UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

UILLIAN MOZART FERREIRA DA MATA CERQUEIRA

Aplicação de ferramentas quimiométricas na otimização de extração de metais em amostras de óleos vegetais por emulsificação assistida por ultrassom seguida de quebra com detecção por HR-CS F AAS

JEQUIÉ – BA
MARÇO DE 2019

UILLIAN MOZART FERREIRA DA MATA CERQUEIRA

Aplicação de ferramentas quimiométricas na otimização de extração de metais em amostras de óleos vegetais por emulsificação assistida por ultrassom seguida de quebra com detecção por HR-CS F AAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Brasil

Jequié – Ba
Março de 2019

TERMO DE APROVAÇÃO

AGRADECIMENTOS

Durante essa jornada de mestrado, muitas pessoas passaram pelo meu caminho, me incentivaram a fazer mais, me apoiaram, me ouviram e todas elas me fortaleceram. Essas pessoas, deixaram pegadas que o tempo não pode apagar e sem essas contribuições este trabalho não seria o mesmo.

À minha família que sempre cativou o meu sucesso, em especial aos meus pais, Magaly e Aziel, que sempre acreditaram que eu poderia ir mais longe mesmo em meio a obstáculos que pareciam inatingíveis e recorrentes. A minha irmã Emília por sempre acreditar no meu potencial, vibrar e torcer ao meu lado. A toda a minha família por cada momento, cada abraço e cada demonstração de carinho e atenção concedida, pois é nessa confiança que está o meu maior suporte e força para seguir a caminhada, lutando e vencendo cada batalha.

Ao Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra, pela confiança, pela oportunidade de orientação concedida, pelos conselhos, pelo cuidado, pela paciência e por ter me inserido no mundo da Química Analítica. Obrigado por cativar esse sentimento de professor e de exemplo de ser humano em todos nós do LQA II. Obrigado por todas as oportunidades e pelo entusiasmo. Obrigado por me acalmar com seu jeito leve de encontrar soluções para os problemas que apareceram no caminho. Obrigado por sua amizade e por ter me permitido trabalhar na sua equipe.

Um agradecimento especial aos meus companheiros do LQA II, Gi, que com toda a sua disponibilidade e prestatividade, suavizou essa caminhada, e a Juh, Nei, Darci, Joaly, Ivaldo, Joabes e Nael, que também me acompanharam no desenvolvimento desse trabalho e foram os colegas de bancada que faziam muito mais que abrir meus olhos e ouvir meus problemas. Muito obrigado a todos vocês pela ajuda, pela cumplicidade e pela partilha de preocupações e de alegrias.

Aos meus amigos de Grupo LQA, em especial a Jeferson, Rebeca, Leane, Luana e Joaquim, por todos o momentos de preocupação, desespero e descontração.

Aos meus queridos amigos de curso que até hoje compartilham comigo momentos de alegria, superação, preocupações e anseios. Ohana, Joaly, Tânia, Oscar, Adonias, Valéria, Carla, muito obrigado pelo carinho, pela força e pela amizade que superou o fim da graduação e a distância.

Aos meus amigos de republica que foram a minha muralha para enfrentar os momentos de desespero, Rita, Tawana, Mateus e Rodrigo, vocês tiveram um papel essencial nessa vitória.

Ao Matheus, palavras não são suficientes para te agradecer por todo o apoio, por todas as vezes que o trabalho foi lido, relido e corrigido, muito obrigado pela atenção, carinho e cuidado.

Um agradecimento aos amigos do Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria, Jow e Cheilane e aos professores Sérgio e Ana Pinto, pelo apoio e companherismo.

Aos professores e amigos do LAQIA e CEPETRO na UFSM pela receptividade, acolhimento e por todos os ensinamentos durante a minha mobilidade no Rio Grande do Sul.

Aos meus colegas de trabalho, Jasiel, André, Roni, Cosme e Vando, muito obrigado por todos os momentos de descontração e pela compreensão. Obrigado por me ajudarem sempre que possível e por torcerem junto comigo por essa vitória.

Aos tantos outros amigos de Berimbau e Jequié pelo apoio e por terem compartilhado comigo minhas aflições e angústias durante o decorrer do meu trabalho, nós conseguimos.

Aos professores dos cursos de Química e do PGQUI pelos ensinamentos, competência e amizade, em especial a Douglas, Marina, Suzimone e Anaildes por todo apoio, por buscarem comigo soluções para muitos dos problemas que apareceram pelo caminho, por sempre me incentivarem a continuar lutando, meu sincero, muito obrigado.

Aos funcionários da UESB pelos serviços prestados e, em especial, ao pessoal da CLAB, pela competência e simpatia, buscando sempre facilitar nossas vidas.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia por ter me proporcionado uma formação superior e uma pós-graduação de qualidade.

A tantos outros que direta ou indiretamente muito contribuíram e torceram para minha formação acadêmica, mas que não foram aqui citados.

À CAPES por acreditar no projeto e pelo auxílio financeiro fornecido durante o seu desenvolvimento.

Agradeço a Deus, por ter sempre guiado meus passos, não permitindo que parasse em nunhum dos obstáculos que surgiram pelo caminho, por ter colocado tantas pessoas certas nas horas certas, por ter me proporcionado oportunidades e experiências singulares e pela oportunidade de concluir esse trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Molécula de um triacilglicerídeo (R1, R2 e R3 são unidades de ácidos graxos) 15

Figura 02 – Representação esquemática de dois sistemas emulsionados mais comuns (a) emulsão do tipo O/A e (b) emulsão do tipo A/O 30

Figura 03 – Amostra em diferentes momentos durante uma extração induzida por quebra de emulsão: (a) amostra em contato com a solução extratora; (b) formação da emulsão por difusão da fase dispersa na fase contínua e transferência de metais na superior área de interface; (c) espécies inorgânicas particionadas para a fase extratora após a quebra da emulsão. 32

Figura 04 – Esquema de procedimento geral para a EIEB de Ca, Fe, Mg e Zn em amostras de óleos comestíveis 40

Figura 05 – Domínio experimental de planejamento de misturas com restrições para a otimização de proporções em EIEB 45

Figura 06 – Transmitância de extrato aquoso após quebra de emulsão quando diferentes ácidos extratores são utilizados em procedimento de extração de metais por emulsificação de óleos vegetais. 48

Figura 07 – Comparação dos teores de (a) Ca, (b) Fe e (c) Mg após EIEB utilizando HNO_3, HCl e HOAc como ácidos extratores em amostras de óleos vegetais 49

Figura 08 – Comparação da recuperação de (a) Ca, (b) Fe e (c) Mg após EIEB utilizando HNO_3, HCl e HOAc como ácidos extratores em amostra enriquecida de óleos vegetais 50

Figura 09 – Teor de Fe obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vortex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB sem adição de surfactante 52

Figura 10 – Teor de Ca obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB sem adição de surfactante 52

Figura 11 – Teor de Fe obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB com adição de solução 6% de Triton X-114..... 53

Figura 12 – Teor de Ca obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB com adição de solução 6% de Triton X-114..... 54

Figura 13 – Teor de Mg obtido por agitação em vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB com adição de solução 6% de Triton X-114. 55

Figura 14 – Teor de Fe obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB em diferentes concentrações de Triton X-114. ... 55

Figura 15 – Teor de Ca obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB em diferentes concentrações de Triton X-114. ... 56

Figura 16 – Teor de Mg obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB em diferentes concentrações de Triton X-114. ... 57

Figura 17 – Superfície de resposta obtida a partir dos resultados da Tabela 09 para a otimização de formulação de emulsão em procedimento EIEB para a extração de cálcio, ferro, magnésio e zinco. 61

Figura 18 – Curva de níveis obtida a partir dos resultados da Tabela 09 para a otimização de formulação de emulsão em procedimento EIEB para a extração de cálcio, ferro, magnésio e zinco. 62

Figura 19 – Represetação espacial de um cuboctaedro cujas projeções geram modelo Doehlert de três variáveis. 63

Figura 20 – Representação gráfica plana para as três diferentes projeções do modelo Doehlert correspondentes a: (a) face quadrada; (b) face triangular e (c) sob o vértice. . 64

Figura 21 – Superfícies de resposta obtidas a partir dos resultados da Tabela 10 em procedimento de EIEB para a otimização (a) temperatura vs [HNO_3], (b) tempo de sonicação vs [HNO_3] e (c) de tempo de sonicação e temperatura. 67

Figura 22 – Perfis de desejabilidade para a otimização da EIEB de cálcio, ferro, magnésio e zinco em amostra de óleos comestíveis. 69

Figura 23 – Curvas analíticas de calibração por meio de (-●-) adição do analito e (-●-) em solução aquosa para determinação de (a) Ca, (b) Fe, (c) Mg e (d) Zn em amostra de óleo comestível. 72

Figura 25 – Biplot de escores e loadings para PC1xPC2 na exploração do teor de Ca, Fe, Mg e Zn em amostras de óleos vegetais 77

Figura 26 – Biplot de escores e loadings para PC1xPC3 na exploração do teor de Ca, Fe, Mg e Zn em amostras de óleos vegetais 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Composição de nutrientes e minerais em diferentes amostras de óleos de acordo com a TACO, TBCA e USDA. 7

Tabela 02 – Alguns métodos analíticos desenvolvidos para a determinação de elementos traço em amostras de óleos comestíveis 25

Tabela 03 – Características de métodos analíticos que determinaram metais a partir da extração induzida por quebra de emulsão. 34

Tabela 04 – Resumo do estudo para a otimização de ácido extrator 41

Tabela 05 – Resumo do estudo para a otimização da agitação mecânica e adição de surfactante 42

Tabela 06 – Resumo do estudo para a otimização do teor de surfactante 43

Tabela 07 – Restrições do planejamento de misturas para otimização dos volumes dos componentes em procedimento de extração por quebra de emulsão assistido por ultrassom. 44

Tabela 08 – Matriz de planejamento de misturas para otimização dos volumes dos componentes em procedimento de extração por quebra de emulsão assistido por ultrassom. 44

Tabela 09 – Matriz do planejamento Doehlert para otimização da concentração do ácido, tempo de sonicação e temperatura de quebra em procedimento de extração de metais por quebra de emulsão assistida por ultrassom.....46

Tabela 10 – Matriz do planejamento de misturas para a otimização de volumes de amostra, ácido extrator e surfactante tendo como resposta a desejabilidade global, resposta combinada da absorvância corrigida dos analitos Ca, Fe, Mg e Zn. 60

Tabela 11 – Matriz de planejamento Doehlert para a otimização de concentração de ácido extrator,temperatura de quebra de emulsão e tempo de sonicação tendo como resposta a desejabilidade global, resposta combinada dos analitos Ca, Fe, Mg e Zn.....65

Tabela 12 – Análise de variância dos efeitos calculados para os dados apresentados na Tabela 10 para extração de cálcio, ferro, magnésio e zinco em amostras de óleos vegetais. 70

Tabela 13 – Resumo dos resultados obtidos na otimização do método de extração de metais assistida por ultrassom seguido de quebra de emulsão em amostras de óleos vegetais. 70

Tabela 14 – Inclinação, coeficiente de determinação e intervalo de confiança das curvas analíticas.....72

Tabela 15 – Limites de detecção e quantificação calculados para o método empregado.....73

Tabela 16 – Linearidade de curvas analíticas 74

Tabela 17 – Composição mineral de amostras de óleos vegetais em mg L^{-1}.....76

Tabela 18 – Tabela de autovalores e porcentagem de variância acumulada 77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ABRAPA	Associação Brasileira dos Produtores de Algodão
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DLLME	Micro-extração líquido-líquido dispersiva (do inglês: *dispersive liquid-liquid microextraction*)
EIEB	Extração induzida por quebra de emulsão (do inglês: *extraction induced by emulsion breaking*)
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês: *electrothermal atomic absorption spectroscopy*)
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (do inglês: *Food and Agriculture Organization of the United Nations*)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês: *graphite furnace atomic absorption spectrometry*)
HR-CS F AAS	Espectrometria de absorção atômica de fonte contínua com alta resolução com chama (do inglês: *high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry*)
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (do inglês: *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)
IDH	Índice de desenvolvimento humano
ISE	Eletrodo de íon seletivo (do inglês: *ion selective electrode*)
MAD	Digestão assistida por microondas (do inglês: *microwave-assisted digestion*)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
PCA	Análise por componentes principais (do inglês: *principal component analysis*)
PNUD	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
PSA ION	Análise de decapagem potenciométrica derivativa (do inglês: *derivative potentiometric stripping analysis*)

SBDD	Destilado de desodorização de soja (do inglês: *soybean deodorizer distillate*)
TACO	Tabela Brasileira de Composição de Alimentos
TBCA	Tabela Brasileira de Composição de Alimentos
USDA	Departamento Americano de Agricultura (do inglês: *U.S. Department of Agriculture*)

RESUMO

No presente trabalho foi desenvolvido um método analítico que objetivou a determinação de cálcio, ferro, magnésio e zinco em amostras de óleos comestíveis (de soja, milho, canola, girassol, algodão, coco e azeite de oliva) usando emulsificação assistida por ultrassom seguida por extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) e detecção por espectrometria de absorção atômica com chama de alta resolução e fonte contínua (HR-CS F AAS). Na primeira etapa do trabalho avaliou-se preliminarmente fatores que poderiam influenciar na extração como o tipo de ácido extrator, sendo testados HNO_3, HCl e HOAc, a adição ou não de surfactante e a concentração do mesmo, além de testes acerca da agitação mecânica responsável pela formação da emulsão e particionamento do analito. Em seguida, técnicas multivariadas possibilitaram a otimização do método com a aplicação da modelagem de misturas para a otimização da composição da emulsão (5,5 mL de amostra, 2,5 mL de HNO_3 3,0 mol L^{-1} e 2,0 mL de Triton X-114 1%), e o planejamento Doehlert na otimização da concentração do ácido extrator (1-5 mol L^{-1}), tempo de sonicação (5-25 min) e temperatura de quebra de emulsão (60-90°C) e as melhores condições corresponderam a 1,0 mol L^{-1}, 12 min e 90°C, respectivamente. O procedimento proposto apresenta grandes vantagens que incluem o uso de reagentes diluídos e a transferência quantitativa dos analitos para o meio aquoso que melhora os limites de detecção para esse tipo de amostra usando-se diversas técnicas analíticas. Os limites de detecção e quantificação obtidos para os analitos Ca, Fe, Mg e Zn foram de, respectivamente, 4,32 e 14,4, 7,53 e 25,0, 11,0 e 36,7, 7,89 e 26,3 µg L^{-1}, com desvios padrão relativo inferiores a 10%. Através da aplicação de análise de componentes principais (PCA), foi também evidenciado o efeito da matéria-prima ou do processamento na composição mineral dos óleos. As maiores concentrações de Fe foram detectadas no óleo de girassol com cerca de 0,5 mg L^{-1}, o óleo de coco apresentou as maiores concentrações de Mg e Zn, sendo essas respectivamente relativas a 6,4 e 0,27 mg L^{-1}, já para o Ca, os maiores teores foram detectados no óleo de soja com aproximadamente 3,0 mg L^{-1}.

Palavras-chave: óleos comestíveis, EIEB, emulsificação acústica, otimização multivariada, metais, HR-CS F AAS.

ABSTRACT

In the present work it was developed an analytical method for the determination of calcium, iron, magnesium and zinc in samples of edible oils (soybean, corn, canola, sunflower, cotton, coconut and olive oils) using ultrasonic assisted emulsification follow by extraction induced by emulsion breaking (EIEB) and detection by a high resolution and continuous source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS F AAS). At first work step, preliminary factors that could influence the extraction were evaluated, such as the type of extractor acid, being tested the nitric, hydrochloric and acetic acids, the addition or not of surfactant and its content and, mechanic agitation tests, which is responsible for emulsion formation and analyte partitioning. Then, multivariate techniques allowed the optimization of the method with the application of mixtures modeling for the optimization of emulsion composition (5.5 mL of sample, 2.5 mL of HNO_3 3.0 mol L^{-1} and 2.0 mL of Triton X-114 1.0%), and the Doehlert design in the optimization of extractor acid concentration (1-5 mol L^{-1}), sonication time (5-25 min) and emulsion breaking temperature (60-90°C). The best conditions corresponded to 1.0 mol L^{-1}, 12 min and 90°C, respectively. The proposed procedure presents major advantages that include the use of diluted reagents and the quantitative transfer of the analytes to the aqueous medium that improves the limits of detection for this type of sample by several analytical techniques. The limits of detection and quantification obtained for the analytes Ca, Fe, Mg and Zn were, respectively, 4.32 and 14.4, 7.53 and 25.0, 11.0 and 36.7, 7.89 and 26.3 µg L^{-1}, with relative standard deviations below 10%. Through the application of principal component analysis (PCA), the effect of the raw material or the processing on the mineral composition of the oils was also evidenced. The Fe highest concentrations were found on the sunflower oil which was 0.5 mg L^{-1}, coconut oil showed the highest concentrations for Mg and Zn, which was of 6.4 and 0.27 mg L^{-1}, by meaning of Ca concentration, the highest ones were found on soybean oil, which was over 3.0 mg L^{-1}.

Keywords: edible oils, emulsification assisted by ultrasound energy, extraction induced by emulsion breaking, multivariate optimization, metals, HR-CS- F AAS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

2.1 A importância da análise de alimentos 4

2.2 Metais como nutrientes e contaminantes 5

2.3 Ingestão de óleos e gorduras e sua relação com a saúde humana 8

2.4 Produção e comércio de óleos vegetais 9

2.4.1 Extração, refino, processamento e armazenamento 10

2.4.2 Cenário econômico da produção de óleos vegetais no Brasil 12

2.5 Composição química geral dos óleos vegetais 14

2.5.1 O óleo de soja 16

2.5.2 O óleo de canola 17

2.5.3 O óleo de girassol 18

2.5.4 O óleo de milho 18

2.5.5 O óleo de algodão 19

2.5.6 O óleo de coco 20

2.5.7 Azeite de oliva 20

2.6 Importância da determinação de metais em óleos vegetais 21

2.7 Uso de sistemas emulsificados aplicados a extração de espécies inorgânicas 29

2.7.1 Extração baseada na quebra de emulsão 31

3. OBJETIVOS 36

3.1 Objetivo Geral 36

3.2 Objetivos Específicos 36

4. PARTE EXPERIMENTAL 37

4.1 Instrumentação 37

4.2 Materiais 37

4.3 Reagentes 38

4.4 Métodos 38

4.4.1 Coleta e preparo da amostra 38

4.4.2 Preparo de soluções 38

4.4.3 Procedimento geral de extração de metais em amostras de óleos vegetais assistido por ultrassom 39
4.4.3.1 Processo de otimização de extração ácida assistida por ultrassom 40

5. RESULTADOS 47
5.1 Otimização da EIEB de cálcio, ferro, magnésio e zinco em amostras de óleos comestíveis 47
5.1.1 Avaliação da influência do tipo de ácido extrator 47
5.1.2 Avaliação da influência da agitação mecânica e da adição de surfactante 51
5.1.3 Aplicação de ferramentas quimiométricas na otimização de métodos analíticos 58
5.2 Características analíticas do método 71
5.2.2 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) 73
5.2.3 Linearidade e sensibilidade 74
5.2.4 Precisão 74
5.3 Aplicação de análise exploratória na identificação de similaridades na composição inorgânica de óleos vegetais de diferentes matrizes 75
5.4 Avaliação de eficiência de extração via re-emulsificação 79

6. CONCLUSÕES 80

REFERÊNCIAS 82

ANEXOS

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico, descobertas científicas possibilitaram o aprimoramento da qualidade dos alimentos e aumentaram a capacidade de utilizar as informações antes não conhecidas ou estudadas devido a complexidade de amostras ou dos dados dela retirados. No Brasil, os projetos TACO (Tabela Brasileira de Composição de Alimentos) e TBCA (Tabela Brasileira de Composição de Alimentos) vem contribuindo de forma significativa para a construção de um sólido banco de dados que fornecem informações sobre a composição dos principais alimentos consumidos no país[1,2]. Porém, ainda é pequena a exposição da composição inorgânica dos óleos e gorduras. Os elementos químicos em alimentos participam diretamente do metabolismo humano e devem ser continuamente monitorados mesmo que estejam em baixas concentrações, devido à necessidade do controle da ingestão diária e a sua correlação com o estado nutricional do indivíduo.[3]

O desenvolvimento de metodologias alternativas que possibilitem a determinação de espécies inorgânicas em óleos comestíveis tem ganhado bastante importância nos últimos anos. Isso deve-se ao fato de que os métodos estabelecidos que objetivam essas determinações fazem uso de combinações de ácidos concentrados; procedimentos de calcinação, muito passíveis de contaminação e perda de analitos; uso de equipamentos mais sofisticados de decomposição, como fornos de microondas, ou; uso de técnicas que aceitem a introdução desse tipo de amostra sem tratamento não estão disponíveis em todos os laboratórios de pesquisa. Os métodos citados aumentam a exposição do operador à situações de risco e vão de encontro com as atuais perspectivas da Química Verde, além do consumo de reagentes concentrados e a consequente geração de grande quantidade de resíduos.[4]

Espécies metálicas presentes em óleos vegetais podem ser provenientes do solo no qual a plantação é estabelecida, dos fertilizantes, corretivos agrícolas, agrotóxicos, processos de poluição ambiental e, da contaminação ocorrida durante os processos de extração e conservação[5]. O teor desses elementos é um importante critério que assegura não somente a manutenção do sabor e das características nutricionais, mas também define os tempos de estocagem e a velocidade de deterioração. A presença de metais em óleos está diretamente relacionada com a qualidade desses, umas vez que alguns elementos catalisam sua degradação oxidativa[6,7].

Devido ao alto teor de gorduras, óleos vegetais são amostras difíceis de serem digeridas por apresentarem uma complexa estrutura orgânica com alta concentração de componentes oleosos. Nesse cenário, a utilização de um procedimento baseado na emulsificação seguida de quebra de emulsão se constitui em uma alternativa muito promissora e inovadora para esses tipos de amostra. Na formação de uma emulsão, a área superficial ou interfacial entre a fase dispersa e a contínua aumenta para uma grande extensão e as propriedades da interface são importantes na determinação da facilidade da formação da emulsão e de sua estabilidade. Nesta interface ocorrem fenômenos de troca de substâncias entre as fases favorecidas não apenas pelo aumento da área de contato, mas também pelas forças de interação dependentes da natureza da substância.[8]

A extração por quebra de emulsão oferece diversas vantagens quando aplicada na análise de amostras de alto teor de compostos orgânicos (óleos comestíveis, combustíveis, etc) tais como: transferência quantitativa dos analitos de uma fase complexa para uma fase aquosa mais fácil de analisar que a original; evita etapas de digestão de amostras que consomem muito tempo; exige reagentes de baixo custo para sua aplicação e oferece facilidade operacional.[9]

Uma vez que diversas são as variáveis que podem exercer influência em um método analítico, conceitos quimiométricos vêm sendo bastante utilizados no intuito de determinar a significância e a influência dessas variáveis, além de demonstrar as condições que fornecem as melhores respostas. Dentro dessa crescente subárea de pesquisa, ferramentas como a modelagem de misturas e aplicação de metodologias de superfície de resposta objetivam a melhoria e otimização global de um processo, levando em conta a significância e influência de variáveis e a interação entre elas. Nesse cenário, o planejamento Doehlert se constitui em uma matriz de distribuição uniforme dos pontos sobre o espaço experimental com um menor número de experimentos em relação aos planejamentos de superfícies de resposta.[10]

Nesse trabalho, desenvolveu-se um método baseado na emulsificação assistida por ultrassom seguida por extração induzida por quebra de emulsão para a determinação de cálcio, ferro, magnésio e zinco em amostras de óleo de soja, canola, milho, girassol, algodão, coco e azeite de oliva com detecção por HR-CS F AAS. Para isso, aplicou-se métodos multivariados na otimização das variáveis do método. Empregou-se a modelagem de misturas com restrição na avaliação da composição da emulsão, seguido do planejamento Doehlert, ambos associados metodologia de superfície de resposta para a determinação das condições ótimas.

O método desenvolvido foi avaliado a partir da re-extração dos analitos em todas as amostras e teve como parâmetros de validação: limite de detecção e quantificação, linearidade das curvas analíticas e precisão mediante determinação de desvio padrão relativo. Esse método foi aplicado na determinação de cálcio, ferro, magnésio e zinco em 28 amostras de óleos adquiridas em estabelecimentos comerciais na cidade de Jequié-Ba.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A importância da análise de alimentos

Os produtos alimentícios têm sido, cada vez mais, objeto de diversos estudos científicos, uma vez que suas funções nutricionais são essenciais à manutenção da vida. A composição química de alimentos é uma importante informação que está intimamente ligada ao controle de qualidade de alimentos consumidos pela população. Essa fonte de informação é marco fundamental para o desenvolvimento de ações de orientação nutricional, pois, diferentes hábitos, condições socioeconômicas, socioculturais e ambientais de diferentes áreas podem induzir a carências distintas de nutrientes, geradas pelas diferentes dietas[11,12].

Com a crescente preocupação da manutenção de um corpo saudável, é também crescente o consumo de frutas, vegetais, além de grãos e óleos funcionais. Existem evidências convincentes sobre o papel da ingestão desses alimentos na dieta de modo a manter a saúde e prevenir doenças[13,14]. Além disso, a deficiência de nutrientes no organismo altera seriamente suas funções e inibe seu crescimento e desenvolvimento. Como plantas possuem diferentes tipos de produtos fitoquímicos, e estes apresentam atividades protetoras específicas, para que se alcance o maior benefício à saúde, uma dieta balanceada com uma grande variedade de alimentos é recomendada[3,15].

Diante disso, o projeto TACO, fundamenta o alcance da segurança alimentar e nutricional no Brasil e, através dessa publicação, visa promover uma melhor educação nutricional, o controle de qualidade dos alimentos e a avaliação de nutrientes ingeridos por indivíduos ou populações. Nesse sentido, foram divulgados dados sobre os principais alimentos consumidos no país que vem contribuindo significativamente para a construção de um banco de dados que atualmente contempla 597 alimentos e estabelece valores de referência para uma série de nutrientes[1].

Um outro projeto brasileiro é o TBCA que integra a composição química de alimentos naturais da biodiversidade brasileira com informações analíticas e agregação de dados de outras fontes como a FAO (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura) e USDA (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos), além de fornecer tabelas complementares de dados analíticos específicos como perfil de carboidratos e resposta glicêmica[2].

As informações fornecidas por esses projetos possibilitam que autoridades de saúde pública possam estabelecer metas nutricionais e guias alimentares que culminem

em uma dieta mais saudável. De forma a evitar conclusões equivocadas, as tabelas devem ser confiáveis, atualizadas e que possam abranger o maior número possível de itens, baseando-se sempre em análises conduzidas de acordo com um plano de amostragem ideal e métodos validados[7]. No momento, as tabelas TACO e TBCA se caracterizam como os melhores veículos informativos brasileiros da área.

2.2 Metais como nutrientes e contaminantes

Os metais, amplamente distribuídos como componentes naturais do meio ambiente, podem ser encontrados associados a várias substâncias e estão entre os maiores e mais abundantes grupos de contaminantes. Alguns deles são elementos essenciais para o metabolismo de organismos vivos, outros não desempenham papel bioquímico importante. Diferentemente de proteínas, lipídeos e carboidratos, os metais não são consumidos nem produzidos pelo organismo, eles são principalmente obtidos através da dieta e depois de efetuarem suas respectivas funções, são estocados ou expelidos[16].

Sendo a principal fonte de elementos essenciais para os seres humanos, o alimento é também uma importante fonte de exposição a elementos prejudiciais à saúde. De acordo com o papel exercido na bioquímica do organismo humano, os elementos podem ser classificados como essenciais, não-essenciais e tóxicos[17].

Consoante à conceitos básicos da ciência da Nutrição, elementos essenciais são denominados minerais, uma vez que ingestões insuficientes destes podem ocasionar doenças. Esses minerais são tradicionalmente divididos em macrominerais e microminerais. A classe de macro minerais abrange os elementos necessários em quantidades de 100 mg/dia ou superior, como o cálcio e o potássio. Os microminerais são elementos também necessários, mas em quantidades muito inferiores, em torno de 15 mg/dia, como o ferro, o zinco e o manganês. Recentemente, a terminologia ultra traço tem sido utilizada para descrever elementos essenciais de consumo diário em microgramas, como o selênio e o cromo[18].

Os elementos essenciais como Cu, Mg, Ca, Zn e Fe exercem a função de cofatores e coenzimas por uma grande variedade de enzimas, sendo responsáveis por uma quantidade significante de funções metabólicas no organismo humano[19]. Dentre as funções realizadas por elementos essenciais no organismo estão o transporte e armazenagem de oxigênio, atividade neuromuscular, síntese de DNA, RNA, colágeno, neurotransmissores, carboidratos, lipídios e hormônios, produção de ATP, metabolismo

de drogas e compostos adversos e funcionamento do sistema imunológico[18]. Todavia, quando em altas concentrações no organismo, os elementos essenciais são também considerados tóxicos, sendo responsáveis, em alguns casos, por síndromes tóxicas como alterações neurológicas, problemas respiratórios e cardíacos e desenvolvimento de doenças crônicas[20,21].

O levantamento de muitas questões relacionadas à prevenção de deficiências nutricionais é de extrema importância em saúde pública no Brasil, com ênfase na deficiência de Fe como um dos principais problemas que acometem a população brasileira[22]. Pressupõe-se que a deficiência de micronutrientes, em especial Fe e Zn, além de afetar a saúde mental e física, afete também a sobrevivência de mais de dois bilhões de pessoas no mundo[23].

Por outro lado, metais tóxicos como Pb, Hg e Cd não possuem funções específicas e tendem a acumular-se no organismo. Pesquisas indicam que, mesmo em pequenas quantidades, esses elementos traços estejam ligados a cânceres, desordens neurológicas, cegueira, entre outras condições patológicas, logo é muito importante conhecer o teor de elementos tóxicos em alimentos[24]. Observa-se dessa forma que a carência dos essenciais ou excesso de tóxicos e/ou essenciais pode acarretar em consequências, algumas vezes irremediáveis[25].

Considerando as atuais perspectivas de mercado e o consequente consumo, a preocupação quanto à qualidade nutricional dos alimentos, é de primordial importância, visto que na atual fase de transição epidemiológica do Brasil, a obesidade e as doenças crônico degenerativas têm ainda mais destaque em termos de saúde pública. Ainda, com avanço da degradação ambiental e a alta toxicidade proveniente de alguns metais traço e/ou altas concentrações de elementos essenciais, análises que visem o monitoramento contínuo das concentrações de metais e elementos essenciais em alimentos e amostras ambientais passam a ser ainda mais importantes[26].

