

8

Determinação de elementos-traço em óleos e gorduras comestíveis

Neste capítulo, são apresentados dois métodos de preparação de amostras de óleos e gorduras comestíveis visando à determinação de elementos-traço utilizando as técnicas de ICP OES e/ou ICP-MS. Os procedimentos de emulsificação de amostra com n-propanol e de extração ácida assistida por ultra-som foram utilizados nessa proposta. Com o objetivo de validar os métodos propostos, padrão organometálico (Conostan S-21) foi utilizado para fortificação de cada amostra em estudo, devido à indisponibilidade de MRC's específicos para óleos e gorduras comestíveis. Com o método da extração ácida assistida por ultra-som foi possível a análise das amostras com a técnica de ICP-MS, já que nestas matrizes, foi possível a utilização de solução de HNO_3 bem diluída ($2,7 \text{ mol L}^{-1}$) para a extração quantitativa dos analitos. O método da emulsificação em Triton X-100 foi utilizado como método de referência para validação parcial de ambos os métodos propostos, tanto em ICP OES como em ICP-MS.

8.1

Determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni em óleos vegetais, margarina e manteiga após emulsificação com n-propanol e água por ICP OES

Nesta seção, serão discutidos os resultados obtidos para determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni em óleo de oliva, óleo de soja, margarina e manteiga. As amostras orgânicas (óleos e gorduras) foram emulsificadas usando n-propanol e água, método já aplicado e discutido neste trabalho em capítulos anteriores para outras matrizes, tais como óleo diesel, óleo combustível e óleo cru, para as quais proporcionou longo tempo de estabilidade da amostra em solução. Porém, as otimizações e as características das emulsões obtidas, foram diferentes, já que as características das matrizes são diferentes.

Padronização interna (Sc) foi usada para correção de efeitos de matriz e flutuações de sinal.

8.1.1

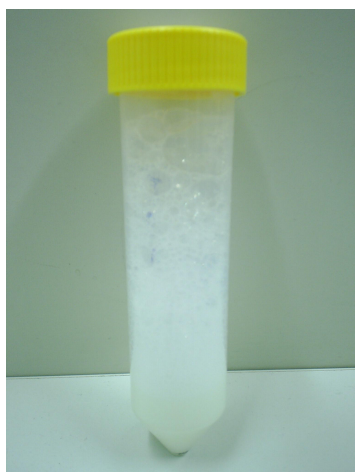
Otimização das condições experimentais

Em geral, amostras oleosas e viscosas são difíceis de serem analisadas, por apresentarem alta carga orgânica e viscosidade. O procedimento de emulsificação desse tipo de amostra usando surfactantes (emulsão com detergente) é um dos utilizados. Tal procedimento tem sido frequentemente utilizado com sucesso em amostras de petróleo, conforme discutido nos capítulos anteriores e até utilizado como método de referência para validação dos métodos propostos neste trabalho. Para emulsões, o fator chave é a estabilidade, mantendo o óleo homogeneamente disperso por um período de tempo longo o suficiente para realizar a análise. Surfactantes com valores de Balanço Lipofílico-Hidrofílico (BLH) entre 9,6 e 16,7 são os que tendem a formar emulsões óleo em água. Triton X-100 (BLH=13,5) é descrito na literatura como preferido e tem sido usado com sucesso em amostras oleosas de petróleo⁹⁸. Neste trabalho, foi observado que emulsões de óleo de oliva e de óleo de soja apresentaram tempo de estabilidade bem baixo (menos de 10 min), usando várias proporções das amostras (entre 1 e 10 % em massa) e de Triton X-100 (entre 1 e 20 % em volume). A Figura 12 mostra estas emulsões. Este resultado concorda com o trabalho descrito por Murillo e colaboradores, os quais observaram comportamento instável de emulsões de óleo de girassol empregando Triton X-100 ou etoxinonilfenol⁵⁷. No caso da margarina e da manteiga, foram formadas tanto emulsões em Triton X-100 como em n-propanol, conforme pode ser visto para margarina na Figura 13.

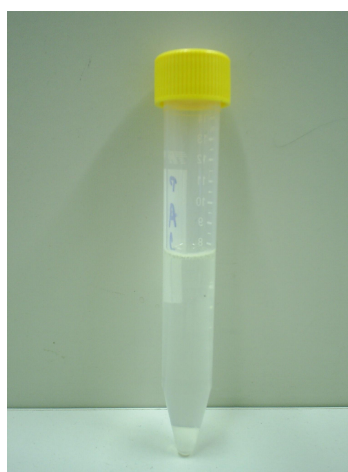
Alternativamente, o óleo pode ser disperso usando solução aquosa acidificada e álcool, e ao contrário do que foi observado com óleo lubrificante²⁰³, longa estabilidade foi alcançada com dispersões alcoólicas (emulsões sem detergente) de amostras de óleo e gordura. Assim, foi realizado um estudo sistemático para obter uma composição de emulsão sem detergente, que favoreceria a homogeneidade e longa estabilidade da dispersão. Para isso, a quantidade de óleo foi variada entre 1 e 10 %, em massa,

