

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA  
DO RIO DE JANEIRO



**Lucas Soares Rodrigues**

**Análise Multielementar como Ferramenta  
para a Diferenciação entre Marcas de  
Cigarros Comercializadas no Brasil**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós graduação em Química, do Departamento de Química da PUC – Rio.

Orientador: Prof. José Marcus Godoy

Rio de Janeiro  
Agosto de 2022



**Lucas Soares Rodrigues**

**Análise Multielementar como Ferramenta  
para a Diferenciação entre Marcas de  
Cigarro Comercializadas no Brasil**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós Graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada:

**Prof. José Marcus Godoy**

Orientador

Departamento de Química - PUC - Rio

**Prof. Ricardo Queiroz Aucélio**

Departamento de Química - PUC - Rio

**Prof. Roberto Ventura Santos**

Instituto de Geociências – UnB

**Prof.<sup>a</sup> Tatiana Dillenburg Saint’Pierre**

Departamento de Química- PUC-Rio

Rio de Janeiro , 10 de agosto de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Lucas Soares Rodrigues**

Formado em Técnico em Petróleo e Gás Integrado ao Ensino Médio (2016) e em Técnico em Química (2019) pelo Instituto Federal Fluminense (IFF) *campus* Cabo Frio. Graduado em Licenciatura em Química (2019) pela mesma instituição, além de ter concluído a Especialização em Ensino de Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) em 2021. Atualmente trabalha como Professor de Ciências na rede municipal de Araruama.

#### Ficha Catalográfica

Rodrigues, Lucas Soares

Análise multielementar como ferramenta para a diferenciação entre marcas de cigarro comercializadas no Brasil / Lucas Soares Rodrigues ; orientador: José Marcus Godoy. – 2022.

189 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2022.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Cigarros. 3. Contrabando. 4. Diferenciação. 5. Metais-traço. 6. ACP. 7. AAH. I. Godoy, José Marcus. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho ao meu avô, Mario  
Soares Lima. Você foi como um  
pai para mim e sem seu incentivo  
eu jamais teria chegado tão  
longe. Aonde quer que você  
esteja: muito obrigado!

## AGRADECIMENTOS

Existe uma imensa lista de pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Prof. Doutor José Marcus de O. Godoy por pacientemente ter me orientado neste trabalho e ter sido bastante solícito em todos os momentos do desenvolvimento do projeto, me ajudando a me desenvolver cada vez mais como pesquisador.

À minha avó e à minha mãe, pela eterna confiança e apoio irrestrito durante todos os dias de longas viagens para a PUC.

Aos professores de pós-graduação do Departamento de Química, em especial aos professores Ricardo Aucélio e Tatiana Saint-Pierre, pelos ensinamentos iniciais sobre os processos de validação de métodos analíticos e sobre os conceitos relacionados às técnicas espectrométricas.

Ao meu amigo Álvaro, por ter me ajudado com a diagramação das figuras deste trabalho.

A todos os funcionários do LABAGUAS, em especial ao Douglas, por me ajudar a compreender o funcionamento dos equipamentos na prática e a aprimorar minhas habilidades como químico analítico.

Às minhas amigas Camilla e Jéssica, por me ajudarem a encontrar as amostras de cigarros nos mercados de São Paulo.

À minha companheira Karoline, que me acompanha desde os períodos iniciais da graduação, me apoiando em momentos de fragilidade e proporcionando vários momentos de alegria e descontração. Você é essencial para mim e espero conseguir trilhar um lindo caminho ao seu lado.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À PUC-Rio pela oportunidade de adquirir novas competências e habilidades profissionais.

## RESUMO

Rodrigues, Lucas Soares; Godoy, José Marcus de Oliveira (Orientador). **Análise multielementar como ferramenta para a diferenciação entre marcas de cigarros comercializadas no Brasil.** Rio de Janeiro, 2022. 189p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A presença de metais-traço nos cigarros oferece uma fonte de informação potencial do ponto de vista forense e criminológico, na determinação e classificação de marcas de tabaco, com o intuito de diferenciar as marcas legalizadas das contrabandeadas. Por isso, neste trabalho, almejou-se desenvolver e validar métodos para determinação metais e semimetais presentes nos cigarros, com o intuito de avaliar a viabilidade de discriminação entre as diferentes marcas, analisando as amostras após o processo de calcinação e dissolução ácida. Estes métodos englobam as análises químicas por técnicas espectrométricas (CV-AAS, ICP-OES e DRC-ICP-MS) e posterior interpretação de dados por ACP (Análise dos Componentes Principais) e AAH (Análise de Agrupamento Hierárquico).

As concentrações de metais e semimetais (As, Ba, B, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Sr e Zn) foram estudadas para dez diferentes marcas de cigarros, obtidas em tabacarias e lojas locais, representando as marcas mais consumidas no país. A utilização da ACP indicou a presença de quatro componentes principais que, em conjunto, explicavam mais de 80% da variabilidade dos dados amostrais. Esses resultados comprovaram a existência de diferenças significativas entre as marcas de tabaco em seus conteúdos elementares, possibilitando a diferenciação entre marcas ilegais e marcas legalizadas e o agrupamento das marcas legalizadas de acordo com as empresas de tabaco as quais pertencem, sendo corroborado pela AAH, feita pelo método da distância média de ligação (UPGMA). Os teores de umidade, cinzas totais e pH de cada marca também foram determinados, no entanto não contribuíram efetivamente para a diferenciação entre as marcas estudadas. A AAH foi utilizada para a interpretação de possíveis similaridades entre os elementos, e em conjunto com o teste de correlação linear de *Pearson*, indicou similaridades entre os elementos Ba e Sr. Agrupamentos entre Fe e Zn com o Sr e Co com o Mn também foram detectados.

### Palavras – chave

Cigarros; Contrabando; Diferenciação; Metais-Traço; ACP, AAH.

## ABSTRACT

Rodrigues, Lucas Soares; Godoy, José Marcus de Oliveira (Advisor). **Multi-Element Analysis as a Tool for Differentiating Between Cigarette Brands Sold in Brazil**. Rio de Janeiro, 2022. 189p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The presence of trace metals in cigarettes offers potential source of information from a forensic and criminological point of view, which deals with the determination and classification of tobacco brands, with the aim of differentiating legal brands from smuggled brands. Therefore, this work aimed to develop and validate methods for determining the metallic content present in cigarettes, in order to assess the feasibility of discrimination between different brands, analyzing cigarettes after the process of calcination and acid digestion. These methods include chemical analysis by spectrometric techniques (CV-AAS, ICP-OES and DRC-ICP-MS) and subsequent data interpretation by PCA (Principal Component Analysis) and HCA (Hierarchical Cluster Analysis).

The concentration of metals and semimetals (As, Ba, B, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Hg Ni, Sr and Zn) were studied for ten different brands of cigarettes, obtained in tobacconists and local stores, representing the brands most consumed in the country. The analysis of PCA indicated the presence of four principal components that together explained more than 80% of the variability of the sample data. These results proved the existence of significant differences between tobacco brands in their elemental content, allowing the differentiation between illegal brands and legalized brands and the grouping of legal brands according to the tobacco companies to which they belong, being corroborated by the HCA performed by the average link distance method (UPGMA). The moisture content, total ash and pH of each brand were also determined, however they did not contribute effectively to the differentiation between the brands studied. The HCA used for the interpretation of possible similarities between the elements, and interpreted together with Pearson's linear correlation test indicated similarities between the elements Ba, Sr, in addition to indicating the proximity between the Mn and the Cd. Clusters between Fe and Zn with Sr and Co with Mn were also detected.

### Keywords

Cigarettes; Smuggling; Differentiation; Trace - Metals; PCA; HCA.

## Sumário

	Página	
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b>	4
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	5
3.1	A HISTÓRIA DO CIGARRO NO BRASIL	5
3.2	O CIGARRO E SEUS CONSTITUINTES INORGÂNICOS	8
3.3	O CONTRABANDO DOS CIGARROS PARAGUAIOS E SUA INFLUÊNCIA NA ECONOMIA BRASILEIRA	16
<b>4</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA SOBRE AS TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NA PESQUISA</b>	21
4.1	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE VAPOR A FRIO (CV-AAS)	21
4.2	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES)	28
4.3	ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP – MS)	40
<b>5</b>	<b>ESTATÍSTICA MULTIVARIADA - MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS DE ANÁLISE DE DADOS</b>	49
5.1	ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) OU <i>PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS</i> (PCA)	50
5.2	ANÁLISE DE AGRUPAMENTOS HIERÁRQUICOS (AAH) OU <i>HIERARCHICAL CLUSTER ANALYSIS</i> (HCA)	52
<b>6</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	55
6.1	PROCESSO DE VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS PROPOSTOS	55
6.2	AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS DE CIGARROS	58
6.3	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DOS CIGARROS	58
6.4	DETERMINAÇÃO DO pH DAS AMOSTRAS DE CIGARROS	59
6.5	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Hg DAS AMOSTRAS DE CIGARROS	59
6.6	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS METAIS POR ICP-OES E DRC-ICP-MS	61
<b>7</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	65

<b>7.1</b>	<b>RESULTADO DO PROCESSO DE VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS PROPOSTOS</b>	<b>65</b>
7.1.1	AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE E NORMALIDADE DOS RESULTADOS ANALÍTICOS	66
7.1.2	LIMITES DE DETECÇÃO E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO OBTIDOS	73
7.1.3	AVALIAÇÃO DA LINEARIDADE E DA HOMOCEDASTICIDADE DOS RESULTADOS ANALÍTICOS	78
7.1.4	AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO, PRECISÃO E PRECISÃO INTERMEDIÁRIA DOS MÉTODOS PROPOSTOS	80
<b>7.2</b>	<b>ESTUDO SOBRE A QUALIDADE DOS CIGARROS ANALISADOS</b>	<b>82</b>
7.2.1	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NOS CIGARROS	82
7.2.2	ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS OBTIDAS NAS MARCAS DE CIGARROS ESTUDADAS	84
7.2.3	RESULTADOS DAS DETERMINAÇÕES DE pH, TEORES DE CINZAS TOTAIS E TEORES DE UMIDADE DOS CIGARROS	95
7.3	RESULTADO DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DAS MARCAS DE CIGARROS ESTUDADAS	99
7.4	RESULTADO DA ANÁLISE DOS AGRUPAMENTOS HIERÁRQUICOS DOS ELEMENTOS ESTUDADOS	107
<b>8</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>114</b>
	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>117</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>118</b>
<b>ANEXO A</b>	<b>TABELA COM OS VALORES PARA O TESTE DE SHAPIRO-WILK</b>	<b>129</b>
<b>ANEXO B</b>	<b>TABELA COM OS VALORES PARA O TESTE DE COCHRAN</b>	<b>130</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>CURVA ANALÍTICA DOS METAIS ESTUDADOS</b>	<b>131</b>
<b>APÊNDICE B</b>	<b>RESULTADO DAS ANÁLISES DE REGRESSÕES DAS CURVAS ANALÍTICAS</b>	<b>137</b>
<b>APÊNDICE C</b>	<b>RESUMO DOS TRATAMENTOS ESTATÍSTICOS PARA A AVALIAÇÃO DA</b>	<b>141</b>

**PRECISÃO INTERMEDIÁRIA DOS  
ELEMENTOS ESTUDADOS NO MATERIAL  
CERTIFICADA NIST-SEM 1573a**

<b>APÊNDICE D</b>	<b>TABELAS COM OS RESULTADOS DO TESTE ANOVA PARA CIGARROS DO MESMO LOTE</b>	<b>147</b>
<b>APÊNDICE E</b>	<b>TABELAS COM OS RESULTADOS DO TESTE ANOVA PARA CIGARROS DE LOTES DIFERENTES</b>	<b>159</b>
<b>APÊNDICE F</b>	<b>TABELAS COM OS VALORES DE <i>LOADINGS</i> OBTIDOS</b>	<b>171</b>

## Lista de figuras

	Página
Figura 1 - Esquema representativo dos principais componentes na construção do cigarro	9
Figura 2 - Representação da formação da fumaça principal e lateral presente na queima dos cigarros	11
Figura 3 - Representação esquemática dos caminhos da entrada do cigarro paraguaio no Brasil	18
Figura 4 - Percentual do consumo do mercado ilegal x mercado legal de cigarro	19
Figura 5 - Valores de arrecadação fiscal e evasão fiscal do mercado nacional de cigarros	20
Figura 6 - Representação de uma curva analítica genérica de acordo com a Lei de Berr	24
Figura 7 - Diagrama de Blocos de Espectrômetro de absorção atômica	25
Figura 8 - Representação esquemática do processo de emissão em uma LCO	26
Figura 9 - Representação esquemática do processo de excitação/emissão no ICP-OES	29
Figura 10 - Representação esquemática dos instrumentos que compõe um ICP-OES	29
Figura 11 - Visão detalhada de tocha do ICP	31
Figura 12 - Representação esquemática dos processos de soluções dos analíticos estão submetidos dentro do ICP	32
Figura 13 - Representação esquemática do posicionamento da tocha do plasma	33
Figura 14 - Representação de um policromador e um monocromador em ICP-OES	34
Figura 15 - Monocromador de tipo Echelle, onde Rede Echelle combinada com prisma e Angulação das Ranhuras da Rede Echelle	35
Figura 16 - Exemplo de um sistema de detecção da amostra em ICP-OES	36