Apesar de bastante informativas e completas, a TACO e a TBCA, assim como bases de dados internacionais, como a do USDA, é possível perceber que para algumas matrizes como a de óleos, uma maior atenção é dada ao teor de gorduras mono e poli-insaturadas, assim como algumas vitaminas lipossolúveis e, informações sobre a composição mineral de elementos essenciais e potencialmente tóxicos é bastante limitada como pode ser observado na Tabela 01.

Tabela 01 – Composição de nutrientes e minerais em diferentes amostras de óleos de acordo com a TACO, TBCA e USDA.

Fonte	Nutrientes (por 100 g de óleo)	Óleo de Soja	Óleo de Milho	Óleo de Canola	Óleo de Girassol	Óleo de Algodão	Azeite de Oliva	Óleo de Coco
TACO	Calorias (Kcal)	884	884	884	884	N.I.	884	N.I.
	Gorduras tot. (g)	100	100	100	100	N.I.	100	N.I.
TBCA	Calorias (Kcal)	900	900	900	900	900	900	N.I.
	Gorduras tot. (g)	100	100	100	100	100	100	N.I.
	Gorduras sat. (g)	15,2	15,6	7,9	10,9	25,5	14,9	N.I.
	Gorduras monoinsat. (g)	23,3	33,8	62,6	24,9	19,6	6	N.I.
	Gorduras poliinsaturadas (g)	60	49,9	28,4	64,0	53,1	0,72	N.I.
	Vitamina E (mg)	12,2	14,3	N.I.	41,1	35,3	18,4	N.I.
	Cálcio (mg)	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	1,0	N.I.
	Cobre (mg)	0,32	0,31	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
	Ferro (mg)	0,06	N.I.	N.I.	0,03	N.I.	0,56	N.I.
	Potássio (mg)	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	1,0	N.I.
	Zinco (mg)	0,01	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
USDA	Calorias (Kcal)	884	900	884	884	884	884	892
	Gorduras tot. (g)	100	100	100	100	100	100	99,06
	Gorduras sat. (g)	15,6	13,0	7,36	10,3	25,9	13,8	82,5
	Gorduras monoinsat. (g)	33,8	27,6	63,3	19,5	17,8	73,0	6,33
	Gorduras poliinsaturadas (g)	57,7	54,7	28,1	65,7	51,9	10,5	1,70
	Gorduras trans (g)	0,533	N.I.	0,395	N.I.	N.I.	N.I.	0,028

Fonte	Nutrientes (por 100 g de óleo)	Óleo de Soja	Óleo de Milho	Óleo de Canola	Óleo de Girassol	Óleo de Algodão	Azeite de Oliva	Óleo de Coco
USDA	Vitamina E (mg)	8,18	14,3	17,5	41,8	35,3	14,4	0,11
	Vitamina K (μg)	184	1,90	71,3	5,4	24,7	60,2	0,6
	Cálcio (mg)	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	1,0	1,0
	Ferro (mg)	0,05	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	0,56	0,05
	Potássio (mg)	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	1,0	N.I.
	Zinco (mg)	0,01	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	0,02

Fonte: Adaptada de TACO[1], TBCA[2] e USDA[27].
N.I.: Não informado.

2.3 Ingestão de óleos e gorduras e sua relação com a saúde humana

A dieta humana depende, segundo a ciência da nutrição, da ingestão de três macronutrientes (proteínas, carboidratos e lipídios) e um grande número de micronutrientes (vitaminas, minerais, antioxidantes, etc.). Uma boa saúde depende, parcialmente, de uma adequada e balanceada ingestão desses componentes. Os lipídios são uma classe de nutrientes que englobam uma grande diversidade de compostos que são solúveis em solventes orgânicos e, dependendo do estado físico a temperatura ambiente, eles podem ser encontrados na sua forma sólida, denominadas gorduras, ou líquida, os óleos.[28, 29]

As gorduras atuam como reserva energética, proporcionam suporte ao corpo e fornecem substâncias que regulam o processo fisiológico. O tecido adiposo, repositório da maioria das gorduras dos nossos corpos, funciona como um reservatório de energia (uma relação de nove calorias por grama enquanto as proteínas e carboidratos fornecem cerca de quatro), além de conservar o calor e amortecer impactos. Os lipídios contêm ácidos graxos essenciais, como os ácidos linolênico e linoleico e são transportadores das vitaminas A, D, E e K. Além disso, os lipídios exercem um papel importante na área da qualidade alimentar por contribuir com atributos como texturização e sabor.[21]

O colesterol, lipídio mais popularmente conhecido por ser associado a possíveis efeitos negativos com a saúde, é um composto essencial para a manutenção da vida e compõe cerca de 0,2% do peso corporal. A maior parte se concentra no cérebro e sistema nervoso, onde sua função ainda não foi provada e sugere-se que este atue como isolante.

Adicionalmente, é a substância parental da vitamina D2, ácidos biliares, hormônios adrenocorticais e hormônios sexuais, podendo ser considerado uma das substâncias biológicas mais importantes.[21]

A I Diretriz sobre o consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular reforça a necessidade do consumo de colesterol para a manutenção das funções vitais, uma vez que este participa da formação das membranas das células, produção de vitamina D e hormônios sexuais e desempenha papel importante nos tecidos nervosos. Porém, em razão da controvérsia, ausência de maiores indicadores e seguindo diretrizes internacionais, essa diretriz recomenda restrições de gorduras totais e colesterol na dieta[30].

Estudos epidemiológicos demonstraram que o teor de colesterol "ruim" no organismo não depende tão somente do genótipo ou da quantidade de colesterol consumido. Esses estudos demonstraram que a ingestão de ácidos graxos saturados atua no aumento do colesterol LDL e influenciam diretamente no risco de doenças cardiovasculares. Outro aspecto comumente relacionado com a ingestão de gordura é o peso corporal. Uma vez que a obesidade está altamente relacionada com diversas doenças, como diabetes e problemas cardiovasculares, o papel negativo dos lipídios é frequentemente atribuído a sua alta densidade calórica de 9 kcal/g. Nesse sentido, profissionais da saúde promoveram a propagação da mensagem de diminuição do consumo de ácidos graxos saturados durante as últimas décadas.[22]

Recentemente, evidências demonstram que a gordura saturada tem sido substituída por carboidratos simples, compostos de rápida absorção com alto índice glicêmico que geram um grande impacto no aumento do risco de doença cardiovascular e diabetes e muitas das recomendações médicas e nutricionais estão sendo revistas.[23]

2.4 Produção e comércio de óleos vegetais

Responsáveis pela produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, biodiesel e com outras inúmeras aplicações, os óleos vegetais são fontes de energia de grande importância para a indústria alimentícia. Algumas sementes oleaginosas possuem em sua composição um elevado teor de ácidos graxos essenciais e poliinsaturados, característica que promove um aumento considerável no consumo dos respectivos óleos, uma vez que são necessários para manutenção de uma alimentação saudável.[31]

Para obtenção do óleo, processos de prensagem e de extração por solvente podem ser utilizados sendo que a escolha do método de extração depende da quantidade de óleo

presente nas sementes, do grau de desnaturação das proteínas e do capital disponível para o processamento.[32,33] Após a extração, os óleos vegetais apresentam como principal constituinte os triacilglicerídeos (cerca de 95% da fração total do óleo) e pequenas quantidades de mono e diacilglicerídeos na sua composição.[34]

Para algumas espécies de oleaginosas, como a palma e a mamona, o óleo é o principal produto comercial. Em outros casos como o amendoim e a soja, o óleo é um dos produtos e não tem o maior valor comercial. Por essas questões de viabilidade econômica, a produção de algumas espécies é mais passível de aumento da produção.[25]

2.4.1 Extração, refino, processamento e armazenamento

A maioria dos óleos são obtidos de sementes de cereais e leguminosas (como o de soja, canola, algodão, girassol e amendoim) o que, geralmente, fornece dois bens valiosos: o óleo e um resíduo sólido rico em proteína. Outros óleos como o azeite de dendê e de oliva são extraídos do fruto. Os óleos extraídos de planta podem ser obtidos através de prensagem, como o azeite de oliva, ou por extração por solvente ou ainda pela combinação dos dois.[22] De acordo com os dados da USDA para 2008/09, o rendimento médio dos óleos são: soja (18%), canola (39%), girassol (41%), amendoim (32%), algodão (14%), coco (62%), palma (45-50%), azeitona (25-30%) e milho (5%). Mesmo com o baixo rendimento do óleo de soja, este, segundo dados da USDA para 2017/18, ocupa a segunda posição na produção mundial (28%), ficando atrás apenas do óleo de palma (35%). Esse baixo rendimento é compensado pelo resíduo gerado na produção do óleo, composto por cerca de 80% de proteína.[35]

Alguns óleos, como o azeite de oliva virgem, são utilizados sem nenhum tratamento adicional, apenas a filtração. Porém a maioria dos óleos é refinado. O processo de refino é a remoção de materiais indesejáveis (fosfolipídios, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos livres, cor, pigmentos, materiais oxidados, componentes do sabor, metais traço, compostos sulfurados e poluentes) e pode também remover alguns nutrientes, como antioxidantes e vitaminas. Os ácidos graxos livres promovem a redução do ponto de fumaça dos óleos e os metais aceleram a oxidação. Os fosfolipídeos, proteínas e alguns resíduos sólidos formam um precipitado que diminui a aceitabilidade do produto. Isso também acontece com os pigmentos, uma vez que o óleo de cor clara é o mais bem aceito pelo consumidor. Os mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres e outras substâncias polares podem favorecer o surgimento de espumas.[21]

Atualmente, os óleos e gorduras refinados que são destinados ao consumo humano são submetidos aos refinos químico e físico. O refino químico é também conhecido como refino alcalino e envolve as seguintes etapas: degomagem, neutralização alcalina, lavagem com água, branqueamento, winterização (desceramento) e desodorização. Em geral, essas são as etapas aplicadas no refino químico, mas dependendo do tipo de óleo e das impurezas presentes, algumas delas são omitidas. O processo de winterização, por exemplo, é aplicado aos óleos de girassol e milho para a remoção de ceras do óleo.[21]

A degomagem é o processo que caracteriza a remoção de fosfolipídios. A presença desses componentes promove a formação de emulsões de água em óleo. Essas emulsões tornam o óleo turvo e a água pode ser uma fonte de perigo quando os óleos são aquecidos a temperaturas superiores a 100°C. A degomagem é realizada pela adição de 1-3% de água a 60-80°C por 30-60 min. A decantação, filtragem ou centrifugação pode então ser usado para remover as gomas formadas pelos fosfolipídios e pela água. No caso do óleo de soja, o fosfolipídio pode ser recuperado e vendido como lectina.[22]

Em seguida realiza-se a neutralização que é necessária para a remoção de ácidos graxos livres pois estes podem causar odores desagradáveis, acelerar a oxidação lipídica, formar espumas e interferir nas operações de hidrogenação e interesterificação. Nesse processo, uma solução de soda cáustica é adicionada ao óleo, que promove a formação de sabão. Esse sabão pode ser removido com a separação das fases oleosa e aquosa e pode ser usado posteriormente na produção de detergentes e surfactantes.[22]

As etapas de branqueamento e desodorização do refino clássico são processos essencialmente físicos. No branqueamento, os pigmentos que produzem cores indesejadas ou promovem a oxidação lipídica são removidos com o uso de adsorventes, como silicatos sintéticos ou carvão ativado e esse adsorvente é removido por filtração. Na desodorização, os compostos voláteis são removidos por destilação em alta temperatura (180-270°C) e baixa pressão. A desodorização pode quebrar moléculas de hidroperóxidos lipídicos para aumentar a estabilidade oxidativa, mas pode resultar na formação de ácidos graxos trans. Depois da desodorização, adiciona-se ácido cítrico para complexar metais, uma vez que alguns deles catalisam a degradação oxidativa.[22]

Após o refinamento, os óleos apresentam cor clara, são livres de sedimentos e quase sem sabor ou aroma. Esse processo deve ser otimizado no sentido de maximizar a remoção de componentes indesejáveis e minimizar a remoção de nutrientes. É também constatado que o processo provoca algumas alterações no óleo, por isso é importante saber a composição do óleo antes e depois do refinamento.[22]

2.4.2 Cenário econômico da produção de óleos vegetais no Brasil

Até a década de 60 a gordura animal se constituía na principal fonte de óleo para o consumo humano. Para a indústria de alimentos, o abastecimento era garantido a partir de óleo vegetal extraído do caroço de algodão e do amendoim. Nas indústrias químicas, a fonte oleaginosa era a mamona. O aumento da disponibilidade de óleos vegetais foi só verificado com a expansão do cultivo da palma e da soja no mundo. Atualmente, os óleos de soja, canola, milho e girassol são os mais produzidos e comercializados no mercado interno[36].

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais (ABIOVE) o complexo da soja, que inclui os grãos, óleo e farelo, desempenha um importante papel no crescimento da economia brasileira, gerando cerca 1,5 milhão de empregos no país. Segundo levantamento recente da mesma associação são observados aumentos graduais na produção de óleos vegetais, principalmente para o complexo da soja, e o principal uso destes está relacionado a fins alimentícios. A projeção para 2018 da soja em grão girou em torno de 108,5 milhões de toneladas, uma redução de 5 milhões de t ante a previsão de 113,80 milhões de t realizada para 2017. Por outro lado, o processamento da soja ganhou destaque em 2018. Foram previstos aumentos para a produção de farelo, que passa de 31 milhões de t para quase 33 milhões de t, e para a produção do óleo de 3,5 %. A elevação do processamento é justificada pela aprovação de medidas provisórias que elevam os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel[31]. A MP 647, de 2014 sanciona a adição obrigatória de biodiesel na proporção de 6%, a partir de 1 de julho de 2014 e de 7% a partir de 01 de novembro do mesmo ano[37]. Em 2017, o presidente Michel Temer sancionou a Lei 13.576/2017, que cria a política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) o qual promove introdução do B10 no mercado, passando a exigir 10% da mistura de biodiesel ao diesel mineral[38]. Dessa forma, é previsto para 2018 um faturamento do complexo soja de cerca de 29,38 bilhões de dólares[25].

As Projeções do Agronegócio – 2018, divulgadas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), prevê-se um aumento de 19,5% na produção do farelo de soja e 23,4% na produção do óleo, as quais devem alcançar, aproximadamente, 39,5 e 10,5 milhões de toneladas, respectivamente[39]. Os dados do USDA demonstram a importante participação brasileira no mercado da soja internacional que mesmo não sendo o maior produtor, o Brasil é um dos maiores exportadores do óleo vegetal.[29]

Os dados da ABIOVE também descrevem a melhoria na qualidade de vida da população nos municípios que participam da produção de soja. Essa informação é

sugerida após a avaliação de duas pesquisas consecutivas do Índice de Desenvolvimento Humano – IDH, realizado pelo Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento – PNUD, órgão das Nações Unidas. Essa avaliação revelou um aumento substancial da qualidade de vida de regiões onde a soja desempenha um importante papel econômico e social. Dentre os municípios brasileiros em que o aumento do IDH foi relacionado com a produção do complexo soja, encontram-se os municípios baianos de Barreiras e Luís Eduardo Magalhães[25,40].

Os demais óleos têm uma participação na economia brasileira bem menos pronunciada que o óleo de soja. De acordo com publicações da CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), a produção mundial de óleo de canola para a safra 2016/17 foi de 27 milhões de toneladas, sendo a União Européia e o Canadá responsáveis por cerca de 60% dessa produção, seguido por China, Índia e Japão. No Brasil, a produção de canola se concentra na região sul. Em 2017, a produção desse grão foi de 73,7 mil toneladas com a participação do Paraná (13%) e do Rio Grande do Sul (87%). Neste cenário, a produção no sul do país é incentivada pelas razoáveis condições climáticas com chuvas acima e abaixo da média no principal estado produtor, ou seja, o Rio Grande do Sul[41].

Assim como o cultivo da colza para fins de produção de óleo vegetal em comparação com a soja, o milho também não recebe tanto destaque. A produção desse tipo de óleo vem crescendo gradativamente com cerca de 43 mil toneladas em 2000 para, aproximadamente, 93 mil toneladas em 2013. A participação do milho é mais pronunciada no mercado interno, sem expressão internacional de consumo, produção ou exportação. O que determina a vantagem do milho frente a soja é o rendimento muito superior na cultura do grão e a tendência na substituição do óleo de soja por outros com menor teor de gordura monoinsaturada.[25]

O óleo de semente de girassol é o último membro do grupo que compõe as matrizes majoritárias, com cerca de 9% da produção mundial. Os principais produtores desse tipo de óleo são a Rússia, Ucrânia, Turquia e Argentina sendo que a produção brasileira, de acordo com a FAO, era de 44,5 mil toneladas em 2013.[34,42]

No grupo com produção minoritária tem-se os óleos de algodão, coco e azeite de oliva. A produção de óleo de algodão, segundo o relatório da OilWord para 2005, representava cerca de 4,3 % da produção nacional de algodão[43]. Essa porcentagem coloca essa matriz atrás apenas do óleo de soja, porém a quantidade comercializada como óleo comestível é muito inferior. De acordo com a ABRAPA, na safra de 2010/2011 40% da produção foi destinada ao consumo animal, os outros 60% foram destinados às indústrias

de confecções, de papel e celulose, química, biodiesel, adubos, ração animal e uma parcela menor para a indústria de alimentos[44].

O óleo de coco, com a segunda maior produção do grupo, segundo dados da USDA, registrou produção mundial em torno 3,6 milhões de tonelada, sendo os principais produtores as Filipinas e Indonésia. O Brasil ocupa a 34ª posição no ranking com uma produção estimada pela FAO de cerca de 2 mil toneladas em 2014.[34]

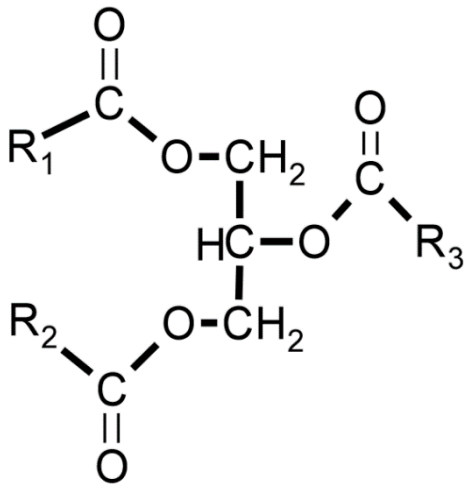
O azeite de oliva possui a menor produção dentre os maiores óleos comestíveis com cerca de 3 milhões de toneladas, sendo os principais produtores desse óleo são a Espanha e a Itália[36]. O Brasil ocupa a 4ª posição no ranking de maiores importadores e o mercado brasileiro é liderado pelas marcas portuguesas Gallo e Andorinha, seguido de outras marcas espanholas. A produção brasileira acontece nos estados do Rio Grande do Sul, Minas Gerais e São Paulo. De acordo com o Instituto Brasileiro de Olivicultura, foi estimado um aumento de 42,8 % na produção do azeite, correspondente a aproximadamente 150 mil litros em 2018, uma produção ainda pequena frente ao consumo nacional de cerca de 100 mil toneladas[45].

2.5 Composição química geral dos óleos vegetais

Os óleos vegetais, produtos de extração de plantas oleaginosas, são principalmente utilizados como fonte de alimento in natura. Esse fato é corroborado pela ABIOVE a qual demonstra que a maior parte da demanda de óleos vegetais do país é para fins alimentícios. No entanto, a partir da crescente preocupação ambiental e de leis regulamentadoras, o uso desse produto como matéria-prima para produção do biodiesel vem aumentando na última década. Esse aumento de demanda torna necessária avaliação de outras fontes oleaginosas alternativas que possam suprir a procura, tanto para fins nutricionais como para aplicações na indústria cosmética e farmacêutica.[25]

Sendo constituídos predominantemente por éster de triacilgliceróis (Figura 01) e, em menor quantidade de mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, tocoferol, proteínas, esteróis e vitaminas, os óleos e gorduras de origem animal ou vegetal possuem baixa solubilidade em água.

Figura 01. Molécula de um triacilglicerídeo (R1, R2 e R3 são unidades de ácidos graxos)



Os óleos vegetais se apresentam na forma líquida à temperatura ambiente por possuírem de uma a quatro insaturações na cadeia carbônica. Por outro lado, as gorduras se apresentam como sólidos à temperatura ambiente uma vez que são constituídas principalmente por ácidos graxos saturados[27,46]. Desse modo, observa-se que a principal diferença na química entre um óleo e uma gordura está na composição dos ácidos graxos que constitui os triacilgliceróis. Assim, gorduras animais, como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são compostas por misturas de triacilgliceróis com um número de saturações maior que o de insaturações, fator que confere maior ponto de fusão. Por outro lado, possuindo um número maior de insaturações, os óleos possuem menor ponto de fusão e apresentam-se no estado líquido à temperatura ambiente.[47]

Como menores constituintes, encontram-se nesses óleos pequenas quantidades de: (i) fosfolipídios, que são componentes das membranas celulares e exercem uma importante função celular; (ii) esfingolipídios, componentes altamente bioativos que regulam o crescimento, a diferenciação e a apoptose celular; (iii) matéria não-saponificável, geralmente tocoferóis e fitoesteróis; (iv) pigmentos, compostos indesejáveis por promover foto-oxidação e inibir o catalisador utilizado na etapa de hidrogenação; (v) elementos-traço, alguns componentes podem melhorar a estabilidade do óleo por se ligarem a radicais hidroperoxila, outros podem inativar os catalisadores envolvidos no processamento e acelerar a degradação oxidativa.[36]

2.5.1 O óleo de soja

A soja, líder na produção de óleo vegetal no mundo (cerca de 47%) devido às suas condições agronômicas favoráveis a adaptação e sua proteína de alta qualidade, é consumida em todos os países que fornecem informações para o USDA. Os maiores produtores desse tipo óleo são os Estados Unidos, China, Argentina, Brasil, União Europeia e Índia, com, respectivamente, 8,5, 7,3, 6,1, 6,0, 2,3 e 1,3 milhões de toneladas por ano. Em termos de consumo, a China lidera o ranking com 27% do consumo mundial, seguida pelos Estados Unidos (21%), Brasil (12%), União Europeia (8%) e Argentina (4%), sendo o último, o maior exportador desse tipo de óleo. Um dos fatores que favorecem a grande disponibilidade e produção do óleo de soja é o resíduo da extração do óleo, denominado de proteína de soja. Esse farelo é utilizado na produção de rações comerciais para aves, suínos e bovinos e impulsiona vigorosamente a produção do óleo de soja o que faz deste, o óleo de menor valor aquisitivo quando comparado a outros óleos de matrizes similares.[29,36]

Com relação aos ácidos graxos, o óleo de soja possui um alto teor de ácido linoleico e linolênico, que são essenciais na dieta humana, mas são responsáveis pela instabilidade oxidativa do óleo. Por isso, algumas técnicas de processamentos são, atualmente, utilizadas como hidrogenação e modificação lipídica em plantas de reprodução tradicional ou modificação genética, para alterar a composição de ácido graxos de modo a melhorar as propriedades oxidativas e manter suas características funcionais. Assim sendo, cerca 85-90% da soja plantada nos Estados Unidos são obtidas de sementes geneticamente modificadas, assim como a maior parte da produção do Brasil e da Argentina.[36]

O óleo de soja bruto contém pequenas quantidades de tocoferóis, fitoesteróis, hidrocarbonetos e metais, geralmente, em mg L^{-1}. Uma vez que o óleo é refinado, os constituintes minoritários têm seus teores ainda mais reduzidos[29,36]. O material residual do refinamento é uma mistura de ácidos graxos livres, tocoferóis, fitoesteróis e seus ésteres, hidrocarbonetos e produtos de oxidação lipídica secundária, denominado destilado de desodorização de soja (SBDD). Os tocoferóis e esteróis são componentes de alto valor econômico que podem ser separados da mistura e utilizados como suplemento nutricional e na indústria farmacêutica. Esses compostos são as fontes majoritárias de antioxidades de baixa polaridade e vitamina E e, de acordo com Clark e Frandsen (1998), o corpo humano tem uma alta preferência em absorver o d-α-tocoferol natural quando comparada com a vitamina E sintética[48].

2.5.2 O óleo de canola

Nas últimas duas décadas, a produção mundial de óleo de canola passou a ocupar a terceira posição dentre os óleos vegetais, atrás apenas do óleo de palma e de soja. Esse óleo é considerado por alguns especialistas como o óleo comestível com as melhores características nutricionais e é utilizado principalmente como óleo de salada e como ingrediente alimentar na produção de molhos para saladas, maioneses e margarinas. [36]

A partir dos primeiros cultivares foram verificados altos níveis de ácido erúcico no óleo e de glucosinolatos no farelo, componentes considerados como preocupantes à manutenção da saúde. Os altos níveis de ácido erúcico na alimentação foram relacionados com o acúmulo de gordura no coração, músculos esqueléticos e supra-renais de roedores, além de prejudicar o crescimento dos mesmos. Por isso, programas de melhoramento de plantas foram iniciados no Canadá, e em 1959 uma linha contendo baixos níveis de ácido erúcico foi identificada[36].

O óleo de canola do Canadá e dos Estados Unidos é obtido a partir de sementes geneticamente modificadas de *Brassica napus* e *Brassica rapa*. Os atuais projetos envolvendo a canola concentram-se no desenvolvimento de óleos com características para atender às especificações de aplicação sendo que os focos estão no desenvolvimento de novos óleos com melhores propriedades nutricionais e de óleos funcionais contendo produtos nutracêuticos específicos.[36]

Um dos problemas envolvendo a produção do óleo de canola é seu teor de clorofila. Esse pigmento além de promover uma coloração indesejável, é também responsável pela promoção da fotooxidação e inibe os catalisadores utilizados na etapa de hidrogenação. A etapa de branqueamento desse óleo é, em geral, mais vigorosa de modo a obter a remoção completa de todos os derivados de clorofila[49]. Assim sendo, os principais fatores que definem a qualidade do óleo de canola são o tipo e conteúdo de clorofilas e a maturidade da semente. [36]

Com a crescente procura por alimentos orgânicos e naturais por parte de consumidores, um próspero mercado do óleo de canola em versão virgem, com extração por prensagem a frio, começou a ser visualizado em alguns países europeus. Em contrapartida, o comércio desse tipo de óleo em países fora da Europa ainda não existe devido, basicamente, a falta de tradição.[50]

2.5.3 O óleo de girassol

Sendo uma das espécies de oleaginosas mais antigas, o girassol (*Helianthus annuus L.)* é natural da América do Norte e foi introduzida na Europa no século XVI por exploradores espanhóis. O óleo de girassol foi primeiramente produzido em escala industrial na Rússia no século XVIII e essa produção cresceu rapidamente, consolidando o país como o maior produtor mundial desde então (2,56 milhões de t em 2008/09). A plantação de girassóis se desenvolve em regiões de clima moderadamente temperado, dentro de uma variação de 20 a 25°C, sendo a Argentina e o Uruguai os países da América do Sul que possuem as condições climáticas mais favoráveis. [36]

Como resultado de mutações e estratégias de cruzamento genético, foram desenvolvidos óleos de girassol nas versões normal, alto-oléico e médio-oléico. Como o próprio nome sugere, a diferença desses óleos está na composição de ácidos graxos, principalmente em termos de ácido oléico e linolênico.[36]

Esse óleo é também usado no preparo de margarinas e como óleo de salada, mas seu principal uso comercial é como óleo de fritura. Diversos estudos do óleo direcionados a essa aplicação com incorporação de alimentos, principalmente batata frita, demonstraram sua alta estabilidade oxidativa. Outros estudos compararam as diferentes versões do óleo e os resultados mostraram que o óleo de girassol com maior teor de ácido oléico apresentou menor grau de deterioração e os produtos fritos possuíam maior estabilidade.[36]

2.5.4 O óleo de milho

Diferentemente da maioria dos outros óleos vegetais, o óleo de milho é extraído de grãos que contêm apenas de 3-5% de óleo. Quase todo o óleo comercial é obtido por prensagem ou extração com hexano do embrião que representa cerca de 7% do grão e é a parte mais rica em óleo (20-50%). Como o grão de milho tem, aproximadamente, 70% de amido, um processo denominado moagem úmida foi desenvolvido nos EUA em 1842 com o intuito de remover o amido puro. A partir desse processo, os resíduos não-amiláceos são separados em quatro frações: (i) solúveis de água (7%); (ii) fibra (10%); (iii) farelo de glúten de milho (6%); e (iv) germe (7%). A frações (i) e (ii) são misturados para produzir uma ração para ruminantes que contém cerca de 21% de proteína e 60-70%

de fibra. A fração (iii) contém cerca de 60% de proteína e baixo teor de fibra (<1%), e é um alimento premium para não-ruminantes (aves e suínos). [36]

A produção do óleo de milho a partir do grão e da fibra já foi realizada em escala laboratorial e o apelo para essa produção são as propriedades nutracêuticas. Apesar do óleo de milho ser reconhecido por seus altos níveis de ácido oléico, que é essencial à dieta humana, e baixos níveis de gordura saturada e ácido linolênico, a fibra do milho contém a maior quantidade de fitoesteróis e fitoestanóis já detectada em fontes naturais. Essas substâncias são uma das doze classes de fitonutrientes mais importantes, principalmente devido a sua capacidade de diminuir o colesterol. Uma grande parte desses fitoesteróis é removida durante o refino e o teor nos óleos comerciais é de cerca de 1%.[51]

Um dos principais usos do óleo de milho é fritura e vários estudos compararam a estabilidade térmica do óleo de milho e outros óleos vegetais. Um estudo demonstrou que, quando comparado a óleos de canola e soja, o óleo de milho produziu os menores níveis de produtos de oxidação e reteve os mais altos níveis de tocoferóis, durante cinco dias a temperaturas de fritura contínua[52].