ajustando as proporções de água e n-propanol. A otimização feita neste trabalho visou à maximização da carga de óleo a fim de minimizar a diluição da amostra. Para óleo de oliva e óleo de soja, foi alcançada boa estabilidade (mais de 1 hora) com até 6 % de óleo (0,6 g de óleo por 10 g de emulsão). Esta quantidade de óleo pode ser estabilizada usando 6,4 g (64 % em massa) de n-propanol e 3,0 g (30 % em massa) de água. Para margarina, foi feita uma dissolução prévia da amostra em 0,5 mL de xileno antes de adicionar n-propanol e água. A maior carga de amostra foi 5 % (0,5 g de amostra por 10 g de emulsão) alcançando pelo menos 45 min de estabilidade. 7 g (70 % em massa) de n-propanol e 2,5 g (25 % em massa) de água foram empregados. Todas as emulsões foram acidificadas com 5 % em massa de HNO_3 16 mol L^{-1} . Tais dispersões das amostras apresentaram homogeneidade e estabilidade apropriadas a este trabalho.

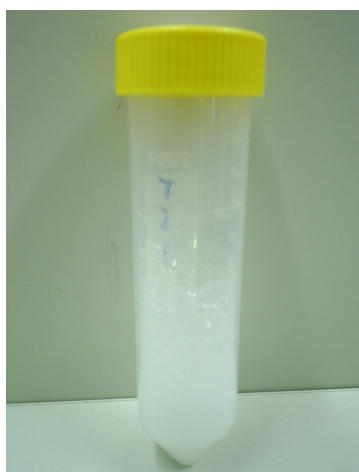
Condições instrumentais (maior potência e vazões de gás) foram otimizadas para garantir máximo sinal do analito, baixo sinal de fundo e correlação apropriada com padrões de calibração, e para obter estabilidade do plasma quando as dispersões do óleo e da gordura foram analisadas.



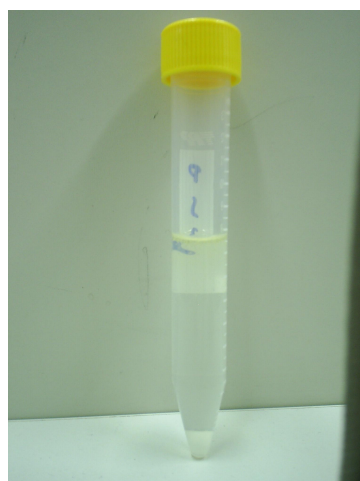
Emulsão de óleo de oliva em
Triton X-100



Microemulsão de óleo de oliva
em n-propanol

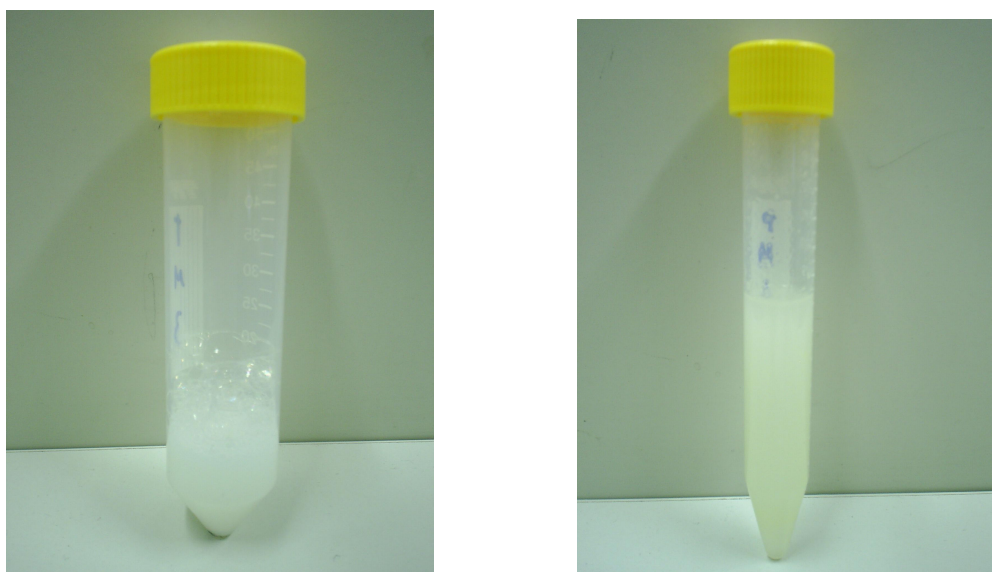


Emulsão de óleo de soja em
Triton X-100



Microemulsão de óleo de soja
em n-propanol

Figura 12. Emulsões em Triton X-100 de óleo de oliva e de óleo de soja; e microemulsões em n-propanol de óleo de oliva e de óleo de soja