Figura 17 -	Representação esquemática de um CCD, onde estrutura do semiconductor e arranjo molecular da rede d silício	37
Figura 18 -	Exemplos de interferência espectrais em ICP-OES	39
Figura 19 -	Representação esquemática dos instrumentos que compõe um ICP-MS	41
Figura 20 -	Representação esquemática da região de interface do plasma	42
Figura 21 -	Representação do fluxo de íons para a lente magnética dos íons	42
Figura 22 -	Visão esquemática do funcionamento do quadrupolo	43
Figura 23 -	Esquema de um DRC-ICP-MS	46
Figura 24 -	Diograma de Estabilidade dos íons na célula de reação	47
Figura 25 -	Descrição Gráfica da aplicação da Análise dos Componentes Principais	50
Figura 26 -	Reprsentação gráfica na formação das componentes principais	52
Figura 27 -	Exemplo de dendograma para categorização de marcas de cigarros	54
Figura 28 -	Representação esquemática do processo de determinação da concentração de Hg	60
Figura 29 -	Representação esquemática do processo de análise dos metais por ICP-OES	61
Figura 30 -	Fluxograma para Valição de Método	65
Figura 31 -	Espectros de emissão das soluções-padrão de uma das soluções das amostras de matriz digerida na região próxima ao $\lambda$ de emissão dos elementos estudados	68
Figura 32 -	Curvas analíticas com e sem matriz para os elementos As, Ba, B, Cd, Co, Cu.	70
Figura 33 -	Curvas analítias com e sem matriz para os elementos Fe, Mn, Hg, Ni, Sr e Zn	71
Figura 34 -	Gráficos de resíduos das curvas analíticas dos elementos As, Ba, B, Cd, Co e Cu	74
Figura 35 -	Gráficos de resíduos das curvas analíticas dos elementos Fe, Mn, Hg, Ni, Ser Zn	77
Figura 36 -	Histograma do pH do tabaco presente nas marcas de cigarros analisadas	95

Figura 37 -	Histograma de teor de cinzas totais das marcas estudadas	96
Figura 38 -	Histograma de teor de umidade das marcas estudadas	97
Figura 39 -	Gráfico triplot relacionando os valores médios dos teores de umidade, cinzas totais e pH de cada marca de cigarro estudada	98
Figura 40 -	Gráfico Scree para utilizado para a escolha do número de componentes principais	99
Figura 41 -	Gráfico da primeira componente principal x segunda componente principal resultante da análise multivariada das 10 marcas de cigarros	100
Figura 42 -	Gráfico primeira componente principal versus segunda componente principal resultante da análise multivariada considerando as empresas de tabaco analisadas	101
Figura 43 -	Gráfico da terceira componente principal x quarta componente principal resultante da análise multivariada das 10 marcas de cigarros	102
Figura 44 -	Agrupamentos das maras de cigarros formados de acordo com a AAH	103
Figura 45 -	Histograma com os valores de correlações entre as variáveis e os componentes principais	105
Figura 46 -	Gráficos de correlações lineares entre Bário, Boro, Estrôncio, Ferro e Zinco	108
Figura 47 -	Gráficos de correlações lineares entre Bário, Cádmiio, Cobalto, Ferro e Manganês	109
Figura 48 -	Relação entre os elementos analisados presentes nos cigarros	112

## Lista de tabelas

	Página
Tabela 1 - Interferências espectrais de isótopos de alguns elementos suas abundâncias	45
Tabela 2 - Parâmetros operacionais dos DRC-ICP-MS e ICP-OES utilizados neste trabalho	63
Tabela 3 - Concentração das soluções-padrão utilizadas no processo de determinação da seletividade	66
Tabela 4 - Análise de teste F- <i>Snedecor</i> e teste t de <i>Student</i> para avaliar o efeito da matriz na curva analítica	69
Tabela 5 - Resultados do teste de Shapiro-Wilk obtidos na análise dos resultados das curvas analíticas	73
Tabela 6 - Resultados obtidos para os coeficientes das curvas analíticas, teste de Cochran, $F_{cal}$ e $F_{tab}$	75
Tabela 7 - Valores dos LD e LQ instrumentais e dos métodos propostos	78
Tabela 8 - Valores de LD e LQ dos elementos analisados encontrados na literatura	79
Tabela 9 - Resultados de DPR e recuperação obtidos para SRM pelos métodos aplicados	80
Tabela 10- Valores de $F_{cal}$ e $F_{tab}$ da Anova para as medições trimestrais do material certificado	81
Tabela 11- Resultado da ANOVA das concentrações d metais de maços do mesmo lote	82
Tabela 12- Resultado da ANOVA das concentrações de metais de maços de lotes diferentes	83
Tabela 13- Massa por maço e por cigarro das marcas estudadas	84
Tabela 14- Concentração dos elementos ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) analisados presentes nas marcas de cigarros estudados	88
Tabela 15- Teores dos elementos ( $\mu\text{g}$ ) por marcas considerando os consumos diários, mensais e anuais de cigarros	91

Tabela 16-	Resumo dos autovalores dos fatores definidos como caracterizados das marcas de cigarros estudadas	100
Tabela 17-	Valores obtidos para o teste de correlação de Pearson	107

## Lista de siglas e abreviaturas

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
CV-AAS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry
HCA	Hierarchical Cluster Analysis
PCA	Principals Components Analysis
AAH	Análise dos Agrupamentos Hierárquicos
ACP	Análise dos Componentes Principais
PC	Principal Component
DRC	Dynamic Reaction Cell
KNN	K Nearest Neighbours
SIMCA	Soft Independent Modeling of Class Analogy
PLS	Partial Least Squares
PLS-DA	PLS for Discriminant Analysis
PCR	Principal Component Regression
pH	Potencial Hidrogeniônico
ACT	Aliança de Controle do Tabagismo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CQCT	Convenção – Quadro de Controle do Tabagismo
IPEC	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
HCL	Hollow Cathode Lamp
EDL	Electrodeless Discharge Lamp
LCO	Lâmpada de Cátodo-Oco
RF	Radiofrequencia
GF-AAS	Grafite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

F-AAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
RF-DC	Radiofrequence Direct Current
PC1	Primeiro Componente Principal
PC2	Segundo Componente Principal
MRC	Material de Referência Certificado
CV	Coeficiente de Variação
DPR	Desvio-Padrão Relativo
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
JTI	Japan Tobacco Internacional
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
ICP-DRC-MS	Indutively Coupled Plasma – Dynamic Reaction Cell- Mass Spectrometry
CAM	Camel Blue
E	Eigth King Size
G	Gift
SM	San Marino King Size
W	Winston Classic
C	Chesterfield Terras Brasileiras
D	Dunhill Carlton Blend
LS	Lucky Strike blue blend
M	Marlboro Red Selection
R	Rothmans blue

*“Um gênio, hum? O que isso significa? Então, eu não nasci com muito talento natural..., mas eu trabalho duro e nunca desisto! Esse é o meu dom... esse é o meu jeito ninja.” (Rock Lee)*

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de produtos derivados do tabaco constitui uma das principais causas de morbidade e mortalidade no mundo. A prevalência de fumantes no mundo é alta e, de acordo com a Organização Mundial da Saúde, o consumo global de cigarros aumentou ao longo dos anos, de 3.261.565 milhões em 1970 para 5.710.889 milhões em 2000 (GUINDON E BOISCLAIR 2003). O impacto na saúde causado pelo tabagismo não é restrito apenas aos fumantes ativos, ou seja, aqueles que fazem uso de tabaco ou produtos afins, mas também aos chamados fumantes passivos, que são pessoas que não usam tabaco, mas estão, frequentemente, expostos à fumaça do cigarro. Os danos à saúde causados pelo tabagismo, tanto no fumante ativo quanto no passivo, envolvem principalmente eventos no trato respiratório, como asma e rinite (BAENA-CAGNANI et al. 2009) e câncer de pulmão (STAVRIDES 2006; BAE et al. 2007; PAVLOVSKA et al. 2008).

A diversidade e complexidade da fumaça do cigarro, que consiste em mais de 4.700 substâncias (DUBE E GREEN 1982), incluindo hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos poliaromáticos, metais pesados etc. (U.S. EPA 1992), são responsáveis por prejudicar a homeostase do organismo devido à sua absorção ativa e passiva através do trato respiratório. A planta do tabaco, *Nicotiana tabacum*, é conhecida por absorver facilmente os oligoelementos do solo e acumulá-los em suas folhas em concentrações excepcionalmente altas. Os oligoelementos têm importantes efeitos em muitos processos vitais. Alguns desses oligoelementos são tóxicos para os seres humanos, mesmo em níveis muito baixos de ingestão. A fumaça dos cigarros acaba transportando boa parte desses oligoelementos para o corpo, os armazenando dentro dos pulmões, sendo que a fração de um determinado metal que é transferida para a fase de fumaça varia substancialmente, dependendo da volatilidade e de outras propriedades do elemento.

Além dos metais encontrados nos cigarros, algumas características físico-químicas do mesmo também podem ser utilizadas para medir seu grau de contaminação e qualidade. Seu comportamento depende em parte do teor de umidade e de seus compostos inorgânicos presentes na matéria-prima. Estes fatores são importantes para determinar as condições ideais de produção e comercialização. Elevado teor de umidade pode decompor o tabaco durante a armazenagem e o transporte (MOSHE; GREENWALD, 2000).

Vários aditivos como açúcares, aromas e agentes formadores de amônia são misturados ao tabaco a fim de tornar o cigarro mais atraente. O excesso destes aditivos pode contribuir para o aumento do pH do tabaco, tornado os cigarros mais alcalinos e disponibilizando grandes quantidades de nicotina livre para ser absorvido pelo organismo (HAUSTEIN; GRONEBERG, 2010).

Alinhada à problemática relacionada ao tabagismo, ainda existe a predominância do mercado ilegal desta mercadoria no Brasil. Nos últimos seis anos pré pandemia, ocorreram aumentos sucessivos da participação de cigarros ilegais (contrabandeados ou falsificados) no mercado nacional, ao ponto de, somente na última década o Estado brasileiro ter deixado de arrecadar 70 bilhões de reais devido a presença desses produtos no território nacional (ETCO, 2021).

É notório que o contrabando de cigarros é um dos problemas que assolam as fronteiras do Brasil. A predominância do contrabando deve-se, em parte, a discrepância de impostos sobre os cigarros entre Brasil e alguns países sul-americanos, sendo que a alíquota média de imposto deste produto no Brasil está em torno de 76%, enquanto que no Paraguai não chega a 30 % (ETCO, 2021). Contribui para a existência do contrabando a vasta fronteira entre o estado do Mato Grosso do Sul e o Paraguai, que, atualmente, se torna impossível de ser fiscalizada por completo com o atual efetivo da Polícia Rodoviária Federal e da Polícia Federal (FRANCISCO, 2014).

Com isto, tem-se buscado desenvolver novas metodologias de análises que consigam criar uma clara diferenciação entre as marcas de cigarros ilegais e as marcas legalizadas. Uma das alternativas está relacionada com a análise da concentração dos metais presentes nas marcas contrabandeadas. Swami; Judd e Orsini (2012) verificaram que as marcas de cigarros contrabandeadas, via de regra, apresentam maiores concentrações de metais quando comparadas com as marcas legalizadas. Os autores argumentam que ainda não se sabe ao certo o porquê dessa diferença existir, mas especula-se que isto deve-se a uma quantidade maior de fertilizantes e aditivos químicos usados nesses tipos de cigarros. Portanto, através da análise dos perfis químicos dos cigarros torna-se possível diferenciá-los e as ferramentas quimiométricas, como a análise dos componentes principais e análise de *cluster*, têm sido utilizadas para a realização deste tipo de interpretação de grande volume de dados.

A necessidade de se desenvolver novos métodos para a diferenciação entre marcas de cigarros motiva a existência deste trabalho. Assim, este trabalho tem como principal objetivo propor formas de diferenciar as marcas de cigarros a partir da caracterização multielementar (através das técnicas de ICP-MS, ICP-OES e CV-AAS), gravimétrica (teor de cinzas totais e umidade) e de acidez (pH) de amostras de cigarros brasileiros e paraguaios comercializados no país. Ao final, espera-se que os resultados obtidos possam servir como “*fingerprint*” das marcas de cigarros analisadas.

## 2 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi estudar o perfil químico das marcas de cigarros, determinando as concentrações de As, Ba, B, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Sr e Zn, os teores de cinzas totais, umidade e valores de pH com o intuito de se obter ferramentas eficazes para a diferenciação entre as marcas de cigarros estudadas.

### 2.1 Objetivos Específicos

- Propor e validar um método para análise de metais presentes das amostras de cigarros fundamentado no processo de calcinação para ser aplicado no DRC-ICP-MS e no ICP-OES;
- Propor e validar um método para análise de mercúrio presente nas amostras de cigarros fundamentado no processo de decomposição ácida para ser aplicado no CV-AAS
- Determinar as concentrações de Ba, B, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr e Zn presentes nas amostras utilizando o ICP-OES;
- Determinar a concentração de Hg presentes nas amostras utilizando CV-AAS;
- Avaliar o potencial tóxico dos metais analisados nas amostras de cigarros;
- Determinar o percentual de umidade e cinzas totais das amostras utilizando procedimentos gravimétricos;
- Determinar o pH das amostras utilizando um pHmetro;
- Construir um gráfico *tripplot* pH x teor de umidade x teor de cinzas como ferramenta para a diferenciação entre as marcas de cigarros estudadas;
- Aplicar a Análise dos Componentes Principais (ACP) como ferramenta para a interpretação dos perfis químicos obtidos, com o intuito de se ter uma diferenciação entre as marcas de cigarros analisadas;
- Utilizar a Análise de Agrupamentos Hierárquicos (AAH) para corroborar os agrupamentos entre as marcas detectados pela ACP;
- Utilizar a AAH com o intuito verificar a proximidade e correlações entre os elementos químicos analisados.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como meta realizar uma suscinta revisão bibliográfica sobre alguns aspectos relacionados ao cigarro, ressaltando seu histórico de consumo no país, o cultivo do tabaco, sua composição orgânica e inorgânica. Além disto este capítulo busca ressaltar alguns aspectos legais e socioeconômicos, expondo como está estruturado o mercado de cigarros contrabandeados no país e o seu impacto na balança comercial .