2.5.5 O óleo de algodão

O óleo de algodão é extraído da semente de algodão que é um subproduto da indústria algodoeira, logo, a disponibilidade dessa semente depende diretamente da necessidade e do valor da fibra de algodão. A semente de algodão é usada como alimento para animais ou triturado para produção de óleo. Tem um valor especial para a indústria de laticínios o que gera uma competição entre produtores de leite e processadores de óleo.[36]

Quase todo óleo de semente de algodão é usado em produtos alimentícios. O óleo é amplamente utilizado como componente para formulação de margarinas, pois à medida que se solidifica, forma cristais muito finos que conferem uma textura suave e agregam plasticidade aos produtos de gorduras sólidas. No entanto, o óleo de semente de algodão compete com vários outros óleos do mercado, e a disponibilidade, os preços e os interesses do consumidor influenciam a maneira como é usado.[36]

Quase metade dos ácidos graxos no óleo de algodão são do tipo linolênico, cerca de 16-20% são do tipo oléico e o palmítico, os três representam de 91 – 93% dos ácidos. Quando comparado com outros óleos, o óleo de algodão bruto possui uma concentração relativamente alta de alguns componentes que não são triacilgliceróis. Em algumas

sementes de baixa qualidade, esses compostos podem ultrapassar 50% da massa do óleo bruto, o que faz do refino um processo mais desafiador.[36]

2.5.6 O óleo de coco

O coqueiro é geralmente natural nas regiões a 20° norte e sul da Linha do Equador, especialmente ao longo das áreas costeiras. Tipicamente, o caroço de coco fresco contém 50 % de umidade, 34% de óleo, 2,2% cinza, 3% de fibra, 3,5% de proteína e 7,3% de carboidrato[53]. Antes da extração do óleo, a amêndoa precisa ser removida e seca até o teor de, aproximadamente, 7% de umidade. A amêndoa seca é denominada copra e tem um teor de óleo de cerca de 64%. Tradicionalmente, o óleo de coco é extraído da copra por prensagem mecânica, seguido de extração por solvente para recuperar o resíduo de óleo adsorvido na "massa". Em seguida, o óleo pode passar por um processo de refino e desodorização ou não, dependendo da finalidade do produto.[36]

O óleo de coco contém cerca de 92% de ácido graxo saturado sendo o ácido láurico e o ácido mirístico os predominantes com, aproximadamente, 48% e 18%, respectivamente. Isso torna o óleo bruto muito estável contra a oxidação. No entanto, o óleo refinado tem menos estabilidade oxidativa em comparação ao bruto, devido à perda de antioxidantes naturais durante o processo de refino.[36]

O óleo de coco e o óleo de coco virgem possuem características similares, com algumas diferenças peculiares com relação ao frescor, odor e sabor devido aos diferentes processamentos. Em um estudo sobre o óleo de coco virgem vendido na Malásia e na Indonésia, Marina et al. (2009) relataram que a composição de ácidos graxos da versão virgem é comparável ao refinado. Os autores concluem que o óleo de coco virgem é superior ao óleo de coco refinado devido ao seu maior conteúdo de compostos fenólicos e, consequentemente, à sua maior estabilidade oxidativa[54].

2.5.7 Azeite de oliva

O azeite de oliva, principal fonte de gordura na cozinha mediterrânea tradicional, se tornou popular entre consumidores ao redor do mundo devido a estudos que indicam que este atua na prevenção de certas condições patológicas, como doenças coronárias. Esse azeite é exclusivamente extraído por processamento físico (prensagem, centrifugação, decantação), a fim de não causar alterações no mesmo. O óleo vegetal

resultante da extração é uma mistura de triglicerídeos com alguns ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis e outros constituintes que representam de 0,5 a 1,5%. É popularmente conhecido por seu alto teor de ácido oléico em sua composição que, segundo o Codex Alimentarius, pode variar de 55 – 83%. [36,55]

O azeite de oliva virgem não é submetido ao processo de refino e por isso, alguns metais podem estar presente devido à contaminação. Os elementos de transição em azeite, especialmente ferro e cobre conhecidos por suas características pró-oxidantes, podem ser originários do solo, de fertilizantes e, principalmente, do equipamento utilizado no processamento, sendo necessário que esses equipamentos sejam de aço inoxidável. Os óleos processados por técnicas tradicionais, geralmente, apresentam um teor mais elevado desses metais que aqueles extraídos por técnicas atuais de centrifugação e percolação. As concentrações de desses metais variam entre 0,5 e 3 mg L^{-1} e 0,001 e 0,2 mg L^{-1}, respectivamente. Os demais metais presentes no azeite de oliva virgem, de modo geral, não ultrapassam poucos μg L^{-1}.[36]

Boskou e colaboradores[56] ressaltaram a maior estabilidade do azeite de oliva usado em frituras quando comparado a outros óleos. O azeite apresentou uma taxa de alteração significativamente menor quando usado mais de uma vez. A razão para essa resistência a deterioração em altas temperaturas é a composição de ácidos graxos e a presença de antioxidantes naturais. Porém, quando é esperado benefícios à saúde a partir dos fitoquímicos presentes, os autores destacaram que o número de aquecimentos deve ser reduzido ao mínimo.

2.6 Importância da determinação de metais em óleos vegetais

Um especial esforço tem sido dedicado com o intuito de descobrir o motivo de algumas gorduras e óleos sofrerem mudanças mais rapidamente que outros. Isso porque a compreensão dessas mudanças e das suas causas pode indicar uma maneira de como as mesmas podem ser controladas. Uma forma de avaliar a qualidade dos óleos, levando em consideração à validade, manutenção das propriedades e armazenagem, pode ser feita através da determinação da quantidade de metais presentes, uma vez que a presença de traços de metais em óleos comestíveis provoca um efeito na taxa de oxidação de óleos e gorduras. Esses efeitos são descritos por mecanismos já reconhecidos na literatura como, por exemplo, a formação de radicais alquila a partir dos ácidos linoleicos e linolênicos por causa de reações iniciadas pelo Fe(II) ligado a enzima lipoxigenase.[21,22]

A concentração de espécies metálicas é um importante critério a ser considerado na avaliação da qualidade dos óleos vegetais. O teor de elementos traço assegura, não somente a manutenção do sabor e suas características nutricionais, mas também define os tempos de estocagem e a velocidade de deterioração[5,57]. Os óleos comestíveis são majoritariamente compostos por triacilgliceróis e o processo oxidativo de lipídios em alimentos leva a rancidez com impactos no sabor e no aroma, além da degradação de sua composição que, por consequência, perde seu valor nutricional[6,7]. Por estes aspectos, a caracterização da composição inorgânica de óleos vegetais torna esse tipo de investigação uma linha de pesquisa importante, tanto para a economia quanto para a saúde humana, pois possibilita uma avaliação de sua qualidade, no que tange aspectos relacionados ao frescor, a estabilidade e métodos de armazenamento[5]. Por isso, o desenvolvimento de metodologias capazes de determinar elementos inorgânicos em óleos comestíveis tem ganhado bastante importância nos últimos anos uma vez que a concentração desses elementos está diretamente relacionada com a qualidade destes óleos.[58]

Alguns estudos demonstram a eficiência do processo de refino na redução do teor de espécies inorgânicas, possivelmente por isso, uma atenção maior não tenha sido dada a essa matriz no passado. É possível encontrar na literatura algumas notas técnicas que verificaram a eficiência do processo de refino do óleo em se tratando da redução do teor de metais. Uma comparação do óleo de canola bruto e refinado, por exemplo, quantificou o ferro, cálcio, zinco e chumbo no óleo bruto e, após o refinamento, apenas uma pequena quantidade de chumbo foi detectada[59]. Em uma outra comparação foram coletadas amostras em diferentes estágios do refinamento e percebeu que: (i) o tratamento alcalino reduz consideravelmente as concentrações de Cu, Fe, Cr, Zn, Mg e Ca e os teores de Pb e Ni permanecem constantes nessa etapa; (ii) no clareamento, as concentrações dos metais mudam muito pouco; (iii) durante a hidrogenação, a quantidade de Ni dissolvido no óleo é aumentada devido à adição de catalisadores de Ni; (iv) durante a desodorização a variação no teor do metais acontece de forma não reprodutível[60].

O Codex Alimentarius estabelece limites gerais nos teores de ferro e cobre em óleos, devido a sua atividade pró-oxidante, sendo esses limites de 3,0 e 0,1 mg kg^{-1} em azeite de oliva[61], respectivamente, e de 1,5 e 0,1 mg kg^{-1} em óleos refinados, além de 0,1 mg kg^{-1} para As e Pb[62]. Porém, mesmo com a confiabilidade existente nos métodos de refino no que tange a redução no teor dos metais em óleos comestíveis, verifica-se na literatura diversos trabalhos que objetivam a quantificação dessas espécies (Tabela 02). O teor de metais em óleos vegetais comestíveis pode estar relacionado com o solo no qual a plantação é estabelecida, com os fertilizantes, corretivos agrícolas, agrotóxicos, com a

poluição ambiental e devido à área de plantio de leguminosas estarem geralmente próximas a estradas nas quais transitam veículos de grande porte mas a contaminação pode também ocorrer durante os processos de extração, conservação e armazenamento[4, 63, 64].

Na escolha dos métodos de armazenamento é importante observar que o tipo de embalagem utilizada para a finalidade possui papel fundamental no controle das interações com o ambiente e, consequentemente, auxilia na manutenção da qualidade do produto. Atualmente, embalagens de polietileno tereftalato (PET) são utilizadas para a grande maioria dos óleos comercializados no Brasil. Essas embalagens se constituem em uma barreira eficiente contra o oxigênio e odores, porém, o produto fica exposto à luz e uma maior permeabilidade ao vapor d'água é permitida, o que pode afetar a estabilidade do óleo.[65]

Por outro lado, é comum o uso de embalagens metálicas para o armazenamento de alguns óleos e azeites. Com o objetivo de proteger o alimento de ações físicas, químicas e biológicas desde que o produto enlatado seja conservado de modo adequado, o principal material utilizado é o aço, devido a sua maior resistência mecânica. Nesse material é aplicada a eletrodeposição de estanho de modo a fornecer maior brilho e proporcionar a formação da camada de liga Fe/Sn[66]. Contudo, esses materiais podem sofrer oxidação com o passar do tempo e é possível encontrar o ferro[67] e o estanho[68] como contaminantes em óleos armazenados neste tipo de embalagem.

Neste contexto, torna-se importante o desenvolvimento de procedimentos analíticos para determinação de espécies metálicas em óleos vegetais para garantia dos padrões de qualidades que atendam ao consumidor final.

A partir da avaliação dos dados na Tabela 02 observa-se que: (i) os óleos virgens e refinados raramente apresentam teor de ferro acima do permitido, mas, geralmente isso acontece com o cobre; (ii) os teores de chumbo em alguns dos trabalhos apresentados encontram-se em inconformidade com o estabelecido pela FAO; (iii) poucos são os trabalhos que seguem os procedimentos padrões ISO 8294:1994, IUPAC 2.631 ou AOAC 990.05, muito provavelmente por serem baseados na análise direta em GF AAS de uma matriz orgânica que compromete e diminui o tempo de vida do tubo de grafite; (iv) os trabalhos mais antigos que utilizaram a absorção atômica como técnica analítica, optaram por uma etapa de pré-tratamento, como a calcinação; (v) as publicações mais recentes aumentaram o número de possibilidades de preparo de amostra oleosa que visam a disponibilização de espécies inorgânicas como a extração por quebra de emulsão, a extração ácida, a extração por complexação com reagentes do tipo base de Schiff e

métodos mais modernos de decomposição de amostras como a digestão assistida por microondas.

Tabela 02 – Alguns métodos analíticos desenvolvidos para a determinação de elementos traço em amostras de óleos comestíveis

Método	Amostra	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Cr	Ref
EIEB ICP OES	Óleo de girassol	-	-	-	-	8,92 µg g^{-1}	2,97 µg g^{-1}	6,35 µg g^{-1}	0,0570 µg g^{-1}	0,100 µg g^{-1}	1,73 µg g^{-1}	7,11 µg g^{-1}	69
	Óleo de canola	-	-	-	-	8,00 µg g^{-1}	0,570 µg g^{-1}	8,36 µg g^{-1}	0,0580 µg g^{-1}	0,106 µg g^{-1}	0,922 µg g^{-1}	0,170 µg g^{-1}	
	Óleo de milho	-	-	-	-	8,40 µg g^{-1}	1,08 µg g^{-1}	5,36 µg g^{-1}	0,0520 µg g^{-1}	0,0990 µg g^{-1}	1,36 µg g^{-1}	0,126 µg g^{-1}	
	Azeite de oliva	-	-	-	-	8,82 µg g^{-1}	1,50 µg g^{-1}	2,21 µg g^{-1}	0,0220 µg g^{-1}	0,134 µg g^{-1}	0,908 µg g^{-1}	1,02 µg g^{-1}	
Calcinação F AAS e ISE[a]	Óleo de palma bruto	-	-	-	-	4,43 mg L^{-1}	48,3 µg L^{-1}	-	-	-	-	-	70
	Óleo de palma refinado	-	-	-	-	1,19 mg L^{-1}	8,23 µg L^{-1}	-	-	-	-	-	
Extração ácida HR-CS F AAS	Óleo de soja	-	-	-	-	1,75 µg g^{-1}	0,830 µg g^{-1}	0,110 µg g^{-1}	-	-	0,320 µg g^{-1}	-	71
	Óleo de girassol	-	-	-	-	0,960 µg g^{-1}	0,810 µg g^{-1}	0,140 µg g^{-1}	-	-	0,240 µg g^{-1}	-	
	Óleo de canola	-	-	-	-	0,270 µg g^{-1}	0,810 µg g^{-1}	0,450 µg g^{-1}	-	-	0,250 µg g^{-1}	-	
Calcinação ET AAS	Azeite de oliva	--	-	-	-	600 ng g^{-1}	10,0 ng g^{-1}	-	0,300 ng g^{-1}	4,00 ng g^{-1}	<LD	-	72
Extração F AAS	Azeite de oliva	-	-	-	-	-	-	0,220 µg g^{-1}	-	-	0,320 µg g^{-1}	-	73

[a] ISE: Eletrodo de íon seletivo

Método	Amostra	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Cr	Ref.
Extração F AAS	Óleo de girassol	-	-	-	-	-	-	<LD	-	-	<LD	-	73
	Óleo de milho	-	-	-	-	-	-	0,910 µg g^{-1}	-	-	0,350 µg g^{-1}	-	
	Óleo de canola	-	-	-	-	-	-	<LD	-	-	<LD	-	
DLLME ET AAS	Azeite de oliva	-	-	-	-	-	-	-	160 ng kg^{-1}	0,640 ng g^{-1}	-	-	74
	Óleo de soja	-	-	-	-	-	-	-	350 ng kg^{-1}	0,320 ng g^{-1}	-	-	
	Óleo de milho	-	-	-	-	-	-	-	520 ng kg^{-1}	0,780 ng g^{-1}	-	-	
	Óleo de girassol	-	-	-	-	-	-	-	120 ng kg^{-1}	0,0600 ng g^{-1}	-	-	
Calcinação PSA ION[b]	Azeite de oliva	-	-	-	-	-	-	25,5 ng g^{-1}	-	-	-	-	75
MAD[c] ET AAS	Óleo de algodão	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,270 µg g^{-1}	-	76
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,930 µg g^{-1}	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,560 µg g^{-1}	-	

[b] PSA ION: Análise de decapagem potenciométrica derivativa
[c] MAD: Digestão assistida por microondas

Método	Amostra	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Cr	Ref.
MAD ET AAS	Óleo de algodão	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,390 µg g^{-1}	-	76
Extração por complexação F AAS	Azeite de oliva	-	-	-	-	0,650 µg g^{-1}	-	-	-	-	-	-	77
	Óleo de milho	-	-	-	-	0,380 µg g^{-1}	-	-	-	-	-	-	
	Óleo de girassol	-	-	-	-	0,490 µg g^{-1}	-	-	-	-	-	-	
	Óleo de canola	-	-	-	-	<LQ	-	-	-	-	-	-	
	Óleo de soja	-	-	-	-	0,700 µg g^{-1}	-	-	-	-	-	-	
Complexação FAAS	Azeite de oliva	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,260 µg g^{-1}	-	78
Complexação FAAS	Óleo de girassol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<LD	-	78
	Óleo de canola	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<LD	-	
	Óleo de milho	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,06 µg g^{-1}	-	
Extração por complexação F AAS	Azeite de oliva	-	-	-	-	-	0,410 µg g^{-1}	-	-	-	-	-	79
	Óleo de girassol	-	-	-	-	-	0,310 µg g^{-1}	-	-	-	-	-	
	Óleo de milho	-	-	-	-	-	0,290 µg g^{-1}	-	-	-	-	-	
	Óleo de canola	-	-	-	-	-	<LQ	-	-	-	-	-	

Método	Amostra	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Cr	Ref.
Calcinação F AAS	Óleo de canola	2,23 µg g^{-1}	0,560 µg g^{-1}	2,99 µg g^{-1}	1,11 µg g^{-1}	0,680 µg g^{-1}	0,0700 µg g^{-1}	0,170 µg g^{-1}	-	-	-	-	80
	Óleo de milho	2,00 µg g^{-1}	0,480 µg g^{-1}	3,50 µg g^{-1}	1,18 µg g^{-1}	0,640 µg g^{-1}	0,0700 µg g^{-1}	0,200 µg g^{-1}	-	-	-	-	
	Óleo de girassol	2,50 µg g^{-1}	0,570 µg g^{-1}	2,25 µg g^{-1}	0,620 µg g^{-1}	0,550 µg g^{-1}	0,0600 µg g^{-1}	0,160 µg g^{-1}	-	-	-	-	
	Óleo de soja	2,28 µg g^{-1}	0,510 µg g^{-1}	2,61 µg g^{-1}	0,570 µg g^{-1}	0,590 µg g^{-1}	0,0800 µg g^{-1}	0,150 µg g^{-1}	-	-	-	-	
	Azeite de oliva	2,07 µg g^{-1}	0,740 µg g^{-1}	2,44 µg g^{-1}	0,430 µg g^{-1}	1,01 µg g^{-1}	0,0900 µg g^{-1}	0,170 µg g^{-1}	-	-	-	-	

2.7 Uso de sistemas emulsificados aplicados a extração de espécies inorgânicas

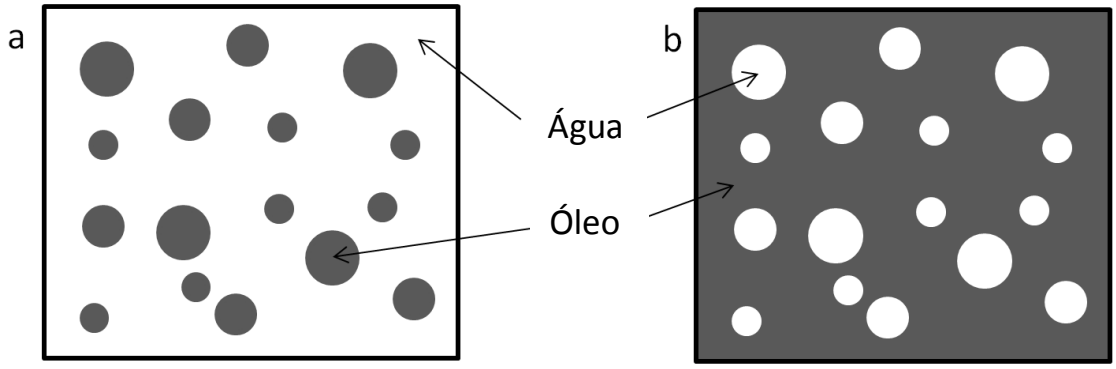
O tratamento de amostra é considerado por muitos pesquisadores como a fase mais crítica na determinação de metais em líquidos orgânicos uma vez que consiste na submissão da mesma a um procedimento que a torne compatível com a instrumentação disponível para a análise. A introdução direta de amostras oleosas em instrumento analítico visando a determinação de metais apresenta alguns problemas de ordem geral que envolvem a imiscibilidade com a água, produção de chamas instáveis ou extinção, dificuldade na introdução da amostra, deposição de resíduos de carbono, etc.[81]

Certamente, na etapa de preparo de amostra é necessário avaliar a intensidade de manuseio a qual a mesma será submetida. Uma excessiva manipulação das amostras pode acarretar em diversos problemas que envolvem desde a contaminação até a perda de analitos, comprometendo, consequentemente, a exatidão das determinações. Nesse cenário, diversos procedimentos estão sendo empregados como estratégia de pré-tratamento de amostras oleosas com fins de medição analítica. Dentre as abordagens pode-se destacar a extração do analito, a dissolução/digestão ácida, diluição com solventes e a conversão das amostras em sistemas emulsificados que possam, posteriormente, ser injetadas em instrumentos.

O uso de sistemas emulsificados em procedimentos de extração de espécies inorgânicas é baseado na formação de um sistema polifásico disperso no qual a fase dispersa se encontra fragmentada dentro de uma fase contínua. Existem diversos tipos de sistemas polifásicos e estes são denominados de acordo com o tamanho da fase dispersa e do estado físico. Por exemplo, as dispersões formadas por uma fase gás dispersa em um líquido são denominadas espumas, as de partículas sólidas dispersas em um líquido são denominadas suspensões, e aquelas nas quais um líquido imiscível é disperso em outro líquido são denominadas emulsões.[82]

A formação das emulsões acontece por meio da dispersão, mesmo que por um curto período de tempo, de gotículas de um líquido imiscível em outro quando postos em contato e agitados. Essas emulsões são classificadas como emulsões comuns ou microemulsões a depender do tamanho das gotículas dispersas, da estabilidade termodinâmica, do aspecto micro e macroscópico e do procedimento de obtenção. As microemulsões possuem estabilidade termodinâmica enquanto as emulsões tendem a separar em suas fases originais (coalescer) após um período de tempo. As emulsões comuns são aquelas de óleo em água (O/A), quando gotas de óleo se dispersam em água, ou como água em óleo (A/O), quando a água é dispersa no óleo, como apresentada esquematicamente pela Figura 02.[83]

Figura 02 – Representação esquemática de dois sistemas emulsionados mais comuns (a) emulsão do tipo O/A e (b) emulsão do tipo A/O



Fonte: Adaptada de Applications of emulsified systems in elemental analysis by spectroanalytical techniques[100].

As emulsões comuns apresentam um aspecto leitoso constituídas de gotículas que variam entre 0,5 e 50 µm. Esse aspecto é devido ao efeito denominado Tyndall que promove o espalhamento da luz pelas gotas dispersas. São considerados sistemas termodinamicamente instáveis que não se formam espontaneamente e tendem a se separar em seus componentes com o tempo. De modo a promover o aumento na estabilidade de emulsões e microemulsões, é comum a adição de surfactantes (também chamados de tensoativos ou emulsificadores) ao sistema. Essa maior estabilidade é alcançada pois os surfactantes funcionam como barreiras físicas na proteção das gotículas contra a coalescência. Essas substâncias orgânicas de caráter anfipáticos, ou seja, que possuem uma região de baixa polaridade e outra parte mais polar na mesma molécula, atuam na interface do sistema alterando características como a tensão superficial, a densidade, a viscosidade, etc.[70,84]

Devido às suas características que englobam a baixa viscosidade, baixa carga de compostos orgânicos e a facilidade de calibração com padrões aquosos, que as tornam compatíveis com a maioria das técnicas espectrométricas, as emulsões O/A são as mais aplicadas em química analítica e oferece diversas vantagens como a utilização de padrões aquosos inorgânicos para a construção de curvas analíticas, possibilitando, assim, menores custos das análises.[85]

Em escala laboratorial, algumas técnicas simples e de baixo custo podem ser aplicadas no preparo de emulsões, como a agitação manual e a sonicação. O uso de energia de ultrassom no processo de emulsificação promove uma emulsificação mais efetiva e é também conhecido como emulsificação acústica. A alta eficiência na emulsificação acústica é devido ao processo de nucleação, crescimento e colapso de bolhas transientes em líquidos expostos a ondas de ultrassom de baixa frequência (< 1 MHz), denominado cavitação[86]. Durante a cavitação, as

ondas ultrassônicas se propagam através de um líquido em ciclos alternados de compressão e expansão. Em alguns momentos, a onda acústica desenvolve uma pressão suficientemente alta que possibilita vencer as forças intermoleculares em um ponto do líquido, criando uma cavidade para a qual gases e vapores presentes no líquido podem se difundir durante a etapa de expansão. Na etapa de compressão, os gases e vapores não retornam completamente para o líquido, resultando em um aumento efetivo do tamanho da cavidade durante os ciclos seguintes de compressão e expansão até que seja atingido seu diâmetro crítico, entrando em violento colapso. O colapso das bolhas transientes provoca a liberação de grande quantidade de energia, gerando temperaturas locais instantâneas (5200 K) e pressões muito elevadas (cerca de 2000 atm). As bolhas formadas têm dimensões muito pequenas em relação ao volume total do líquido, produzindo calor que é rapidamente dissipado sem alterações apreciáveis às condições do sistema.[87,88]

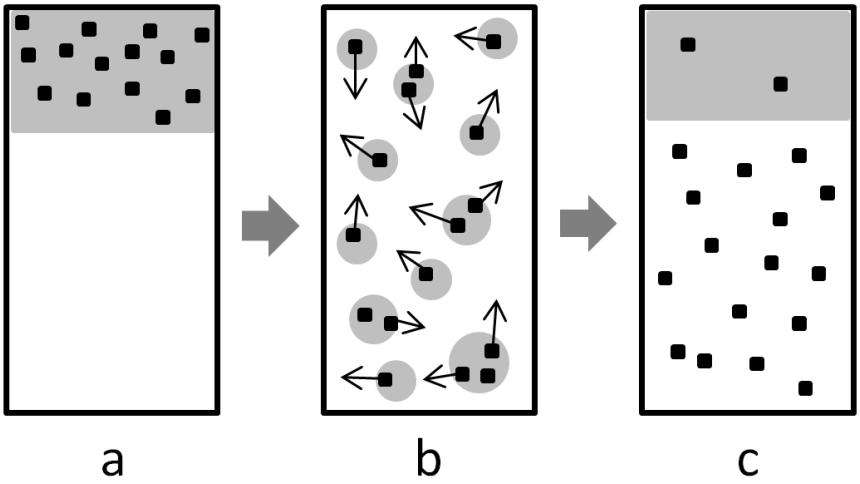
Um dos usos do ultrassom é facilitar a formação de emulsão e aperfeiçoar o contato entre as duas fases imiscíveis[89,90]. Várias aplicações são encontradas na literatura, que demonstram a influência dessa energia sobre os desenvolvimentos de processos de extração, homogeneização, emulsificação, entre outras[91]. A partir disso, cresceu-se o interesse em investigar os mecanismos do processo emulsionado utilizando ultrassom e explorar vantagens como o custo baixo, procedimento realizado a pressão atmosférica, pequena probabilidade de ocorrer contaminação e perda de substâncias voláteis e menores tempos de aplicação do procedimento[92].

2.7.1 Extração baseada na quebra de emulsão para fins analíticos

A quebra de emulsão é a nítida separação das fases dos líquidos imiscíveis que compõem a emulsão. Esse procedimento tende a ocorrer de modo natural, mas, a depender de fatores como temperatura e pressão, essa quebra pode ser muito lenta. Os recursos mais utilizados para esse fim são a centrifugação ou o aumento da temperatura[93]. Uma vez formada, a emulsão possibilita um aumento na interface de contato entre as fases e as propriedades da interface são importantes na determinação de sua estabilidade. Nesta interface, ocorrem fenômenos de troca de substâncias entre as fases favorecidas, não apenas pelo aumento da área de contato, mas também pelas forças de interação dependentes da natureza desta substância (polar ou apolar)[8].

A extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) com aplicação na separação e/ou pré-concentração de metais foi proposto por Cassella et al. em um trabalho que objetivou a determinação de metais traços em amostra de diesel por ET AAS. Nesse procedimento foram adicionados à amostra uma solução de Triton X-114 em meio de HNO_3 com agitação vigorosa. Com a amostra dispersa em gotículas e o consequente aumento da área superficial, o particionamento dos analitos entre fases favorecidas é também aumentado (Figura 3). Em seguida, as emulsões foram quebradas por aquecimento e a fase aquosa foi coletada e analisada.[94,100]

Figura 03 – Amostra em diferentes momentos durante uma extração induzida por quebra de emulsão: (a) amostra em contato com a solução extratora; (b) formação da emulsão por difusão da fase dispersa na fase contínua e transferência de metais na superior área de interface; (c) espécies inorgânicas particionadas para a fase extratora após a quebra da emulsão.



Fonte: Adaptada de Applications of emulsified systems in elemental analysis by spectroanalytical techniques[100].

Na eficiência de um processo de extração via formação de uma emulsão ou microemulsão, três classes de fatores podem exercer influência: (1) variáveis de formulação que se referem à natureza das fases aquosa e orgânica, bem como de agentes emulsificantes; (2) variáveis de proporção que se referem à quantidade de água, óleo e dos agentes emulsificantes; (3) variáveis de método que referem-se aos procedimentos e equipamentos utilizados no processo de emulsificação.[95,69 ,96]

A aplicação desse método combinado ao uso da energia ultrassônica tem mostrado um favorecimento na extração de metais para a fase aquosa com o alcance de boas recuperações. Destacam-se as seguintes vantagens quando aplicada na análise de amostras com alto teor de compostos orgânicos: transferência quantitativa de analitos de uma fase mais complexa para

uma fase mais fácil de analisar; evita etapas de digestão da amostra que demandam mais tempo e condições mais drásticas; uso de reagentes de baixo custo; simplicidade e facilidade operacional da extração.[97]

O procedimento da EIEB pode ser sumarizado por quatro fenômenos que podem acontecer simultaneamente ou sequencialmente. Os processos usuais envolvidos são: ascensão, floculação, coalescência e separação das fases[98]. Dependendo de alguns fatores como a natureza do surfactante, a temperatura, a agitação, o tamanho das gotas, o modo de preparo das emulsões e a ação gravitacional, o tempo para ocorrer à separação de fases pode variar de segundos a longos períodos [99]. Para promover a quebra da emulsão, o artifício mais utilizado é a elevação de temperatura. A temperatura de quebra depende da composição da emulsão e temperaturas entre 70 e 90 ºC têm sido usadas para esse propósito.

A Tabela 03 mostra algumas características de métodos analíticos que utilizaram a extração induzida por quebra de emulsão como procedimento de extração ou separação de analitos. De acordo com o observado pelos autores: (1) As matrizes mais analisadas são oleosas propícias à formação de emulsões do tipo O/A; (2) as técnicas analíticas mais utilizadas são as relacionadas com a espectrometria de absorção atômica como F AAS e ET AAS; (3) na maioria dos procedimentos, agitação manual predomina no fornecimento de energia para emulsificação; (4) o Triton X-114 é o surfactante mais usado em processos de obtenção de emulsões; (5) o HNO_3 está frequentemente presente na etapa de emulsificação; (6) a calibração é feita, em sua grande maioria por padronização externa devido às características da fase extratora; (7) O uso de um sistema por injeção em fluxo para introdução da fase extratora é também bastante utilizado.[100]

Tabela 03 – Características de métodos analíticos que determinaram metais a partir da extração induzida por quebra de emulsão.