Emulsão de margarina em Triton X-100 Emulsão de margarina em n-propanol

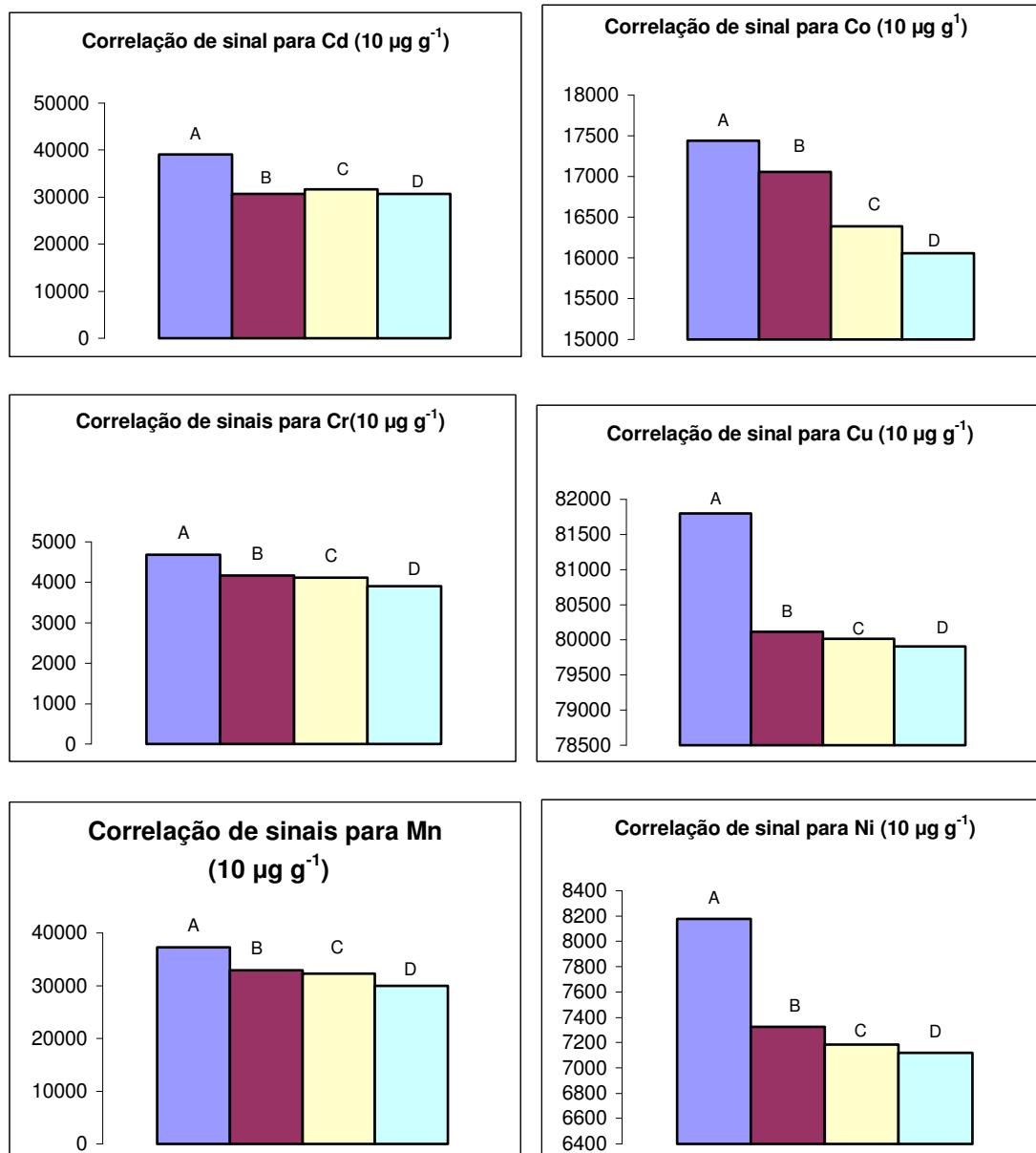
Figura 13. Emulsões de margarina em Triton X-100, bem como em n-propanol

8.1.2

Estudo de correlação de sinais para as microemulsões

Foi feito um estudo para verificar possibilidade de correlação dos sinais dos analitos nas microemulsões de óleo preparadas com n-propanol (Figura 14). Observa-se uma depreciação considerável de sinal dos analitos preparados em ambos os óleos (oliva ou soja) emulsificados em n-propanol em relação ao padrão aquoso, indicando efeitos de matriz no plasma ou no transporte do material para o plasma. Os resultados mais promissores foram os obtidos entre os padrões dos analitos em solução aquosa de n-propanol e em óleo (oliva ou soja) emulsificado com n-propanol. Mesmo mostrando uma tendência sistemática de sinais dos analitos mais intensos na solução aquosa de n-propanol, os sinais nesses dois meios se correlacionam dentro da margem do desvio padrão das medidas. Sendo este o meio adequado para preparação dos padrões da curva de calibração. Com exceção para o Co, que não apresentou boa correlação de sinal nem com a solução aquosa de n-propanol. É importante salientar que os testes de correlação

realizados com padrões de mesma concentração apenas indicam quais os meios mais apropriados para a preparação dos padrões para as curvas de calibração. No entanto, só se pode aferir com certeza a adequação dessas escolhas a partir dos resultados de recuperação obtidos nas análises dos materiais de referência ou amostras fortificadas no laboratório.



A – Solução aquosa

B – Solução aquosa de n-propanol

C – Microemulsão de óleo de oliva em n-propanol

D – Microemulsão de óleo de soja em n-propanol

Figura 14. Estudo comparativo de sinais obtidos para Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni ($10 \mu\text{g g}^{-1}$) em óleo de oliva (azeite) e óleo de soja emulsificados em n-propanol, em solução aquosa e em solução aquosa de n-propanol.

