CONCLUSÃO

Parte destes experimentos foram desenvolvidos no GAIA na UFSCAR, o que possibilitou testar uma metodologia simples, mas que merecia bastante cuidados na análise espectrofotométrica. Vale salientar os conhecimentos adquiridos sobre preparo de amostra com o grupo e a gama de equipamentos que estiveram disponíveis para que a técnica desenvolvida obtivesse um bom resultado.

A técnica de DLS foi aplicada para a amostra de desodorante DS9 e o diâmetro médio de partícula encontrado foi menor que 5 μm , apresentando assim comportamento semelhante a uma solução. Desta forma, as soluções de desodorantes podem ser nebulizadas e introduzidas no plasma de argônio.

Com relação à preparação da amostra, a análise direta foi rápida, simples e reprodutível e não requer nenhum aparato especial, sendo menos suscetível a contaminações ou perdas de analito.

A configuração da tocha (axial ou radial) variou de acordo com o elemento a ser determinado. Escolheu-se trabalhar com a visão axial para Al, As e Zr e visão radial para os demais analitos: Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V e Zn.

Os elementos Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Zn e Zr foram determinados e as variações das concentrações de elementos apresentadas entre as amostras de desodorantes podem ser resultantes das diferentes matérias-primas utilizadas e dos processos de fabricação.

O teste de recuperação foi realizado em dois níveis de concentração (1,0 e 2,0 mg.L^{-1}) para cada amostra, os valores variaram de 80 a 119% e observou-se que não há efeito de matriz nas amostras analisadas.

Devido à sua simplicidade e à capacidade multielementar do ICP OES, o procedimento desenvolvido mostra-se promissor para a determinação de Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Zn e Zr em análise de rotina de amostras de desodorantes líquidos.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, D. C Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. New York: Springer-Verlag, 2ª Edição, p. 866, 2001.

AL-DAYEL, O; HEFNE, J.; AL-AJYAN, T. Human exposure to heavy metals from cosmetics. *Oriental Journal of Chemistry*. V. 27, p. 1-10, 2011.

AL-SALEH, I.; AL-ENAZI, S.; SHINWARI, N. Assessment of lead in cosmetics products. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. N. 54, p. 105-113, 2009.

ÁLVARES, V. de S. Manual de Classificação de farinha de mandioca. EMBRAPA. Brasília, 2014.

ALVES, A. L. T.; TERCI, D. B. L.; TERCI, D; PINHEIRO, T. L; PINHEIRO, A. S. Fisiologia da sudorese e ação de desodorantes e antitranspirantes. *Cosmetics e Toiletries*. Valinhos – São Paulo, V. 18, p. 42-45, 2006.

AMARASIRIWARDENA, D.; KOTREBAI, M.; KRUSFIEVSKA, A.; BARNES, R M. Muhiement analysis of human milk by inductively coupled plasma mass and atomic emission spectrometry after high pressure, high temperature digestion. *Canadian Journal of Analytical. Sciences and Spectroscopy*. V. 42, n. 3, p. 69-78, 1997.

ANDRADE, M. F.; SOUZA, D. J. P.; SILVA, J. B. P.; PAIM, A. P. S. Análise multivariada de parâmetros físico-químicos em amostras de vinhos tintos comercializados na região metropolitana do Recife. *Química Nova*. V. 31, n. 2, p. 296-300, 2008.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Lei nº 6360/1976, resolução nº 79/2000. Disponível em: [www. Anvisa.gov.br/cosméticos](http://www.Anvisa.gov.br/cosméticos), acessado em março de 2018.

ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. A.; NOBREGA, J. A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. *Spectrochimica Acta B*. V. 57, p. 2121–2132, 2002

ARAUJO, J. S. de P.; LOPES, C. A. Produção de farinha de mandioca na agricultura familiar. Programa Rio Rural 2008. Niterói - RJ: [s.n.], 2009. Disponível em

http://www.microbacias.rj.gov.br/conteudo/compartilhados/pesquisa_participativa_apoio_tecnico/13%20%20Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20farinha%20de%20mandioca.pdf. Acessado em maio de 2018.