Amostra	Analitos	Técnica de detecção analítica	Preparo da emulsão	Energia para emulsificação	Procedimento de quebra de emulsão	LD	Ref.
Óleos comestíveis	Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	ICP OES	Amostra + Triton X-114 em HNO_3 10% v/v	Agitação manual	Aquecimento até 80º	NR	101
Óleos comestíveis	Zn	FIA F AAS	Amostra + Triton X-100 ou Triton X-114 em HNO_3 10% v/v	Vórtex	Aquecimento até 80º	1,0 µg L^{-1}	102
Óleos comestíveis	Cr, Mn	ET AAS	Amostra + HNO_3 + Triton X-114	Agitação manual	Aquecimento até 90º	219 e 120 ng L^{-1}	103
Óleos comestíveis	Mg, Mn, Fe, Zn, Ag, Ba, Pb, Cr	ICP-MS	Amostra + HNO_3 + Triton X-114	Agitação manual	Centrifugação por 12 min em 6800 rpm	0,004 – 0,271 µg L^{-1}	104
Óleos comestíveis	Cd	FIA[a] FAAS	Amostra + Triton X-114 em HNO_3 10% v/v	Vortex	Aquecimento até 80º	1,55 µg L^{-1}	105
Suplemento de ômega-3 (óleo de peixe)	Cd	TS-FF-AAS[b]	Amostra + HNO_3 + Triton X-114	Agitação manual	Aquecimento até 88º	2,5 ng g^{-1}	106
Óleo diesel	Al, Cu, Mn, Ni, Sn, V	ICP-MS	Amostra + Triton X-114 em HNO_3 10% v/v	Misturador de rolos	Centrifugação por 60 min em 3200 rpm	26 – 88 ng L^{-1}	107
Óleo diesel	Cu, Fe, Ni, Pb	ET AAS	Amostra + Triton X-114 em HNO_3 10% v/v	Agitação manual	Aquecimento até 80º	114 até 294 ng L^{-1}	108
Óleo diesel	Zn	FI-F AAS	Amostra + Triton X-110 em HNO_3 15% v/v	Agitação manual	Aquecimento até 90º	1,2 µg L^{-1}	109
Combustível de jato	Cu, Fe, Mn, Zn	ICP-MS	Amostra + HNO_3 + Triton X-100 ou Triton X-114	Agitação manual + misturador mecânico	Centrifugação em 5000 rpm até a quebra da emulsão	0,028 – 0,116 µg L^{-1}	110

[a] FIA: Análise por injeção em fluxo
[b] TS-FF-AAS: espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo metálico aquecido na chama

Amostra	Analitos	Técnica de detecção analítica	Preparo da emulsão	Energia para emulsificação	Procedimento de quebra de emulsão	LD	Ref.
Óleo bruto	Ba, Ca, Mg, Na	ICP OES	Amostra + xileno + Triton X-100 em HNO_3 10% v/v	Aquecimento + vortex misturador + banho de ultrassom	Aquecimento até 80º + centrifugação em 4000 rpm	0,12 até 5,8 µg L^{-1}	111
Óleo lubrificante	Cu, Fe, Mn	F AAS	Amostra + tolueno + Triton X-114 em HNO_3	Misturador de rolos	Centrifugação em 3500 rpm	2,9 e 77 ng g^{-1}	112
Óleos lubrificantes usados	Mg, Cr, Ni, Cu, Pb	ICP-MS	Amostra + tolueno + Triton X-114 em solução ácida	Agitação manual + misturador de rolos	Centrifugação por 10 min em 6000rpm	0,009 a 0,126 µg L^{-1}	113
Amostras de óleos	Total Hg	CV-AAS[c]	Amostra + Triton X-100 em HNO_3 15% v/v	Agitador horizontal	Aquecimento até 80º	1,9 µg L^{-1}	114
Biodiesel	Ca, Mg	FS-F AAS[d]	Amostra + Triton X-114 + HNO_3	Agitação manual	Aquecimento até 90º	47 e 13 µg L^{-1}	115
Biodiesel	Cu, Mn, Ni	ET AAS	Amostra + HNO_3 + Triton X-100	Agitação manual	Aquecimento até 90º	1,0 µg L^{-1}	116

[c] CV-AAS: espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio
[d] FS-F AAS: espectrometria de absorção atômica com chama multielementar sequencial rápida

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver um método analítico para a determinação de metais (Ca, Fe, Mg e Zn) em amostras de óleos vegetais comestíveis através de extração por emulsificação seguida de quebra de emulsão com detecção por HR-CS F AAS.

3.2 Objetivos Específicos

Estudar os fatores experimentais que proporcionam a formação e quebra eficientes de emulsões para a extração dos metais de interesse para a posterior quantificação por espectrometria de absorção atômica com chama e fonte contínua de alta resolução;

Aplicar técnicas de planejamento experimental (planejamento Doehlert e modelagem de Misturas) na otimização de variáveis do método analítico;

Validar os métodos desenvolvidos obtendo-se seus parâmetro de mérito;

Empregar análise por componentes principais (PCA) na observação de diferenças e similaridades de óleos de diferentes vegetais;

Aplicar os métodos desenvolvidos na avaliação das concentrações dos metais estudados nas amostras de óleos vegetais comercializados na região de Jequié-BA.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

Um espectrofotômetro UV-vis (Varian modelo Cary 50 Conc) foi utilizado para a avaliação da eficiência da quebra de emulsão com leitura de absorvância em 650 nm.

As determinações dos analitos foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica com com chama e fonte contínua de alta resolução, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio como fonte de radiação, um detector constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 588 pixels, 200 dos quais são usados para determinações analíticas e um monocromador duplo-echelle de alta resolução. Foram utilizados os comprimentos de onda de 422,7 nm para o cálcio, 248,3 nm para o ferro, 285,2 nm para o magnésio e 213,9 nm para o zinco. As medidas foram realizadas em triplicata, utilizando a avaliação de absorvância em até 3 pixels de modo a obter-se a melhor razão sinal/ruído. A altura do queimador foi otimizada automaticamente pelo software. A combinação de ar-acetileno foi utilizada na geração da chama de 6 mm com fluxos de, respectivamente, 440 e 60 L h^{-1} e fluxo de aspiração de 5 mL min^{-1}.

4.2 Materiais

- Equipamento de banho de Ultrassom, Cristófoli (Cristófoli, Campo Mourão - PR)
- Equipamento de banho-maria Q334M-28, Quimis Aparelhos Científicos (Quimis, Diadema – SP)
- Deionizador de água, Permution (Labnorte, Salvador - BA)
- Micropipetas, Transferpette e Uniscience (Brand, Wertheim – Alemanha; Uniscience, São Paulo - SP)
- Tubos tipo Falcon graduados de 15 mL com tampa de rosca (Corning)
- Vidraria convencional, mantida em solução de HNO_3 5% (v/v) durante 24 horas para descontaminação e posteriormente enxaguada com água deionizada.
- Vórtex QL-861 (CGOLDENWALL, Fengzhen - China)

4.3 Reagentes

- Ácido acético, glacial (Vetec, Rio de Janeiro – RJ)
- Ácido clorídrico 37% (m/m) (F.Maia, Santo André - SP)
- Ácido nítrico 65% (m/m) (F.Maia, Santo André - SP)
- Padrão de cálcio para AAS (Sigma-Aldrich, Suíça)
- Padrão de ferro para AAS (Sigma-Aldrich, Suíça)
- Padrão de magnésio para AAS (Sigma-Aldrich, Suíça)
- Padrão de zinco para AAS (Sigma-Aldrich, Suíça)
- Triton® X-114 (Sigma-Aldrich, Suíça)

4.4 Métodos

4.4.1 Coleta da amostra

Amostras de óleo de algodão, canola, coco, girassol, milho, soja e azeite de oliva foram adquiridas no comércio local em Jequié-BA no período de fevereiro de 2017. Essas amostras foram armazenadas ao abrigo da luz à temperatura ambiente e com prazo de validade de entre 1 e 2 anos. Durante a etapa de otimização, utilizou-se uma mistura contendo iguais proporções dos diferentes tipos de óleos vegetais. Após a otimização, 21 amostras de diferentes marcas e tipos de óleo vegetais foram também adquiridas no comércio local, para a etapa de aplicação do método e a observação de tendências na composição mineral de óleos provinientes de diferentes oleaginosas.

4.4.2 Preparo de soluções

As soluções foram preparadas utilizando água deionizada fornecida por um deionizador Permution (Labnorte, Salvador - BA). As vidrarias e frascos utilizados no preparo das soluções foram previamente colocados em banho de ácido contendo solução de ácido nítrico 5% (v/v), por no mínimo 24 horas, e, posteriormente, lavados com água destilada antes do uso e secas em ambiente livre de poeira.

4.4.2.1 Preparo das soluções de Triton® X-114, ácido acético, clorídrico e nítrico

As soluções de Triton X-114, ácido acético, clorídrico e nítrico utilizadas foram preparadas a partir de diluições apropriadas do Triton X-114, ácido nítrico 65%, ácido clorídrico 37% e ácido acético glacial. A dissolução e diluição do surfactante Triton X-114 foi realizada com auxílio de banho de ultrassom.

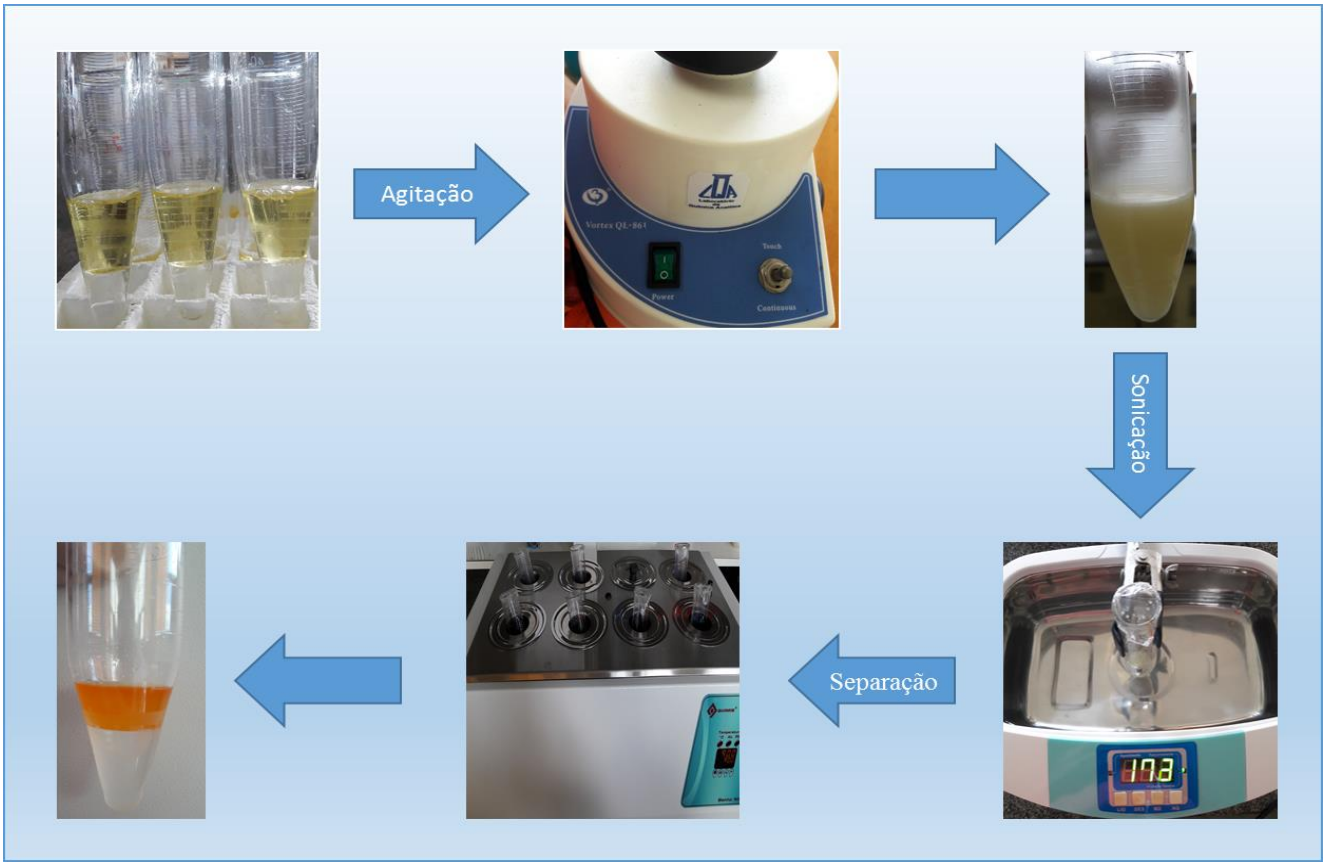
4.4.2.2 Preparo das soluções de cálcio, ferro, magnésio e zinco

As soluções dos metais foram preparadas através da diluição de uma solução estoque de cálcio, ferro, magnésio ou zinco a 1000 ± 2 μg mL^{-1} (padrão para absorção atômica) a fim de obter as concentrações relativas à curva analítica utilizando-se do método de padronização externa. Como componentes majoritários no extrato, o Triton X-114 e o ácido extrator foram também adicionados nos pontos da curva.

4.4.3 Procedimento geral de extração de metais em amostras de óleos vegetais assistida por ultrassom

Um equipamento de banho de ultrassom foi utilizado para promover as extrações. Adicionou-se cerca de 2,8 L de água à cuba do equipamento de ultrassom, na qual tubos de centrífuga com orla cônica de vidro foram colocados, um por vez, sempre na mesma posição (no centro da cuba de ultrassom) para proceder a emulsificação assistida por ultrassom. Aos tubos de centrífuga foram adicionados um ácido extrator, um tensoativo e a amostra de óleo comestível. Os componentes foram agitados em vórtex e submetidos ao ultrassom. Em seguida, os tubos foram levados a aquecimento em banho-maria para promover a separação das fases emulsionadas. Após a separação, os tubos foram retirados do banho-maria, a fase aquosa foi coletada, o volume completado com água para 10 mL e a amostra final foi então analisada. A Figura 4 apresenta o esquema do procedimento geral de extração.

Figura 04 – Esquema do procedimento geral para a EIEB de Ca, Fe, Mg e Zn em amostras de óleos comestíveis



4.4.3.1 Processo de otimização de extração ácida assistida por ultrassom

Para que o método de extração ácida assistida por ultrassom possa apresentar as melhores características analíticas, torna-se necessário a avaliação e otimização das variáveis que afetam a resposta. Avaliou-se as variáveis do método: tipo de ácido, agitação mecânica e adição e teor de tensoativo. Os planejamentos multivariados utilizados na otimização se constituíram da modelagem de misturas com restrições para a otimização das proporções dos agentes que compunham a emulsão, e do planejamento Doehlert para otimização das variáveis concentração de ácido extrator, tempo de sonicação e temperatura de quebra de emulsão. Na etapa de otimização utilizou-se uma mistura contendo todos os óleos comestíveis estudados de modo a obter-se uma melhor representatividade das amostras estudadas.

Avaliação da eficiência de ácidos na quebra de emulsão e na recuperação de analitos

Como forma de avaliar a eficiência da extração entre diferentes tipos de ácidos extratores, mediu-se a turbidez da solução aquosa após a quebra da emulsão. Nesse procedimento foram adicionados a um tubo de centrífuga 2,5 mL de soluções 3,0 mol L^{-1} dos ácidos acético, nítrico ou clorídrico, 1,5 mL de solução de Triton® X-114 a 6% e 6,0 mL de amostra. A formação da emulsão foi iniciada com auxílio de uma pipeta de Pasteur com posterior submissão à sonicação em cuba ultrassônica por 10 minutos. Em seguida, os tubos foram imersos em banho-maria à 75°C. Após a separação das fases, a fase aquosa foi coletada e avolumada a 10 mL. Para a avaliação da eficiência da quebra de emulsão, determinou-se a turbidez da solução final em espectrofotômetro à 650 nm e, para a avaliação da eficiência de extração, os analitos, cálcio, ferro e magnésio, foram quantificados por F AAS. O mesmo procedimento foi realizado em amostra fortificada com 0,5 mg L^{-1} de cada analito de modo a comparar a recuperação de cada ácido estudado. Cinco réplicas foram feitas para cada procedimento e o ácido que forneceu as melhores recuperações de cálcio, ferro e magnésio foi utilizado nos experimentos posteriores.

Tabela 04 – Resumo do estudo para a seleção de ácido extrator

Variável	Condições Experimentais	Estudo	Resposta
Tipo de ácido: HNO_3, HCl e HOAc	Vol. amostra: 6,0 ml Vol. ácido: 2,5 mL Conc. ácido: 3,0 mol L^{-1} Vol. surfactante: 1,5 mL Teor de surfactante: 6 % (v/v) Tempo de sonicação: 10 min Temperatura de quebra: 75°C	Eficiência da quebra	Turbidez à 650 nm
		Eficiência de extração Eficiência na recuperação de 0,5 mg L^{-1} de cada analito	Recuperação dos metais

Avaliação de agitação mecânica e uso de surfactante para a formação da emulsão

Avaliou-se a formação da emulsão em vórtex e a combinação do vórtex seguido de ultrassom. Nessa série de experimentos, adicionou-se à um tubo de centrífuga 2,0 mL de ácido nítrico 3,0 mol L^{-1}, 1,0 mL de água deionizada e 7,0 mL do mix de óleos nos experimentos sem adição de surfactante, e 2,0 mL de ácido nítrico 3,0 mol L^{-1}, 1,0 de Triton X-114 a 6% e 7,0

mL do mix de óleos nos experimentos que avaliaram a influência da adição de surfactante. Para a avaliação da formação da emulsão em vórtex, a mistura foi submetida a agitação nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 segundos. Foram testados os mesmos intervalos de tempos nos experimentos sem a adição de tensoativo para avaliar a necessidade do uso deste. Na combinação da agitação com vórtex e ultrassom, os experimentos foram realizados com 5, 10, 15 e 30 segundos de agitação em vórtex seguido de 10 minutos de ultrassom. Essas condições foram também testadas com e sem a adição de surfactante. Todas as amostras desse estudo foram submetidas a quebra de emulsão em banho-maria à 75°C e, após a separação, a fase aquosa foi coletada, avolumada a 10 mL e os analitos foram quantificados por F AAS. A condição que forneceu a melhor extração de cálcio, ferro e magnésio foi comparada com o estudo de teor de surfactante e utilizada no planejamento de mistura.

Tabela 05 – Resumo do estudo para a otimização da agitação mecânica e adição de surfactante

Variáveis	Condições Experimentais	Estudo	Resposta
Tempo de vórtex: 5, 10, 15, 30 e 60 s	Vol. amostra: 7,0 ml Vol. ácido: 2,0 mL Conc. ácido: 3,0 mol L^{-1} Vol. surfactante: 1,0 mL Teor de surfactante: 6 % (v/v) Temperatura de quebra: 75°C	Com adição de surfactante	Concentração dos metais
Tempo de vórtex: 5, 10, 15, 30 s + 10 min de sonicação			
Tempo de vórtex: 5, 10, 15, 30 e 60 s	Vol. amostra: 7,0 ml Vol. ácido: 2,0 mL Conc. ácido: 3,0 mol L^{-1} Vol. água: 1,0 mL Temperatura de quebra: 75°C	Sem adição de surfactante	
Tempo de vórtex: 5, 10, 15, 30 s + 10 min de sonicação			

Avaliação da influência da concentração de surfactante

Para estudar a influência da concentração de surfactante, adicionou-se à um tubo de centrífuga 2,0 mL de ácido nítrico 3,0 mol L^{-1}, 7,0 mL de amostra e 1,0 mL de água deionizada ou solução de Triton X-114. As concentrações de Triton X-114 avaliadas foram 0, 0,1, 0,5 e 1,0 % (v/v). De modo a corroborar os resultados do estudo anterior, as amostras foram submetidas a dois processos distintos de agitação para a formação da emulsão: (i) agitação em

vórtex por 30 segundos e (ii) agitação em vórtex por 10 segundos seguido de sonicação por 10 minutos. A quebra de emulsão foi também promovida em banho-maria a 75°C. Após a quebra a fase aquosa foi coletada, avolumada a 10 mL e os analitos foram quantificados por F AAS. A condição de concentração de tensoativo que forneceu os melhores resultados foram então aplicados no planejamento de misturas.

Tabela 06 – Resumo do estudo para a otimização do teor de surfactante

Variável	Condições Experimentais	Estudo	Resposta
Teor de Triton X-114: 0, 0,1, 0,5, 1,0 % (v/v)	Vol. amostra: 7,0 ml Vol. ácido: 2,0 mL Conc. ácido: 3,0 mol L^{-1} Vol. surfactante: 1,0 mL Vórtex: 10 s Tempo de sonicação: 10 min Temperatura de quebra: 75°C	Agitação e sonicação	Concentração dos metais
Teor de Triton X-114: 0, 0,1, 0,5, 1,0 % (v/v)	Vol. amostra: 7,0 ml Vol. ácido: 2,0 mL Conc. ácido: 3,0 mol L^{-1} Vol. surfactante: 1,0 mL Vórtex: 30 s Temperatura de quebra: 75°C	Agitação	

Planejamento de misturas para a extração de cálcio, ferro, magnésio e zinco

Um planejamento de misturas com restrições foi aplicado para a otimização das proporções dos componentes da emulsão, sendo estudadas as variáveis: volume de amostra (x_1), volume de ácido (x_2) e volume de surfactante (x_3), sendo que

$$x_1 + x_2 + x_3 = 10 \text{ mL}$$

O estabelecimento de restrições é necessário uma vez que há exigência da presença dos três componentes para que se proceda a extração. Sem o estabelecimento das restrições, condições impossíveis de serem realizadas poderiam ser ditadas pela matriz experimental. Os experimentos foram realizados em triplicata e considerou-se como resposta a desejabilidade

global referente às melhores condições para a extração simultânea dos metais estudados. A Tabela 07 demonstra as limitações inferiores e superiores que delimitam o domínio experimental estudado. A Tabela 08 apresenta a matriz experimental obtida a partir dessas restrições e a Figura 05 demonstra a região estudada.

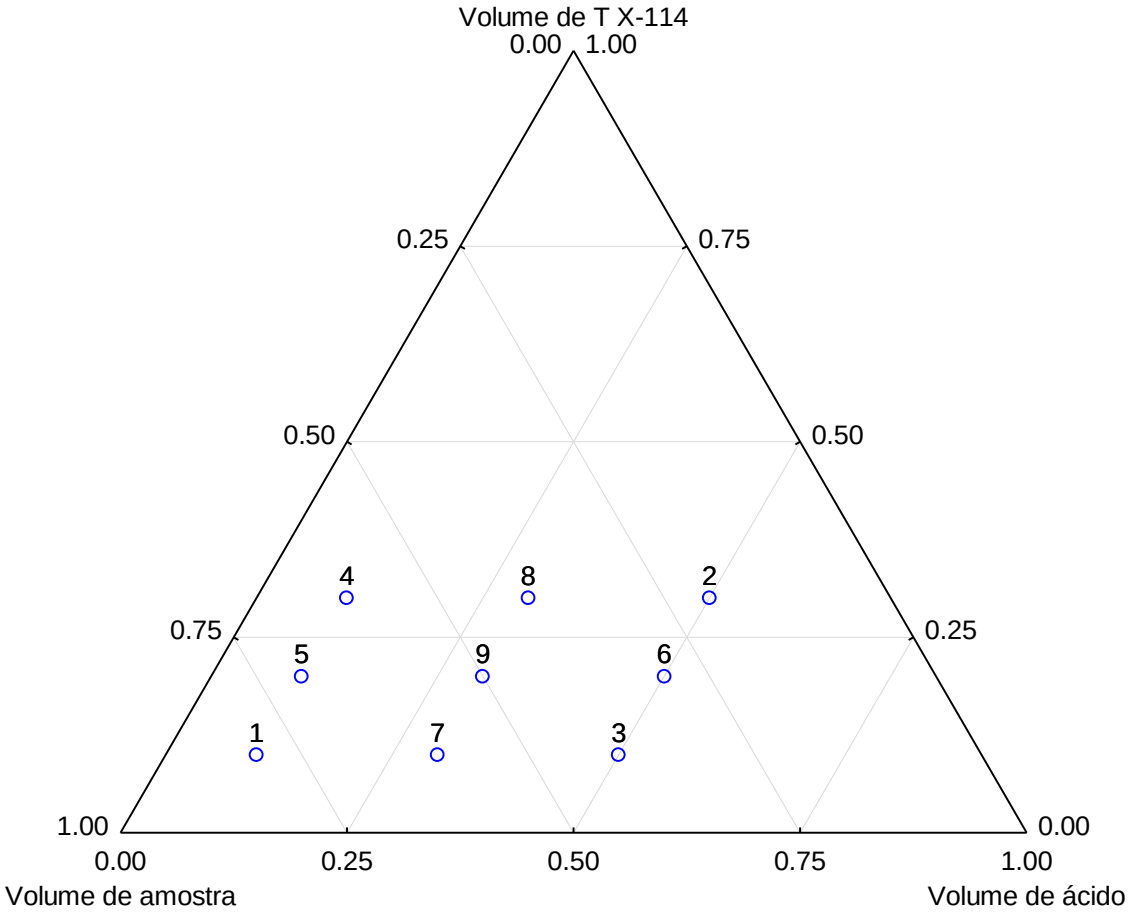
Tabela 07 – Restrições do planejamento de misturas para otimização dos volumes dos componentes em procedimento de extração por quebra de emulsão assistido por ultrassom.

Componente	Limite inferior	Limite superior
Amostra	2	8
Ácido	1	5
Surfactante	1	3

Tabela 08 – Matriz de planejamento de misturas para otimização dos volumes dos componentes em procedimento de extração por quebra de emulsão assistido por ultrassom.

Exp	Volume de amostra (mL)	Volume de ácido (mL)	Volume de surfactante (mL)
1	8,0	1,0	1,0
2	2,0	5,0	3,0
3	4,0	5,0	1,0
4	6,0	1,0	3,0
5	7,0	1,0	2,0
6	3,0	5,0	2,0
7	6,0	3,0	1,0
8	4,0	3,0	3,0
9	5,0	3,0	2,0

Figura 05 – Domínio experimental de planejamento de misturas com restrições para a otimização de proporções em EIEB



Planejamento Doehlert para a extração de cálcio, ferro, magnésio e zinco

Um planejamento Doehlert, obtido pela projeção de um sólido geométrico chamado cubooctraedro com projeção sob a face quadrada, envolvendo 13 experimentos realizados em triplicata foi utilizado para a otimização simultânea das variáveis tempo de sonicação, concentração de ácido nítrico e temperatura de quebra de emulsão em processo de extração de metais. Devido às características da matriz Doehlert, as variáveis concentração de ácido nítrico (1,0 – 5,0 mol L^{-1}) e tempo de sonicação (5 – 25 min) foram estudadas em cinco níveis, enquanto que a variável temperatura de quebra (70 – 90°C) foi estudada em três níveis. A Tabela 08 mostra a matriz do planejamento experimental com projeção sob face quadrada para a otimização das variáveis do método acima descritas.

Tabela 09 – Matriz do planejamento Doehlert para otimização da concentração do ácido, tempo de sonicação e temperatura de quebra em procedimento de extração de metais por quebra de emulsão assistida por ultrassom

Exp	$[HNO_3]$ (mol L^{-1})	Temperatura de quebra (°C)	Tempo de sonicação (min)
1	3,0	80	25
2	2,0	70	20
3	2,0	90	20
4	4,0	70	20
5	4,0	90	20
6	1,0	80	15
7	3,0	80	15
8	5,0	80	15
9	2,0	70	10
10	2,0	90	10
11	4,0	70	10
12	4,0	90	10
13	3,0	80	5

Análise estatística

Conduziu-se a análise do planejamento experimental usando os programas Statistica Versão 10.0 na modelagem das superfícies de resposta e Office Excel 2013 na obtenção de parâmetros estatísticos básicos e obtenção das curvas analíticas. Os resultados foram expressos em termos de média ± desvio padrão. Ajuste por mínimos quadrados foi empregado para determinar os coeficientes de regressão da equação que descreve o comportamento dos dados. Análise de variância foi aplicada para avaliação da qualidade do modelo ajustado fornecendo dados para os testes de significância estatística do modelo e falta de ajuste.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma grande variedade de fatores pertencentes a três classes de variáveis podem exercer influência no desempenho de um método de separação via emulsificação seguido de quebra de emulsão e, nesse trabalho, foram estudados alguns dos fatores das três classes: (1) formulação, que definem a composição da mistura, se binária, composta por amostra e extrator, ou ternária, composta por amostra, extrator e tensoativo; (2) proporção, que avaliam as proporções desses componentes; e (3) de método, aquelas que avaliam os níveis dos diferentes fatores que fazem parte do procedimento e podem exercer influência na extração de metais por formação e quebra de emulsão.[100]

No cenário da otimização de metodologias analíticas, estratégias multivariadas de otimização de experimentos vêm ganhando espaço nos laboratórios por oferecerem diversas vantagens como a redução do número de experimentos que, consequentemente, resultam em diminuição também de tempo de bancada e consumo de reagentes, além de permitir avaliar possíveis efeitos de interação entre variáveis. Por isso, algumas dessas estratégias foram aplicadas na otimização do procedimento de extração sugerido nesse trabalho.

5.1 Otimização da EIEB de cálcio, ferro, magnésio e zinco em amostras de óleos comestíveis

A primeira etapa de otimização da metodologia proposta consistiu na avaliação de fatores que exercem influência na resposta dos analitos, tais como o tipo de ácido extrator, a agitação mecânica para a formação da emulsão e a adição ou não de surfactante à mistura. A partir dos dados gerados nessas avaliações, procedimentos multivariados foram aplicados à metodologia com o intuito de otimizar as variáveis de proporção e de método.