8.1.3 Análise de óleos e gorduras

As amostras originais e fortificadas com os analitos de interesse (óleo de soja, óleo de oliva, margarina e manteiga) foram analisadas para testar o método da dispersão em n-propanol por ICP OES. Padrões organometálicos foram empregados para esta fortificação das amostras. Para os óleos de oliva e de soja, soluções acidificadas de n-propanol/água 70/30 m/m foram usadas para as curvas de calibração. Soluções acidificadas de n-propanol/água/xileno 75/25/5 m/m/m foram usadas para a análise de margarina e manteiga. As soluções do analito usadas para a calibração continham concentrações crescentes de padrões inorgânicos. O elemento Sc ($1,0 \mu\text{g g}^{-1}$) foi usado como padrão interno e foi adicionado nas dispersões das amostras e nos padrões de n-propanol/água. Soluções de n-propanol/água não fortificadas foram usadas como branco. As concentrações determinadas nas amostras originais estão dispostas na Tabela 26.

Os parâmetros analíticos de mérito foram estimados através das curvas de calibração construídas usando n-propanol/água e estão mostradas na Tabela 27. Para todos os elementos, LD e LQ nas dispersões da amostra foram a níveis de ng g^{-1} . Os valores de LQ nas amostras foram ao nível de $\mu\text{g g}^{-1}$. Foi observada uma pequena diferença entre as sensibilidades das curvas preparadas com soluções de n-propanol/água, 70/30 em massa e com n-propanol/água/xileno, 75/25/5 em massa. Entretanto, os sinais de emissão destes analitos em soluções de n-propanol foram similares às curvas de calibração obtidas para as respectivas emulsões de óleo ou gordura, contendo concentrações equivalentes de padrões inorgânicos, como pode ser visto das equações de regressão linear na Tabela 28. Estes resultados indicaram que as interferências causadas pela matriz do óleo ou da gordura foram minimizadas pelo uso das condições instrumentais e experimentais otimizadas, incluindo a padronização interna. Este fato demonstra que soluções de n-propanol podem ser empregadas para calibração. Foram observados coeficientes de determinação (r^2) de pelo menos 0,9990 para todas as curvas, mostrando um comportamento linear para o analito na faixa de concentração de $0,2 - 25 \mu\text{g g}^{-1}$.

Tabela 26 – Determinação das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni nas amostras de óleo de oliva, óleo de soja, margarina e manteiga

METAIS	ÓLEO OLIVA	ÓLEO SOJA	MARGARINA	MANTEIGA
Cd	< LD	$0,007 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$	< LD
Co	$0,029 \pm 0,001$	$0,033 \pm 0,003$	$0,028 \pm 0,002$	$0,026 \pm 0,001$
Cr	$0,008 \pm 0,001$	$0,010 \pm 0,001$	$0,017 \pm 0,002$	$0,021 \pm 0,003$
Cu	$0,092 \pm 0,003$	$0,097 \pm 0,008$	$0,022 \pm 0,003$	$0,018 \pm 0,002$
Mn	$0,34 \pm 0,013$	$0,052 \pm 0,005$	$0,36 \pm 0,005$	$0,25 \pm 0,005$
Ni	$1,58 \pm 0,089$	$1,19 \pm 0,064$	$1,67 \pm 0,083$	$0,48 \pm 0,007$

Tabela 27. Parâmetros analíticos de mérito para Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni nas microemulsões, emulsões e nas amostras (fator de diluição de 20 X)

Elemento	LD nas emulsões		LQ na amostra	
	$(\mu\text{g g}^{-1})$		$(\mu\text{g g}^{-1})$	
	óleos	gorduras	óleos	gorduras
Cd	0,005	0,0036	0,33	0,24
Co	0,010	0,026	0,68	2,41
Cr	0,0028	0,015	0,18	1,02
Cu	0,003	0,0056	0,2	0,37
Mn	0,0019	0,0033	0,06	0,22
Ni	0,0078	0,0085	0,52	0,57

Tabela 28. Equações de regressão linear e coeficientes de determinação das curvas de calibração preparadas com padrões inorgânicos

Analito	Amostras de óleo			
	n-propanol/água/óleo		n-propanol/água	
	Equação de regressão linear	Coeficiente de determinação (r^2)	Equação de regressão linear	Coeficiente de determinação (r^2)
Cd	$y = 0,0179x - 0,0006$	$r^2 = 0,9999$	$y = 0,0168x + 0,0003$	$r^2 = 0,9998$
Co	$y = 0,0079x + 0,0004$	$r^2 = 0,999$	$y = 0,0093x + 0,0004$	$r^2 = 0,9989$
Cr	$y = 0,0147x - 0,0022$	$r^2 = 0,9993$	$y = 0,0205x - 0,0018$	$r^2 = 0,9992$
Cu	$y = 0,0415x - 0,0059$	$r^2 = 0,9995$	$y = 0,0428x - 0,0063$	$r^2 = 0,9997$
Mn	$y = 0,1179x + 0,0044$	$r^2 = 0,9996$	$y = 0,1438x + 0,0064$	$r^2 = 1$
Ni	$y = 0,003x + 0,0007$	$r^2 = 0,9990$	$y = 0,0041x + 0,0002$	$r^2 = 0,9998$
	Amostras de gordura			
	n-propanol/água/xileno/gordura		n-propanol/água/xileno	
	Equação de regressão linear	Coeficiente de determinação (r^2)	Equação de regressão linear	Coeficiente de determinação (r^2)
Cd	$y = 0,0099x + 0,0008$	$r^2 = 1$	$y = 0,0168x + 0,0003$	$r^2 = 0,9998$
Co	$y = 0,0075x - 0,0033$	$r^2 = 0,9988$	$y = 0,0083x + 0,0005$	$r^2 = 0,9980$
Cr	$y = 0,0139x + 6E-05$	$r^2 = 0,9997$	$y = 0,0197x + 0,0005$	$r^2 = 0,9999$
Cu	$y = 0,0418x + 7E-05$	$r^2 = 0,9998$	$y = 0,0534x - 0,0031$	$r^2 = 0,9998$
Mn	$y = 0,1269x - 0,0537$	$r^2 = 0,9997$	$y = 0,1805x - 0,0517$	$r^2 = 0,9999$
Ni	$y = 0,0017x + 8E-05$	$r^2 = 0,9994$	$y = 0,0035x + 0,0003$	$r^2 = 0,9998$