#### 3.1 A História do cigarro no Brasil

Para compreendermos o processo histórico do desenvolvimento do consumo de cigarro no Brasil faz-se necessário compreender a história do tabaco. Cunha (2007) e Souza Cruz (2012) afirmam que a planta do tabaco é originária da região dos Andes e se espalhou pela América Central através de sucessivas viagens realizados por índios aborígenes que cultivavam esta planta, sobretudo durante cerimônias religiosas. Sobre esta temática, Rosemberg (2003, p.13) afirma:

É um enigma que tantas culturas indígenas espalhadas neste continente, as quais dificilmente podiam conectar-se, vivenciassem ritual semelhante mágico-religioso , sagrado, no qual o sacerdote, cacique ou pajé e seus circunstantes entravam em transe aspirando o fumo do tabaco.

A Aliança de Controle do Tabagismo – (ACT, 2012) afirma que a folha de tabaco cultivada pelos aborígenes, rapidamente, se espalhou no continente europeu, devido a explorações dos colonizadores. Isto ocorreu em 1492, quando o navegador Cristóvão Colombo levou informações para a Europa sobre os hábitos de fumar tabaco que os aborígenes possuíam. Jean Nicot também contribuiu para este processo de expansão enviando sementes desta planta, afirmando que ela possuía “maravilhosos poderes curativos”, sendo que, posteriormente o tabaco passou a ser conhecido cientificamente como pertencente ao gênero *Nicotiana* em sua homenagem (MACKAY; CROFTON , 1996 ; ROSEMBERG, 1981).

A partir do século XVII, ocorreu uma grande expansão do consumo do tabaco, pois, à época, os governos dos países europeus viram isto como uma grande oportunidade para aumentar a arrecadação de impostos, sendo que a Espanha, por exemplo, controlava a venda deste produto para a maior parte do continente

européu. Neste período também surgiram grandes empresas privadas do ramo, como a Companhia das Índias e a Virgínia Company (ACT, 2012).

Souza Cruz (2012) afirma que a produção de cigarros no Brasil começou na região nordeste, especificamente nas regiões de Salvador e Recife, e foi intensificada a partir do século XVII devido a invasão holandesa na região, se tornando um grande ativo econômico para a Companhia das Índias Ocidentais.

Depois da expulsão dos holandeses da região nordeste, a Junta de Administração do Tabaco foi responsável por criar as primeiras legislações regulando o processo produtivo do tabaco nas colônias portuguesas. A partir de 1850 algumas províncias brasileiras começaram a se destacar no processo de produção do tabaco, destacando-se as províncias de Minas Gerais, Bahia, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, sendo que nesta última foi instalada, em 1917, a Brazilian Tobacco Corporation, que viria a ser a maior empresa de cigarros do país (BARCELLOS, 2012). Sobre esta temática, Souza Cruz (2012) diz:

O empreendimento partiu da empresa britânica British American Tobacco, e foi o passo inicial para a transformação do município em um pólo nacional da indústria fumageira. Em 1920, a empresa passa a se chamar Companhia Brasileira de Fumo em folha e em 1955 é adquirida pela Souza Cruz.

A partir do século XVIII houve uma disseminação da utilização de tabaco em pó, conhecido, popularmente, por rapé, por parte da população economicamente desfavorecida, aspirando este pó com o dorso do polegar. Já os nobres utilizavam as tabaqueiras, muitas delas adornadas de ouro com diamantes. No entanto a partir do século XIX surgiu o charuto, um dos principais produtos a base do tabaco, sendo popularmente difundido pelas classes econômicas mais abastadas. O nome “cigarro” foi dado ao produto devido ao fato de as plantações de tabaco serem invadidas constantemente por cigarras (ROSEMBERG, 2003 ; CUNHA, 2007)

O cigarro como conhecemos surgiu nos meados do século XIX, tendo sua produção expandida pelos Estados Unidos, em 1880, quando foi inventada uma máquina que produzia aproximadamente 200 unidades por minuto. Além disso, outro fator preponderante para a disseminação deste produto manufaturado foi o fato dele possuir um custo de produção mais barato que os charutos e cachimbos, além de serem mais fáceis de serem utilizados que estes últimos (BARCELLOS, 2012).

No entanto, a grande explosão do consumo de cigarros ocorreu após o período da Primeira Guerra Mundial (1914-1918), se consolidando a partir da Segunda Guerra Mundial (1939-1945). Durante a II Guerra o cigarro se tornou até moeda de troca. Como afirma Klein (1997 p.178) “com uma caixa de cigarros americanos os “pracinhas” compravam o que quisessem na Europa”. Nos EUA o cigarro acabou por transformar-se em “símbolo de civismo, de democracia e, sobretudo, de heroísmo, imagem plasmada no soldado que triunfara na Europa” (CARVALHO, 2001).

Rosemberg (2003) afirma que a generalização do cigarro, se deu também através transculturação, ou seja, através de manifestações culturais como peças teatrais, músicas eruditas e populares, poesias, literatura, filmes, entre outros. Isto é verificado, sobretudo a partir da década de quarenta do século passado, quando os cigarros, também, começaram a aparecer, frequentemente, nas produções cinematográficas hollywoodianas, glamourizando o hábito de fumar. O cigarro se tornou acessório indispensável de personagens charmosos, e o cinema, um marketing eficiente das indústrias de cigarros (BARATA, 2003).

Somente a partir do final do século XIX que foram encontradas as primeiras evidências científicas sobre os malefícios do cigarro no corpo humano. John Newport Langley, médico neurologista inglês que pesquisou o efeito neurológico de várias drogas no homem, e William Lee Dickinson, publicaram, em 1889, um estudo sobre os efeitos da nicotina no sistema nervoso (MAEHLE, 2004, p. 156). Na Alemanha, Wilhelm Conrad Roentgen, em 1896, publicou a primeira imagem onde fez o uso do raio X para fotografar o corpo humano, sendo que a partir de seus estudos outros médicos puderam verificar diferenças nos pulmões de fumantes e não fumantes (ESR, 2012, v. 1).

Com o surgimento de vários estudos que correlacionavam o consumo de cigarros com a incidência de câncer de pulmão, a partir de 1950 surgiram diversas organizações que passaram a compor um movimento antitabagista (SNOWDON, 2009, p. 177), Tais organizações propagaram as seguintes ideias:

- 1) os fumantes causam mal a si próprios;
- 2) a fumaça dos cigarros causa prejuízos aos não fumantes, e;
- 3) os fumantes causam um custo extra no sistema de saúde e obrigam aos demais a suportá-lo.

Com o avanço do movimento antitabagista, que realizavam *lobby* junto a políticos e o surgimento de diversos artigos que comprovavam os malefícios do consumo do cigarro para a sociedade, entidades globais começaram a se manifestar contra o consumo deste produto. As primeiras delas foram o Banco Mundial e a Organização Mundial de Saúde (OMS), classificando o tabagismo como uma epidemia.

A OMS, almejando consolidar a pauta antitabagista de forma globalizada, com a mudança de sua Diretoria-Geral, em 1998, avançou no tratamento globalizado do assunto (YACH, 2014, p. 1772), o que levou à Celebração, em 2003, da Convenção Quadro para o Controle do Tabaco (CQCT), a qual é considerada um marco na área de saúde pública, por resultar do consenso de vários governos sobre a necessidade de implementação de políticas destinadas ao controle do fumo.

O Banco Mundial buscando promover orientações para que os países integrantes conseguissem diminuir o número de fumantes argumentou que “provas advindas de países de todos os níveis de riqueza mostram que aumentos do preço dos cigarros são altamente eficazes na redução da demanda” (WB, 1999, p. 198).

Tal posicionamento foi corroborado pela OMS através da CQCT e foi reforçada pelo Protocolo para Eliminar o Comércio Ilícito de Tabaco, o qual consiste na adoção, pelos países signatários, de medidas de rastreamento da circulação de cigarros, bem como a previsão de regras de cooperação internacional. O instrumento entrou em vigor em 25 de setembro de 2018 e, até o momento, 51 países aderiram a ele (BRASIL, 2018a).

Em 2019 foi montado um grupo de trabalho responsável por elaborar um relatório abrangente de boas práticas e experiências dos países signatários da CQCT na implementação de sistemas de rastreamento e de controle tributário (MARTINEZ, 2019).

### **3.2 O cigarro e seus constituintes inorgânicos**

Antes do cigarro ser produzido, o tabaco utilizado no processo passa por um processo de cura. O processo de cura é na verdade um procedimento de secagem das folhas do tabaco, removendo assim o máximo de umidade possível e transformando o amido em açúcar. Nesta etapa também ocorre a perda da coloração verde das folhas, passando a assumir um tom acastanhado, além das mesmas

sofrerem uma série de transformações bioquímicas responsáveis por definir o sabor e o aroma específico de cada variedade de tabaco. Por exemplo, no Sul do Brasil os tipos de tabacos cultivados são o Virgínia e Burley. A grande diferença entre os dois tipos de tabaco é que o Virgínia é curado em estufas de alvenaria utilizando a lenha como fonte de calor, e o Burley é curado em galpões com as laterais parcialmente fechadas para que ocorra uma circulação de ar natural (BROWNE, 1990; SOUZA CRUZ, 2016b).

As empresas produtoras de cigarro costumam combinar diferentes variedades de folhas de tabaco em diferentes proporções, formando uma mistura de fumos, conhecida como *blend* de fumo. Assim, cada marca de cigarro possui em sua composição um *blend* diferente, de acordo com os teores a serem atingidos (PKS, 2006; SOUZA CRUZ, 2016b).

O cigarro pode ser subdividido em quatro partes principais: barra de fumo, papel de cigarro, filtro e ponteira, conforme ilustrado na Figura 1.

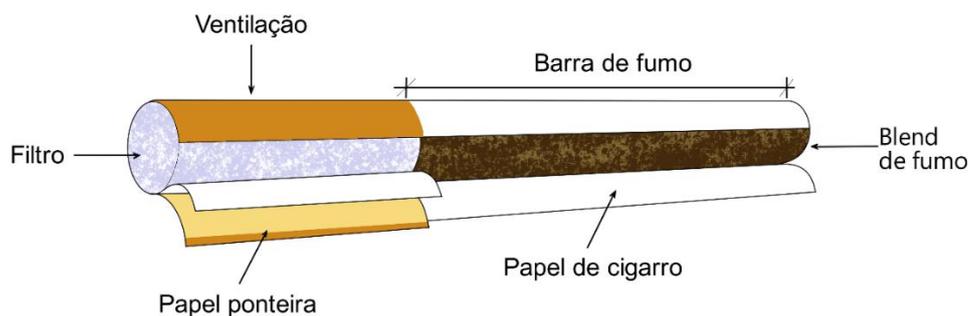


Figura 1 – Esquema representativo dos principais componentes na construção do cigarro (Adaptado pelo autor – PKS, 2006).

A principal função da barra de fumo é fornecer a mistura de tabacos picados, que é o combustível principal para a formação da fumaça. É na fumaça que estão contidas a nicotina, os compostos inorgânicos, o sabor e o aroma característicos de cada marca (ALVES, 2016). Browne (1990) argumenta que somente 60% do *blend* de fumo é constituído de misturas de tabacos secos picados, o restante é composto por aditivos, que alteram o sabor do fumo e por talo (nervuras das folhas de tabaco).

O papel de cigarro possui a função física de envolver a mistura de tabaco picado, conferindo uma forma cilíndrica. Além disto, possui uma influência significativa sobre o número de tragadas e, por consequência, sobre o teor de fumaça que é absorvido pelos usuários, devido as variações existentes na taxa de

queima do papel e na porosidade do mesmo, atuando, portanto, como um agente regulador da queima dos cigarros (GEISS e KOTZIAS, 2007).

O filtro do cigarro possui como principal função a remoção dos constituintes da fase particulada da fumaça (entre eles o Alcatrão e a Nicotina) e a absorção dos constituintes da fase vapor, não alterando de forma significativa o sabor e o aroma da fumaça. Pode ser fabricado a partir do acetato de celulose, papel, carvão, ou uma combinação destes, sendo que usualmente as empresas utilizam os filtros de acetato de celulose, devido ao menor custo de produção do mesmo (NORMAN, 1999; ADAM *et al*, 2010).

O papel de ponteira é utilizado para unir o filtro com a barra de fumo, envolvendo completamente o filtro e sobrepondo a barra de fumo. Este papel pode conter algumas perfurações ou não, dependendo do modelo de cigarro, sendo que estes furos têm a função de promover uma ventilação do filtro. A ventilação é um mecanismo de introdução controlada de ar, com o intuito de diluir a fumaça durante a tragada. Assim, as perfurações são inseridas na ponteira do cigarro e, com a entrada de ar, tem-se uma diminuição da proporção do volume da tragada puxado através da barra de fumo. Com isto, a intensidade de combustão é reduzida, ocasionando uma menor queima do tabaco e uma diminuição dos níveis dos componentes da fumaça, devido à diluição da fumaça aspirada pelo fumante (ADAM *et al*, 2010).