ARAÚJO, R. G. O. Otimização de métodos analíticos e caracterização da farinha de trigo refinada: uma contribuição à Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. Tese (Doutorado em Química – Universidade Federal da Bahia) Bahia, 2007.

ARAÚJO, R. G. O.; MACEDO, S. M.; KORN, M. G. A.; PIMENTEL, M. F.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, S. L. C. Mineral Composition of Wheat Flour Consumed in Brazilian Cities. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 19, n. 5, p. 935-942, 2008.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: O estado da arte. *Química Nova*. V. 20, n. 6, 1997.

ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Green Analytical Chemistry. *Trends Analytical Chemistry*. V. 27, p. 497-511, 2008.

AUGUSTO, A. S. Determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em cosméticos infantis empregando técnicas espectroanalíticas. Dissertação (Mestrado em Química – Universidade Federal de São Carlos), São Paulo, 2014.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. M. Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo – S. P., Editora Atheneu, p. 554, 2003.

BARATA, E. A. Cosmetologia. Princípios Básicos. Desodorantes e Antitranspirantes. São Paulo, Tecnopren, 2003.

BASU, T.K.; DICKERSON, J. W. Vitamins in Human Health and Disease. CAB International, 1996.

BATISTA, E. F. ; AUGUSTO, A. S.; PEREIRA FILHO, E. R. Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb in cosmetic samples using a simple method for sample preparation. *Analytical Methods*. V. 7, p. 329-335, 2015.

BECKER, J. S. Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*. V. 24, p. 243-254, 2005.

BESECKER, K. D.; JR RHOADES, C. B.; JONES, B. T. A simple closed-vessel nitric acid digestion method for cosmetic samples. *Atomic Spectroscopy*. V. 19, n. 2, 1998.

BEZERRA, V. S. Farinhas de Mandioca Seca e Mista. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília - DF: [s.n.], 2006.

BIEGO, G. H.; JOYEUX, M.; HARTEMANN, P.; DEBRY, G. Daily intake of essential minerals and metallic micropollutants from foods in France. *Science of the Total Environment*, V. 217, n. 1-2, p. 27-36, 1998.

BISCARO, P. A.; MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P. S.; CALDORIN, R. Pré-concentração de cádmio com *Saccharomyces cerevisial* e determinação em águas fluviais usando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. *Química Nova*. V. 30, n. 2, p. 323-326, 2007.

BIZZI, C. A.; BARIN, J. S.; GARCIA, E. E.; NOBREGA, J. A.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Improvement of microwave-assisted digestion of milk powder with diluted nitric acid using oxygen as auxiliary reagent. *Spectrochimica Acta Part B*. V. 66, p. 394-398, 2011.

BOCCA, B.; FORTE, G.; PINO, A.; ALIMONT, A. Heavy metals in powder-based cosmetics quantified by ICP-MS: an approach for estimating measurement uncertainty. *Analytical Methods*. V. 5, p. 402-408, 2013.

BRESSY, F. C.; BRITO, G. B.; BARBOSA, I. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion. *Microchemical Journal*. V. 109 p. 145-149, 2013.

CARVALHO, R. N. C. S.; BRITO, G. B.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, J. S. R.; DIAS, F. S.; DANTAS, A. F.; TEIXEIRA, L. S. G. Multi-element determination of copper, iron, nickel, manganese, lead and zinc in environmental water samples by ICP OES after solid phase extraction with a C18 cartridge loaded with 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol. *Analytical Methods* V. 7, p. 8714-8719, 2015.

CASTRO, J. T. Estratégias analíticas para determinação de metais e ametais em amostras de café por espectrometria atômica. Tese (Doutorado em Química- Universidade Federal da Bahia). Salvador, 2007.

CEREDA, M. P. Novos produtos para a farinha de mandioca. Congresso Brasileiro de Mandioca, [S.l: s.n.], p. 15, 2003.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. Fundação Cargill, p.13-29, São Paulo,

2003.