Testes de recuperação ($t=95\%$, $n=4$) foram usados para se avaliar o desempenho do método, com a utilização de óleos ou gorduras dispersos em n-propanol/água. As amostras foram fortificadas com uma quantidade conhecida de padrão organometálico. Estes testes de recuperação foram realizados usando ambas as emulsões acidificadas e não acidificadas a fim de demonstrar a importância do tratamento prévio com ácido nítrico 16 mol L^{-1} para favorecer a correlação entre sinais na amostra com sinais dos analitos das curvas de calibração, conforme mostrado na Tabela 29, através da qual, verifica-se que para dispersões não acidificadas, as recuperações mostraram-se abaixo do valor esperado, enquanto que para as dispersões acidificadas, as recuperações foram bem satisfatórias. Apenas o Cr apresentou recuperações na faixa de 90% , mesmo para dispersões acidificadas, contudo, tal comportamento para Cr está em concordância com outros estudos envolvendo amostras de óleo usando métodos por ET AAS ou ICP OES^{3,112}.

Tabela 29 - Recuperações do analito (%) para óleos comestíveis e gorduras fortificados (95 %, n=4).

Elemento ^a	Amostra							
	Óleo soja		Óleo de oliva		Margarina		Manteiga	
	acidificada	Não acidificada	acidificada	Não acidificada	acidificada	Não acidificada	acidificada	Não acidificada
Ni	102,8 ± 1,1	89,3± 3,8	103,2 ± 1,8	86,0± 2,5	93,1 ± 2,5	87,1± 2,0	97,5 ± 1,1	89,1± 2,6
Co	100,6± 2,8	85,4 ± 1,0	96,3± 1,2	89,6 ± 1,9	94,0± 2,1	82,7 ± 1,9	96,8± 2,8	81,9 ± 1,9
Cd	101,7 ± 2,2	90,3± 1,9	97,3 ± 3,1	87,4± 2,6	95,4 ± 2,6	81,8± 3,1	93,2 ± 2,2	88,1± 3,6
Mn	100,1± 1,6	83,1± 3,2	105,5± 1,3	90,0± 2,4	95,6± 2,0	72,2± 2,1	96,2± 1,6	79,0± 2,5
Cu	99,7± 2,7	79,9± 2,3	105,3± 2,6	86,7± 1,0	97,5± 2,1	79,1± 1,3	99,6± 2,7	77,3± 1,8
Cr	93,5± 3,3	79,6± 3,9	91,3± 3,5	82,7± 1,3	91,7± 3,0	76,4± 3,6	92,9± 3,3	74,5± 3,4

^aPadrão organometálico (5,00 µg g⁻¹)

8.1.4

Considerações finais sobre o método proposto

Nesta seção, foi proposto um método multielementar para determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni em óleo de oliva, óleo de soja, margarina e manteiga por ICP OES. As amostras acidificadas foram dispersas em emulsões de n-propanol e água antes de sua introdução no plasma, por meio de nebulizador Meinhard K3 e câmara de nebulização ciclônica Twister. Estas dispersões (emulsões sem detergente) apresentaram-se altamente estáveis, por pelo menos 24 h. Parâmetros instrumentais e experimentais foram otimizados para proporcionar melhores sensibilidades. Os resultados mostraram-se satisfatórios usando curvas preparadas com padrões inorgânicos dos analitos. Foi verificado que a acidificação das dispersões com HNO_3 16 mol L^{-1} é um fator muito importante para proporcionar melhores resultados, provavelmente devido ao favorecimento da conversão das espécies organometálicas em inorgânicas promovido pelo ácido. O método, portanto, pode ser considerado apropriado para este problema analítico.

8.2

Determinação de Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn em óleos vegetais e margarina através da extração ácida assistida por ultra-som pelas técnicas de ICP OES e de ICP-MS

Após o bom desempenho demonstrado pelo método da extração ácida para preparação da amostra visando à determinação de elementos-traço em matrizes tão complexas como óleo cru e asfaltenos, decidiu-se testar este método para as matrizes de óleos e gorduras comestíveis. Nos capítulos anteriores que tratam da aplicação do procedimento da extração ácida assistida por ultra-som foram discutidos os principais fatores que podem afetar os resultados analíticos do procedimento de extração assistida por ultra-som. Com base nos resultados desses estudos, no caso das gorduras e óleos comestíveis, foram otimizados o tempo de aquecimento da amostra, a temperatura de aquecimento e o tempo de exposição ao ultra-som. Para esses estudos 5,0 g de óleo vegetal ou 0,5 g de margarina foram usados.