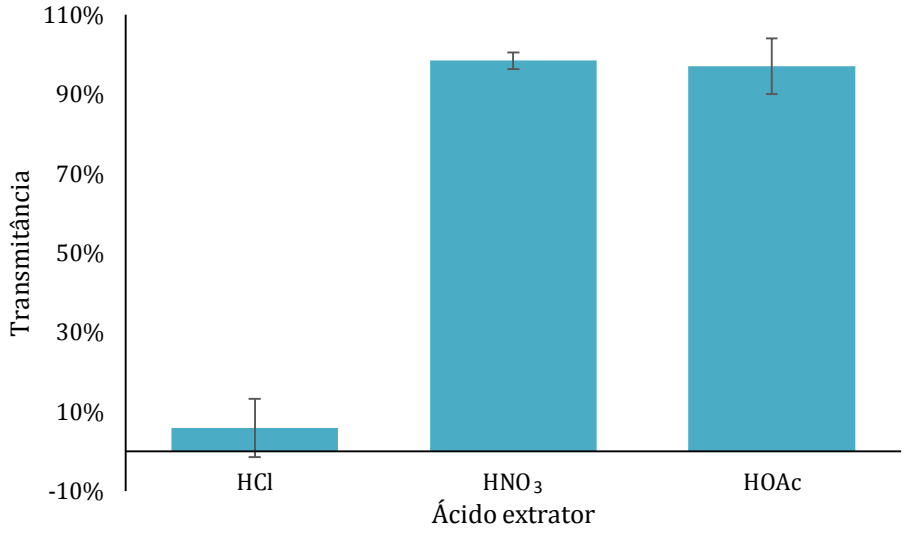
5.1.1 Avaliação da influência do tipo de ácido extrator

O primeiro parâmetro avaliado na otimização da metodologia proposta foi a influência do tipo de ácido extrator na mistura a ser emulsionada. Para avaliar a eficiência de extração dos ácidos nítrico, clorídrico e acético 3,0 mol L^{-1} frente a matriz oleosa, três parâmetros foram avaliados: a turbidez do extrato aquoso, o melhor sinal analítico dos metais estudados e a melhor recuperação em amostra enriquecida.

A avaliação da turbidez tendo como resposta a transmitância em espectrofotômetro, demonstra o potencial do ácido em promover ou não uma separação eficiente das fases imiscíveis. A medida é baseada no fenômeno de que um feixe de radiação quando incidido em uma amostra líquida é elasticamente espalhado devido à presença de material particulado em suspensão ou em estado coloidal e foi feita a partir da fase aquosa coletada após a quebra da emulsão.

Quando a emulsão se separa completamente, o sistema, previamente emulsionado, apresenta duas fases límpidas, translúcidas e imiscíveis. Dessa forma, a avaliação da transmitância forneceria um valor alto já que uma quantidade pequena do feixe seria disperso pela amostra. Quando a emulsão não se separa completamente, a resposta transmitância é reduzida devido ao espalhamento da luz provocado pelas gotículas em suspensão e impedindo assim, sua chegada até o detector. O resultado dessa análise pode ser observado na Figura 06.

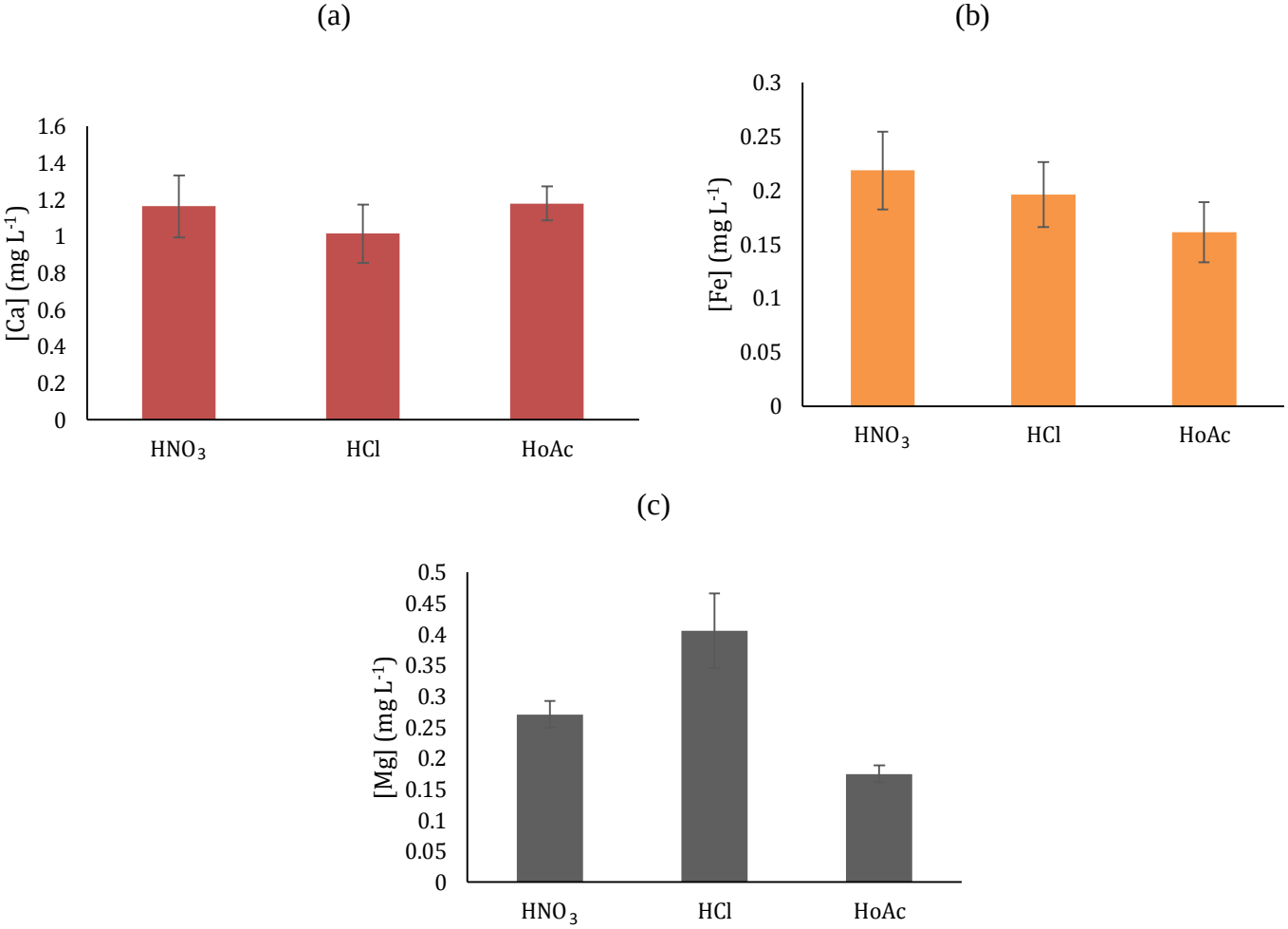
Figura 06 – Transmitância de extrato aquoso após quebra de emulsão quando diferentes ácidos extratores são utilizados em procedimento de extração de metais por emulsificação de óleos vegetais.



Como demonstrado pela Figura 06, o ácido clorídrico apresentou a maior turbidez, enquanto os ácidos nítrico e acético apresentaram transmitâncias próximas a 100%. A partir desse estudo observou-se que: o ácido clorídrico não possibilita uma quebra de emulsão tão eficiente quanto os outros ácidos avaliados; os ácidos nítrico e acético viabilizam uma quebra de emulsão eficaz e, a extração com ácido nítrico fornece desvios menores que os outros dois ácidos em estudo.

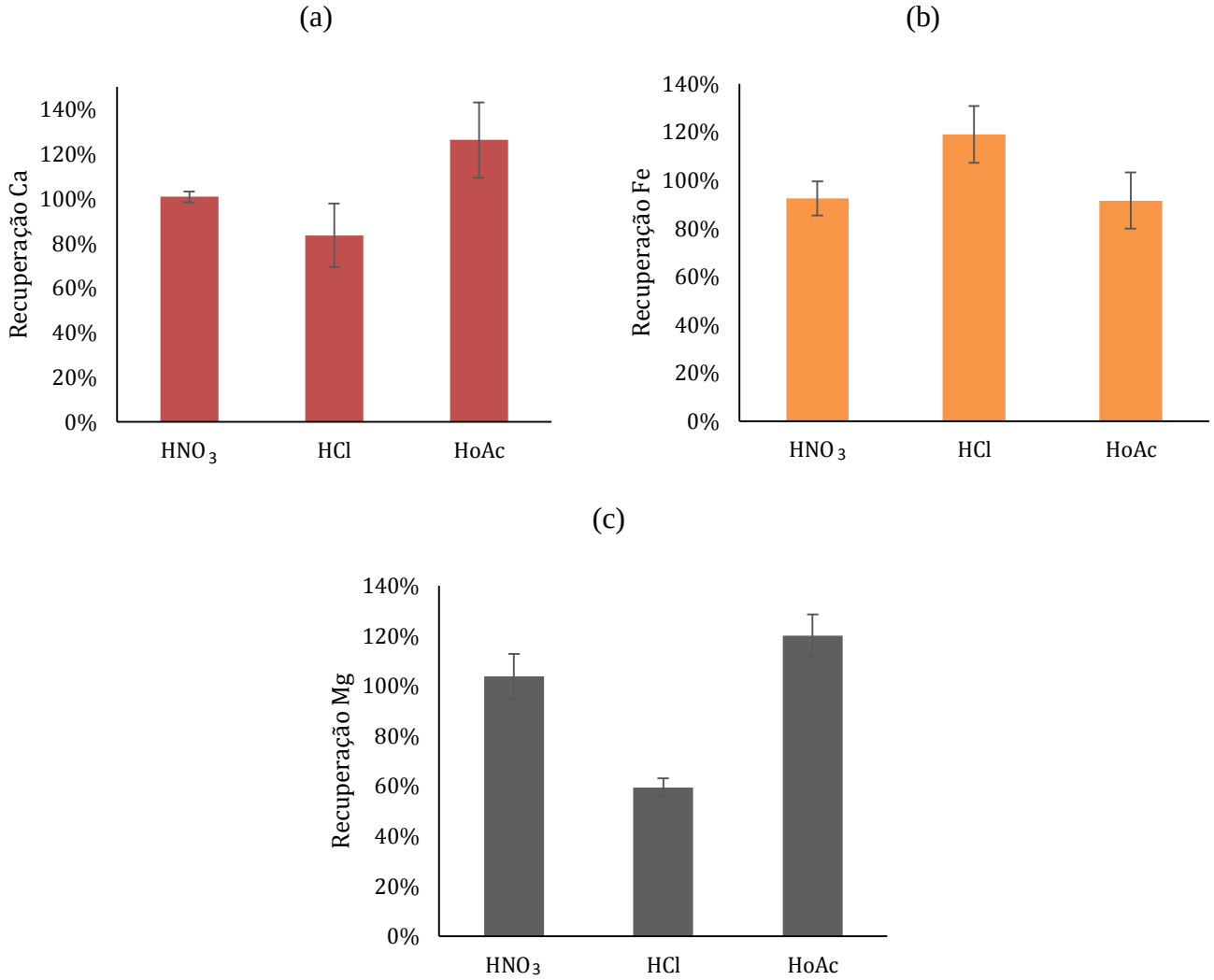
A segunda análise objetivou avaliar a eficiência de extração dos analitos. Para tanto, cinco réplicas foram submetidas à metodologia de extração com cada um dos ácidos avaliados. A Figura 07 apresenta o comportamento das respostas em mg L^{-1} dos analitos em cada um dos três ácidos.

Figura 07 – Comparação dos teores de (a) Ca, (b) Fe e (c) Mg após EIEB utilizando HNO_3, HCl e HOAc como ácidos extratores em amostras de óleos vegetais



Para o cálcio, os ácidos nítrico e acético forneceram respostas similares e superiores ao ácido clorídrico. No caso do ferro, o ácido nítrico forneceu o melhor sinal, seguido do ácido clorídrico e acético. Por outro lado, na extração de magnésio, o ácido clorídrico foi o responsável pela melhor resposta, seguido do ácido nítrico e acético. Em todos os casos, o ácido acético forneceu resultados menos dispersos. Como análise confirmatória, efetuou-se a análise da recuperação dos analitos a partir da extração em amostra enriquecida. Essas recuperações podem ser observadas na Figura 08.

Figura 08 – Comparação da recuperação de (a) Ca, (b) Fe e (c) Mg após EIEB utilizando HNO_3, HCl e HOAc como ácidos extratores em amostra enriquecida de óleos vegetais



Para todos os analitos, o ácido nítrico foi o agente extrator que forneceu as melhores recuperações. Para o cálcio e o ferro, além de fornecer a melhor recuperação, observa-se que esse ácido também forneceu a menor dispersão de valores entre as réplicas. É também observável a baixa recuperação de magnésio de quase 60% fornecida pelo ácido clorídrico e as recuperações de cerca de 120% do ácido acético para o cálcio e o magnésio. Essas últimas, por apresentarem-se acima de 100% indicam que a falta de eficiência na quebra, aumentam o teor de emulsão no extrato e pode também enriquecer indevidamente o sinal. Com base nessas avaliações, optou-se por utilizar o ácido nítrico como ácido extrator na metodologia proposta.

Encontram-se na literatura alguns trabalhos que, estudando o tipo de ácido extrator em metodologias que visam a extração de metais em óleos vegetais. Extrações mais eficiente são alcançadas quando o ácido clorídrico é utilizado com extrator como no artigo de Trindade e

colaboradores, 2015. Esse trabalho objetivou o desenvolvimento de um método baseado na extração de cobre, ferro, níquel e zinco por sonicação em óleos vegetais e as maiores recuperações foram alcançadas quando o ácido clorídrico foi utilizado[71]. Por outro lado, trabalhos em que a extração é promovida através da emulsificação seguida de quebra, o ácido nítrico é geralmente utilizado[101-116].

5.1.2 Avaliação da influência da agitação mecânica e da adição de surfactante

Essa etapa buscou a avaliação de um método de agitação que fornecesse as melhores extrações e para isso foram testadas a agitação em o vórtex e com o vórtex seguido de ultrassom, além da avaliação da adição ou não de surfactante. A extração apenas em vórtex foi avaliada uma vez que observou-se uma eficiente dispersão das fases quando esse tipo de agitação foi aplicado. O estudo de agitação combinada vórtex seguido de ultrassom foi realizado tendo em vista que ao submeter a amostra apenas a sonicação em cuba ultrassônica, observou-se que a emulsão era formada apenas na interface O/A e grande parte da amostra não entrava em contato com o ácido extrator.

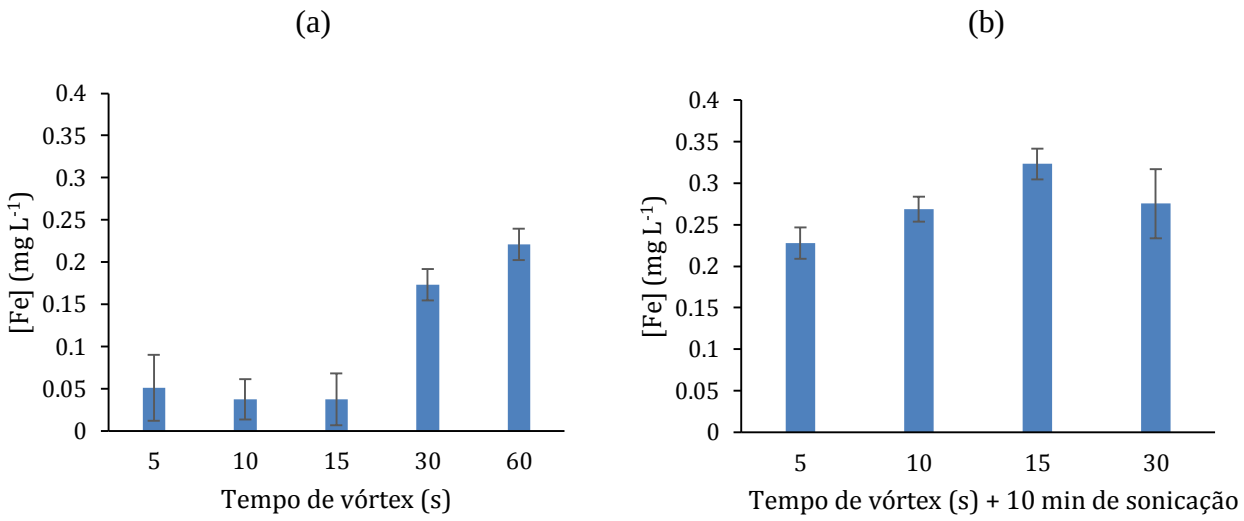
A primeira série de experimentos para a avaliação da agitação mecânica foi realizada na ausência de surfactante. Esse teste foi feito pois, os triacilgliceróis, possuidores de oxigênios em ligações de éster, apresentam polaridade na molécula. Dessa forma, é possível que a emulsão seja formada, mesmo que com pouca estabilidade, sem a adição de um tensoativo. A segunda série de experimentos foi feita com a adição de surfactante para avaliar a necessidade no uso de um componente capaz de estabilizar a emulsão de modo a obter-se um particionamento mais eficiente e, consequentemente, uma melhor resposta analítica.

5.1.2.1 Avaliação de agitação mecânica sem adição de surfactante

Para o estudo da agitação mecânica, avaliou-se o comportamento da resposta quando a promoção da extração foi feita apenas por agitação em vórtex e quando combinou-se a agitação em vórtex com 10 minutos de sonicação, em ambos os casos sem a adição de surfactante. Os gráficos apresentados pela Figura 09 demonstram que quando apenas agitados com o vórtex, o teor de ferro extraído é muito inferior e se aproxima aos valores encontrados para os experimentos com ultrassom a partir do tempo de 60 s de agitação. Essa análise demonstra a

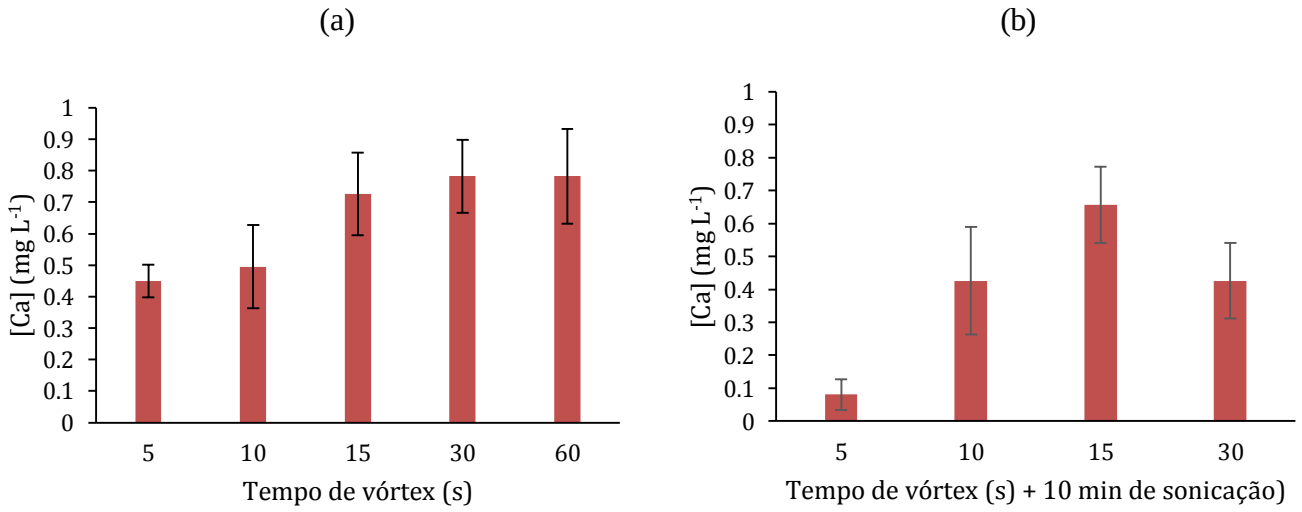
maior eficácia da extração quando a energia de ultrassom é combinada com a agitação prévia por vórtex.

Figura 09 – Teor de Fe obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vortex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB sem adição de surfactante



Em contrapartida, a extração do cálcio apresentou-se mais eficiente quando apenas a agitação por vórtex foi aplicada, como pode ser observado nos gráficos da Figura 10.

Figura 10 – Teor de Ca obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB sem adição de surfactante



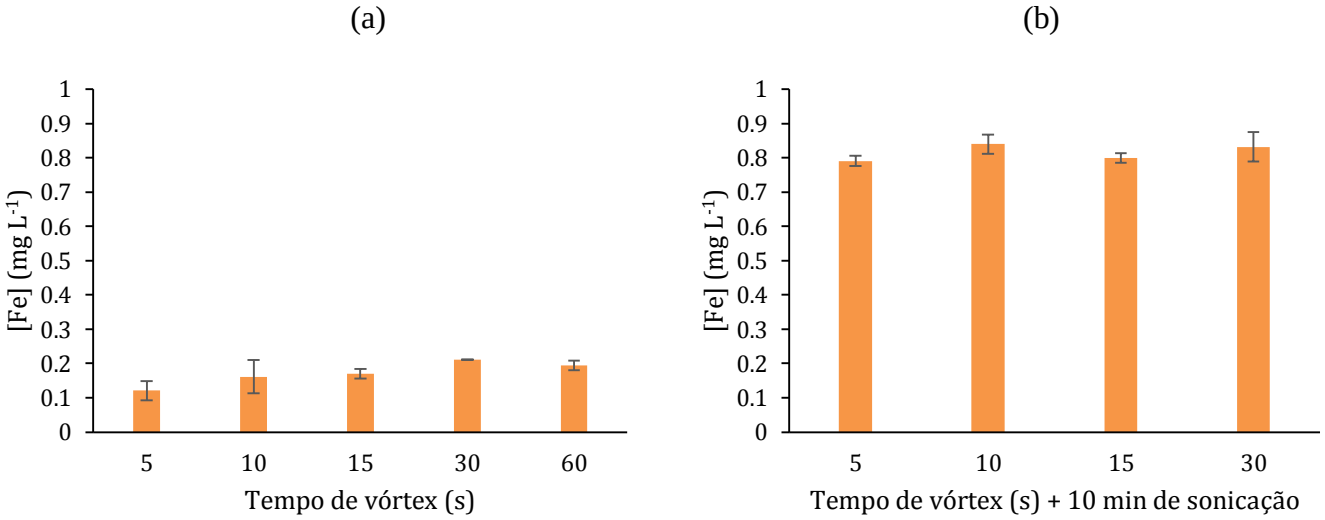
A não adição de tensoativo, inviabilizou a quantificação do magnésio e zinco que encontravam-se abaixo do limite de detecção da técnica. Por isso, testes similares foram feitos com a adição de solução de Triton X-114.

5.1.2.2 Avaliação de agitação mecânica com adição de surfactante

Nessa etapa, com o intuito de promover uma maior interação entres as fases que incluem o maior particionamento do analito entre as fases favorecidas e a maior estabilidade da emulsão, uma solução de tensoativo foi adicionada. De acordo com trabalhos similares disponíveis na literatura, optou-se por adicionar solução de Triton X-114 a 6% (v/v) e a partir dos resultados observados nos testes preliminares, otimizar esse teor.

As extrações de ferro com adição de surfactante e uso da energia ultrassônica chegaram a atingir valores superiores a 0,8 mg L^{-1}, contra cerca de 0,35 mg L^{-1} quando o surfactante não foi utilizado, como pode ser observado na Figura 11.b . De maneira similar ao estudo anterior, a extração para esse analito apenas com agitação por vórtex demonstrou-se menos eficiente mesmo com a adição de tensoativo.

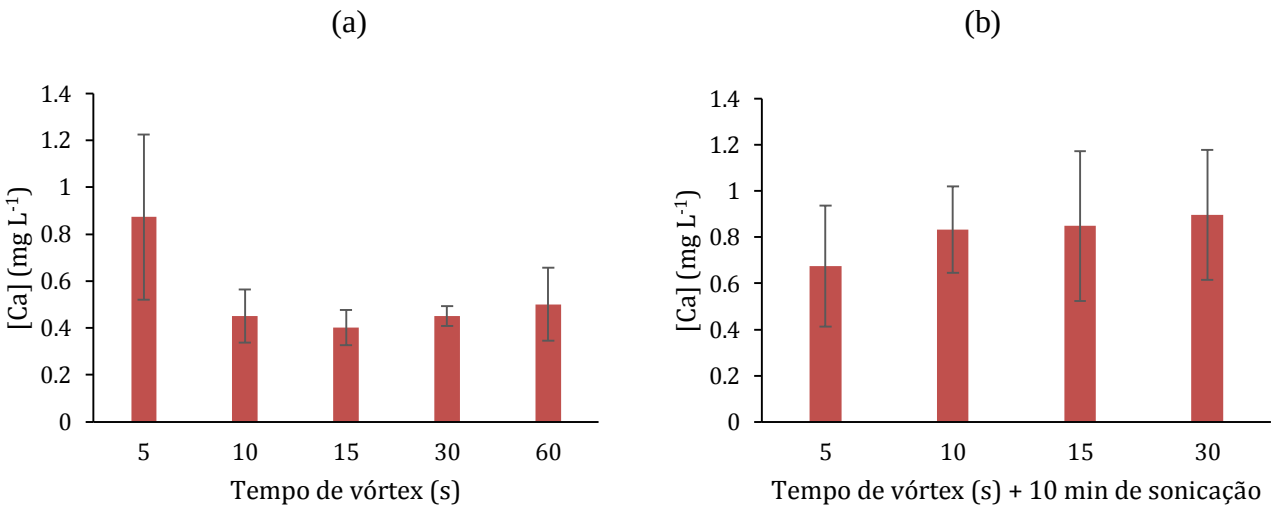
Figura 11 – Teor de Fe obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB com adição de solução 6% de Triton X-114.



Os resultados para o cálcio, apresentados na Figura 12, demonstram que a agitação com apenas 5 s de vórtex forneceu um resultado superior aos outros experimentos, porém acompanhado de uma grande dispersão de valores. Os demais tempos de agitação com o vórtex

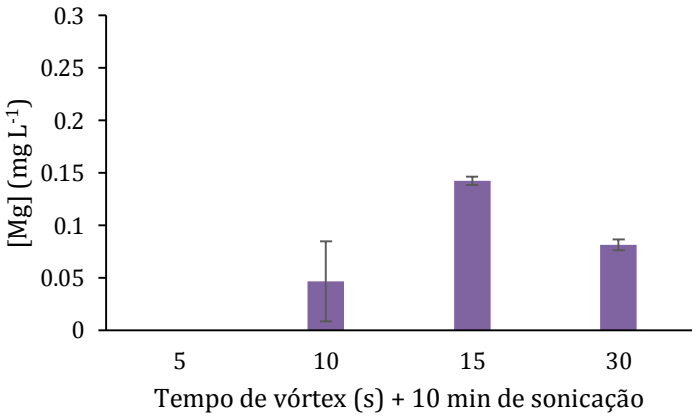
forneceram teores inferiores aos encontrados quando a energia ultrassônica foi utilizada. Nesse estudo observou-se a necessidade de uma avaliação do teor de surfactante a ser adicionado à mistura pois, apesar do mesmo estabilizar a emulsão a fim de promover um particionamento eficiente, este torna-se também responsável por um aumento no tempo de quebra da emulsão. Esse aumento de estabilidade do sistema exige maior tempo de aquecimento para a coalescência e, por vezes, uma quebra ineficiente da emulsão com a consequente oxidação lipídica. O processo de oxidação, em meio ácido e com aquecimento, pode ter sido responsável pelos maiores desvios observados na Figura 12 (b).

Figura 12 – Teor de Ca obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB com adição de solução 6% de Triton X-114.



Uma pequena quantidade de magnésio foi detectada quando à mistura foi adicionada surfactante e a extração foi auxiliada por energia ultrassônica, como demonstrada na Figura 13. Pode-se observar que no tempo de 5 s de agitação a extração apresenta uma alta dispersão de valores entre as réplicas que é reduzida com a aplicação de tempos de agitação superiores. Dessa forma, optou-se por utilizar a combinação da agitação em vórtex por 10 s, seguido de sonicação, sendo que para auxiliar a estabilização da emulsão e o consequente particionamento do analito, optou-se pela adição de uma solução de Triton X-114 de concentração a ser avaliada.

Figura 13 – Teor de Mg obtido por agitação em vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB com adição de solução 6% de Triton X-114.

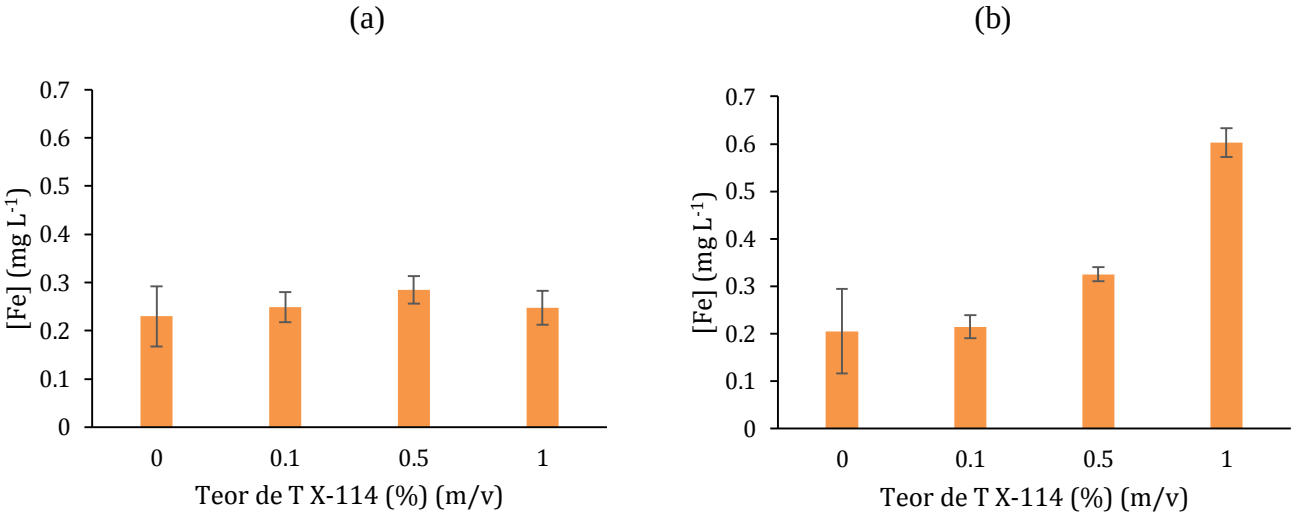


5.1.2.3 Avaliação do teor de Triton X-114

Um maior cuidado deve ser tomado quando adiciona-se à mistura uma solução de agente emulsificante como o Triton X-114. Esses agentes atuam na estabilização da dispersão e, consequentemente, retardam a separação das fases. Como o método proposto depende da separação das fases, optou-se por testar a extração com concentrações inferiores de surfactante. Nesses experimentos foram aplicadas condições similares aos experimentos anteriores que corresponderam a comparação da agitação com 30 s de vortex e a agitação com 10 s de vortex seguido de 10 min de ultrassom. Os teores de Triton estudados foram de 0, 0,1, 0,5 e 1,0 % (v/v) e foram avaliados os brancos para cada concentração do surfactante utilizado.