CHAUDHRI, S.; JAIN, N. History of cosmetics. Asian Journal of Pharmaceutics. N. 3, p. 164-167, 2009

CHISTÉ, R. C. Estudo das propriedades físico-químicas e microbiológicas na produção da farinha de mandioca dos grupos seca e d'água, subgrupo fina, tipo 1. Trabalho de Graduação (Centro de Ciências Naturais e Tecnologia), 2006.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O.; MATHIAS, E. A.; RAMOA JÚNIOR, A. G. A. Qualidade da farinha de mandioca do grupo seca. Ciência e Tecnologia de Alimentos. V. 26, p. 861-864, 2006.

CONAB. Disponível em:
file:///C:/Users/Alunos/Desktop/Wivi%20desodorantes/Mandioca_Analise_Mensal_-fevereiro-2018.pdf. Acessado em maio de 2018.

CORREIA, F. O. Otimização de métodos analíticos para determinação de elementos essenciais e não essenciais em farinha de mandioca, trigo e milho consumida na cidade de Aracaju. Dissertação (Mestrado em Química – Universidade Federal de Sergipe) Sergipe, 2014.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: Explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. Química Nova. V. 30, n. 2, p. 481-487, 2007.

COSTA, E. M. Estratégias para caracterização da farinha de mandioca produzida no Estado da Bahia. Tese (Doutorado em Química - Universidade Federal da Bahia), Salvador, 2012.

COSTA, M. R. Estudo comparativo das hidrólises ácida e enzimática de matérias primas amiláceas visando a obtenção de etanol. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal de Alagoas), Maceió, 2010.

CROSBY, N. T. Determination of metals in foods. A review, The Analyst.. V. 102, p. 223-268, 1977.

DA SILVA, A. F. Desenvolvimento de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

DA SILVA, I.J. S.; PAIM, A. P. S.; DA SILVA, M. J. Composition and estimate of daily mineral intake from samples of Brazilian rice. MICROCHEMICAL JOURNAL.

V. 137, p. 131-138, 2018.

DE LA CALLE, I.; MENTA, M.; KLEIN, M.; SEBY, F. Screening of TiO₂ and Au nanoparticles in cosmetics and determination of elemental impurities by multiple techniques (DLS, SP-ICP-MS, ICP-MS and ICP OES). *Talanta*, V. 17, p. 291-306, 2017.

DEMIROZUT, B.; SALDAMLI, I.; GURSELT, B.; UÇAK, A.; ÇETINYOKUS, F.; YUZBASIT, N. Determination of some metals which are important for food quality control in bread, *Journal of Cereal Science*. V. 37, p. 171-177, 2003.

DIAS, L. T.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de farinhas de mandioca de diferentes localidades do Brasil. *Ciência e Agrotecnologia*. V. 30, n. 4, p. 692-700, 2006.

DIETARY REFERENCE INTAKES Table, Food and Nutrition Board, National Academy of Sciences, 2002.

EMBRAPA. Disponível em: <https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/mandioca>. Acessado em maio de 2018.

EMBRAPA. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/45915/1/PROCIARAN2003.00201.pdf>. Acessado em janeiro de 2019.

FARIA, L. V. Tratamento de amostras de cosméticos faciais para análise eletroquímica de cobre, chumbo e zinco. Dissertação (Mestrado em Química – Universidade Federal de Juiz de Fora) Juiz de Fora, 2017.

FDA, U. S. Food and Drug Administration, Color Additives and Cosmetics. Disponível em: <http://www.fda.gov/ForIndustry/ColorAdditives/ColorAdditivesinSpecificProducts/InCosmetics/ucm110032.htm>. Acessado em julho de 2015.

FERREIRA NETO, C. J.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Avaliação físico-química de farinhas de mandioca durante o armazenamneto. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*. p. 25–31, 2003.

FLAREND, R.; BIN, T.; ELMORE, D.; HEM, S. L.; LADISCH, M. Analysis of aluminium-26 labeled aluminium chlorohydrate. *Journal of Inorganic Biochemistry*. V. 76, p. 149- 152, 1999.

FLORES, E. M. M.; BARIN, J.S.; PANIZ, J.N.G.; MEDEIROS, J.A.; KNAPP, G.; GOUVEIA, S. T.; SILVA, F.V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R.; NÓBREGA, J. Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination. *Analytical Chemistry*. V.76, p. 3525-3529, 2004.