A fumaça emitida pelos cigarros pode ser considerada como uma mistura heterogênea composta por gases, vapores e partículas líquidas, que são formadas durante o processo de queima do *blend* e aspiração da fumaça pelo fumante. Durante a aspiração (tragada) o ar é puxado ao longo do cigarro através da brasa, gerando um vapor bastante concentrado, formando, então, a fumaça que é inalada pelo fumante, denominada fumaça principal. No intervalo entre as tragadas, o ar se move em volta da brasa na outra extremidade do cigarro, no processo de queima estática do cigarro, resultando na fumaça lateral, também chamada de corrente secundária, que geralmente é a responsável por expor outras pessoas ao fumo passivo (GUERIN, 1980; BROWNE, 1990). A Figura 2 ilustra a distribuição da fumaça principal e da fumaça secundária de um cigarro.

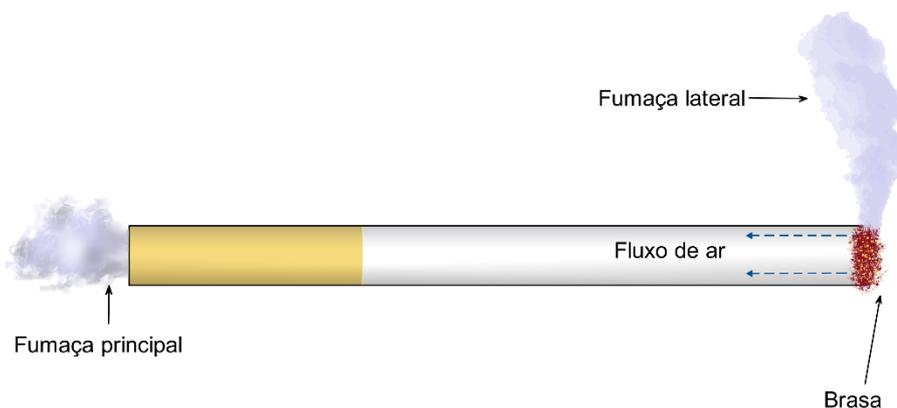


Figura 2- Representação da formação da fumaça principal e lateral presente na queima dos cigarros (Adaptado pelo autor – PKS, 2006)

Tanto a fumaça principal quanto a fumaça lateral, resultantes da queima de cigarros, são compostas por milhares de diferentes constituintes, dentre os mais comumente conhecidos são alcatrão, nicotina e monóxido de carbono. Além destes, é estimado que mais de 4.700 substâncias químicas estão presentes na fumaça de cigarro, entre as quais foram identificados hidrocarbonetos poliaromáticos, fenóis, ésteres e aminas aromáticas (WYNDER e HOFFMANN, 1967; HOFFMANN e HOFFMANN, 1995).

Na fumaça do cigarro também estão contidos alguns tipos de metais e isto ocorre devido ao fato da planta do tabaco absorver, facilmente, os metais do solo e acumulá-los em suas folhas em concentrações excepcionalmente altas, sendo que alguns desses metais têm efeitos importantes em muitos processos vitais, e outros, no entanto, são tóxicos para os seres humanos, mesmo em níveis muito baixos de ingestão (SWAMI; JUDD; ORSINI, 2012). Assim, os metais constituem uma das cinco principais categorias de compostos cancerígenos ou tóxicos presentes na fumaça do cigarro (RICHTER et al. 2017).

Dentre alguns dos metais presentes na fumaça do cigarro, destaca-se o Cd. De acordo com a Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC), o cádmio é classificado como carcinogênico para humanos (Grupo 1), sendo tóxico para os rins, ossos, sistema nervoso central, sistema respiratório e sistema circulatório (BERNHARD; ROSSMANN; WICK, 2005; PAPPAS, 2011).

Na queima do cigarro cerca de 33% do Cd é incorporado à fumaça, e desses 33%, cerca de 50% é absorvido pelo organismo (NNOROM; OSIBANJO; OJINOROM, 2005; SIDORCZUK et al., 2008). Em um estudo realizado no Brasil foi verificada concentrações significativamente maiores de Cd no sangue de

fumantes (NUNES et al., 2010). Em outro estudo similar realizado na Jordânia foram encontrados ( $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) de Cd no sangue de fumantes e ( $0,004 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) em não fumantes, o que representa um incremento de 763% de Cd no sangue devido ao tabagismo (MASSADEH et al., 2009). Em um estudo recente foram observadas concentrações médias de ( $12,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) em rins de pessoas fumantes, com aumento de ( $3,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para o uso de cerca de 2000 cigarros ao ano (BARREGARD, FABRICIUSLAGGING, et al., 2010).

O manganês e o cobre também estão presentes no cigarro em grandes quantidades. Aproximadamente 0,006% do Mn presente no mesmo é transferido para a fumaça, sendo absorvido pelo sistema respiratório e sistema digestivo através da deglutição e sistema digestivo (RODGMAN; PERFETTI, 2013). A exposição a elevadas concentrações de Mn leva a um grave quadro toxicológico. O Mn preferencialmente se acumula nos gânglios em adultos e contribui para o desenvolvimento de doenças neurodegenerativas, tais como Alzheimer e esclerose lateral amiotrófica (CORDOVA et al., 2013).

Com relação ao Cu, aproximadamente 1,7% do Cu é transferido para fumaça do cigarro, e, portanto, podem ser absorvidos através do sistema respiratório de fumantes ativos e passivos (RODGMAN; PERFETTI, 2013). Estudos apontam correlações entre os níveis plasmáticos de Cu e a peroxidação lipídica em fumantes (BERNHARD; ROSSMANN; WICK, 2005; RODGMAN; PERFETTI, 2013), ocasionando a produção excessiva do  $HO\cdot$  ocasionando mutações no DNA, podendo ocasionar um desenvolvimento de câncer (BARREIROS; DAVID; DAVID, 2006).

Os elementos ferro e cobalto também estão presentes em quantidades significativas no blend de tabaco. Com relação ao Fe, aproximadamente 1,3% da quantidade presente no tabaco é transferido para fumaça do cigarro e pode ser absorvido pelo sistema respiratório (RODGMAN; PERFETTI, 2013). Alguns estudos apontam que o acúmulo de Fe em macrófagos alveolares está relacionada com a periodicidade do consumo de cigarros (MCGOWAN; HENLEY, 1998). A inalação de  $\text{Fe}^{2+}$  foi reconhecida por provocar inflamações pulmonares em ratos, contribuindo para algumas doenças ósseas, neoplasias e doenças cardiovasculares (PAPPAS, 2011; WEINBERG, 2009). Em humanos, as presenças de metais catalisadores oxidantes, tais como o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , podem ocasionar a formação de produtos intermediários, como os peróxidos e os íons nitrônio, os quais atuam sobre

o DNA e possivelmente são capazes de estimular a mutação celular e consequentemente induzir o crescimento de células cancerosas (PÔRTO, 2001).

Com relação ao Co, cerca de 48 ng de desse metal por cigarro são transferidos para a fumaça, representando, portanto, uma possível fonte de exposição diária de fumantes ativos e passivos a este metal (US-CDCP, 2010). A inalação de Co resulta na deposição das partículas no trato respiratório, sendo retido e absorvido no sangue após a dissolução ou transferência para o trato gastrointestinal através da ação mucociliar e deglutição (KIM et al., 2006). As reações mais conhecidas pela inalação de Co são relacionadas a dermatite de contato alérgica, inflamações pulmonares e pneumoconiose, a qual é uma doença semelhante a silicose causada pela aspiração de poeira (PAPPAS, 2011).

Os elementos zinco e níquel também estão presentes em quantidades relevantes nos cigarros comercializados. Cerca de 70% do Zn presente no tabaco é transferido para as fumaças primárias e secundárias liberadas na queima do cigarro (BERNHARD; ROSSMANN; WICK, 2005). A exposição crônica ao  $Zn^{2+}$  a qual os fumantes ativos e passivos estão sujeitos podem provocar anemia, danos no pâncreas, e além disso, a alta concentração desse elemento no organismo interfere diretamente na absorção do Cu, o qual também é um elemento importante para o organismo em concentrações traço (PLUM; RINK; HAASE, 2010).

Os compostos de níquel são classificados pela IARC como agentes carcinogênicos do Grupo 1, sendo que apenas a via inalatória está associada ao câncer e os tumores são locais do trato respiratório. (WHO, 2004) Stojanović e Lazarević (2004) compararam a quantidade de Ni presente na urina de fumantes e não fumantes sérvios e verificaram que os fumantes tinham uma concentração média de  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$  desse metal, enquanto os não fumantes possuíam uma concentração média de  $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ , significando, portanto, um risco para a saúde de fumantes.

Arsênio e mercúrio são elementos extremamente tóxicos para os seres humanos e, também, estão presentes nos cigarros consumidos pela população. Com relação aos efeitos adversos do As no corpo, as complicações podem incluir perda de apetite, fraqueza muscular, náusea, inflamação das membranas nasais e laríngeas, lesões de pele, problemas reprodutivos e distúrbios neurológicos e cardíacos. A exposição a longo prazo ao arsênio dá origem a efeitos neurotóxicos,

e o câncer de pele também foi confirmado através da exposição crônica (SMITH, 2009).

Já o Hg é absorvido por um organismo através do trato respiratório, sendo que 80% dele fica retido no organismo. A absorção por difusão do elemento nos pulmões, ocorre com posterior dissolução no epêndima e ao entrar na corrente sanguínea acaba sendo oxidado nas hemácias (WEINER R. ; ROSS M, 2009). Swami ; Judd; Orsini (2012) encontraram valores de  $15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  até  $30,9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de Hg em cigarros comercializados em Nova Iorque, sendo que, para um adulto, a dose diária deste elemento não pode ser superior a  $21 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (KOWALSKI; WIERCÍNSKI, 2009).

Bário e estrôncio também podem ser encontrados nos cigarros. O bário é um irritante químico dérmico e pode causar lesões dérmicas, além de que, quando ingerido oralmente ou inalado, pode causar taquicardia, hipertensão e pneumoconiose granulomatosa benigna, sendo que 0,13% do total presente no cigarro é transportado para a fumaça (ABEDINZADEH ; RAZEGHI ; PARSA, 1977). Pappas (2011) encontrou valores de  $35 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  até  $210 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de Ba em cigarros comercializados nos EUA, Canadá e Reino Unido.

Solal (2002) afirma que o Sr pode ser absorvido pelo corpo humano através do trato gastrointestinal, da pele e dos pulmões, sendo eliminado principalmente através da urina. Fisher et al (1983) afirmam que 0,025% do total de Sr presente no cigarro é transportado para a fumaça. A ingestão de grandes quantidades de Sr pode ocasionar uma sobrecarga no funcionamento dos rins, ocasionando uma insuficiência renal em casos mais graves, sendo que a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) recomenda que a concentração máxima de Sr que pode ser ingerida em um dia é de  $4 \text{ mg L}^{-1}$ .

Pappas (2011) e Swami; Judd e Orsini (2012) verificaram que as marcas de cigarros contrabandeadas, via de regra, apresentam maiores concentrações de metais quando comparadas com as marcas legalizadas. Ainda não se sabe ao certo o porquê dessa diferença existir, mas especula-se que isto deve-se a uma quantidade maior de fertilizantes e aditivos químicos colocados nesses tipos de cigarros. Portanto, torna-se possível diferenciar as marcas de cigarros ilegais das marcas de cigarros legalizadas a partir de uma análise multielementar.

Outros parâmetros importantes que refletem na qualidade do cigarro consumido são a umidade, o pH e o teor de cinzas totais. A umidade é considerada

um fator importante na determinação da qualidade do tabaco pronto para o consumo (SILVA et al., 2016), sendo que seu excesso favorece a proliferação de microrganismos e acelera a degradação, produzindo substâncias de sabor e odor indesejáveis (MOSHE; GREENWALD, 2000; WIGAND, 2006). Teores elevados de umidade também podem contribuir para o aumento do tamanho médio das partículas dos fumos liberados durante a queima do tabaco, influenciando as condições de absorção de compostos químicos voláteis, os quais são prontamente transferidos para diversos tecidos do corpo (US-SURGEON GENERAL, 2010). RODGMAN; PERFETTI, 2013; WIGAND (2006) argumentam que os valores ideais de umidade para os cigarros correspondem a faixa entre 12 a 14% da massa do cigarro.

O teor de cinzas pode ser utilizado como indicador do excesso de compostos inorgânicos (ARAÚJO et al., 2006). Teores de cinzas acima de 12% podem indicar a presença de substâncias inorgânicas, tais como silicatos, argilas e óxidos metálicos presentes no solo (NOLLET, 2004; SILVA et al., 2016).

O pH em cigarros normalmente costuma ser alterado por substâncias que são adicionadas intencionalmente para tornar o cigarro mais atrativo (HAUSTEIN; GRONEBERG, 2010). Estas substâncias, como por exemplo os sais de amônio, alteram o pH do tabaco, e, quando volatilizadas, alteram a acidez da fumaça do cigarro (CREIGHTON, 1988). A nicotina é uma base volátil e pode estar presente sob formas diferentes de protonação, sendo prontamente absorvida na mucosa bucal quando se encontra no pH entre 7 a 12 (CREIGHTON, 1988; HAUSTEIN; GRONEBERG, 2010). Deste modo, cigarros que apresentam pH alcalinos proporcionam uma maior absorção da nicotina pelo usuário, podendo ocasionar mais problemas de saúde quando comparados com cigarros que apresentam acidez moderada (SILVA et al., 2016).