No caso da temperatura, foram testadas temperaturas de aquecimento de 50 a 85 °C. Porém, com a utilização do ácido nítrico 16 mol L⁻¹ a 85 °C, ocorreu rompimento dos tubos de polipropileno utilizado durante a etapa de aquecimento da amostra. Tal fato pode ter ocorrido devido ao alto conteúdo de gordura presente nas amostras de óleos comestíveis e, principalmente, de margarina, que em presença de ácido fortemente oxidante e a alta temperatura, gera reação violenta com desprendimento de calor⁶³. Decidiu-se então, trabalhar com o ácido nítrico mais diluído (10 % ou 2,7 mol L⁻¹).

Assim, com o ácido mais diluído, foram testadas as temperaturas de 50, 60 e 85 °C, mantendo-se constante o tempo de aquecimento (40 min). Observou-se que não houve diferença significativa nas respostas analíticas dos analitos de interesse medidos por ICP OES, logo se optou por trabalhar com a temperatura mais branda de 50 °C. O tempo de aquecimento então foi avaliado utilizando os valores de 30, 40 e 60 min, verificando-se que também não existiu diferença significativa nos resultados. Escolheu-se então o tempo de 30 min de aquecimento. Já com relação ao tempo de exposição ao ultra-som, observou-se o mesmo comportamento que ocorreu com as amostras de petróleo (melhores resultados entre 15 e 20 min). Logo, neste trabalho, também foi estabelecido o tempo de 20 min de exposição da amostra ao ultra-som. A Tabela 30

mostra as condições experimentais otimizadas para a extração ácida nas matrizes de óleos e gorduras comestíveis.

As amostras (óleo de soja, óleo de oliva e margarina) foram fortificadas e usadas para testar o método da extração ácida por ICP OES e ICP-MS. Padrões organometálicos (Conostan S-21) foram empregados para esta fortificação das amostras. A fim de checar a exatidão do método proposto da extração ácida, os resultados também foram comparados aos do método de emulsificação em Triton X-100.

Tabela 30 - Condições experimentais utilizadas para extração assistida por ultra-som de elementos-traço em óleos e gordura comestíveis (5,00 g de óleo ou 0,50 g de margarina para 10 mL de solução ácido nítrico).

Parâmetro	
Tempo de aquecimento a 50 °C	30 min
Tempo de sonicação	20 min
Concentração de HNO ₃	2,7 mol L ⁻¹

8.2.1

Parâmetros de mérito

As soluções de calibração foram preparadas usando padrão inorgânico do analito diretamente misturado em HNO₃ 2,7 mol L⁻¹. Nestas condições, as curvas de calibração foram obtidas para cada um dos elementos. A sensibilidade obtida para estas curvas mostrou-se comparável (na mesma ordem de grandeza) à do método da emulsificação com Triton X-100, como pode ser visto nas equações de regressão linear na Tabela 31. Estes resultados indicam que as soluções de HNO₃ 2,7 mol L⁻¹ podem ser empregadas

para a calibração. Foram observados coeficientes de determinação (r^2) de pelo menos 0,9990 para todas as curvas, mostrando um comportamento linear para o analito na faixa de concentração de 0,2 – 50 $\mu\text{g g}^{-1}$. Com exceção para Zn, que mostrou comportamento linear entre 0,2 e 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ para ambos os métodos, o de extração ácida proposto e o da emulsificação em Triton X-100. A utilização de uma outra linha analítica poderia melhorar a linearidade para a sua curva de calibração.

Tabela 31. Parâmetros de mérito das curvas de calibração externa com padrões inorgânicos em soluções de HNO_3 2,7 mol L^{-1} e por soluções de Triton X-100 por ICP OES

Analito	HNO_3 (2,7 mol L^{-1})		Triton X-100/ água	
	Equação de regressão linear	Coeficiente de determinação (r^2)	Equação de regressão linear	Coeficiente de determinação (r^2)
Al	$y = 971,1x + 622,35$	0,9997	$y = 1041,26x + 263,58$	1
Ca	$y = 790,05x + 46,88$	0,9996	$y = 1438,14x + 824,63$	1
Cd	$y = 147,18x + 22,93$	0,9990	$y = 205,18x + 93,65$	0,9997
Cu	$y = 1750,3x + 55,284$	0,9995	$y = 2092,9x + 18,44$	0,9998
Cr	$y = 1294,5x + 43,068$	0,9997	$y = 2421,2x + 45,216$	0,9998
Fe	$y = 3682,1x + 328,36$	0,999	$y = 2684,2x + 42,043$	0,9996
Mg	$y = 4155,7x + 718,42$	0,9999	$y = 4681,51x + 300,36$	1
Mn	$y = 20179x + 522,71$	0,9995	$y = 23375x + 358,56$	0,9991
Mo	$y = 318,3x + 38,275$	0,9995	$y = 272,21x + 18,649$	0,9999
Ni	$y = 923,12x + 58,949$	0,9999	$y = 833,38x + 24,103$	0,9998
Ti	$y = 10474x + 979,47$	0,9990	$y = 8991,1x + 279,67$	0,9990
V	$y = 4085,6x + 265,4$	0,9990	$y = 5165x + 98,05$	0,9991
Zn	$y = 2969,5x + 247,01$	0,9961	$y = 2113,4x + 749$	0,9959