FOLHA, T. O Uso da Espectroscopia no Infravermelho próximo (NIR) para a avaliação de parâmetros de qualidade de farinha de mandioca. Dissertação (Mestrado em Química – Universidade Federal de Pernambuco), Recife, 2014.

FORBES, W. F.; AGWANI, N. A suggested mechanism for aluminum biotoxicity. *Journal of Theoretical Biology*. V. 171, p. 207-214, 1994.

FRANCO, G. Tabela e Composição Química dos Alimentos. Ed. Atheneu, 1999.

GINÉ-ROSIAS, M. F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). CENA- Universidade de São Paulo ed. Piracicaba: CENA, 1998.

GONDAL, M. A.; SEDDIGI, Z. S.; NASR, M. M.; GONDAL, B. Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*. V. 175, p. 726-732, 2010.

GOLDHABER, S. B. Trace element risk assessment: essentiality vs. Toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. V.38, n. 2, p. 232-24, 2003.

GONZALEZ, M. H.; SOUZA, G. B.; OLIVEIRA, R. V.; FORATO, L. A.; NOBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. *Talanta*. V. 79, p. 396-401, 2009.

GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, Determination of residual carbon by inductively coupled plasma atomic emission spectrometers with axial and radial view configuration. *Analytica Chimica Acta*. V. 445, p. 269 - 275, 2001.

HALL, B.; TOZER, S.; SAFFORD, B.; COROAMA, M.; STEILING, W.; LENEVEU-DUCHEMIN, M. C.; MCNAMARA, C.; GIBNEY. European consumer exposure to cosmetic products, a framework for conducting population exposure assessments. *Food and Chemical Toxicology*, V. 45, p. 2097-2108, 2007.

HARDY, A. D.; WALTON, R. I.; VAISHNAV, R.; MYERS, K. A.; POWER, M. R.; PIRRIE, D. "Egyptian eye cosmetics ("kohl"): past and present." IN: *Physical*

Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage. BRADLEY, D. & CREAGH, D. (Eds) Holanda, V. 1, p. 173 – 203, 2006.

HAUSNER, B. Desodorantes e Antiperspirantes. *Cosmetics & Toiletries Brasil*. V. 5, p. 28-32, 1993.

Health Canada-Santé Canada, (HC-SC), 2012. Orientação sobre impurezas de metais pesados em cosméticos. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/industry-professionals/guidance-heavy-metal-impurities-cosmetics.html>, acessado em março de 2018.

HOENING, M. Preparation steps in environmental trace elements analysis-facts and traps. *Talanta*. V. 54, p. 1021-1038, 2001.

HOO, C. M.; STAROSTIN, N.; WEST, P.; MECARTNEY, M. L. A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. *Journal of Nanoparticle Research*. V. 10, p. 89-96, 2008.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE. Disponível em: <www.world-aluminium.org>. Acesso em 18/11/2017

IWEGBUE, C. M. A. Evaluation of human exposure to metals from some popular brands of underarm cosmetics in Nigeria. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. V. 72, p. 630-638, 2015.

KLEPAK, P. B. O Alumínio e a Saúde. *Cosmetics & Toiletries*. V. 5, p. 41-43, 1993.

KNAPP, G. Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration. *Mikrochimica. Acta*, V. 104, p. 445-455, 1991.

KRACHLER, M.; RADNER, H.; JRGOLIC, K. J. Microwave digestion methods for the determination of trace elements in brain and liver samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. V. 355, p. 120-128, 1996.

KRUG, F. J; ROCHA, F. R. P. Métodos de preparo de amostras para análise elementar. Editora SBQ- Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, p. 572, 2016.

KRUSHEVSKA, A.; BARNES, R. M.; AMARASIRIWARADENA, C. J.; FONER,

H.; MARTINES, L. Determination of the Residual Carbon content by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after decomposition of biological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. V. 7, p. 845- 850, 1992.

KURFURST, V. *Solid sample analysis*. Springer-Verlag, Berlin, p. 423, 1998.

LADEN, K.; FELGER, C. B. *Antiperspirants and Deodorants*, 2nd edition. NY and 432 Basel: Marcel Dekker Inc (Cosmetic Science and Technology Series). V. 20, p. 404, 1999.