Pappas (2011) e Swami; Judd e Orsini (2012) verificaram que as marcas de cigarros contrabandeadas, via de regra, apresentam maiores concentrações de metais quando comparadas com as marcas legalizadas. Ainda não se sabe ao certo o porquê dessa diferença existir, mas especula-se que isto deve-se a uma quantidade maior de fertilizantes e aditivos químicos colocados nesses tipos de cigarros. Portanto, torna-se possível diferenciar as marcas de cigarros ilegais das marcas de cigarros legalizadas a partir de uma análise multielementar.

### 3.3 O contrabando de cigarros paraguaios e sua influência na economia brasileira

Conforme mencionado, o Brasil, como membro signatário da CQCT passou a adotar uma política mais restritiva quanto a comercialização de cigarros no país. Através de seus órgãos reguladores, como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), de novas legislações acerca do consumo do tabaco e de políticas de conscientização quanto aos danos físicos causados pelo consumo excessivo de cigarros, aos poucos o percentual da população fumante no país foi decaindo ano após ano.

Martinez (2019) afirma que, numa economia de mercado, a demanda varia em função do gosto e do número de consumidores, bem como em função do preço do bem e da possibilidade de trocá-lo por outro, mas o mercado sempre tende a voltar ao seu ponto de equilíbrio e, por isso, para que o aumento ilimitado de tributos sobre um bem, por exemplo, sobre o cigarro seja eficiente, a política fiscal tem que levar em consideração a possibilidade do consumidor em trocar um produto por outro, de preço menor, pois nessa hipótese o preço do bem inferior fará com que o mercado retorne ao seu ponto de equilíbrio original.

No caso do cigarro nacional, ele pode ser substituído por dois produtos distintos: os cigarros contrabandeados do Paraguai e os cigarros falsificados e, assim, o aumento de tributos e, conseqüentemente, de preço, somente, é capaz de provocar uma diminuição da demanda pelos produtos nacionais, tornando-se ineficaz tanto do ponto de vista da arrecadação, tanto como ferramenta para a diminuição do consumo (MARGARIDO; NICOLA; SHIKIDA, 2017). Deste modo, o aumento na tributação ocasionou, também, um aumento no percentual de produtos contrabandeados existentes no mercado nacional.

Os cigarros paraguaios, após serem produzidos, entram no Brasil por três pontos principais. O primeiro ponto é a fronteira entre Ciudad del Este e Foz do Iguaçu. Devido ao forte esquema de monitoramento implementado na Ponte da Amizade, o contrabando de cigarros em Foz segue a estratégia do contrabando “formiguinha” – indivíduos atravessando a fronteira, pessoalmente, com pequenas quantidades de mercadoria. Essas pessoas seriam contratadas para transportar os produtos e entregá-lo a um receptor que se encontraria no lado brasileiro. No entanto, algumas operações policiais também detectam veículos cheios de cigarros contrabandeados tentando passar por este local (FRANCISCO, 2014).

Ibid (2014) afirma que o segundo ponto de entrada para o cigarro paraguaio em território brasileiro seria o Lago Itaipu. Com uma extensão de aproximadamente 180 km, o lago ocupa praticamente toda a fronteira do estado do Paraná com o Paraguai e hoje banha 15 municípios paranaenses.

As muitas reentrâncias desse lago formam aproximadamente 1,35 mil quilômetros de margem. Deste modo, as diversas formações naturais acabam proporcionando que os contrabandistas construam vários portos clandestinos de pequeno porte, equipados para receber diversas caixas de cigarros trazidas por pequenas embarcações. Essas caixas são levadas até veículos pequenos, que se utilizariam das estradas vicinais do Paraná, para evitar a fiscalização policial. O município de Guaira, no extremo norte da fronteira entre o estado do Paraná e o Paraguai concentra o maior número de operações deste tipo. (GAZETA DO POVO, 2014).

O terceiro ponto de entrada do cigarro paraguaio no Brasil ocorre na fronteira seca do estado do Mato Grosso do Sul com o Paraguai. Essa seria hoje a principal rota do contrabando no país, pois a forte repressão em Foz do Iguaçu e a dificuldade de levar grandes quantidades de mercadoria pela fronteira fluvial do Paraná obrigaram os contrabandistas a modificarem a logística do contrabando, fazendo com que eles buscassem outras rotas alternativas, e dentre essas possíveis rotas destaca-se a fronteira do Mato Grosso do Sul com o Paraguai, com seus os 1,3 mil quilômetros de extensão. Como monitorar mais de mil quilômetros de fronteira está além das capacidades logísticas e operacionais do governo brasileiro, esta se tornou a rota mais favorável para os contrabandistas (FRANCISCO, 2014).

Ibid (2014) argumenta que dentre as 15 cidades do estado do Mato Grosso do Sul que fazem fronteira com o Paraguai, a cidade de Ponta Porã, que faz divisa com a cidade paraguaia de Pedro Juan Caballero, se destaca como uma rota usual para a entrada de produtos contrabandeados. Além desta cidade, as cidades de Mundo Novo, Bela Vista e Porto Marinho também são consideradas portas de entradas dos cigarros paraguaios para dentro do estado do Mato Grosso do Sul. A Figura 3 ilustra graficamente todos os pontos de entrada dos cigarros paraguaios citados neste trabalho.



Figura 3 – Representação esquemática dos caminhos da entrada do cigarro paraguaio no Brasil – Adaptado pelo autor (Gazeta do Povo, Império das cinzas, 2014).

Com isto tem-se uma predominância dos cigarros paraguaios no mercado consumidor brasileiro. Anualmente o IPEC (Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada) realiza um levantamento anual sobre o consumo de cigarros no Brasil. A Figura 4 ilustra os percentuais de produtos legalizados e produtos contrabandeados nos últimos sete anos.

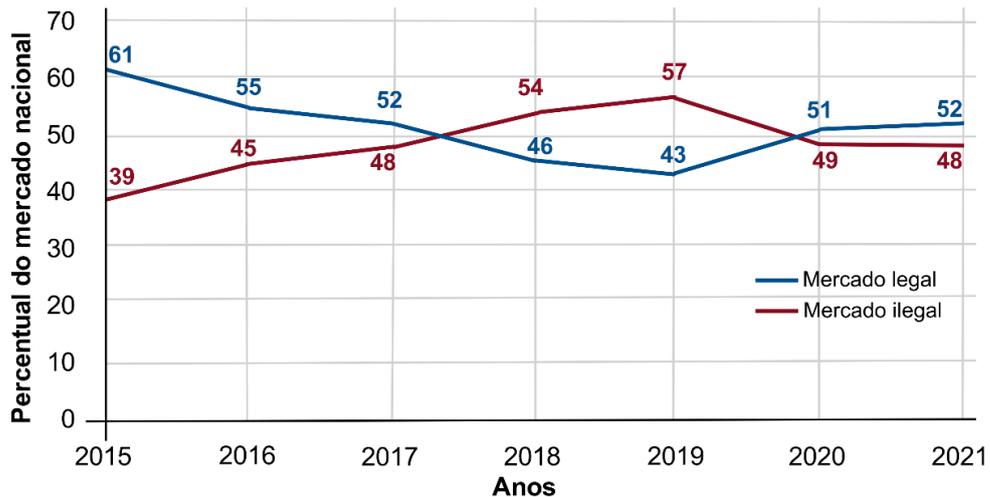


Figura 4– Percentual do consumo do mercado ilegal x mercado legal de cigarro (Adaptado pelo autor – ETCO, 2019 ; FOLHA DE SÃO PAULO, 2022).

Pode-se perceber pelas informações ilustradas na Figura 4 que o percentual do mercado ilegal de cigarros subiu durante o período de 2015 à 2019, chegando a corresponder a 57% de todo o cigarro consumido no Brasil. Em 2020 e 2021 este mercado apresentou uma ligeira queda devido a pandemia de SARS-Cov2, que ocasionou uma maior fiscalização nas fronteiras nacionais e um aumento do preço do maço contrabandeado devido ao aumento da cotação do dólar. No cenário pré pandêmico o maço do cigarro contrabandeado custava em média R\$ 3,44 e com o aumento da cotação do dólar o preço aumentou para R\$4,44, enquanto o preço mínimo do cigarro nacional permaneceu constante, em torno de R\$ 5,00. Essa redução entre a diferença dos preços fez com que a população migrasse para o consumo de produtos do mercado legal de cigarros (ETCO, 2021).

A participação do mercado ilegal impacta diretamente no orçamento da União e dos Estados, através das evasões fiscais em torno dos bilhões de reais a cada ano. A Figura 5 ilustra a variação da evasão e da arrecadação fiscal sobre o mercado nacional de cigarros.

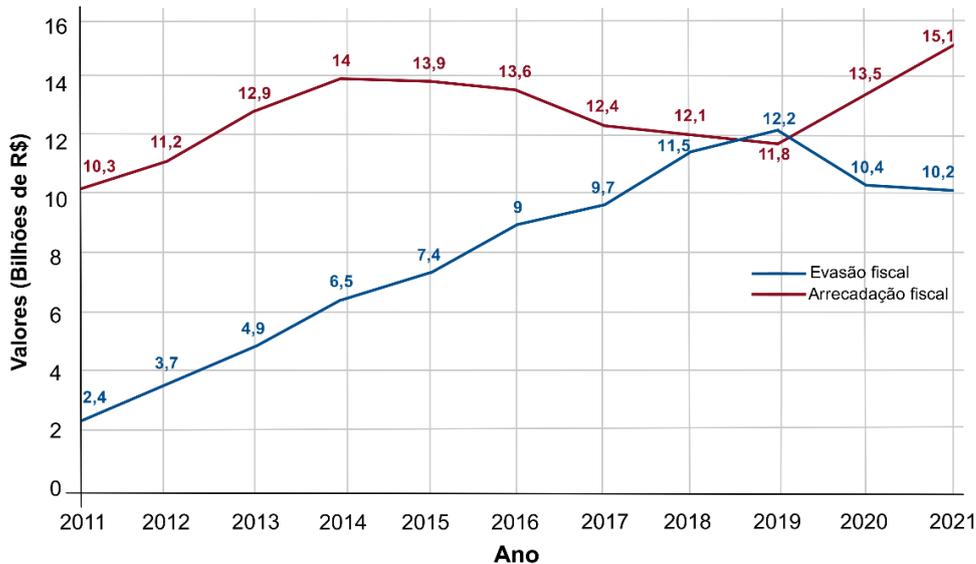


Figura 5 – Valores de arrecadação fiscal e evasão fiscal do mercado nacional de cigarros (Adaptado pelo autor – ETCO, 2019; FOLHA DE SÃO PAULO, 2022)

Conforme pode ser observado pela Figura 5, a evasão fiscal aumentou regularmente de 2011 até 2019, ano no qual a evasão fiscal superou o valor arrecadado com impostos sobre os cigarros. Entre 2020 e 2021 ocorreu um recuo da evasão fiscal devido aos motivos mencionados anteriormente. Só entre o período analisado o país deixou de arrecadar aproximadamente 78 bilhões de reais, dinheiro este que poderia ser investido no aumento do efetivo para a fiscalização das regiões de entradas do produto ilegal no país, além de poder ser utilizado para compor o orçamento de políticas públicas.

Segundo a ETCO (2021), das dez marcas de cigarros mais vendidas no Brasil, quatro delas são marcas paraguaias (1º lugar: *Eight*, 3º lugar: *Gift*, 7º lugar: *Classic* e 8º lugar *San Marino*, representando, respectivamente, 16%, 10%, 4% e 4% do mercado nacional). Portanto essas marcas em conjunto representam aproximadamente 35% dos cigarros vendidos no país. Estão presentes na lista algumas outras marcas, como a *Rothmans* (antigo *Minister*), *Dunhill*, *Marlboro* e *Chesterfield*.

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA SOBRE AS TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NA PESQUISA

Este capítulo da dissertação tem como finalidade definir os mecanismos de funcionamento das técnicas analíticas utilizadas neste trabalho: a espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio (CV-AAS), a espectrometria de massas atômicas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Portanto, neste capítulo será relatada a teoria que fundamenta o funcionamento de cada uma dessas técnicas analíticas, além de detalhar a instrumentação contida em cada equipamento.

### 4.1 Espectrometria de Absorção Atômica com geração de vapor a frio (CV-AAS)

Para que se possa compreender detalhadamente o funcionamento da espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio faz-se necessário elucidar alguns pontos principais da técnica de espectrometria de absorção atômica.

A espectrometria de absorção atômica é fundamentada no processo de absorção de energia por átomos livres, gasosos e no estado fundamental. Deste modo, uma das principais funções de um espectrômetro de absorção atômica é produzir átomos do analito, para que esses átomos possam ser capazes de absorver uma radiação eletromagnética oriunda de uma fonte de linha ou fonte contínua (WELZ; SPERLING, 1999).

A radiação eletromagnética oriunda de uma fonte em linha ou fonte contínua é absorvida pelos átomos gasosos no estado fundamental de acordo com processo  $M + h\nu \rightarrow M^*$ , onde  $M$  é o átomo no estado fundamental e  $M^*$  é o átomo no estado excitado. O que define a especificidade para a absorção de radiação por átomos diferentes é a relação entre a frequência da radiação incidente ( $\nu$ ) e a diferença de energia entre os estados fundamental ( $E$ ) e excitado ( $E^*$ ). Se  $E^* - E = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck, o processo de absorção poderá ocorrer (WELZ; SPERLING, 1999).