Observando-se os parâmetros das curvas de calibração externa com soluções aquosas de HNO_3 por ICP OES e por ICP-MS, mostrados na Tabela 32, verifica-se que ambas as curvas tiveram boas respostas lineares, mas as sensibilidades das mesmas foram diferentes. Verifica-se também, uma melhora no comportamento linear para uma faixa maior de concentração de 0,01 – 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ para todos os analitos (Tabela 31). Com exceção para Fe, que além de apresentar sensibilidade levemente menor que em

ICP OES, apresentou coeficiente de determinação (r^2) menor que 0,999. Isto pode ser explicado pelo fato de que o isótopo Fe^{57} de baixa abundância (2,119 %) está sujeito a sérias interferências por $\text{Ar}^{40} + \text{O}^{16} + \text{H}^1$ e por $\text{Ar}^{40} + \text{O}^{17}$, podendo assim, degradar as sensibilidades. Os isótopos mais abundantes Fe^{56} (91,754 %) e Fe^{54} (5,845 %) além das interferências devido às combinações de Ar e O, também sofrem sérias interferências do N ($\text{Ar}^{40}\text{N}^{15}\text{H}^1$, $\text{Ar}^{40}\text{N}^{14}$ e $\text{Ar}^{38}\text{N}^{15}\text{H}^1$) presente no ácido nítrico utilizado.

Tabela 32 - Parâmetros de mérito das curvas de calibração externa com padrões inorgânicos em soluções de HNO_3 2,7 mol L^{-1} por ICP-MS.

Analito	ICP-MS	
	Equação de regressão linear	Coeficiente de determinação (r^2)
Cu	$y = 1073,6x - 2716$	0,9999
Cr	$y = 405,72x - 303,71$	0,9998
Fe	$y = 121,6x - 949,69$	0,9989
Mn	$y = 4850,9x - 2033,7$	0,9991
Mo	$y = 272,21x + 18,649$	0,9995
Ni	$y = 2449,2x - 1879,4$	0,9998
Ti	$y = 8991,1x + 279,67$	0,9998
V	$y = 5165x + 98,05$	0,9991
Zn	$y = 429,96x - 3847,4$	1

Os resultados dispostos na Tabela 33 mostram os LD e os LQ (na emulsão e na amostra) para óleo de oliva, óleo de soja e margarina, usando a técnica ICP OES e ICP-MS. Ao comparar os parâmetros analíticos de mérito obtidos com o uso da técnica por ICP OES e por ICP-MS para as três amostras são observados: melhores LD's para Cu (2 ordens de grandeza) e para Ni (1 ordem de grandeza) e levemente melhor (na mesma ordem de grandeza) para Cd e Zn, com a utilização da técnica de ICP-MS. No caso do ICP OES, observaram-se melhores resultados em termos de LD apenas para o Fe (1 ordem de grandeza), e uma discreta melhora para Cd (mesma ordem de grandeza). Em termos de concentração obtida, melhores resultados foram observados para Cd, Cu e

Mn com a utilização da técnica de ICP-MS. Para Fe, Ni e Zn, os resultados foram levemente melhores, na mesma ordem de grandeza, para a técnica de ICP OES. Tais resultados já eram esperados, pois a técnica de ICP-MS propicia melhores LD e LQ para estes analitos. O resultado pior obtido para Fe, quando comparado à técnica de ICP OES, também já era esperado, devido às interferências sofridas por este elemento, conforme já discutido no parágrafo acima. Os resultados obtidos por ICP-MS e por ICP OES em termos de LD e LQ foram na mesma faixa para todos os analitos, embora a técnica de ICP-MS seja conhecidamente mais sensível. Este fato pode ser explicado pela supressão de sinal provocada pela concentração do ácido nítrico (10 %), que no caso do ICP-MS, este efeito do ácido é muito crítico.

Tabela 33- Estudo comparativo de parâmetros analíticos de mérito obtidas para o método de extração ácida em óleo de oliva, óleo de soja e margarina por ICP OES e por ICP-MS

MÉTODO	METAIS	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ** ($\mu\text{g g}^{-1}$)
PN-ICP OES Extração ácida	Cd	0,003	0,009	0,018	0,18
	Cu	0,006	0,020	0,040	0,40
	Fe	0,005	0,017	0,034	0,34
	Mn	0,004	0,013	0,026	0,26
	Ni	0,008	0,026	0,052	0,52
	Zn	0,009	0,030	0,060	0,60
PN-ICP-MS Extração ácida	Cd	0,005	0,016	0,033	0,33
	Cu	0,004	0,013	0,026	0,26
	Fe	0,013	0,043	0,086	0,86
	Mn	0,003	0,010	0,020	0,20
	Ni	0,001	0,003	0,006	0,06
	Zn	0,006	0,019	0,038	0,38

LQ*= Limite de quantificação nos óleos de oliva e de soja, fator de diluição: 2 vezes

LQ**= Limite de quantificação na margarina, fator de diluição:20 vezes

8.2.2 Aplicação analítica

Para testar a efetividade do procedimento, amostras originais de óleo de oliva, óleo de soja, e margarina foram analisadas na forma de extratos ácidos (Tabela 34), bem como amostras fortificadas com uma quantidade conhecida de padrão organometálico Conostan S-21 e analisadas por ICP OES e por ICP-MS. Testes de recuperação ($t = 95 \%$, $n = 4$) forneceram resultados satisfatórios, dentro de um intervalo considerado aceitável neste trabalho (de 90 a 115 %). Visando a validação do método proposto, foram realizados dois testes de recuperação, o primeiro consistiu de calcular a recuperação (R1) em relação à concentração do analito adicionado à amostra (Conostan S-21), o segundo, consistiu em comparar a recuperação (R2) da concentração do analito na amostra original através do método proposto e do método usado como referência, neste caso, o da emulsificação em Triton X-100. As recuperações obtidas para ambas as técnicas estão mostradas na Tabela 35.