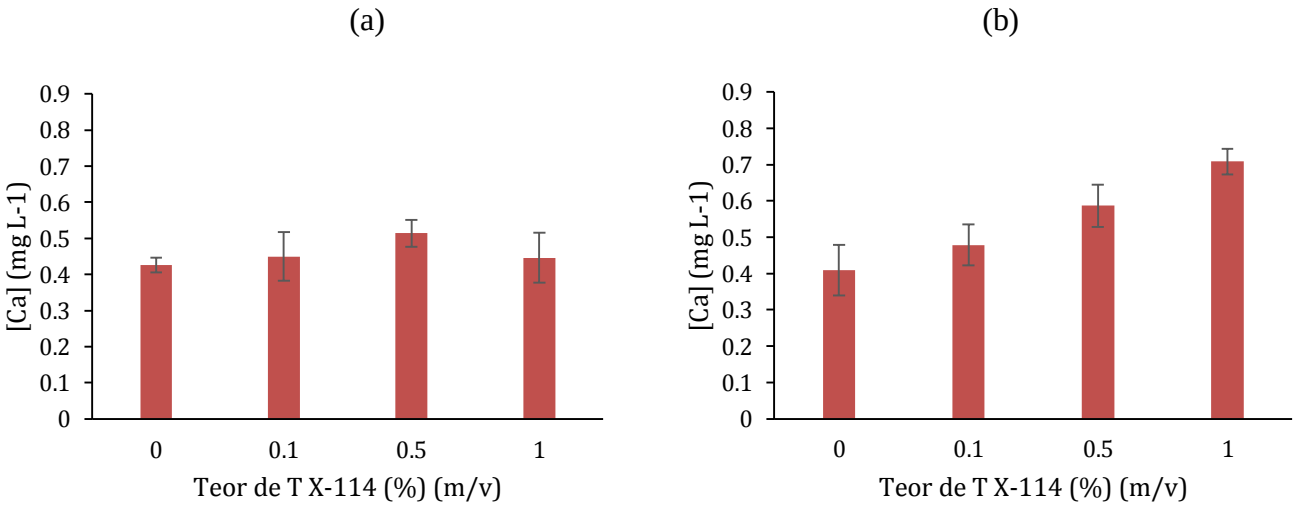
Para o ferro, na agitação com vórtex o teor da extração observado foi de 0,2 a 0,3 mg L^{-1}, sem grandes variações, diferentemente do observado quando a energia ultrassônica foi utilizada (Figura 14). Pode-se observar uma tendência na melhoria da extração quando maiores concentrações de surfactante é aplicada.

Figura 14 – Teor de Fe obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB em diferentes concentrações de Triton X-114.



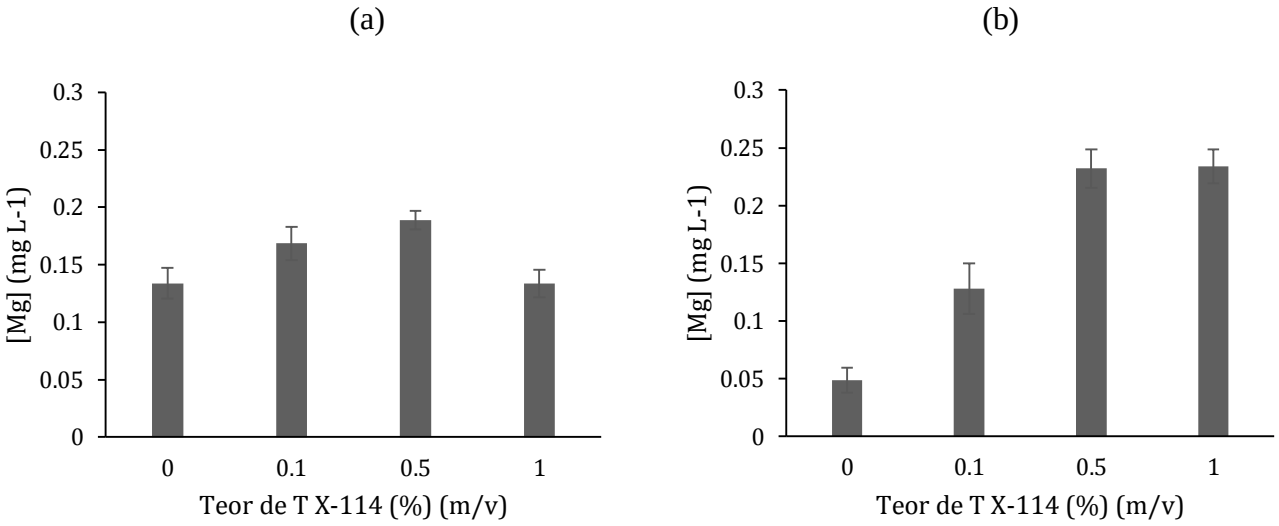
Para o cálcio, as extrações também apresentaram um aumento gradativo quando maiores concentrações de surfactantes foram utilizadas na combinação da agitação em vórtex com o uso da energia ultrassônica, o que não é visualizado quando apenas a agitação por vórtex é aplicada (Figura 15). A melhor resposta para o cálcio é visualizada quando utiliza-se solução de Triton X-114 a 1%. É também observável que as dispersões dos valores obtidos a partir da aplicação de concentrações inferiores de surfactante são também reduzidas, quando comparadas às aplicações com concentração do mesmo em 6%.

Figura 15 – Teor de Ca obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB em diferentes concentrações de Triton X-114.



Como apresentado nos gráficos da Figura 16, o magnésio apresentou resultados superiores quando o surfactante foi adicionado à mistura. A partir dos gráficos, entende-se que, de maneira similar, a extração do magnésio também apresentou-se mais efetiva quando a energia de ultrassom foi aplicada em combinação com a agitação prévia de 10 s em vórtéx. Além disso, pode-se perceber que, de maneira geral, o teor de 1% (v/v) de Triton forneceu os melhores resultados para os analitos estudados.

Figura 16 – Teor de Mg obtido por (a) agitação em vórtex e (b) vórtex seguido de ultrassom em procedimento de EIEB em diferentes concentrações de Triton X-114.



Uma vez que a quebra da emulsão é promovida por aquecimento e em presença de ácido nítrico, a maior estabilização da emulsão pode refletir não somente em um maior tempo de preparo, como também possibilita o ataque ácido aos triglicerídeos com possível formação de ácidos orgânicos. A formação desses ácidos, a partir da quebra das ligações de éster pode influenciar negativamente na eficiência da extração e, consequentemente, na sua precisão. É também observável que apesar de promover de forma eficiente a dispersão da fase aquosa na fase oleosa, apenas a agitação em vórtex não se mostrou suficiente em particionar quantitativamente os analitos. A partir dos estudos, o comportamento dos dados experimentais indicou que, de modo geral, as melhores respostas foram alcançadas quando foram utilizados: o ácido nítrico como ácido extrator, a combinação de agitação em vortex por 10 segundos seguido de 10 minutos de ultrassom e a adição de solução de Triton X-114 a 1% (v/v).

5.1.3 Aplicação de ferramentas quimiométricas na otimização de métodos analíticos

As otimizações multivariadas na área da Química Analítica permitem o estabelecimento das melhores condições de análise de forma a obter as melhores respostas possíveis através da aplicação de procedimentos com um menor número de experimentos, menor consumo de reagentes e considerando possíveis interações entre as variáveis estudadas. Para estudar o efeito causado pela composição da emulsão na resposta, pode-se utilizar a modelagem de misturas, metodologia que objetiva avaliar a influência na resposta causada por variações nas proporções dos componentes[117]. A otimização completa de um procedimento é alcançado através da aplicação da metodologia de superfície de resposta (RSM). Em pesquisas recentes, os modelos mais utilizados para a otimização de funções de segunda ordem são o Planejamento de Composto Central, o Planejamento Box-Behnken e a matriz Doehlert. Esse último possui vantagens sobre outros planejamentos, incluindo a execução de menos experimentos e possibilidade de mudança de domínio experimental caso a região ótima não tenha sido alcançada[118].

5.1.3.1 Estudo de variáveis de proporção a partir da aplicação da modelagem de misturas

Os planejamentos de misturas são aplicados quando se há a necessidade de avaliar às proporções nas combinações dos níveis dos fatores. Partindo dos resultados obtidos através dos estudos anteriormente descritos, desenvolveu-se uma modelagem de misturas, com o intuito de otimizar a influência das variáveis de proporção de um sistema multi resposta. Tal planejamento estudou a proporção dos constituintes da emulsão, correspondentes aos volumes de amostra, ácido nítrico e Triton X-114. O uso dessa matriz possibilita a otimização simultânea dos componentes promotores da extração possibilitando avaliar a interação entre eles.

Na análise do conjunto de metais (cálcio, ferro, magnésio e zinco), utilizou-se uma ferramenta de otimização simultânea de respostas denominada de função desejabilidade, Esse tipo de avaliação baseia-se na obtenção de de um resultado que englobe as diversas respostas estudadas. Assim sendo, uma desejabilidade global (D) deve ser calculada a partir das desejabilidades individuais (d_i). A Tabela 09 apresenta os dados obtidos pela determinação de

cálcio, ferro, magnésio e zinco em termos de desejabilidade global sendo os níveis das variáveis estudados por meio da aplicação de restrições.

Tabela 10 – Matriz do planejamento de misturas para a otimização de volumes de amostra, ácido extrator e surfactante tendo como resposta a desejabilidade global, resposta combinada da absorvância corrigida dos analitos Ca, Fe, Mg e Zn.

Exp	Vol. Amostra (mL)	Vol. Ácido (mL)	Vol. Tx114 (mL)	Abs Ca	Abs Fe	Abs Mg	Abs Zn	D
1	8,0	1,0	1,0	0,00309	0,00119	0,263	0,00760	0,137
				0,00300	0,00111	0,255	0,00631	0,105
				0,00248	0,00102	0,248	0,00501	0
2	2,0	5,0	3,0	0,00898	0,00126	0,120	0,00916	0
				0,0103	0,00138	0,138	0,0102	0,178
				0,00765	0,00149	0,136	0,00815	0,144
3	4,0	5,0	1,0	0,00214	0,00161	0,159	0,0292	0,117
				0,00203	0,00155	0,173	0,0280	0
				0,00225	0,00161	0,145	0,0269	0,121
4	6,0	1,0	3,0	0,00444	0,00166	0,253	0,0189	0,303
				0,00442	0,00163	0,224	0,0126	0,242
				0,00447	0,00165	0,282	0,0157	0,297
5	7,0	1,0	2,0	0,00257	0,00111	0,258	0,0116	0,138
				0,00261	0,00115	0,266	0,0100	0,136
				0,00264	0,00108	0,271	0,0119	0,143
6	3,0	5,0	2,0	0,00638	0,00145	0,175	0,101	0,427
				0,00733	0,00154	0,156	0,0823	0,395
				0,00543	0,00162	0,194	0,0917	0,446
7	6,0	3,0	1,0	0,00225	0,000862	0,216	0,00535	0,035
				0,00247	0,000812	0,239	0,00632	0,052
				0,00212	0,000762	0,223	0,00729	0
8	4,0	3,0	3,0	0,00304	0,00134	0,214	0,0124	0,170
				0,00258	0,00148	0,199	0,0122	0,147
				0,00350	0,00140	0,229	0,0148	0,214
9	5,0	3,0	2,0	0,00326	0,00408	0,250	0,0123	0,300
				0,00336	0,00449	0,273	0,0132	0,337
				0,00346	0,00366	0,227	0,0114	0,277

Aos dados obtidos experimentalmente foram aplicados modelos matemáticos lineares, quadráticos e cúbicos com o intuito de se obter a melhor descrição da região experimental estudada preconizando-se a melhor capacidade de previsão e a simplicidade do modelo.

O modelo linear deixa resíduos maiores, ou seja, a diferença entre os valores determinados experimentalmente e aqueles previstos pelo modelo é maior que quando aplicado o modelo quadrático, o que reforça sua menor capacidade de previsão nesse estudo.

Os modelos quadrático e cúbico especial foram aplicados e, percebeu-se que ambos descrevem adequadamente a região experimental estudada. No entanto, uma vez que o modelo quadrático é mais simples, ele foi o escolhido para a otimização da extração simultânea dos metais. A superfície gerada pelo modelo quadrático e a curva de níveis é apresentada nas Figuras 17 e 18.

Figura 17 – Superfície de resposta obtida a partir dos resultados da Tabela 09 para a otimização de formulação de emulsão em procedimento EIEB para a extração de cálcio, ferro, magnésio e zinco.

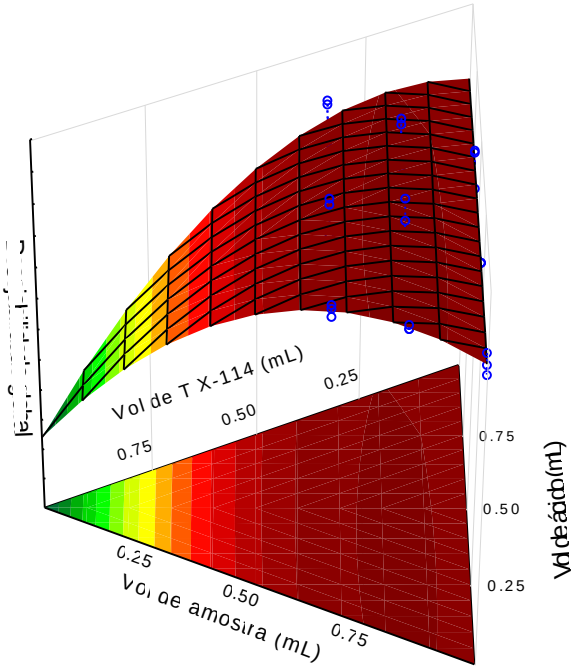
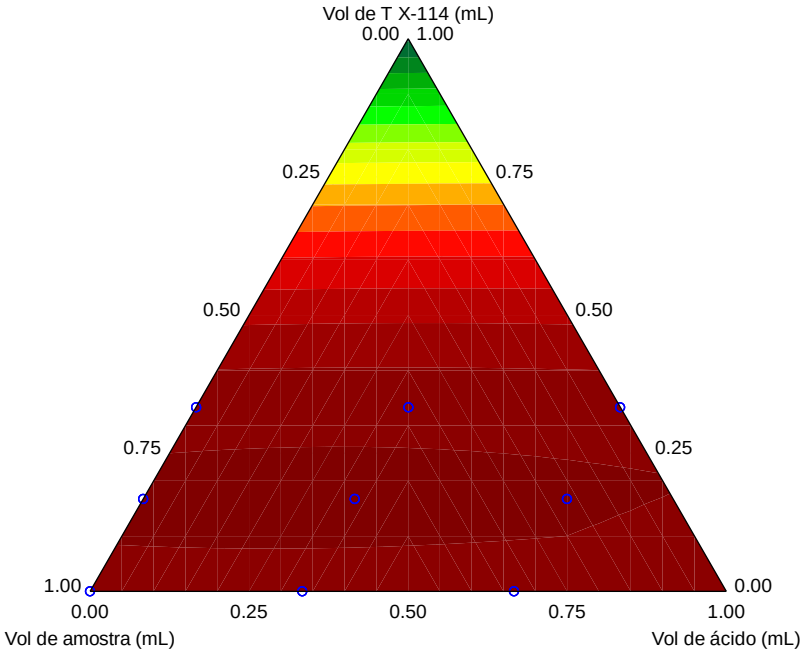


Figura 18 – Curva de níveis obtida a partir dos resultados da Tabela 09 para a otimização de formulação de emulsão em procedimento EIEB para a extração de cálcio, ferro, magnésio e zinco.



Apresentada na Figura 17, a superfície de resposta resultante da aplicação do modelo quadrático descreve o comportamento dos dados experimentais a partir de uma previsão matemática. Esse comportamento é descrito pela seguinte equação fornecida pela planilha eletrônica:

$$D = -\,0{,}004042(\text{Vol. Am.})^2 - 0{,}012966\,(\text{Vol. Ac.})^2 - 0{,}373714\,(\text{Vol. T X-114})^2 + 0{,}001671\,(\text{Vol. Am.})(\text{Vol. Ac.}) + 0{,}062039\,(\text{Vol. Am.})(\text{Vol. T X-114}) + 0{,}064036\,(\text{Vol. Ac.})(\text{Vol. T X-114})$$

Através da derivação da equação acima torna-se possível a determinação dos valores críticos da superfície apresentada, uma vez que a mesma possui região de máximo global dentro do domínio experimental estudado. Esses valores são coordenadas que indicam as proporções dos componentes que geram a maior resposta para o sistema e correspondem a: volume de amostra de 5,44 mL, volume de ácido de 2,53 mL e volume de surfactante de 2,03 mL. Valores aproximados foram utilizados nas etapas seguintes e corresponderam a 5,5 mL de amostra, 2,5 mL de ácido e 2,0 mL de surfactante.

5.1.3.2 Estudo de variáveis de método a partir da aplicação da matriz Doehlert

O planejamento Doehlert ou matriz Doehlert foi apresentado como uma alternativa bastante útil e atrativa de planejamento experimental de segunda ordem. Este planejamento possui um domínio experimental esférico com pontos uniformes ao redor de círculos centradas ou esferas. O número total de experimentos nesse modelo é dado por $N = k^2 + k + C_o$, onde N é o número de experimentos, k é o número de variáveis e C_o, o número de pontos centrais. Nesse tipo de planejamento, replicatas são necessárias apenas no ponto central para efetuar a análise de variância[119]. Dentro do procedimento proposto a matriz Doehlert foi aplicada com o objetivo de otimizar as seguintes variáveis do método: (i) concentração de ácido nítrico, (ii) tempo de sonicação e (iii) temperatura de quebra de emulsão. Para três variáveis, esse domínio experimental tem o formato de um cubo octaedro, como apresentado na Figura 19, e pode ser visualizado de maneiras diferentes dependendo da projeção do plano a ser analisada. Essas projeções podem ser observadas na Figura 20 abaixo (a) projeção sob a face quadrada; (b) projeção sob a face triangular; (c) projeção sob o vértice.

Figura 19 – Represetação espacial de um cuboctaedro cujas projeções geram modelo Doehlert de três variáveis.

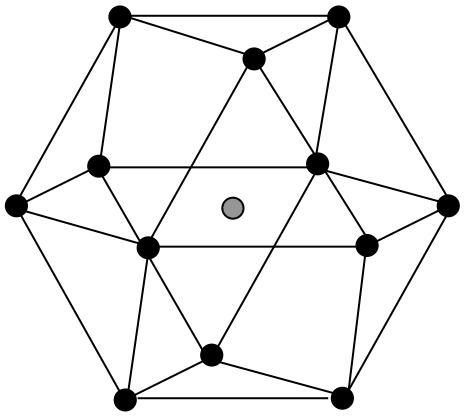
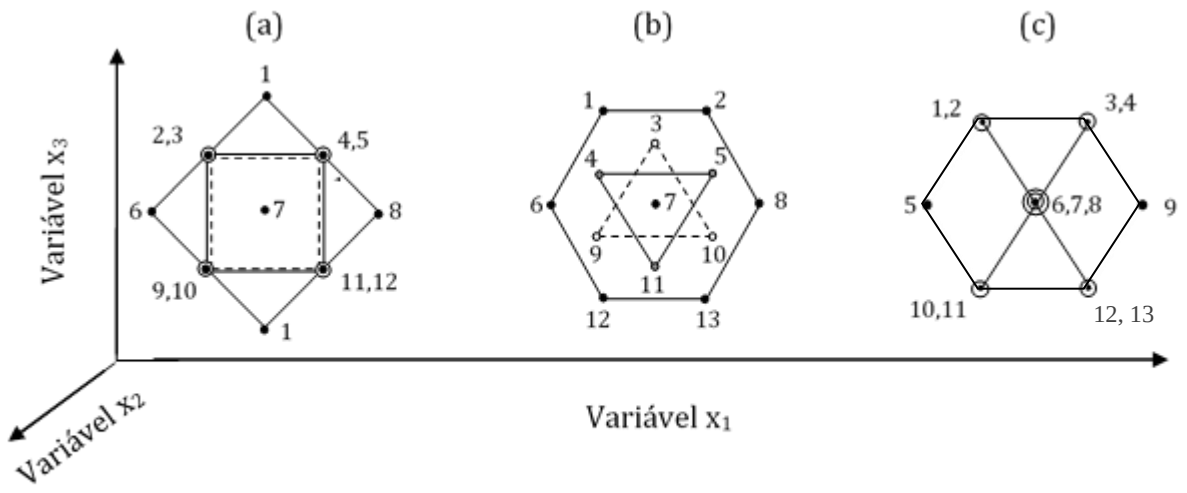


Figura 20 – Representação gráfica plana para as três diferentes projeções do modelo Doehlert correspondentes a: (a) face quadrada; (b) face triangular e (c) sob o vértice.



Nesse trabalho, a matriz Doehlert gerada pela projeção sob a face quadrada foi utilizada para a otimização das variáveis do método. Para essa aplicação foram utilizadas as condições previamente otimizadas: (i) HNO_3 como ácido extrator; (ii) 10 s de vortex + sonicação; (iii) solução de Triton X-114 1%; (iv) numa mistura contendo 5,5 mL de amostra, 2,5 mL de ácido e 2,0 mL de surfactante. As variáveis concentração de ácido extrator, tempo de sonicação e temperatura de quebra de emulsão foram então estudadas com a aplicação do planejamento Doehlert. Obedecendo as limitações da matriz, as variáveis concentração de ácido nítrico e tempo de sonicação foram estudados em cinco níveis, 1 – 5 mol L^{-1} e 5 – 25 min, respectivamente, e a variável temperatura de quebra de emulsão foi estudada em três níveis 70 – 90°C. Todos os experimentos foram realizados em triplicata para a obtenção de dados para a análise de regressão e teste de falta de ajuste. A matriz desse planejamento pode ser observada na Tabela 10.

Tabela 11 – Matriz de planejamento Doehlert para a otimização de concentração de ácido extrator,temperatura de quebra de emulsão e tempo de sonicação tendo como resposta a desejabilidade global, resposta combinada dos analitos Ca, Fe, Mg e Zn.

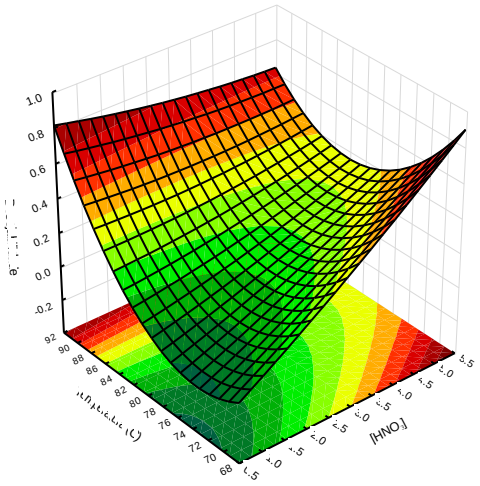
Exp.	$[HNO_3]$ (mol L^{-1})	Temperatura de quebra (°C)	Tempo de sonicação (min)	[Ca] (mg L^{-1})	[Fe] (mg L^{-1})	[Mg] (mg L^{-1})	[Zn] (mg L^{-1})
1	3	80	25	<LQ	<LQ	0,510	<LQ
				<LQ	<LQ	0,503	<LQ
				<LQ	<LQ	0,559	<LQ
2	2	70	20	<LQ	0,101	0,423	<LQ
				<LQ	0,0858	0,471	<LQ
				<LQ	0,0707	0,508	<LQ
3	2	90	20	1,38	0,0548	0,517	0,0306
				0,595	0,0606	0,511	0,0178
				0,990	0,0664	0,467	0,00505
4	4	70	20	<LQ	0,0613	0,516	<LQ
				<LQ	0,0711	0,550	<LQ
				0,0372	0,0808	0,591	<LQ
5	4	90	20	0,612	0,0952	0,453	0,00856
				0,835	0,111	0,502	0,0233
				1,06	0,103	0,522	0,0381
6	1	80	15	0,0331	<LQ	0,685	<LQ
				0,219	<LQ	0,698	<LQ
				0,0289	<LQ	0,691	<LQ
7	3	80	15	0,215	0,0137	0,785	<LQ
				0,0496	0,0224	0,762	<LQ
				0,380	0,0180	0,809	<LQ

Exp.	[HNO_3] (mol L^{-1})	Temperatura de quebra (°C)	Tempo de sonicação (min)	[Ca] (mg L^{-1})	[Fe] (mg L^{-1})	[Mg] (mg L^{-1})	[Zn] (mg L^{-1})
8	5	80	15	0,287	0,154	0,781	<LQ
				0,223	0,201	0,752	<LQ
				0,351	0,178	0,723	<LQ
9	2	70	10	0,324	0,0635	0,792	<LQ
				0,256	0,103	0,761	<LQ
				0,392	0,0649	0,822	<LQ
10	2	90	10	0,961	0,149	0,629	0,0181
				0,872	0,168	0,567	0,0224
				1,05	0,187	0,690	0,0137
11	4	70	10	0,808	0,134	0,633	0,0173
				0,917	0,116	0,692	0,0170
				0,698	0,0974	0,573	0,0176
12	4	90	10	0,591	0,0985	0,478	0,0332
				0,457	0,0801	0,485	0,00420
				0,322	0,117	0,482	0,0276
13	3	80	5	0,207	0,0166	0,658	<LQ
				0,140	0,0310	0,682	<LQ
				0,215	0,0368	0,670	<LQ

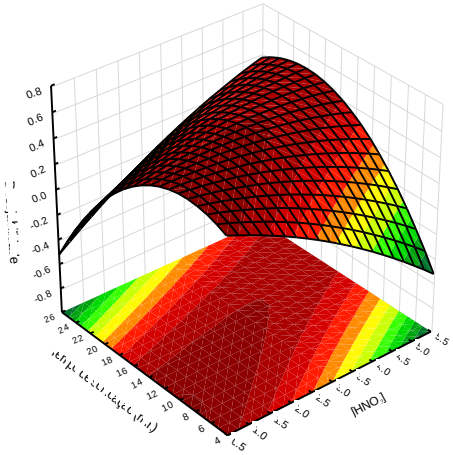
De modo a avaliar a extração simultânea dos metais, utilizou-se também a função desejabilidade. A Figura 21 apresenta as superfícies de resposta resultantes da aplicação do planejamento e a Figura 22, os perfis de desejabilidade para a extração simultânea dos analitos.

Figura 21 – Superfícies de resposta obtidas a partir dos resultados da Tabela 10 em procedimento de EIEB para a otimização (a) temperatura vs [HNO_3], (b) tempo de sonicação vs [HNO_3] e (c) de tempo de sonicação e temperatura.

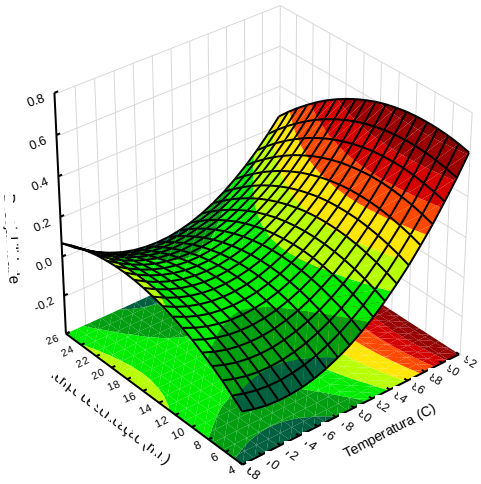
(a)



(b)



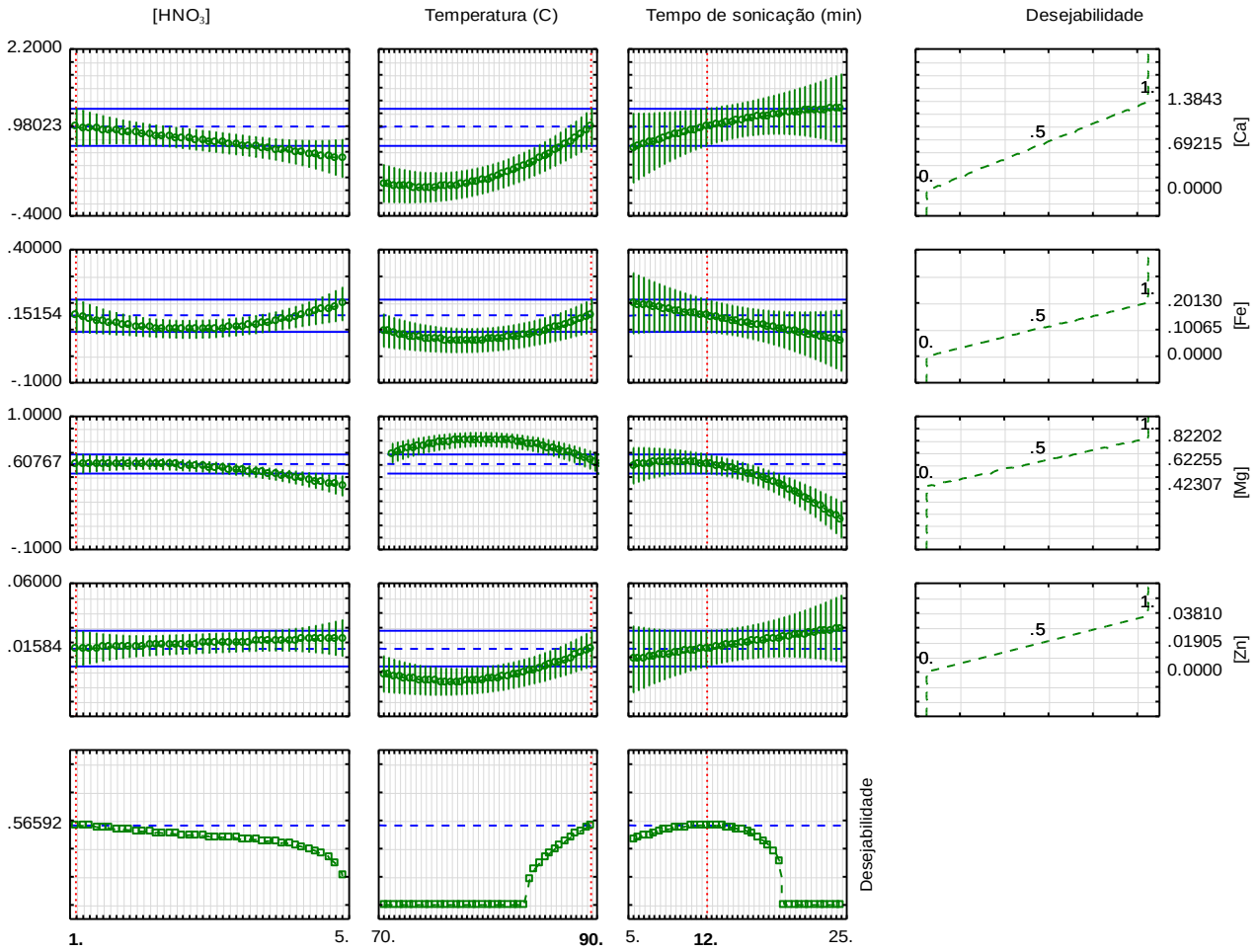
(c)



A equação gerada pelo ajuste de um modelo quadrático descreve o comportamento dos dados experimentais e ao ser derivada apresenta o valor crítico como resposta global em termos desejabilidade. Essa derivação se refere à condição de ponto de cela, uma vez que não são visualizadas regiões máximo ou mínimo dentro do domínio experimental estudado. Por isso, as condições que tendem a fornecer as melhores extrações podem ser encontradas por inspeção visual das superfícies, suas respectivas curvas de níveis ou através do perfil de desejabilidade do método apresentado pela Figura 22. Essas condições correspondem à concentração de ácido nítrico em 1 mol L^{-1}, tempo de sonicação em 12 minutos e temperatura de quebra de emulsão em 90°C. A equação fornecida é descrita como se segue:

Concentração (mg g^{-1}) = 21,62 – 0,00611$[HNO_3]^2$ + 0,000370$(T)^2$ – 0,00121$(t)^2$ + 0,05066$[HNO_3]$ – 0,56552(T) + 0,02277(t)

Figura 22 – Perfis de desejabilidade para a otimização da EIEB de cálcio, ferro, magnésio e zinco em amostra de óleos comestíveis.