Assim, a principal medida de interesse em absorção atômica é a quantidade fótons (energia) que é absorvida pelo analito. À medida que o número de átomos aumenta no caminho óptico, a quantidade de fótons absorvidos aumentam, sendo possível determinar a quantidade de analito presente através da medição da

quantidade de luz absorvida. A utilização de fontes de luz especiais e a seleção cuidadosa do comprimento de onda permitem uma determinação quantitativa específica de elementos na presença de outros (GUILHEN, 2009).

O processo de absorção atômica pode ser descrito da seguinte maneira: um feixe de onda eletromagnética, com comprimento de onda característico e intensidade inicial,  $I_0$ , é focado no sistema de atomização de amostras contendo átomos no estado fundamental. A intensidade inicial de radiação é decrescida de uma quantidade determinada pela concentração de átomos no sistema de atomização da amostra. A radiação, com uma intensidade reduzida  $I$ , é então direcionada para o detector, onde é medida. A quantidade de radiação absorvida é determinada comparando-se  $I$  a  $I_0$  (SKOOG et al., 1998).

Para se ter uma noção da quantidade de luz absorvida neste processo, é necessário compreender as definições matemáticas de algumas variáveis. A transmitância pode ser definida como a razão entre a intensidade final da radiação e a intensidade inicial da radiação eletromagnética (GUILHEN, 2009). A Equação 1 descreve esta variável:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

Em termos teóricos, a transmitância indica o percentual da radiação que foi absorvida pela amostra, indicando a quantidade da radiação inicial oriunda de uma fonte de emissão que foi capaz de chegar ao sistema de detecção do equipamento, tendo seus valores variando de 0 a 1. Entretanto, esta variável não estabelece uma relação linear com o valor de concentração da amostra (SKOOG et al., 1998). A Equação 2 indica a ocorrência deste processo:

$$T = 10^{-kc} \quad (2)$$

Onde,

T = transmitância

k = constante de proporcionalidade

c = concentração do analito na amostra

Assim é necessário expressar outra variável que possui uma relação linear com a concentração do analito, com o intuito de facilitar os cálculos existentes. Deste modo tem-se a absorvância, que é definida teoricamente como a capacidade que um determinado analito tem de absorver luz em um comprimento de onda específico. Matematicamente, é expressa como o logaritmo do inverso da transmitância, e possui relação linear com a concentração (BEATY; KERBER, 1993). As Equações 3 e 4 ilustram essas relações:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

$$A = abc \quad (4)$$

Onde,

A = Absorvância

I = intensidade da radiação eletromagnética que alcança o sistema de detecção

I<sub>0</sub> = intensidade da radiação eletromagnética que foi emitida pelo sistema de emissão

a = coeficiente de absorção

b = comprimento do caminho óptico

c = concentração do analito

A Equação 4 representa a Lei de Beer – Lambert, e ilustra que a absorvância é diretamente proporcional à concentração de determinado analito, para um determinado conjunto de condições instrumentais (GUILHEN, 2009). Esta relação pode ser explorada para a construção da curva analítica, conforme ilustrado pela Figura 6.

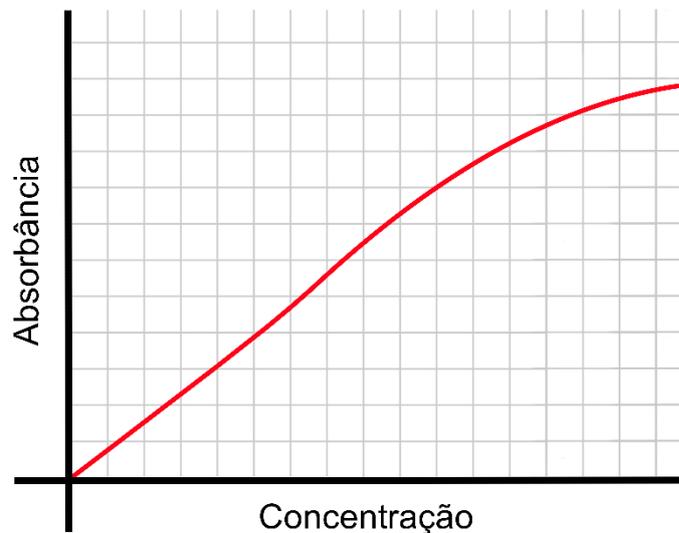


Figura 6 – Representação de uma curva analítica genérica de acordo com a Lei de Beer-Lambert (Adaptado pelo autor – BEATY; KERBER , 1993, p.12)

Na região em que a Lei de Beer é observada, o comportamento da curva analítica é linear, conforme indicado na Figura 6. À medida que a concentração e a absorvância aumentam, ocorre um fenômeno chamado de auto-absorção. Este fenômeno ocorre quando o excesso de átomos da nuvem atômica colide mutuamente, fazendo com que eles sejam capazes de emitir radiação eletromagnética. Esta radiação eletromagnética acaba sendo absorvida por um átomo do analito presente nesta nuvem atômica antes de ter a chance de escapar da fonte. Neste caso, a intensidade da radiação que alcança a amostra é menor e, portanto, a intensidade da radiação absorvida também será menor, o que reflete no menor valor de absorbância obtido (GUILHEN, 2009).

A auto-absorção é um processo de ressonância e é uma medida importante, pois terá o efeito de distorcer e ampliar as linhas espectrais e, portanto, produzem larguras maiores e intensidades de linha incorretas (BEATY; KERBER, 1993).

O processo de atomização dos analitos acontece quando se tem o fornecimento de elevada quantidade de energia térmica, pois esta energia acaba sendo capaz de romper as ligações químicas existentes entre os diferentes compostos, proporcionando a dissociação dos componentes da amostra em seus átomos livres (WELZ; SPERLING, 1999).

Usualmente utiliza-se dois principais sistemas de atomização de amostras: a chama e o forno de grafite. Deste modo, a solução da amostra é aspirada para dentro do equipamento, e durante este processo de aspiração serão selecionadas,

através de sistemas de nebulização e câmara de nebulização, as menores gotículas da solução da amostra. Após este processo a amostra chega ao sistema de atomização, sendo que este sistema precisa estar completamente alinhado ao feixe de luz da lâmpada emissora de radiação eletromagnética do analito de interesse (WELZ;SPERLING, 1999).

Sob as condições apropriadas do sistema de atomização da amostra, a maior parte dos átomos permanecerá no estado fundamental. Estes átomos são capazes de absorver luz no comprimento de luz específico. O diagrama de blocos, ilustrado pela Figura 7 mostra uma representação esquemática simplificada de um espectrômetro de absorção atômico.

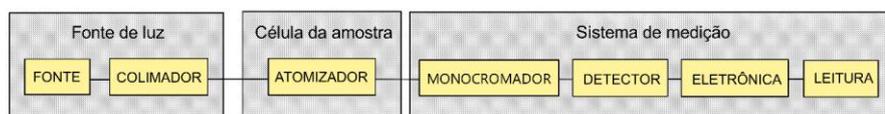


Figura 7 – Diagrama de blocos do Espectrômetro de absorção atômica (Adaptado pelo autor – GUILHEN, 2009 p . 27).

As lâmpadas de catodo oco (LCO ou HCL - *Hollow Cathode Lamp*) e as lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL - *Electrodeless Discharge Lamp*) são os dois tipos de fontes emissoras de radiações eletromagnéticas mais comuns empregadas no processo de absorção atômica são a (GUILHEN, 2009).

As lâmpadas de catodo oco são tipos de lâmpadas projetadas para emitir o espectro atômico de um elemento em particular. O cátodo da lâmpada contém um tubo cilíndrico revestido com o metal do qual se deseja produzir o espectro. O ânodo e o catodo encontram-se selados em um cilindro de vidro preenchido com um gás nobre, geralmente neônio ou argônio a baixa pressão (GUILHEN, 2009)

Quando se aplica uma elevada diferença de potencial elétrico entre os dois, uma parte dos átomos do gás de preenchimento acaba sendo ionizado. Assim formam-se os íons deste gás, carregados positivamente, que acabam sendo acelerados através do campo elétrico gerado pela diferença de potencial até colidirem com o cátodo carregado negativamente. Ocorre uma colisão entre essas duas espécies, e a energia cinética associada a esta colisão é capaz de fazer com que os átomos que compõe o cátodo sejam ejetados, em um processo denominado ejeção catódica (*sputtering*). Os átomos ejetados do metal acabam colidindo-se com outros átomos do gás de preenchimento, e a energia cinética desta colisão ocasiona a excitação desses átomos (SKOOG et al., 1998).

Ao sofrerem o processo de relaxamento, eles acabam emitindo o comprimento de onda correspondente a diferença energética entre o estado fundamental e o estado excitado (BEATY; KERBER, 1993, GUILHEN, 2009). A Figura 8 ilustra visualmente o processo emissão de radiação eletromagnética em uma LCO.

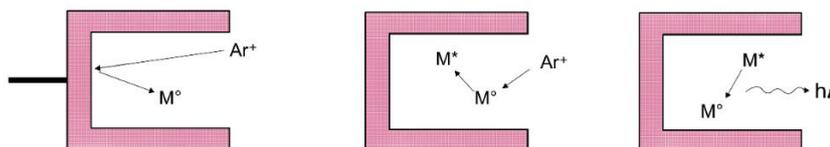


Figura 8 – Representação esquemática do processo de emissão em uma LCO (Adaptado pelo autor - BEATY; KERBER , 1993).

As LCO têm um tempo de vida finito, devido ao consumo do metal de revestimento interno do cátodo. A eficiência de ejeção dos átomos do cátodo diminuem conforme a pressão parcial do gás de preenchimento diminui, reduzindo a intensidade da radiação eletromagnética emitida pela lâmpada (BEATY; KERBER, 1993).

As LCO são utilizadas nas análises por absorção atômica para boa parte dos elementos. Contudo, dependendo do elemento a ser analisado, a qualidade da análise, em alguns casos, pode ser prejudicada devido as limitações das LCO. Não são adequadas para analisarem elementos muito voláteis, como, por exemplo, o mercúrio, devido ao rápido desgaste do cátodo e à redução da intensidade da emissão da lâmpada com o tempo (GUILHEN, 2009).

Conforme mencionado , o outro tipo de lâmpada muito utilizada é a EDL. Sua estrutura é composta de uma pequena quantidade de metal ou sal do elemento para o qual será empregada a fonte está contida dentro de um bulbo de quartzo. Um gerador de radiofrequência (RF) envolve este bulbo e um campo RF é gerado quando energia é aplicada a este dispositivo. Os átomos do interior do bulbo são vaporizados e excitados, emitindo seu espectro característico, num processo similar a formação do plasma em ICP-OES (WELZ;SPERLING, 1999).

As EDL possuem intensidades e sensibilidades maiores que as LCO, além de proporcionarem uma maior precisão, implicando em limites de detecção mais baixos. Além disso, o tempo de vida útil de uma EDL é muito maior que o de uma LCO (GUILHEN, 2009).

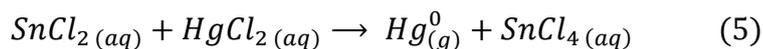
A radiação da fonte sofre o processo de modulação antes de alcançar o sistema de atomização da amostra. O processo de modulação consiste em ativar e desativar rapidamente o canal de passagem da radiação eletromagnética, para possibilitar uma maneira de selecionar a luz emitida da lâmpada e ignorar a emissão proveniente do compartimento da amostra. Esta modulação pode ser feita através da rotação de um dispositivo chamado *chopper*, localizado entre a fonte e o compartimento da amostra, ou pulsando-se a energia para a fonte (BEATY; KERBER, 1993).

A atomização da amostra normalmente ocorre em uma chama (F-AAS) ou em um forno eletricamente aquecido (GF-AAS) alinhado no caminho óptico do espectrômetro. O monocromador é usado para dispersar os vários comprimentos de onda da luz proveniente da fonte, enquanto a fenda de saída isola uma linha de interesse em particular. A seleção de uma fonte de luz específica somada à escolha de um comprimento de onda em particular faz com seja possível a determinação de um elemento de interesse na presença de outros. O comprimento de luz isolado pelo monocromador é direcionado para o detector (GUILHEN, 2009).

Normalmente, o detector é um tubo fotomultiplicador que produz corrente elétrica cuja magnitude depende da intensidade da radiação eletromagnética. A corrente elétrica é então amplificada e processada pelos instrumentos eletrônicos para produzir um sinal que é uma medida da luz atenuada no compartimento da amostra. O sinal pode ser posteriormente processado para produzir um sinal diretamente em unidades de concentração (GUILHEN, 2009).

A espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS) é o método analítico mais utilizado na determinação de mercúrio em concentrações muito baixas e em uma grande variedade de matrizes (SROGI, 2008 apud GONÇALVES, 2018). Esta técnica é específica para a quantificação de mercúrio, pois este é o único elemento metálico, que em sua forma atômica ( $\text{Hg}^0$ ) encontra-se presente na forma de vapor à temperatura ambiente.

Este método de determinação é fundamentado em reações redox, onde ocorre a redução do íon mercurioso  $\text{Hg}_2^{+2}$  a  $\text{Hg}^0$  em solução aquosa pela adição de um agente fortemente redutor, sendo usualmente utilizadas as soluções de cloreto estânico ( $\text{SnCl}_2$ ) ou borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). Flores (2005) descreveu a reação química envolvida entre o  $\text{SnCl}_2$  e o  $\text{Hg}_2^{+2}$ , sendo representada pela Equação 5.