LANDSDOWN, A. B. G. Iron: A cosmetic constituent but an essential nutrient for healthy skin. *International Journal of Cosmetic Science*. V. 23, n. 3, p. 129, 2001.

LIMA, E. C.; BARBOSA, J.R. F.; KRUG, F. J.; TAVARES, A. *Manual técnico de beneficiamento e industrialização da mandioca*. São Paulo: Secretaria de Ciência e Tecnologia, (Série Tecnologia Agroindustrial – Programa Adequação, 2), p. 56, 1982.

MAGALHÃES, C. E. de C.; ARRUDA, M. A. Z. Amostragem de suspensões: Emprego da técnica na análise direta de amostras. *Química Nova*. V. 21, p. 459-466, 1998.

MANLEY, J. B.; ANASTAS, P. T.; CUE JUNIOR, B. W. *Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing*. *Journal of Cleaner Production*. V.16, p. 743-750, 2008.

MARTINS, C. A.; CERVEIRA, C.; SCHEFFLER, G. L.; POZEBON, D. Metal determination in tea, wheat, and wheat flour using diluted nitric acid, high-efficiency nebulizer, and axially viewed ICP OES. *Food Analytical Methods*. V. 8, p. 1652 – 1660, 2015.

MATOS, W. O. *Desenvolvimento de procedimentos de digestão e especiação para amostras biológicas*. Tese (Doutorado em Ciências - Universidade Federal de São Carlos) São Paulo, 2011.

MATTOS, P. L. DE P.; FARIAS, A. R. N.; FERREIRA FILHO, J. R. *Mandioca: O produtor pergunta, a Embrapa responde*. Embrapa Informação Tecnológica. 1ª Edição, Brasília, DF, 2006.

MAYILDURAI, R.; RAMASUBBU, A.; VELMANI, N. ICP OES investigations of heavy metal contents in cosmetic products. *Journal of Pharmacy Research*. V. 9, p. 27-30, 2015.

MCGRATH, K. G. An easier age of breast cancer diagnosis related to more frequent, use of antiperspirants/deodorants and underarm shaving. *European Journal of Cancer Prevention*. V. 12, p. 1479-1580, 2003.

MESKO, M. F.; MELLO, P. A.; BIZZI, C. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. V. 398, p. 1125-1131, 2010.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, DO ABASTECIMENTO E DA REFORMA AGRÁRIA, Portaria nº 244/1981. Dispõe novas especificações para padronização e classificação da farinha de mandioca, destinada à comercialização no mercado interno.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, DO ABASTECIMENTO E DA REFORMA AGRÁRIA, Portaria nº 554/1995. Dispõe de normas de identificação, qualidade, apresentação, embalagem, armazenamento e transporte da farinha de mandioca.

MIRINK, D. K.; DAVIS, S.; THOMAS, D. B. Antiperspirant use and the risk of breast cancer. *Journal of the National Cancer Institute*. V. 94, p. 1578-1680, 2002.

MONTASSER, A.; GOLIGHTLY, D. W. Inductively coupled plasmas in *Analytical Atomic Spectrometry*, New York : Verlag Chemil, p. 1040, 1992.

MÜLLER, M.; ANKE, M.; Günther-Illing, H. Aluminium in foodstuffs, *Food Chemistry*. V. 61, p. 419- 428, 1998.

NOLTE, J. *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, 1st ed., Weinheim: Wiley – VHC, 2003.

OLIVEIRA, A., BACCANA, N., CADORE, S., Evaluation of Metal Ions in Rice Samples: Extraction and Direct Determination by ICP OES. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 23, n. 5, p. 838-845, 2012.

ONIANWA, P. C.; ADEYEMO, A. O.; IDOWU, O. E.; OGABIELA, E. E. Copper and zinc contents of Nigerian foods and estimates of the adult dietary intakes, *Food Chemistry*. V. 72, p. 89-95, 2001.

OTSUBO, A. A.; LORENZI, J. O. Cultivo da mandioca na região centro-sul do Brasil. Dourados: EMBRAPA Agropecuária Oeste; Cruz das Almas: EMBRAPA Mandioca e Fruticultura, 2004.