Avaliação do modelo proposto

A Tabela 11 descreve a análise de variância para a aplicação do modelo quadrático para o planejamento Doehlert anteriormente apresentado. Usando-se o teste F para a significância estatística da regressão, obtém-se o valor de 7,745 para 6 e 32 graus de liberdade. Para um nível de confiança de 95%, o valor de F corresponde a 1,980, inferior àquele calculado, o que indica que o modelo matemático descreve de modo adequado o comportamento dos dados experimentais. O teste de falta de ajuste, para um nível de confiança de 95% foi de 12,64, maior que 2,014 para 6 e 26 graus de liberdade. Verifica-se, contudo, que o modelo apresenta falta de ajuste significativa. Apesar disso, o resultado encontrado é utilizado na aplicação do método, uma vez que indica as tendências experimentais para condições de melhor extração.

Tabela 12 – Análise de variância dos efeitos calculados para os dados apresentados na Tabela 10 para extração de cálcio, ferro, magnésio e zinco em amostras de óleos vegetais.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F(calculado)	F(tabelado)
Regressão	3,3372	6	0,5562	7,745	1,980
Resíduo	2,298	32	0,07181		
Falta de Ajuste	1,711	6	0,2852	12,64	2,014
Erro Puro	0,5868	26	0,02257		
Total	5,635	38			

5.1.4 Resumo do resultado das otimizações

A combinação de avaliações e estratégias multivariadas possibilitou encontrar as melhores condições para a extração simultânea dos metais cálcio, ferro, magnésio e zinco em amostras de óleos comestíveis a partir de extração por emulsificação assistida por ultrassom seguida de quebra de emulsão. As melhores condições encontradas são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Resumo dos resultados obtidos na otimização do método de extração de metais assistida por ultrassom seguido de quebra de emulsão em amostras de óleos vegetais.

Variável	Condição ótima
Ácido extrator	HNO_3
Agitação mecânica	10 s vórtex + sonicação
Adição de surfactante	Sim
Teor de surfactante	1,0% Triton X-114
Volume de amostra	5,5 mL
Volume de ácido	2,5 mL
Volume de surfactante	2,0 mL
Concentração de ácido	1,0 mol L^{-1}
Tempo de sonicação	12 min
Temperatura de quebra	90°C

5.2 Características analíticas do método

Para descrever o desempenho da metodologia de extração empregada, pode-se obter as seguintes características: avaliação do efeito de matriz, limites de detecção e quantificação, linearidade de curvas analíticas e avaliação de precisão.

5.2.1 Avaliação do efeito de matriz

Por ser um procedimento mais simples e convencionalmente mais utilizado para a determinação de metais em amostras, curvas analíticas são construídas em meio aquoso, porém, essa nem sempre é uma alternativa viável. Em amostras de matrizes mais complexas, a presença de alguns componentes pode estar relacionada com a ocorrência de interferências que podem não ser reproduzidos na solução aquosa dos brancos e padrões de calibração.

De modo a verificar a viabilidade de calibração a partir de uma solução aquosa, algumas estratégias podem ser utilizadas como por exemplo, a observação dos coeficientes angulares das curvas por adição padrão e por padronização externa em meio aquoso. A comparação desses coeficientes angulares possibilita estimar o efeito causado pela matriz. Na ausência de efeito de matriz, a razão entre os coeficientes deve ser próximo de 1. Essa avaliação pode ser feita a partir de informações acerca do intervalo de confiança do coeficiente angular, quando esses intervalos provenientes de curvas de calibração externa e adição padrão se sobrepõem, há indicação de que os mesmos não são significativamente diferentes. Assim, esta condição permite a aplicação da calibração com soluções aquosas para análise de amostras de óleos vegetais.[120]

Assim sendo, de modo a verificar a existência de efeito de matriz nas determinações de cálcio, ferro, magnésio e zinco, após estabelecidas as melhores condições analíticas do método proposto, curvas analiticas utilizando o método de calibração por adição padrão na amostra de óleo foram comparadas com curvas de calibração externa. Para isso, alíquotas adequadas dos analitos foram adicionadas à amostra composta por um mix de óleos, de modo que fossem obtidas amostras com concentrações equivalentes aos seguintes pontos da curva analítica: 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0.

A Figura 23 apresenta as curvas analíticas obtidas em solução aquosa e na presença da amostra. A observação do comportamento dessas curvas indicam que não existem diferenças significativas nas inclinações. Essa observação é comprovada com a

análise da Tabela 14, que demonstra o intervalo de confiaça (IC) a 95% das inclinações para curvas com padronização externa e com adição padrão. Esses resultados fundamentam o uso da técnica de calibração externa com padrões aquosos na determinação dos analitos com a aplicação do método proposto.

Figura 23 – Curvas analíticas de calibração por meio de (-●-) adição do analito e (-●-) em solução aquosa para determinação de (a) Ca, (b) Fe, (c) Mg e (d) Zn em amostra de óleo comestível.

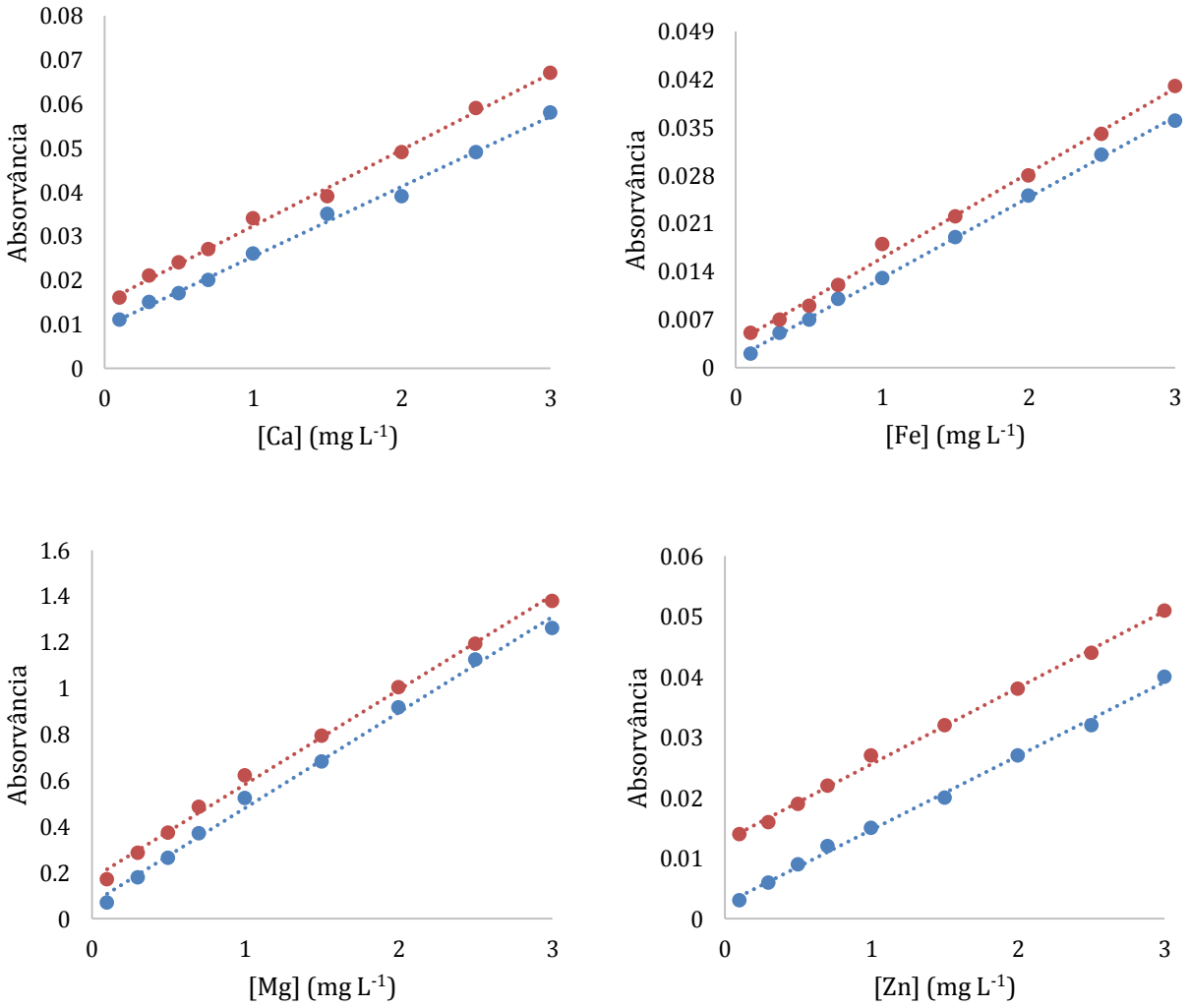


Tabela 14 – Inclinação, coeficiente de determinação e intervalo de confiança das curvas analíticas.

Analito	Técnica analítica	R^2	Inclinação (L mg $^{-1}$)	IC*
Ca	Calibração externa	0,9952	0,0159	58,8 – 66,6
	Adição padrão	0,9964	0,0173	54,7 – 60,8
Fe	Calibração externa	0,9992	0,0117	82,9 – 87,3
	Adição padrão	0,9958	0,0124	75.9 – 85.3
Mg	Calibração externa	0,9951	0,415	2,25 – 2,55
	Adição padrão	0,9967	0,410	2,30 – 2,56
Zn	Calibração externa	0,9967	0,0122	77,3 – 85,7
	Adição padrão	0,9977	0,0127	75,5 – 82,2

*Intervalos de confiança referente as inclinações das curvas analíticas

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

Sendo o valor que determina a menor concentração de um analito que pode ser medida em um nível de confiança determinado, o limite de detecção (LD) se constitui, de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), de três vezes o desvio padrão do sinal analítico obtido a partir de dez determinações do branco, dividido pelo coeficiente angular da curva analítica, conforme a Equação 7.[121]

$$\mathbf{LD} = \frac{3S_{Br}}{b} \qquad (7)$$

O limite de quantificação (LQ), definido como o nível acima do qual resultados quantitativos podem ser obtidos com um grau específico de confiança, pode ser calculado de forma semelhante ao LD, multiplicando dez vezes o desvio padrão do branco e dividindo pelo coeficiente angular da curva analítica, conforme a Equação 8.[121]

$$\mathbf{LQ} = \frac{10S_{Br}}{b} \qquad (8)$$

Os limites de detecção e quantificação obtidos para o método proposto são expressos na Tabela 15.

Tabela 15 – Limites de detecção e quantificação calculados para o método empregado.

Analito	LD (µg L^{-1})	LQ (µg L^{-1})
Ca	4,32	14,4
Fe	7,53	25,0
Mg	11,0	36,7
Zn	7,89	26,3

5.2.3 Linearidade e sensibilidade

A linearidade de um método, ou seja, a capacidade que este tem de responder proporcionalmente às concentrações das espécies dentro de uma determinada faixa analítica, pode ser avaliada pelo coeficiente de correlação (R) ou coeficiente de determinação (R^2). Dessa forma, obteve-se uma relação matemática que estabelece a correlação entre o sinal analítico obtido e as concentrações conhecidas das espécies em solução. Entende-se que quanto mais o valor de R^2 estiver próximo de 1, maior a linearidade da curva. Segundo a ANVISA, o mínimo aceitável para o coeficiente de correlação deve ser de 0,99. Outro fator a ser analisado nas curvas analíticas é a sensibilidade de calibração, uma medida da habilidade em discriminar pequenas diferenças na concentração de um analito. A definição quantitativa da sensibilidade de calibração é aceita pela IUPAC como a inclinação da curva analítica a uma dada concentração de interesse.[122] Os parâmetros obtidos estão listados na Tabela 16 e é perceptível a satisfatória linearidade das curvas.

Tabela 16 – Linearidade de curvas analíticas

Padrão	R^2	Faixa de concentração (mg L^{-1})	Sensibilidade
Ca	0,9952	0,1 – 3,0	0,0159
Fe	0,9992	0,1 – 3,0	0,0117
Mg	0,9951	0,1 – 3,0	0,415
Zn	0,9967	0,1 – 3,0	0,0122

5.2.4 Precisão

A precisão de um método analítico tem como finalidade avaliar o grau de dispersão de resultados obtidos pela repetição de ensaios com uma mesma amostra ou com padrões aquosos em condições experimentais bem definidas. As formas mais comuns de demonstrar esse parâmetro é por meio da repetitividade, que objetiva a avaliação da concordância entre resultados provenientes amostras submetidas as mesmas condições, e da reprodutibilidade, que avalia a concordância entre resultados independentes obtidos sob diferentes condições.[122]

Esse parâmetro é geralmente expresso em termos de desvio padrão relativo (RSD%), que é obtido pela razão entre o desvio padrão das medidas de uma mesma concentração (s) e a média das medidas dessa concentração (X_m), expresso em porcentagem. Assim sendo, a precisão expressa em termos de desvio padrão relativo (RSD%), calculado a partir de 10 medidas consecutivas foi de 6,67 e 4,96% para amostras de óleo com concentrações de cálcio de 0,26 e 1,52 mg L^{-1}, respectivamente; 7,77 e 6,17% para concentrações de ferro de 0,26 e 0,68 mg L^{-1}, respectivamente; 7,98 e 4,34% para concentrações de magnésio de 0,12 e 6,41 mg L^{-1}, respectivamente; e 8,42 e 7,83% para concentrações de zinco de 0,13 e 0,28 mg L^{-1}.

5.3 Aplicação de análise exploratória na identificação de similaridades na composição inorgânica de óleos vegetais de diferentes matrizes

A avaliação dos resultados obtidos após a determinação dos analitos por HR-CS F AAS foi realizada com o auxílio do software Statistica 10. Assim para a avaliação dos resultados obtidos utilizando PCA, a primeira etapa de pré-processamento envolveu a montagem da matriz de dados constituída com os dados da Tabela 17. Nessa matriz, as informações referentes às amostras dos tipos de óleo foram dispostas em linhas enquanto as informações referente às variáveis foram dispostas em colunas em mg L^{-1}.

Devido às diferentes ordens de magnitude na concentração dos elementos, aplicou-se a técnica de auto-escalonamento no pré-processamento dos dados. Essa ferramenta possibilita, uma vez que todas as variáveis possuem igual importância para a análise, a discriminação das amostras. Para a escolha do número de PCs utilizou-se o critério do autovalor. Dessa forma, a PCs com autovalores maiores que 1 são consideradas importantes na modelagem dos dados, como acontece com a PC1 e a PC2, no entanto, a PC3 é também considerada nessa avaliação por possuir autovalor próximo a 1 (0,946998).

Esses dados são apresentados na Tabela 18. As amostras de óleo de soja, canola, milho e girassol analisadas se continuiam de amostras de óleos refinados de marcas diferentes. As amostras de óleo de coco, além de diferentes marcas, foram também analisadas em diferentes categorias como das versões orgânico, virgem e extra-virgem. As amostras de azeite de oliva avaliadas também possuiam diferentes versões como a virgem, extra-virgem e óleo misto. No caso do óleo de algodão, além da versão refinada, foi também adquirida uma verão extra-virgem do óleo.

Tabela 17 – Composição mineral de amostras de óleos vegetais em mg L^{-1}.

Amostras		Fe	Mg	Zn	Ca
Soja	OS1	0,244	<LQ	0,0650	1,65
	OS2	<LQ	<LQ	<LQ	3,02
	OS3	0,376	<LQ	<LQ	0,274
	OS4	<LQ	1,04	<LQ	0,623
Canola	OC1	<LQ	<LQ	0,0300	0,103
	OC2	0,201	<LQ	<LQ	0,217
	OC3	<LQ	<LQ	<LQ	0,0460
	OC4	<LQ	<LQ	<LQ	0,160
Milho	OM1	0,113	<LQ	0,0560	0,236
	OM2	<LQ	<LQ	0,215	0,217
	OM3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	OM4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Girassol	OG1	0,551	<LQ	0,0390	0,160
	OG2	0,201	<LQ	<LQ	0,0460
	OG3	<LQ	<LQ	<LQ	0,274
	OG4	<LQ	<LQ	0,0390	0,389
Coco	OCo1	<LQ	<LQ	0,0390	<LQ
	OCo2	0,201	6,41	0,274	0,732
	OCo3	0,114	4,10	<LQ	0,274
	OCo4	0,114	1,82	0,274	0,0460
	OCo5	<LQ	4,46	0,215	<LQ
Azeite de oliva	AO1	0,113	<LQ	0,0650	0,675
	AO2	<LQ	0,115	0,104	0,732
	AO3	<LQ	0,186	0,0860	0,617
	AO4	<LQ	<LQ	<LQ	0,0300
Algodão	OA1	<LQ	<LQ	0,109	0,503
	OA2	<LQ	0,413	0,260	1,53
	OA3	0,113	<LQ	0,145	1,30

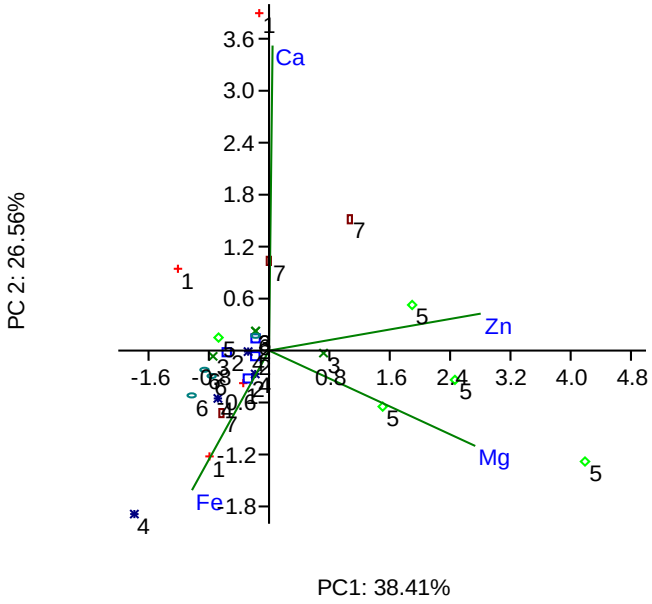
A partir dos dados apresentados na Tabela 17 observa-se que: teores diferentes para o Fe nas amostras de óleo de girassol refinado indicam a provavel contaminação

durante o processamento; as amostras de óleo de coco apresentam as maiores concentrações de Mg e esse elemento está, geralmente, abaixo do limite de quantificação da técnica nas amostras de óleo refinado; as amostras de óleos de algodão e soja possuem as maiores concentrações de cálcio.

Tabela 18 – Tabela de autovalores e porcentagem de variância acumulada

	Autovalor	% Variância	Autovalor acumulado	% Variância acumulada
1	1,536311	38,40777	1,536311	38,4078
2	1,062344	26,55860	2,598655	64,9664
3	0,945998	23,64995	3,544653	88,6163
4	0,455347	11,38368	4,000000	100,0000

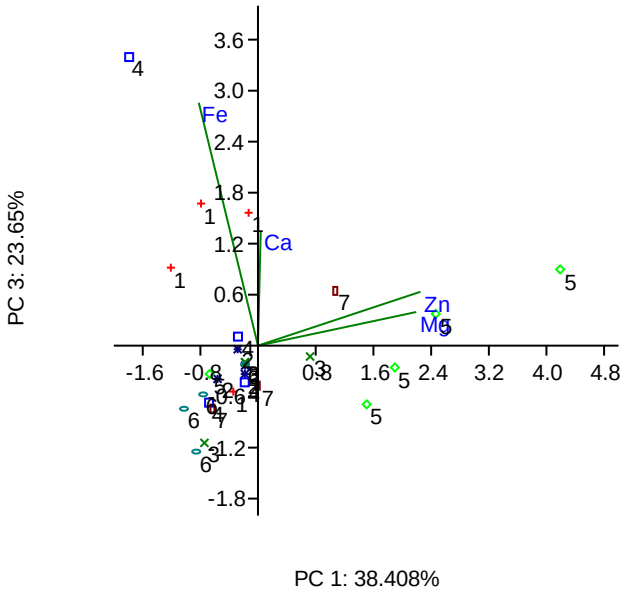
Figura 24 – Biplot de escores e loadings para PC1xPC2 na exploração do teor de Ca, Fe, Mg e Zn em amostras de óleos vegetais



A partir da avaliação da Figura 24 com os escores PC1 x PC2 pode-se perceber a tendência das amostras 5 (óleo de coco) formarem um grupo devido aos seus teores de zinco e magnésio, embora uma delas aparente se distanciar um pouco das demais. As amostras 1 e 7 (óleo de soja e algodão) também demonstram tendência de se agrupar,

mesmo que de forma não tão definida como a anterior, e há um grupo mais centralizado formado por diversas amostras dos grupos 2, 3, 4 e 6 que correspondem aos óleos de canola, milho, girassol e azeite de oliva, respectivamente. O ferro e o magnésio são responsáveis pela separação das amostras na parte inferior do gráfico e o cálcio é o grande responsável pela separação das amostras na parte superior.

Figura 25 – Biplot de escores e loadings para PC1xPC3 na exploração do teor de Ca, Fe, Mg e Zn em amostras de óleos vegetais



O gráfico de escores combinado com loadings PC1 x PC3 apresentado na Figura 25, revela que as amostras da parte superior do gráfico são separadas devido ao poder de modelagem das variáveis Ca e Fe e confirma a tendência de separação das amostras do grupo 5 (óleo de coco). As amostras do grupo 1 (óleo de soja) também apresentam tendência de separação e confirma a tendência de todas as amostras 2, 3, 4 e 6 (óleos de canola, milho, girassol e azeite de oliva, respectivamente) se encontrarem em um grupo central. Nessa projeção o ferro apresenta um poder de modelagem maior em relação ao anterior e, como a amostra 4 apresenta a maior concentração desse analito, a mesma se destacou das demais, assim como três amostras do grupo 1.

Os óleos de coco estudados, por se tratarem de óleos virgens, apresentaram teores mais elevados de alguns minerais, como esperado. O que não aconteceu com o azeite de oliva, outro óleo não refinado. O azeite de oliva trata-se, historicamente, de um óleo com

maior valor econômico e autores relatam que, no intuito de preservar esse óleo sofisticado, a instrumentação utilizada na extração é, geralmente, de melhor qualidade. Com exceção do óleo de soja, os demais óleos refinados apresentaram comportamentos similares, se encontrando em um grupo central. Por outro lado, o óleo extraído da soja apresenta o menor custo por diversos motivos e, possivelmente, o processamento dessa matéria-prima não seja tão cauteloso como nos demais.

5.4 Avaliação de eficiência de extração via re-emulsificação

Como forma de avaliação do método desenvolvido, todas as amostras desse estudo foram submetidas a uma segunda extração. Esse procedimento constitui-se na reemulsificação do resíduo oleoso resultante da primeira extração. Aplicou-se a mesma metodologia a fim de avaliar a efetividade da extração e, de maneira simultânea, a interferência de carbono residual. Quase todas as amostras reemulsificadas apresentaram-se abaixo do limite de quantificação para os quatro analitos estudados, apenas as amostras de óleo de coco, que apresentaram um teor mais elevado de magnésio na primeira extração, tiveram o mesmo analito detectado na segunda extração. As amostras OCo2 e OCo3 que apresentaram na primeira extração concentrações de magnésio entre 4 e 6 mg L^{-1}, exibiram na segunda extração concentrações entre 0,1 e 0,2 mg L^{-1} para o mesmo analito. Essa concentração baixa detectada na reemulsificação é provavelmente proveniente de processo de contaminação cruzada, por resíduos aquosos na amostra e pelo próprio tubo de centrífuga no qual se repetiu o processo. Esse fator indica que a extração foi quantitativa e não há significante interferência de carbono residual.

De modo geral, os resultados obtidos encontram-se concordantes com faixas de concentração descritas na literatura. Dessa forma é possível concluir que os resultados gerados podem contribuir para o conhecimento da composição mineral da matriz de estudo.

6. CONCLUSÕES

Esse trabalho possibilitou a determinação de diferentes espécies químicas em amostras de óleos de soja, canola, milho, girassol, coco, algodão e azeite de oliva comercializados na região sudoeste da Bahia através da utilização da estratégia de emulsificação assistida por ultrassom seguida por extração induzida por quebra de emulsão. Os resultados apresentados nesse trabalho demonstram que a EIEB viabiliza de maneira barata e efetiva a extração de metais em amostras de óleos, reforçando o papel dessa fonte de energia na facilitação de extrações, a qual é caracterizada pela rapidez experimental uma vez comparada com métodos estabelecidos de análise (baseados em decomposição da matriz) para esse tipo de amostra. Esse método mostrou-se interessante por também permitir a utilização de reagentes diluídos e aparatus comuns à laboratórios de pesquisa, diferentemente de diversos métodos que visam a determinação de metais em amostras de complexa matriz orgânica e utilizam combinações de ácidos concentrados e fornos de micro-ondas nem sempre disponíveis em laboratórios de pesquisa.

A avaliação preliminar do método de preparo de amostra que envolveu a escolha do ácido extrator, de um meio de agitação, da adição e do teor de surfactante demonstrou-se essencial no direcionamento para a aplicação das ferramentas quimiométricas. As etapas seguintes de otimizações multivariadas, a modelagem de misturas com restrições e o planejamento Doehlert, possibilitaram encontrar as melhores condições para a determinação dos analitos utilizando um número reduzido de experimentos, diminuindo custo, tempo de preparo de soluções e de análise.

O procedimento avaliado apresentou boa precisão, evidenciadas pelo desvio padrão relativo inferior a 10%. Somado a isso, foram alcançados baixos LD e LQ, coeficientes de correlação adequados e inexistência de efeito de matriz. A possibilidade do uso da técnica de calibração externa com padrões aquosos na determinação dos analitos, proporcionou uma maior simplicidade ao procedimento estabelecido, tornando-o apropriado para análises de rotina. Além disso, resultados provenientes de uma re-extração, na qual amostras utilizadas foram submetidas a uma reemulsificação, indicaram a eficiência do método em sua forma quantitativa de extração.

A aplicação da técnica de PCA mostrou que a composição mineral de amostras dos óleos apresenta tendências de variação de concentrações entre grupos de diferentes matrizes, principalmente, com os óleos de soja e de coco.

As concentrações de Ca, Fe, Mg e Zn extraídas das amostras de óleos vegetais a partir do método proposto se encontram de acordo com dados relatados por outros autores.

REFERÊNCIAS

[1] **Tabela brasileira de composição de alimentos (TACO)/NEPA – UNICAMP**. 4. ed. rev. e ampl.- Campinas: NEPA-UNICAMP, p. 161, 2011.

[2] **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TBCA)**. Universidade de São Paulo (USP). Food Research Center (FoRC). Versão 6.0. São Paulo, 2017. [Acesso em: 21/08/2018 às 11:55]. Disponível em: http://www.fcf.usp.br/tbca/.

[3] MARCHIONI, D. M. L.; SLATER, B.; FISBERG, R. M. **Aplicação das Dietary Reference Intakes na avaliação da ingestão de nutrientes para indivíduos.** Rev. Nutr. Campinas. v. 17, p. 207-216, 2004.

[4] VIQUE, C.C.; BOUZAS, R.P.; LÓPEZ, M. J. O. **Determination of trace elements in extra virgin olive oils: A pilot study on the geographical characterization.** Food Chemistry, v. 134, p. 434-4391, 2012.

[5] BAKIRCIOGLU, D.; KURTULUS, Y. B.; YURTSEVER, S. **Comparison of extraction induced by emulsion breaking ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES.** Food Chemistry, v. 138, p. 770-775, 2013.

[6] AMLASHI, N. E.; HADJMOHAMMADI, M. R.; NAZARI, S. S. S. J. **Water-contained surfactant-based vortex-assisted microextraction method combined with liquid chromatography for determination of synthetic antioxidants from edible oil.** Journal of Chromatography A, v. 1361, p. 9-15, 2014.

[7] GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. **Thermal edible oil evaluation by UV-Vis spectroscopy and chemometrics.** Food Chemistry, v. 163, p. 83-86, 2014.

[8] MANIASSO, N. **Ambientes micelares em química analítica**. Quím. Nova, v.24, p. 87-93, 2001.

[9] PEREIRA, F. M.; ZIMPECK, R. C.; BRUM, D. M.; CASSELLA, J.R. **Novel extraction induced by emulsion breaking as a tool for the determination of trace concentrations of Cu, Mn and Ni in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry.** Talanta, v. 117, p. 32-38, 2013.

[10] FERREIRA, S. L. C. **Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos**. Salvador: Vento Leste, 2015.

[11] SANCHO, A. I.; HOFFMANN-SOMMERGRUBER, K.; ALESSANDRI, S.; CONTI, A.; GIUFFRIDA, M. G.; SHEWRY, P.; JENSEN, B. M.; SKOV, P.; VIETHS, S. **Authentication of food allergen quality by physicochemical and immunological methods.** Clin. Exp. Allergy. v.40, p. 973-986, 2010.