Considerando que o íon  $\text{Cl}^-$  não participa efetivamente do processo redox, tem-se que o íon mercurioso irá ser reduzido, devido ao seu maior potencial de redução quando comparado com o potencial do íon  $\text{Sn}^{+2}$ . O  $\text{Hg}^0$  é então liberado completamente da solução por meio de forte agitação ou borbulhamento com um gás inerte, geralmente nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) ou argônio ( $\text{Ar}$ ), que também serve como gás de arraste e conduz o  $\text{Hg}^0$  até a célula de absorção, um tubo cilíndrico de vidro com janelas de quartzo, localizado no caminho ótico do equipamento de absorção atômica, de forma longitudinal (GONÇALVES, 2018).

Welz e Spearling (1999) afirmam que esta técnica é denominada “vapor frio” devido ao fato do elemento químico em questão chega à célula de absorção já na forma atômica e sem a necessidade de ser atomizado por um sistema de atomização.

#### **4.2 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)**

O ICP-OES pode ser definido como uma instrumentação analítica empregada na determinação de elementos químicos em amostras selecionadas. Esta técnica fundamentada no processo de excitação atômica possui a capacidade de detectar e quantificar a presença de pelo menos 70 elementos (NOLTE, 2003).

Os átomos ou íons dos analitos, nesta técnica, estão no estado fundamental, possuindo assim uma energia mais baixa. Uma fonte de excitação faz com que estes átomos recebam uma elevada quantidade de energia, ocasionando o processo de excitação atômica, proporcionando que os átomos fiquem momentaneamente em um estado excitado. Estas fontes de excitação podem ser fontes de transferência de energia térmica ou energia elétrica. No caso do ICP-OES utiliza-se o plasma de argônio como uma fonte usual de excitação dos analitos (BOSS et al, 1977). A Figura 9 ilustra o esquema de energia do processo de excitação e emissão atômica.

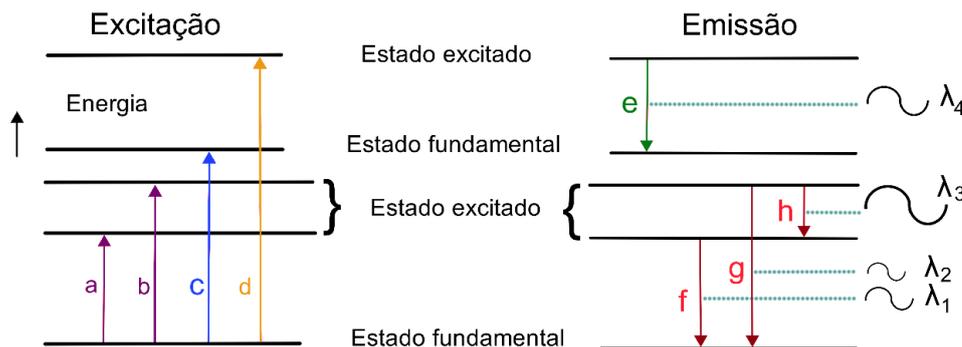


Figura 9 – Representação esquemática do processo de excitação/emissão atômica no ICP-OES, onde **a** e **b** representa o estado de excitação; **c** é a ionização; **d** é a ionização/excitação; **e** é a emissão do íon; **f**, **g** e **h** são as emissões dos átomos.  $\lambda$  é o comprimento de onda (Adaptado pelo autor – BOSS et al., 1977, p.14).

Para compreendermos o funcionamento desta técnica analítica faz-se necessário analisar cada uma das partes que compõe o ICP-OES. A Figura 10 é uma representação esquemática dos componentes de um ICP-OES.

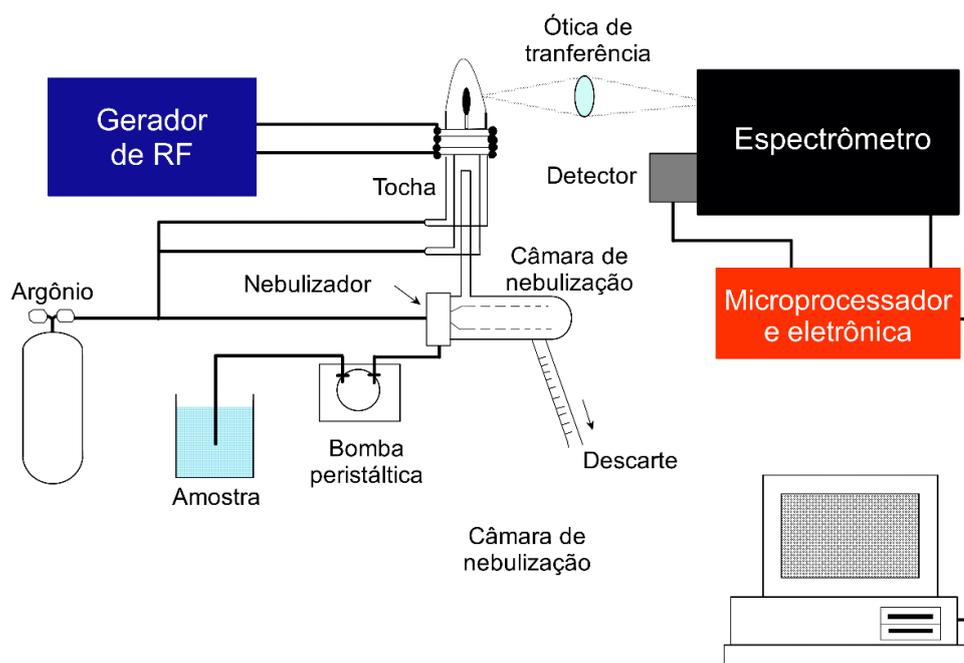


Figura 10 – Representação esquemática dos instrumentos que compõe um ICP-OES (Adaptado pelo autor – BOSS et al, 1977, p. 36).

A bomba peristáltica possui a finalidade de aspirar a solução do analito para o interior do equipamento, encaminhando-a para o sistema de nebulização da amostra. Com a solução bombeada, a vazão se torna praticamente fixa, não dependendo dos parâmetros da solução da amostra, como viscosidade e tensão

superficial. Ademais, o fluxo de vazão controlado permite que se realize uma breve lavagem no nebulizador e na câmara de nebulização (BOSS et al, 1977).

Ibidem (1977) afirmam que os nebulizadores são dispositivos que têm a finalidade de transformar a solução aspirada pela bomba peristáltica em um aerossol, para que possa ser encaminhado ao plasma.

Em nebulizadores concêntricos o transporte da amostra para o nebulizador ocorre devido ao chamado *efeito Bernoulli*. Com a alta velocidade do gás que circunda este nebulizador ocorre a dispersão do líquido em gotículas pequenas, as quais são transportadas para a câmara de nebulização. Existem ainda diversos tipos de nebulizadores, como os nebulizadores específicos para as amostras com altos teores de sólidos, nebulizadores para amostras com alto teores de matrizes orgânicas, dentro outros (SKOOG et al , 1998).

Como mencionado, apenas gotículas muito pequenas no aerossol serão encaminhadas ao plasma. Deste modo, as gotículas geradas pelo sistema de nebulização serão encaminhadas para uma câmara de nebulização. A principal função da câmara de nebulização é remover as grandes gotículas do aerossol geradas pelo nebulizador. Um objetivo secundário deste instrumento é suavizar pulsos que ocorrem durante a nebulização, muitas vezes devido ao bombeamento da solução (BOSS et al, 1977).

As câmaras de nebulização para o ICP-OES são projetadas para permitir que somente gotas com diâmetros de cerca de 10  $\mu\text{m}$  ou menores sejam transportadas para o plasma. Com nebulizadores típicos, esta faixa de gotas constitui cerca de 1 - 5% da amostra que é introduzida no nebulizador. Os restantes 95 - 99% da amostra são drenados para um recipiente de resíduos (BOSS et al, 1977).

O plasma é formado por átomos gasosos parcialmente ionizados, no qual existem elétrons livres e íons positivos em constante movimento (GUINÉ ROSIAS, 1998). Usualmente utiliza-se o gás de argônio para produzir o plasma em ICP-OES, gerando, portanto, os íons de argônio e os elétrons livres como as espécies químicas condutoras principais. (SKOOG et al, 1998).

A tocha, o componente do ICP-OES no qual se forma o plasma, é composta por três tubos concêntricos de quartzo. No tubo mais largo, com diâmetro em torno de 2,5 cm tem-se uma bobina de indução alimentada por um gerador de

radiofrequência (RF), que possui a capacidade de produzir cerca de 2 kW de energia a 27 MHz (FAUSTINO, 2015).

O gás de argônio que forma o plasma é inserido entre o tubo externo e o tubo central da tocha. Um segundo fluxo de gás, chamado de gás auxiliar, passa entre o tubo central e tubo interno que contém a amostra, possuindo uma vazão de  $\sim 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Este gás auxiliar é utilizado para alterar a posição da base do plasma em relação ao tubo e ao injetor. O terceiro fluxo de gás, chamado de gás de nebulização, possuindo também a vazão de  $\sim 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , transporta a amostra, oriunda da câmara de nebulização, na forma de um aerossol de gotículas finas (THOMAS, 2001). A Figura 11 ilustra esquematicamente cada um dos componentes da tocha de um ICP .

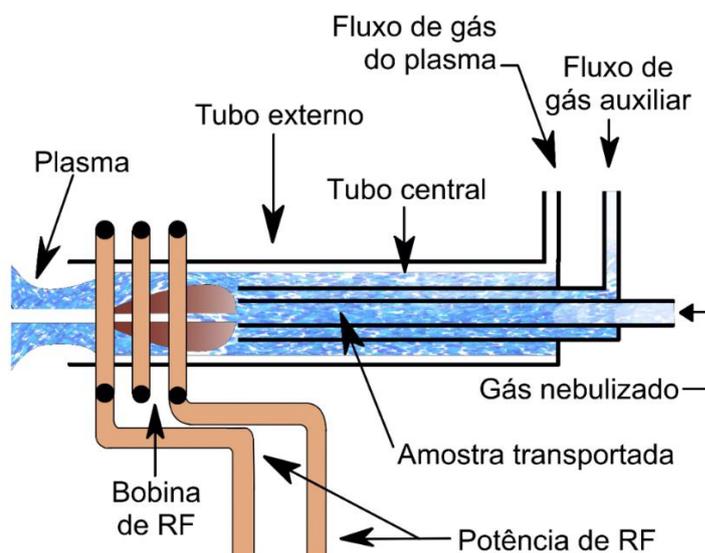


Figura 11 – Visão detalhada da tocha do ICP (Adaptado pelo autor- THOMAS, 2001, p. 28)

A ionização do argônio é gerada pela bobina de RF, que é iniciada por uma centelha. A interação dos íons resultantes com seus elétrons associados interage com o campo magnético oscilante, que é produzido pela bobina de RF. Os íons e os elétrons no interior da bobina fluem em caminhos anelares fechados, devido a estas interações, o aquecimento ôhmico é consequência da sua resistência a este movimento (SKOOG et al, 1998).

A alta temperatura do plasma ocasiona a dessolvatação do analito, isto é, a remoção do solvente, transformando a solução em um aerossol seco. Este aerossol sofre um processo de decomposição, chamado de vaporização, no qual tem-se a

transformação do aerossol em um gás de partículas individuais (GINÉ ROSIAS, 1998 ; FAUSTINO, 2015).

As partículas gasosas sofrem os processos de atomização ou ionização, transformando-se em átomos ou íons, respectivamente. Depois que o analito sofre cada um desses processos, sua forma atômica ou iônica é excitada pelo plasma (BOSS et al., 1977). A Figura 12 ilustra esquematicamente a ocorrência destes processos.

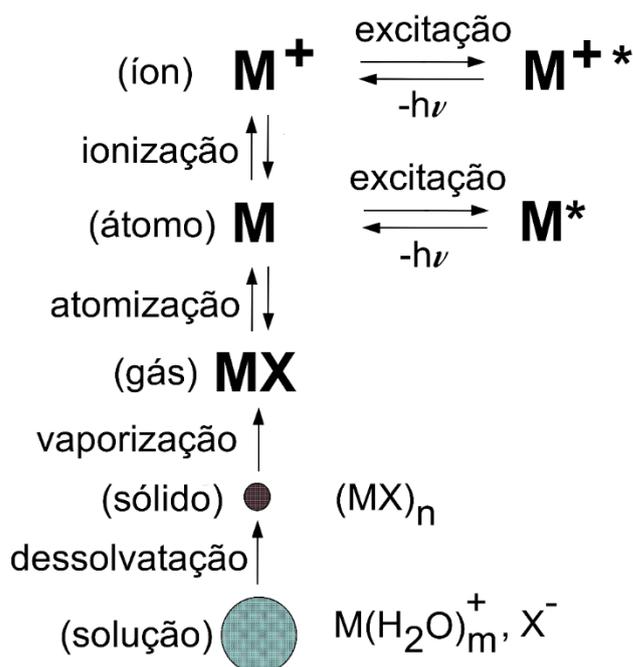


Figura 12 – Representação esquemática dos processos que soluções dos analitos estão submetidos dentro do ICP (Adaptado pelo autor- BOSS et al., 1977, p. 28).