OTTO, M. *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical*

Chemistry. 2. ed. Alemanha: Wiley-vch, p. 328,2007.

PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Microchemical Journal*. V. 82, p. 201-206, 2006.

PRASAD, A. S.; OBERLEAS, D. Trace elements in human health and Disease, Volume II, Academic Press, New York San Francisco London, 1976.

PRISTA, L.N.; BAHIA, M. F. G.; VILAR, E. Desodorizantes e antiperspirantes. In: *Dermofarmacia e Cosmética*. Porto, Portugal: Ed. Associação Nacional de Farmácias, V. II, p. 425-473, 1995.

QUINTAES, K. D.; FARFAN, J. A.; TOMAZINI, F. M.; MORGANO, M. A. Migração de minerais de panelas brasileiras de aço inoxidável, ferro fundido e pedra-sabão (esteatito) para preparações culinárias. *ALAN* (Archivos latino-americanos de Nutricion – Universidade Estadual de Campinas), V. 56, n. 3, São Paulo, 2006.

RADWAN, M. A.; SALAMA, A. K. Marked basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables, *Food Chemistry Toxicology*. V. 44, p. 1273-1278, 2006.

Regulation (EC) n° 1223/2009 of the European Parliament and of the council of 30 November 2009 on cosmetic products. *Official Journal of the European Union*, 342/59 – 342/209, 2009.

REIS, M. A. B.; VELLOSO, L. A.; REYES, F. G. R. Alterações do metabolismo da glicose na deficiência de magnésio. *Revista Nutrição*. V.15, n.3, p.333-340, 2002.

RIBEIRINHO, V. S. Transferência do cádmio (^{111}Cd) de fertilizantes para plantas de arroz. Dissertação (Mestrado em Química – Universidade de São Paulo), Piracicaba, 2010.

ROA, N.; PATHRIBA, S. *Cosmetics and Personal Care products*. I Elsevier Inc, p. 380 – 382, 1998.

ROZEMA, T. Toxicidade de metais em humanos. *Revista de Oxidologia*. V. 6, p. 22-30, 1998.

SALVADOR, A.; CHIVERT, A. *Analysis of Cosmetic Products*. Elsevier B. V., 2007.

<https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=IYf8FDXID5oC&oi=fnd&pg=P1&dq=Analysis+of+cosmetic+products&ots=wkJcdi6m0P&sig=nlfw6k2Sh33408lMNJ8fI5GvNYQ#v=onepage&q=Analysis%20of%20cosmetic%20products&f=false>, acessado em março de 2018.

SALVADOR, A.; PASCUAL-MARTÍ, M.C.; ARAGÓ, E.; CHISVERT, MARCH, J. G. Determination of selenium, zinc and cadmium in antidandruff shampoos by atomic spectrometry after microwave-assisted sample digestion. *Talanta*. V. 51, p. 1171-1177, 2000.

SANI, A.; GAYA, M. B.; ABUBAKAR, F. A. Determination of some heavy metals in selected cosmetic products, sold in Kano metropolis, Nigeria. *Toxicology Reports*. V. 3, p. 866-869, 2016.

SANTOS, D. C. M. B.; CARVALHO, L. S. B.; LIMA, D. C.; LEÃO, D. J.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A. Determination of micronutrient minerals in coconut milk by ICP OES after ultrasound-assisted extraction procedure. *Journal of Food Composition and Analysis*. V. 34, p. 75-80, 2014.

SANTOS FILHA, M. M.; MATOS, R. P.; LEITE, H. A. Determinação dos elementos traços Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni e Al em amostras de pães e vegetais comercializadas na cidade de Jequié, BA. *Revista científica do Departamento de Química e Exatas. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia*. V. 3, n. 1, p. 12-20, 2012.

SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J.A. Slurry nebulization in plasmas for analysis of inorganic materials. *Applied Spectroscopy Reviews*. V. 41, n. 4, p. 427-448, 2006.

SANTOS, W. P. C.; SANTOS, D. C. M. B.; FERNANDES, A. P.; CASTRO, J. T.; KORN, M. G. A. Geographical Characterization of Beans Based on Trace Elements, After Microwave-Assisted Digestion Using Diluted Nitric Acid. *Food Analytical Methods*, V. 6, p. 1133-1143, 2013.

SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHENTTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. *Química nova*. V. 23, n. 4, 2000.

SHARMA, R. K.; AGRAWAL, M.; MARSHALL, F. M. Heavy metals in vegetables collected from production and market sites of a tropical urban area of India, *Food Chemistry Toxicology*., V.47, p. 583-591, 2009.

SILVA, C. C.; TEIXEIRA, A. S.; GOLDBERG, T. B. L. Impacto da ingestão de cálcio sobre a mineralização óssea em adolescentes. *Revista Nutrição*. V.17, n.3,

p.351-359, 2004.

SILVA, C. S.; BLANCO, T.; NOBREGA, J. A. Analysis of cement slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. V. 57, p. 29 – 33, 2002.

SKOOG, D. A. *et al.* Fundamentos de Química Analítica. Ed. São Paulo: Editora Thomson, 2006aj.

SOARES, C. P. P. S. Avaliação do teor de manganês em alimentos procedentes do município de Simões Filho – Ba. Dissertação (Mestrado em Química – Universidade Federal da Bahia) Salvador, 2009.

SOUZA, J. M. L.; NEGREIROS, J. R. S.; ALVARES, V. S.; LEITE, F. M. N.; SOUZA, M. L.; REIS, F. S.; FELISBERTO, F. A. V. Variabilidade físico-química da farinha de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. V. 28, n. 4, p. 907– 912, 2008.

SOUZA, M. O.; RAINHA, K. P.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; FERREIRA, R. Q. Análise Exploratória das concentrações dos metais na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos. *Química Nova*. V. XY, n. 00, p. 1-7, 2015.

SOUZA, R. A. Uso da Espectrofotometria de Emissão Óptica em Plasma de Argônio com Acoplamento Indutivo na determinação de nutrientes e contaminantes inorgânicos em água de coco natural e industrializada. Dissertação (Mestrado em Química) São Paulo, 2003.

SOUZA, S. N. P.; NASCENTES, C. C.; COSTA, L. M. Validation of a microwave-assisted digestion procedure of pate samples, using diluted HNO₃ for Fe and Zn determination by FS FAAS. *Analytical Methods*. V. 5, p. 6411- 6415, 2013.

SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; WELNA, M.; POHL, P. Fast method of elements determination in slim coffees by ICP OES. *Food Chemistry*. V. 146, p. 220-225, 2014.

TABELA TACO. Disponível em:

<<http://www.unicamp.br/nepa/taco4edicaoampliadaerevisada.pdf?arquivo=taco4versaoampliadaerevisada.pdf> , acessada em março de 2019.

TARANTINO, T. DO B. Desenvolvimento de um procedimento alternative para a determinação de elementos traços em arroz empregando digestão assistida por microondas com ácido nítrico diluído. Dissertação (Mestrado em Química – Universidade Federal da Bahia) Bahia, 2012.

TAYLOR; FRANCIS. Pratical guide to chemometrics. 2. ed. Nova York: CRC, 2006.

THOMSEN, V.; SCHATZLEIN, D. Mercurio, Limit of detection in spectroscopy. Spectroscopy. V. 18, p. 112-114, 2003.

TRINDADE, J. M. Otimização de um procedimento eletroanalítico usando planejamento experimental para determinação de metais em gasolina comum. Tese (Doutorado em Química- Universidade Federal da Paraíba), João Pessoa, 2009.

TRUMBO, P.; YATES, A. A.; SCHLICKER, S.; POSS, M. Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Journal of the American Dietetic Association. V. 101, n. 3, p. 294-301, 2001.

United States Environmental Protection Agency – USEPA, Method 6010C (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. Revision3, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-6010c.pdf> 2000, acessado em janeiro de 2018.

U.S. EPA, E. P. A. Manganese TEACH Chemical Summary. Toxicity and Exposure Assessment for Children’s Health. p. 14, 2007.