[12] KÜSTERS, M.; BIMBER, U.; OSSENBRÜGGEN, A.; et al. **Rapid and Simple Micromethod for the Simultaneous Determination of 3-MCPD and 3-MCPD Esters in Different Foodstuffs.** Journal of Agricultural and Food Chemistry. v.58, p. 6570-6577, 2010.

[13] LUXIMON-RAMMA, A.; BAHORUN, T.; CROZIER, A. **Antioxidant actions and phenolic and vitamin C contents of common Mauritian exotic fruits.** Journal of the Science of Food Agriculture, v. 83, p. 496-502, 2003.

[14] HAYES, J. D.; MCMAHON, M. **Molecular basis for the contribution of the antioxidant responsive element to cancer chemoprevention.** Cancer Lett, v. 174, p 103–113, 2001.

[15] KUSZNIEREWICZ, B.; SMIECHOWSKA, A.; BARTOSZEK, A.; NAMIESNIK J. **The effect of heating and fermenting on antioxidant properties of white cabbage.** Food Chemistry. v.108, p. 853-861, 2008.

[16] PEIXOTO, N. C.; ROCHA, L. C.; MORAES, D. P.; et al. **Changes in levels of essential elements in suckling rats exposed to zinc and Mercury.** Chemosphere, v. 72, p. 1327-1332, 2008.

[17] CARVALHO, M. L.; SANTIAGO, S.; NUNES; M. L. **Assessment of the essential element and heavy metal content of edible fish muscle.** Anal Bioanal Chem, v. 382, p. 426-432, 2005.

[18] ANDERSON, J. B. J. Minerais. In: MAHAN, K.; ESCOTT-STUMP, S. **Alimentos, nutrição e dietoterapia.** 11ª ed. São Paulo: Roca, p. 115-154, 2005.

[19] KIRA, C. S.; MAIHARA; V. A. **Determinação de elementos essenciais maiores e traço em queijos por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido após digestão parcial.** Ciênc, Tecnol. Aliment, v. 27, p. 446-450, 2007.

[20] AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. DA M. **Metais: gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Aheneu, 2003.

[21] BOR, T. H.; CHEN, Y. C.; YING, C. C.; KAI, Y. C. **Relationship between the level of essential metal elements in human hair and coronary heart disease.** J Radioanal Nucl Chem, v. 290, p. 165-169, 2011.

[22] BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. **Guia alimentar para a população brasileira: promovendo a alimentação saudável.** Brasília, DF: 2008.

[23] GIBSON, R. S.; FERGUSON, E. L. **An interactive 24-hour recall for assessing the adequacy of iron and zinc intakes in developing countries.** Washington D.C.: International Food Policy Research Institute, International Center for Tropical Agriculture & HarvestPlust, 2008.

[24] COBBINA, S. J.; CHEN, Y.; ZHOU, Z.; WU, X.; *et al*. **Low concentration toxic metal mixture interactions: effects of essential and non-essential metals in brain, liver, and kidneys of mice on a sub-chronic exposure.** Chemosphere, v .132, p. 79-86, 2015.

[25] NARDI, E. P.; EVANGELISTA, F. S.; TORMEN, L.; SAINT'PIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J.; SOUZA, S. S.; BARBOSA Jr, F. **The use of inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples.** Food Chemistry, v. 112, Issue 3, p. 727-732, 2009.

[26] AUGUSTO, A. S.; BERTOLI, A. C.; CANNATA, M. G.; CARVALHO, R.; BASTOS, A. R. R. **Bioacumulação de metais pesados em *Bassica juncea*: relação de toxicidade com elementos essenciais.** Revista Virtual de Química, v. 6, n. 5, p. 1221-1236, 2014.

[27] **National Nutrient Database for Standard Reference**. USDA Food Composition Databases. Versão 3.9.5.1. EUA, 2018. [Acesso em: 14/08/2018 às 11:31]. Disponível em: https://ndb.nal.usda.gov/ndb/

[28] AKOH, C. C.; MIN, D. B. **Food Lipids:** Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2002.

[29] DEMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry.** 4 ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

[30] SANTOS, R. D.; GAGLIARDI, A. C. M.; XAVIER, H. T.; et al. **I Diretriz sobre o Consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular.** Rio de Janeiro: Revista da Sociedade Brasileira de Cardiologia. v. 100, 2013.

[31]**ABIOVE – Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais.** Coordenadoria de Economia e Estatística. [Acesso em: 16/08/2018]. Disponível em: http://www.abiove.org.br/.

[32] GONÇALVES, C.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. **Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K**. Journal of Chemica & Engineering Data, v. 47, p. 416 – 420, 2002.

[33] MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais.** São Paulo: Varela, 150p, 1998.

[34] GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The Lipid Handbook.** 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

[35] **USDA - United States Department of Agriculture.** [Acesso em: 18/08/2018]. Disponível em: http://www.fas.usda.gov.

[36] DOSSA, D.; BASTOS, E. T.; GASQUES, J. G. **Brasil projeções do agronegócio 2011/2012 a 2021/2022.** Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2018.

[37] BRASIL. Congresso Nacional: **Medida Provisória n° 647, de 2014.** [Acesso em: 16/08/2018]. Disponível em: https://www.congressonacional.leg.br/materias/medidas-provisorias/-/mpv/117939.

[38] BRASIL. Senado Federal: **Senado Notícias.** [Acesso em 16/08/2018] Disponível em: https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2017/12/27/sancionada-com-vetos-lei-que-cria-renovabio.

[39] GASQUES, J. G.; BASTOS, E. T.; TUBINO, M. A. A. **Brasil projeções do agronegócio 2017/2018 a 2027/2028.** Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2012.

[40] **FAO:** Food and Agriculture Organization of the United Nations. [Acesso em 16/08/2018] Disponível em: http://www.fao.org/home/en/.

[41] **COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO.** [Acesso em 05/09/2018]. Disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-canola/item/6307-canola-analise-mensal-janeiro-2017.

[42] GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in Food Technology:** Composition, Properties and Uses. 2 ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2011.

[43] **OIL WORLD.** [Acesso em 06/09/2018]. Disponível em: https://www.oilworld.biz/

[44] **ABRAPA: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE ALGODÃO**. [Acesso em 03/09/2018]. Disponível em: https://www.abrapa.com.br/BibliotecaInstitucional/

[45] **IBRAOLIVA: INSTITUTO BRASILEIRO DE OLIVICULTURA.** [Acesso em 03/09/2018]. Disponível em: https://www.ibraoliva.com.br/

[46] REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. BORBA. **Óleos e gorduras:** aplicações e implicações. Revista Analytica, v. 27, p. 60-67, 1999.

[47] FARIA, A. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M. **Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA.** Eclética Química, v. 27, p. 111-119, 2002.

[48] KOSEOGLU, S. S.; RHEE, K. C.; WILSON, R. F. **Proceedings of the World Conference on Oilseed Edible Oils Processing.** Champaign: AOCS Press, 1998.

[49] SUZUKI, K.; NISHIOKA, A. **Behavior of chlorophyll derivatives in canola oil processing.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 70, p. 837–841, 1993.

[50] MATTHAUS, B.; BRUHL, L. **Why is it so difficult to produce high-quality virgin rapeseed oil for human consumption?** European Journal of Lipid Science Technology, v. 110, p. 611–617, 2008

[51] MOREAU, R. A.; LAMPI, A-M.; HICKS, K. B. **Fatty acid, phytosterol, and polyamine conjugate profiles of edible oils extracted from corn germ, corn fiber, and corn kernels.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 86, p. 1209–1214, 2009.

[52] GERTZ, C.; KLOSTERMANN, S.; KOCHHAR, S. P. **Testing and comparing oxidative stability of vegetable fats and oils at frying temperature.** European Journal of Lipid Science Technology, v. 102, p. 543–551, 2000.

[53] CANAPI, E. C., AGUSTIN, Y. T. V., MORO, E. A., et al. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products.** 6 ed. v. 2. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

[54] MARINA, A. M.; CHE MAN, Y. B.; NAZIMAH, S. A. H.; et al. **Chemical properties of virgin coconut oil.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 86, p. 301–307, 2009.

[55] **CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO) - STANDARD FOR OLIVE OILS AND OLIVE POMACE OILS CODEX STAN 33-1981.** Adotado em 1981. Revisão: 2015.

[56] BOSKOU, D. **Phenolic compounds in olives and olive oil.** In: BOSKOU, D. Olive oil. Minor Constituents and Health. Boca Raton: CRC Press, 2009.

[57] CORDELLA, C.; MOUSSA, I.; MARTEL, A. C.; et al. **Recent developments in food characterization and adulteration detection: Technique-oriented perspectives.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 50, p. 1751–1764, 2002.

[58] SOUZA, R. M.; MATHIAS, B. M.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCELIO, R. Q. **Inductively coupled plasma optical emission spectrometry for trace multi-element determination in vegetable oils, margarine and butter after stabilization with propan-1-ol and water.** Spectrochimica Acta B, v. 60, p. 711–715, 2005.

[59] MAG, T. **Further processing of canola and rapeseed oils.** In: SHAHIDI, F. Canola and Rapeseed: Production, Chemistry, Nutrition and Processing Technology. New York: Avi Book, 1990.

[60] FARHAN, F. M.; RAHMATI, H.; GHAZI-MOGHADDAM, G. **Variations of Trace Metal Content of Edible Oils and Fats During Refining Processes.** Journal of the American Oil Chemists Society, v. 65, n. 12, 1988.

[61] **CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO) - Codex Alimentarius STANDARD FOR OLIVE OILS AND OLIVE POMACE OILS CODEX STAN 33-1981**, 2013.

[62]**CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO) - CODEX STANDARD FOR NAMED VEGETABLE OILS CX-STAN 210 – 1999**, 2001.

[63] ALLEN, L.; SIITONEN, P. H.; THOMPSON, H. C. **Determination of copper, lead, and nickel in edible oils by plasma and furnace atomic spectroscopies.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 75, p. 477-481, 1998.

[64] POLVILLO, M. M.; ALBI, T.; GUINDA, A. **Determination of Trace Elements in Edible Vegetable Oils by Atomic Absorption Spectrophotometry.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 71, p. 347-352, 1994.

[65] TAWFIK, M. S.; HUYGHEBAERT, A**. Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability.** Food Chemistry, v. 64, p. 451-459, 1999.

[66] CABRAL, A. C. D. **Apostila de embalagem para alimentos.** Campinas, 335 p., 1984.

[67] TEIXEIRA, L.S.G.; NUNES, L. S., BARBOSA, J. T. P., et al. **Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation.** Food Chemistry, v. 127, p. 780–783, 2011.

[68] SAHAN, Y.; BASOGLU, F.; GUCER, S. **ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey.** Food Chemistry, v. 105, p. 395–399, 2007.

[69] BAKIRCIOGLU, D.; KURTULUS, Y.B.; YURTSEVER, S. **Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES.** Food Chemistry, v. 138, p. 770-775, 2013.

[70] SALEH, M. I.; MURRAY, R. S.; CHIN, C. N. **Ashing techniques in the determination of iron and copper in palm oil.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 65, p. 1767-1770, 1988.

[71] TRINDADE, A. S. N.; DANTAS, A. F.; LIMA, D. C.; et al. **Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry.** Food Chemistry, v. 185, p. 145-150, 2015.

[72] BRKLJACA, M.; GILJANOVIC, J.; PRKIC, A. **Determination of metals in olive oil by electrothermal atomic absorption spectrometry: validation and uncertainty measurements.** Analytical Letters, v. 46, p. 2912–2926, 2013

[73] BARAN, E. K.; YASAR, S. B. **Zinc and nickel determination in liquid edible oils by FAAS after the extraction.** Eur. J. Lipid Sci. Technol., v. 114, p. 1320–1326, 2012.

[74] LÓPEZ-GARCÍA, I. VICENTE-MARTÍNEZ, Y.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA. M. **Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid–liquid microextraction.** Talanta, v. 124 p. 106-110, 2014.

[75] COCO, F. L.; CECCON, L.; CIRAOLO, L.; et al. **Determination of cadmium(II) and zinc(II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis.** Food Control, v. 14, p. 55-59, 2003.

[76] ZHANG, G. **Determination of Trace Nickel in Hydrogenated Cottonseed Oil by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Microwave-Assisted Digestion.** Journal of Food Science, v. 71, 2012.

[77] BARAN, E. K.; YASAR, S. B. **Determination of Iron in Edible Oil by FAAS After Extraction with a Schiff Base.** Food Anal. Methods, v. 6, p. 528–534, 2013.

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

[79] BARAN, E. K.; BAGDAT, S. **Spectrometric Determination of Copper in Edible Oil Based on the Extraction with N,N′-bis(5-methoxy-salicylidene)-2-hydroxy-1,3-propanediamine.** Food Sci. Technol. Res., v. 19, p. 647–653, 2013.

[80] GARRIDO, M. D.; FRÍAS, C. D.; HARDISSON, A. **Concentration of metals in vegetable edible oils.** Food Chemistry, v. 50, p. 237-243, 1994.

[81] KORN, M. G. A.; et al. **Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review.** Talanta, v. 73, p. 1-11, 2007.

[82] DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações.** São Paulo: Ed Blucher, 2011.

[83] MEYERS, D. **Surfaces, interfaces and colloids: Principles and applications.** New York: VCH Publishers, 1991.

[84] BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. **Analytical applications of emulsions and microemulsions.** Talanta, v. 96, p. 1- 20, 2012.

[85] LISBOA, T. M.; CLASEN, D. C.; VELLAR, SS. C. D.; et al. **An easy and fast procedure for the determination of Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, K and Si in Biodiesel by ICP OES using emulsification as sample preparation strategy.** Journal of The. Brazilian Chemical. Society, v. 25, p. 143-151, 2014.

[86] WEBSTER, E. **Cavitation.** In: WEBSTER, E. Ultrasonics. London: Imperial College Press: 1963.

[87] CASTRO, L. M. D; CAPOTE, P. F. **Lesser known ultrasound-assisted heterogeneous sample-preparation procedures.** Trends in Analytical Chemistry, v. 26, p. 154-162, 2007.

[88] SUSLICK, K. S. **Applications of ultrasound to materials chemistry.** MRS Bulletin: p. 29-34, 1995.

[89] MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Sonochemistry:** Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry. Chichester: Ellis Horwood, 1988.

[90] BORGES, S. S.; KORN, M. **Geração sonoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de carbono.** Química Nova, v. 25, p. 558-562, 2002.

[91] CASTRO, M. D. L.; CAPOTE, P. F. **Ultrasound- assisted preparation of liquid samples.** Talanta, v. 72, p. 321-334, 2007.

[92] CASTILLO, J. R.; JIMÉNEZ, M. S.; EBDON, L. **Semiquantitative simultaneous determination of metals in olive oil using direct emulsion nebulization..** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 14, p. 1515–1518, 1999.

[93] SOUSA, P. F. Nova **Alternativa na quebra de emulsões de Petróleo – Sistemas Microemulsionados.** 1993. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

[94] CASSELA, R. J., BRUM, D. M., LIMA, C. F., CALDAS, L. F. S., AND DE PALA, C. E. R. **Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking.** Anal. Chim. Acta, v. 690, p. 79–85, 2011.

[95] PESHKOVSKY, A. S.; PESHKOVSKY, S. L.; BYSTRYAK, S. **Scalable high-power ultrasonic technology for the production of translucent nanoemulsions.** Chemical Engineering and Processing, v. 69, p. 77–82, 2013.

[96] BRUM, D. M. **Extração induzida por quebra de emulsão: uma nova estratégia para determinação de metais traços em amostras de óleo.** 2011. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

[97] XU, Z.; JIN, J.; ZHENG, M. XU; et al. **Co-surfactante free microemulsions: Preparation, characterization and stability evaluation for food application.** Food Chemistry, v. 204, p. 194-200, 2016.

[98] ANGLE, W.C. **Chemical Demulsification of sable Crude oil and Betume Emulsions in Petroleum Recovery.** In: SJOBLOM, J. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Trondheim: Marcel Dekker, 2004.

[99] SHAW, J.D. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies.** São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

[100] VALASQUES, G. S.; SANTOS, A. M. P.; TEIXEIRA, L. S. G.; et al. **Applications of emulsified systems in elemental analysis by spectroanalytical techniques.** Applied Spectroscopy Reviews, v. 52, p. 729-753, 2017.

[101] BAKIRCIOGLU, D.; KURTULUS, Y.B.; YURTSEVER, S. **Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES.** Food Chemistry, v. 138, p. 770-775, 2013.

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

[103] ROBAINA, N. F.; BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J. **Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of chromium and manganese in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry.** Talanta, v. 99, p. 104-112, 2012.

[104] HE, Y. M.; CHEN, J. J.; ZHOU, Y.; et al. **Extraction induced by emulsion breaking for trace multi-element determination in edible vegetable oils by ICP-MS.** Analytical Methods, v. 6, p. 5105-5111, 2014.

[105] BAKIRCIOGLU, D.; TOPRAKSEVER, N.; KURTULUS, Y. B. **Separation/Preconcentration System Based on Emulsion-Induced Breaking Procedure for Determination of Cadmium in Edible Oil Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry.** Food Analytical Methods, v. 8, p. 2178, 2015.

[106] CORAZZA, M. Z.; TARLEY, C. R. T. **Development and feasibility of emulsion breaking method for the extraction of cadmium from omega-3 dietary supplements and determination by flow injection TS-FF-AAS.** Microchemical Journal, v. 27, p. 145-151, 2016.

[107] CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; ROBAINA, N. F.; et al. **Extraction induced by emulsion breaking for metals determination in diesel oil by ICP-MS.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 27, p. 364-370, 2012.

[108] CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; PAULA, C. E. R.; et al. **Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil**

samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 25, p. 1704-1711, 2010.

[109] CASSELA, R. J.; BRUM, D. M.; LIMA, C. F.; et al. **Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking.** Analytica Chimica Acta, v. 690: p. 79-85, 2011.

[110] HE, Y. M.; LING, Z. X.; ZHOUU, Y.; et al. **Application of extraction induced by emulsion breaking for trace multi - element determination in jet fuel by inductively coupled plasma – mass spectrometry.** Spectroscopy Letters, v. 49, p. 37-43, 2016.

[111] TREVELIN, A. M.; MAROTTO, R. E. S.; DE CASTRO, E. V. R.; et al. **Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** Microchemical Journal, v. 124, p. 338-343, 2016.

[112] CALDAS, L. F. S. BRUM, D. M. PAULA, C. E. R.; et al. **Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry.** Talanta, v. 110, p. 21-27, 2013.

[113] He, Y.M.; Zhao, F.F.; Zhou, Y.; et al. **Extraction induced by emulsion breaking as a tool for simultaneous multi-element determination in used lubricating oils by ICP-MS.** Analytical Methods, v. 7, p. 4493-4501, 2015.

[114] VICENTINO, P. O.; BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J. **Development of a method for total Hg determination in oil samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after its extraction induced by emulsion breaking.** Talanta, v. 132: p. 733-738, 2015.

[115] PEREIRA, F. M.; BRUM, D. M.; LEPRI, F. G.; et al. **Extraction induced by emulsion breaking as a tool for Ca and Mg determination in biodiesel by fast sequential flame atomic absorption spectrometry (FS-FAAS) using Co as internal standard.** Microchemical Journal, v. 117, p. 172-177, 2014.

[116] PEREIRA, F. M.; ZIMPECK, R. C.; BRUM, D. M.; et al. **Novel extraction induced by emulsion breaking as a tool for the determination of trace concentrations of Cu, Mn and Ni in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry.** *Talanta*, v. 117, p. 32-38, 2013.

[117] CALDAS, L. F. S.; FRANCISCO, B. B. A.; NETTO, A. D. P.; CASSELLA, R. J. **Multivariate optimization of a spectrometric method for copper determination in Brazilian sugar-cane spirits using the Doehlert design.** Microchemical Journal, v. 99, p. 118-124, 2011.

[118] BEZERRA, M. A. **Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para a determinação de cobre usando espectrometria de absorção atômica com chama.** 2003. 95 f. Dissertação de Mestrado em Ciências – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.

[119] TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; et al. **Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology.** Microchemical Journal, v. 92, p. 58-67, 2009.

[120] CORREIA, P. R. M.; et al. **Silver as internal standard for simultaneous determination of Cd and Pb in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry. v. 19, p. 917-922, 2004.

[121] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis.** 5ª ed. New York: Saunders College Publishing. 1998.

[122] **BRASIL - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Adota o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre critérios para validação de métodos analíticos.** Instrução Normativa, n°46 de 10 de jun. 2003. Diário Oficial da União. Brasília, 11 de jun. de 2003.

ANEXOS

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS E ARTIGOS EM FASE DE SUBMISSÃO

Artigo 1

APPLIED SPECTROSCOPY REVIEWS
http://dx.doi.org/10.1080/05704928.2017.1294599

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Applications of emulsified systems in elemental analysis by spectroanalytical techniques

Gisseli Souza Valasques[a], Ana Maria Pinto dos Santos[a], Leonardo Sena Gomes Teixeira[a], Uillian Mozart Ferreira da Mata Cerqueira[b], Valdinei Santos de Souza[a,c], and Marcos Almeida Bezerra[b]

[a]Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brazil; [b]Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, Bahia, Brazil; [c]Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Santa Inês, Bahia, Brazil

ABSTRACT

Emulsified systems are characterized by an immiscible liquid dispersed in another liquid in the form of droplets. These systems can be classified according to the size of the dispersed droplets obtained in coarse emulsions (0.5–50 μm) or microemulsions (0.01–0.10 μm). These systems have several properties that make them interesting in several fields of technology, and the emulsion formed by oil droplets dispersed in an aqueous phase (O/A) is the most used in analytical determinations due to its low viscosity and organic load. This paper discusses the characteristics of emulsified systems, their obtention, stabilization, properties and use in the development of analytical methods for elemental analysis in matrices with high organic content such as oils, fatty foods and fuel matrices.

KEYWORDS

Analytical methods; elemental analysis; emulsion breaking; emulsions; microemulsions

Artigo 2

Talanta 194 (2019) 941–959

Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review

Marcos Almeida Bezerra[a,*], Sérgio Luis Costa Ferreira[b], Cleber Galvão Novaes[a], Ana Maria Pinto dos Santos[b], Gisseli Souza Valasques[b], Uillian Mozart Ferreira da Mata Cerqueira[a], Juscelia Pereira dos Santos Alves[a]

[a] Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Jequié, Departamento de Ciências e Tecnologias, Rua José Moreira Sobrinho s/n, Jequié, Bahia 45.208-091, Brazil

[b] Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus da Federação/Ondina, Rua Barão de Geremoabo s/n, Salvador, Bahia 40.170-115, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Multiple response optimization
Graphical optimization
Desirability function
Multiple-response function
Chromatographic response functions

ABSTRACT

This manuscript covers the application of the main techniques for simultaneous optimization of multiple responses generated by the application of multivariate designs (two-factor factorial, Central Composite, Doehlert, etc.) or by chromatographic runs in the development of analytical methods. Special attention will be given to the graphical method, desirability function, multiple response function and chromatographic response functions, since they are more frequently used in the analytical area. The advantages, disadvantages, limitations, and potentialities of these methods will also be addressed, as well as some of their applications, commenting on real examples from the literature. Some less usual methods in multiple response optimization in Analytical Chemistry will also be commented.

Artigo 3

Fuel 242 (2019) 479–486

Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

Full Length Article

Determination of total contents and volatile and non-volatile fractions of nickel and vanadium in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion-breaking

Valdinei S. Souza[a,b,*], Leonardo S.G. Teixeira[a,c], Maria Graças A. Korn[a,c], Uillian M.F.M. Cerqueira[d], Marcos A. Bezerra[d]

[a] Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus Universitário de Ondina, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil
[b] Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Campus de Santa Inês, 45320-000 Santa Inês, Bahia, Brazil
[c] INCT de Energia e Ambiente – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina, 40170-115, Salvador, Bahia, Brazil
[d] Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, 45206-190 Jequié, Bahia, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Gasohol
Vanadium
Nickel
Speciation
Extraction induced by emulsion breaking
GF AAS

ABSTRACT

The determination of the total contents and volatile and non-volatile fractions of nickel and vanadium in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) after extraction induced by emulsion-breaking (EIEB) is proposed. In the extraction procedure, a 0.5 mL aliquot of 6% (v/v) Triton X-114 solution diluted in 10% (v/v) HNO_3 was added to 5.0 mL of a gasohol sample. The system was subjected to an ultrasonic bath for 10 min. The emulsion formed was broken at 90 °C, and the hydroalcoholic phase was collected for analysis. The determination of the total contents and non-volatile and volatile (by difference) fractions of nickel and vanadium was carried out by assessing the differences in the thermal behavior of the species during the pyrolysis step. Because the extracted phase was less complex than the original matrix, it was possible to use pyrolysis temperatures at 300 and 200 °C, in the presence of $Pd(NO_3)_2$, to determine the total contents of V and Ni, respectively. The thermostable (non-volatile) fractions were determined without the use of a modifier at higher pyrolysis temperatures (1700 and 1500 °C for V and Ni, respectively). For vanadium, the limits of detection, precision (% RSD, n = 8, 10 μg L^{-1}) and values for the recovery test were 1.1 and 0.42 μg L^{-1}, 5.8 and 3.4% and 96–108 and 100–108% for the total content and non-volatile fraction, respectively. For the nickel, the limits of detection, precision (% RSD, n = 8, 10 μg L^{-1}) and values for the recovery test were 3.5 and 1.7 μg L^{-1}, 9.6 and 2.0%, and 86–101 and 91–109% for the total content and non-volatile fraction, respectively. Enrichment factors between 2.5 and 5.0 times were found for both metals. This method was applied to the determination of the total contents (3.70–31.98 and 15.71–126.1 μg L^{-1}), non-volatile fractions (2.16–14.33 and 2.00–10.99 μg L^{-1}) and volatile fractions (1.54–20.54 and 13.71–115.1 μg L^{-1}) of vanadium and nickel, respectively, in gasohol samples.

Artigo 4

APPLIED SPECTROSCOPY REVIEWS
https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1542600

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Check for updates

Analytical strategies for spectrometric determination of vanadium in samples of interest in the petroleum industry

Valdinei Santos de Souza[a,b], Leonardo Sena Gomes Teixeira[a], Joaly Sthefane Santos Oliveira Lima[c], Uillian Mozart Ferreira da Mata Cerqueira[c], Olivia Maria Cardoso de Oliveira[d], Antonio Fernando de Souza Queiroz[d], and Marcos Almeida Bezerra[c]

[a]Departamento de Química Analítica, Campus Universitário de Ondina, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 40170-115, Salvador, Bahia, Brazil; [b]Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Campus de Santa Inês, 45320-000 Santa Inês, Bahia, Brazil; [c]Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, 45206-190 Jequié, Bahia, Brazil; [d]Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, Campus Universitário de Ondina, 40170-290, Salvador, Bahia, Brazil

ABSTRACT

Vanadium is a trace metal that is found in crude oil and its derivatives, in water from oil production, and in rocks. Methods to determine the amount of vanadium in these materials is of great interest to the petroleum industry. Its presence is related to problems of corrosion in processing plants, poisoning of catalysts, undesirable side reactions in refining operations and it is in air pollution from burning fuels. In addition, the ratio of V/Ni concentration can be used to reveal the geographical origin of oil. In this review, strategies using atomic spectrometry techniques for the determination of vanadium in samples of interest to the petroleum industry are discussed. The analytical techniques already consolidated and those that have been developed in recent years, as well as methods of sample preparation are approached.

KEYWORDS

Vanadium; atomic spectrometry; petroleum industry; sample preparation

Artigo 5 - Aceito para publicação

Journal of the Brazilian Chemical Society

Use of Arduino in the development of a new and fast automated online preconcentration system based on double knotted reactor for the Mn determination from tea samples by FAAS

Journal:	*Journal of the Brazilian Chemical Society*
Manuscript ID	JBCHS-2018-0547.R2
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	15-Apr-2019
Complete List of Authors:	Barreto, Jeferson; Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus de Jequie Lemos, Valfredo; Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus de Jequie, Ciências e Tecnologias Oliveira, Djalma; Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus de Jequie, Ciências e Tecnologias Mata Cerqueira, Uillian Mozart; Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus de Jequie, Ciências e Tecnologias Meira, Lucilia; Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus de Jequié Bezerra, Marcos Almeida; Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Campus de Jequie
Keyword:	Arduino, Double knotted reactor, Automated online system, Multicomutation, Manganese
Please, specify if the submission is for a Regular Issue or Special Issue:	Regular Issue

SCHOLARONE™
Manuscripts

Manuscritos em fase de submissão

Manuscrito 1

A method based on extraction induced by emulsion breaking for the determination of As, Se and Hg in palm oil by vapour generation techniques coupled to atomic florescence spectrometry

Gisseli Souza Valasques, Ana Maria Pinto dos Santos, Juscelia Pereira dos Santos Alves, Uillian Mozart Ferreira da Mata Cerqueira e Marcos de Almeida Bezerra

Periódico previsto: **Microchimica Acta**

Manuscrito 2

Development of a method for Br, Cl, and I determination in granola by inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave-induced combustion

Uillian Mozart Ferreira da Mata Cerqueira, Gabriel Toneto Druzian, Mariele Samuel Nascimento, Érico Marlon de Moraes Flores, Fábio Andrei Duarte, Cleber Galvão Novaes e Marcos de Almeida Bezerra

Trabalho resultante de mobilidade acadêmica aprovada pela CAPES para o LAQIA-UFSM sob colaboração do Prof Dr Fábio Andrei Duarte

Periódico previsto: **Food Chemistry**

Manuscrito 3

Doehlert design applied in the optimization of ultrasound assisted extraction of polyphenolic compounds, iron, manganese and zinc from star fruit (*Averrhoa carambola L.*)

Uillian Mozart Ferreira da Mata Cerqueira, Joaly Sthefane Santos Oliveira Lima, Jeferson Alves Barreto, Gildomar Lima Valasques Júnior e Marcos de Almeida Bezerra

Trabalho resultante de inciação científica durante o período de estágio supervisionado durante o curso de graduação

Periódico previsto: **Journal of the Brazilian Chemical Society**

Manuscrito 4

Automation of continuous flow analysis systems - A review

Jeferson A Barreto, Juscelia P Santos Alves, Uillian Mozart F Mata Cerqueira, Queila O Santos, Sulene A Araújo, Valfredo A Lemos, Djalma M Oliveira, Cleber G Novaes e Marcos A Bezerra

Periódico previsto: **Talanta**