Os resultados obtidos com a utilização de ambas as técnicas permitem afirmar que a determinação de elementos-traço em matrizes de óleos e gorduras comestíveis é adequada, pelo método da extração ácida, tanto por ICP OES como por ICP-MS, fornecendo resultados analíticos satisfatórios.

Tabela 34 - Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de elementos-traço nas amostras de óleo de oliva, óleo de soja e margarina por ICP OES e ICP-MS

MÉTODO	ANALITO	ÓLEO DE OLIVA	ÓLEO DE SOJA	MARGARINA
PN-ICP OES Extração ácida	Al	0,06	0,01	< LD
	Ca	0,0018	0,0031	0,0086
	Cd	< LD	0,004	< LD
	Cu	0,091	0,095	0,024
	Cr	< LD	< LD	< LD
	Fe	5,05	4,98	4,92
	Mg	0,0056	0,0068	0,0084
	Mn	0,37	0,055	0,33
	Mo	< LD	< LD	< LD
	Ni	1,64	1,23	1,65
	Ti	< LD	< LD	< LD
	V	0,009	0,005	0,004
	Zn	0,039	0,029	0,38
PN-ICP-MS Extração ácida	Cd	< LD	< LD	< LD
	Cu	0,092	0,093	0,026
	Cr	< LD	< LD	< LD
	Fe	4,83	4,71	4,84
	Mn	0,41	0,051	0,30
	Mo	< LD	< LD	< LD
	Ni	1,54	1,26	1,63
	Pb	< LD	< LD	< LD
	Ti	< LD	< LD	< LD
	V	0,007	0,006	0,007
	Zn	0,036	0,034	0,37

LQ*= Limite de quantificação nos óleos de oliva e de soja, fator de diluição: 2 vezes

LQ**= Limite de quantificação na margarina, fator de diluição:20 vezes

Tabela 35- Estudo comparativo de parâmetros analíticos de mérito obtidos para o método de extração ácida em óleo de oliva, óleo de soja e margarina entre ICP OES e ICP-MS

MÉTODO	METAIS	R1 (%)		R2 (%)	
		ICP OES	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS
Óleo de oliva	Al	91 ± 9	----	98 ± 5	----
	Ca	98 ± 1	----	91 ± 2	----
	Cd	104 ± 5	117 ± 1	90 ± 4	101 ± 1
	Cu	91 ± 8	106 ± 3	98 ± 6	103 ± 8
	Fe	97 ± 4	102 ± 4	99 ± 7	104 ± 2
	Mg	106 ± 2	----	90 ± 6	----
	Mn	95 ± 4	101 ± 4	94 ± 5	90 ± 2
	Ni	99 ± 4	102 ± 8	94 ± 9	98 ± 7
	Pb	----	91 ± 3	----	103 ± 9
	V	100 ± 8	95 ± 2	98 ± 1	92 ± 4
	Zn	94 ± 4	106 ± 6	99 ± 7	109 ± 5
Óleo de soja	Al	96 ± 2	----	93 ± 5	----
	Ca	91 ± 5	----	94 ± 1	----
	Cd	92 ± 6	102 ± 2	93 ± 5	94 ± 5
	Cu	91 ± 3	104 ± 2	97 ± 5	97 ± 6
	Fe	93 ± 2	93 ± 9	94 ± 5	91 ± 9
	Mg	98 ± 9	----	97 ± 6	----
	Mn	94 ± 9	109 ± 4	91 ± 4	96 ± 3
	Ni	99 ± 5	105 ± 2	93 ± 2	93 ± 5
	Pb	----	98 ± 3	----	97 ± 5
	V	98 ± 6	90 ± 5	95 ± 1	96 ± 3
	Zn	99 ± 4	117 ± 6	93 ± 3	103 ± 4
Margarina	Al	91 ± 1	----	93 ± 6	----
	Ca	95 ± 7	----	98 ± 6	----
	Cd	101 ± 3	100 ± 6	91 ± 3	108 ± 3
	Cu	102 ± 3	91 ± 2	94 ± 4	98 ± 5
	Fe	96 ± 1	98 ± 8	91 ± 2	94 ± 8
	Mg	97 ± 2	----	107 ± 4	----
	Mn	91 ± 4	97 ± 8	111 ± 6	101 ± 9
	Ni	95 ± 5	91 ± 3	101 ± 1	109 ± 8
	Pb	----	107 ± 1	----	108 ± 6
	V	99 ± 8	99 ± 6	96 ± 4	95 ± 5
	Zn	98 ± 3	102 ± 3	108 ± 7	115 ± 1