VASCONCELOS, A.A.; DANTAS FILHO, H.A; GOMES, B. S.; DANTAS, K. G. F.; CUNHA, R. L.; CUNHA, E. F. H.; ARAÚJO, F. C. B.; LOPES, A. S.; CAMPOS, W. E. O.; TAUBE, P. S. Determinação dos teores de Cu, Fe, Mn e Zn por FAAS em raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) da Amazônia Oriental. Revista Virtual de Química. V. 9, n. 6, p. 2316-2331, 2017.

VIEIRA, E. C. Avaliação de potencialidades e aplicações de espectrômetros com plasma acoplado indutivamente em análises químicas. Dissertação (Mestrado em Química - Universidade Federal de São Carlos), São Paulo, 2007.

VOLPE, M. G.; NAZARRO, M.; COPPOLA, R.; RAPUANO, F.; AQUINO, R. P. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetic from China, Italy and USA. Microchemical Journal. V. 101, p. 65-69, 2012.

VRCEK, V.; VRCEK, I. V. Metals in organic and conventional wheat flours determined by an optimized and validated ICP-MS method. *International Journal of Food Science and Technology*. V. 47, p. 1777 – 1783, 2012.

WITKOWSKI, J. A.; PARISH, L. C. “You’ve come a long way baby: a history of cosmetic lead toxicity”. *Journal: Clinics in dermatology*. V. 19, p. 367 – 370, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Trace elements in human nutrition and health. Geneva: WHO; p. 9-20, 1996.

YOKEL, R.A.; MCNAMARA, P. J. Aluminium toxicokinetics: an updated minireview. *Pharmacology & Toxicology*. V.88, p.159-167, 2001.

ZEISLER, R. Reference materials for small-sample analysis. *Frenesius Journal of Analytical Chemical*. V. 360, p. 376-379, 1998.

APÊNDICE A - Características das farinhas de Mandioca

Tabela 21. Dados gerais das amostras de farinha de mandioca utilizadas nos experimentos de digestão.

AMOSTRA	MARCA	GRUPO	SUB-GRUPO	CLASSE	TIPO	ESTADO
1	Jg	seca	fina	Branca	1	SC
2	Pr	seca	fina	Branca	1	SP
3	F	---	---	---	---	MA
4	L	seca	média	Amarela	2	BA
5	B	seca	fina	Amarela	1	RN
6	TP	seca	fina	Branca	1	PE
7	VT	seca	média	Branca	1	PE
8	Am	seca	fina	Branca	1	PR
9	FF	d'água	grossa	Amarela	1	MA
10	FF	seca	quebradinha	Branca	1	MA
11	S	d'água	grossa	Amarela	1	MA
12	C	seca	média	Branca	1	PE
13	R	seca	média	Branca	1	PE
14	Kf	seca	média	Branca	1	PE
15	VE	seca	fina	Amarela	1	PE
16	Kf	seca	média	Amarela	1	PE
17	ZB	---	---	---	---	---
18	TC	seca	extrafina	Branca	1	RS
19	VE	seca	fina	Branca	1	PE
20	N	d'água	grossa	Amarela	1	MA
21	BB	---	---	---	---	---
22	FQR	seca	fina	Amarela	1	PE
23	Tq	seca	fina	Amarela	1	PE
24	Tq	seca	média	Branca	1	PE
25	JM	---	---	---	---	---
26	Am	seca	Fina beneficiada	Amarela	1	PR
27	SR	seca	fina	Branca	1	PE
28	MAA	---	---	---	---	---

AMOSTRA	MARCA	GRUPO	SUB-GRUPO	CLASSE	TIPO	ESTADO
29	FB	---	---	---	---	MA
30	FJ	seca	fina beneficiada	Amarela	1	BA
31	Bj	seca	fina	Branca	1	RN
32	VTT	seca	média	Amarela	1	PE
33	ZL	seca	média	Branca	1	PE
34	NA	---	---	---	---	---
35	YT	seca	Fina	Amarela	2	PR
36	Kf	seca	média	Branca	1	PE
37	FB	---	---	---	---	MA
38	VT	seca	média	Branca	1	PE
39	TN	seca	Fina	Branca	1	BA
40	TN	seca	Fina	Amarela	1	BA
41	M	seca	Média	Branca	1	PE
42	L	seca	Média	Branca	1	BA
43	FQ	seca	Grossa	Branca	1	PE