Pode-se posicionar o plasma em duas configurações diferentes para a visualização dos comprimentos de onda emitidos pelos analitos, sendo elas as configurações radiais e axiais (HOU et al., 2000). Na configuração radial o plasma é posicionado na posição vertical, formando um ângulo reto com os espelhos que encaminharão a radiação eletromagnética para o detector do equipamento. As análises que utilizam o plasma na posição radial possuem uma maior precisão e estabilidade quando comparadas com as análises feitas em posição axial (FAUSTINO, 2015). Na configuração axial o plasma é posicionado horizontalmente em relação a estes espelhos. As análises que utilizam o plasma na posição axial apresentam um menor limite de detecção, apesar de serem mais suscetíveis a interferências espectrais e interferências de matriz da amostra (BOSS

et al., 1977). A Figura 13 ilustra como o plasma fica posicionado em cada uma das análises.

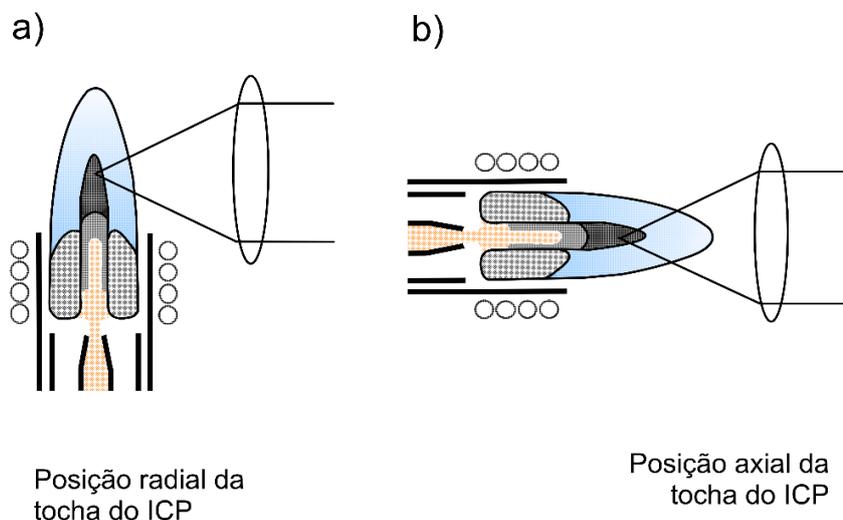


Figura 13 – Representação esquemática do posicionamento da tocha do plasma, sendo **a)** a posição radial e **b)** a posição axial (Adaptado pelo autor- BOSS et al., 1977, p.52).

Os analitos e interferentes presentes no plasma emitirão uma radiação característica, formando assim um espectro de emissão policromático. Para que o equipamento seja capaz de quantificar os analitos de interesse, faz-se necessário ter-se um instrumento que seja capaz de colimar esta radiação policromática e a decompor em diversas radiações monocromáticas correspondentes a cada um dos analitos estudados. Assim tem-se o espectrômetro, cuja função é formar a luz em um feixe bem definido, dispersá-lo de acordo com o comprimento de onda com uma rede de difração, e focalizar a luz dispersa (BOSS et al., 1977).

Em uma análise multielementar, historicamente quando almejava-se mensurar vários elementos presentes em uma mesma amostra, o espectrômetro possuía duas configurações, de acordo com o número de fendas de saídas do detector do equipamento. Quando várias fendas de saída e detectores eram utilizadas no mesmo espectrômetro, o dispositivo era chamado de policromador. Cada fenda de saída em um policromador era alinhada a uma linha de emissão atômica ou iônica para um elemento específico para permitir análises simultâneas de vários elementos (SKOOG et al., 1998).

Um monocromador, por outro lado, normalmente, usa apenas uma fenda de saída e um detector. Diversos tipos de monocromadores têm sido usados em

análises multielementares por varredura rápida, ou rotação, de uma linha de emissão para outra. Isso é feito alterando o ângulo da grade de difração girando-a ou movendo o detector no plano de saída do monocromador deixando a grade em uma posição fixa. Quando o monocromador gira entre as linhas com velocidade suficiente, é possível realizar análises multielementares sequenciais rápidas (BOSS et al., 1977). A Figura 14 ilustra as configurações de um policromador e um monocromador.

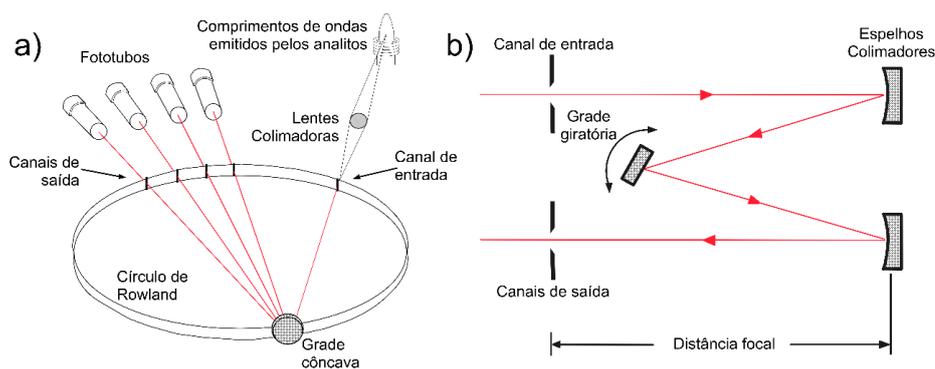


Figura 14 – Representação de um policromador (a) e um monocromador (b) em ICP-OES (Adaptado pelo autor – BOSS et al., 1977, p.56).

Equipamentos mais modernos utilizam grades de difração do tipo Echelle, que é uma estrutura que, assim como outros monocromadores, possui diversas ranhuras com comprimentos semelhantes ao comprimento de onda da radiação incidente no equipamento. No entanto, esse tipo de grade de difração tem como grande diferencial o fato de possuir uma menor razão de ranhuras / comprimento do instrumento e uma maior largura de rede, o que possibilita que diversos comprimentos de onda incidam em ângulos distintos, e isto permite que o equipamento consiga uma melhor separação entre comprimentos de emissão próximos uns dos outros. (GUINÉ-ROSIAS, 1998). Atualmente tem-se utilizado a rede Echelle em conjunto com prismas, conforme pode ser visualizado na Figura 15.

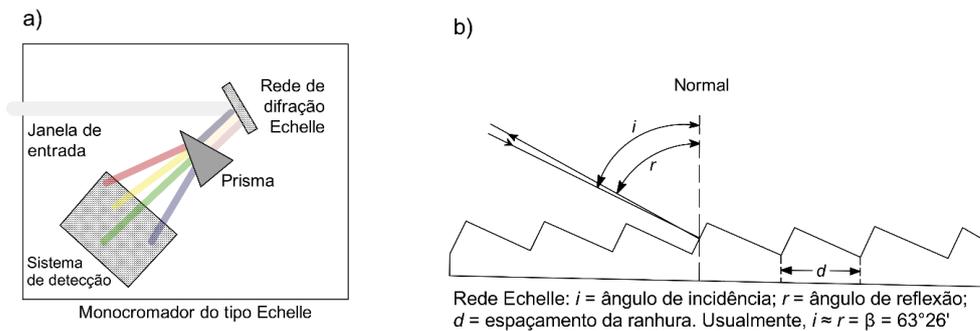


Figura 15 – Monocromador do tipo Echelle, onde a) Rede Echelle combinada com prisma e b) Angulação das Ranhuras da Rede Echelle.

Semelhante ao processo de detecção relatado na parte de absorção atômica, no ICP-OES, após a radiação ser isolada pelo espectrômetro, o detector, que usualmente é um tubo fotomultiplicador, é utilizado para medir as intensidades das linhas emitidas pelos analitos de interesse. O tubo fotomultiplicador é composto de um tubo de vácuo que contém um material fotossensível, chamado fotocátodo, que possui a capacidade de ejetar os elétrons quando é atingido pela luz (BOSS et al., 1977).

Esses elétrons ejetados são acelerados em direção a um dinodo que ejeta de dois a cinco elétrons secundários para cada elétron que atinge sua superfície. Os elétrons secundários atingem outro dinodo, ejetando mais elétrons que atingem outro dinodo, causando um efeito multiplicativo ao longo do caminho. Esses sinais elétricos são interpretados pelo computador acoplado ao sistema, calculando assim a intensidade da linha de emissão de cada analito (SKOOG et al., 1998 ; BOSS et al., 1977). A Figura 16 ilustra os componentes do tubo fotomultiplicador.

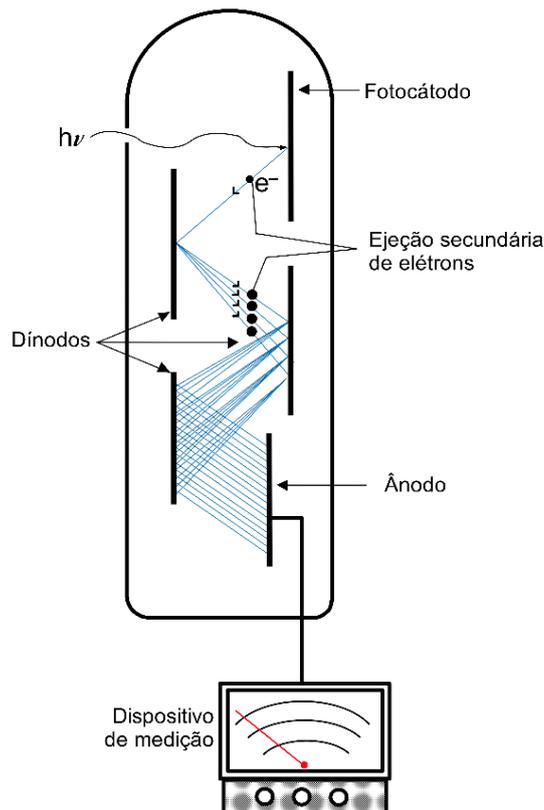


Figura 16 – Exemplo de um sistema de detecção da amostra em ICP-OES (Adaptado pelo autor –BOSS et al., 1977, p.57).

Atualmente um outro tipo de detector, denominado CCD (*Charged Coupled Device* ou Detector de estado sólido) tem sido utilizado para técnicas baseadas em emissões atômicas (BOSS et al., 1977). Para entender o funcionamento desse instrumento é necessário compreender como se estrutura dos sensores de imagens fundamentados na tecnologia dos semicondutores de silício.

Nessas estruturas, sobre uma placa de silício é depositada uma camada isolante de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Conforme mostrado na Figura 17, cada átomo de silício no substrato está ligado ao seu átomo de silício e a três átomos adjacentes, formando uma rede tridimensional. A ligação silício-silício pode ser quebrada por uma fonte de energia que tenha força suficiente para realizar esta ação, como por exemplo os fótons com comprimento de onda visível ou ultravioleta. Quando a ligação é quebrada, um elétron é liberado dentro da estrutura de rede e um buraco subsequente na estrutura cristalina é formado. Este processo é chamado de *electron-hole pair* ou buraco de par de elétrons (BOSS et al., 1977).

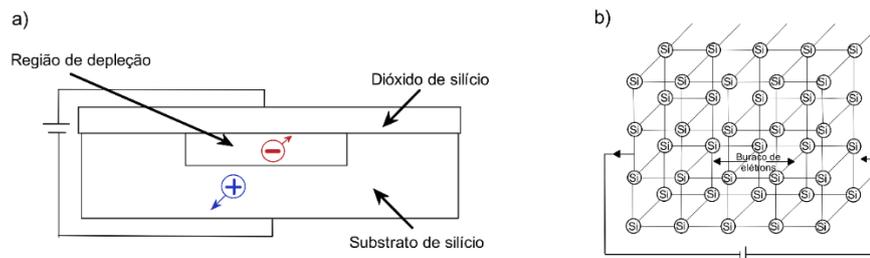


Figura 17– Representação esquemática de um CCD, onde a) estrutura do semiconductor e b) arranjo molecular da rede de silício, (Adaptado pelo autor- BOSS et al., 1977).

Quando uma ddp é aplicada no bloco de silício (Figura 17), os elétrons liberados se movem na direção oposta do campo elétrico aplicado ou em direção à interface silício-dióxido de silício, enquanto os buracos se movem na outra direção ou na mesma direção do campo elétrico e deixam uma região empobrecida de carga positiva. Este movimento de elétrons e buracos dentro da rede cristalina cria uma corrente que é proporcional à quantidade de fótons que colidem com a estrutura. Deste modo quanto mais luz absorvida pelo silício, mais elétrons são capturados na interface silício-óxido de silício (BOSS et al.,1977).

Essas estruturas de silício que compõe o equipamento, chamadas de *pixels*, podem variar em tamanho de 6 a 30 microns e dispostos geralmente em uma configuração de pastilha de silício bidimensional de 512 x 512 a 4096 x 4096 *pixels*. Cada um desses *pixels* é capaz de armazenar a carga gerada por fótons com um determinado comprimento de onda. É a maneira pela qual a carga é obtida e armazenada que distinguem os vários tipos de dispositivos. A carga acumulada nos *pixels* de um CCD deve ser lida sequencialmente e, no processo de detecção da carga, é “destruída”. Assim, sabe-se que o CCD possui um sistema de leitura sequencial e destrutivo (BOSS et al.,1977).

A maneira como o sistema de leitura CCD opera é comparada a “coletores minúsculos” correspondentes aos *pixels* individuais do CCD. Esses coletores captam os elétrons que foram ejetados pelos fótons resultantes da colisão com o substrato de silício. No final da exposição, os *pixels* são comandados a "esvaziar seus coletores". Os elétrons nos coletores são ejetados uma linha de cada vez em coletores suportes, de modo que, na eletrônica de leitura, haja uma única linha de coletores que são marcados com sua posição na matriz original e o conteúdo de cada coletor é medido . Essa operação de coletores é um processo sequencial e destrutivo pelo qual o conteúdo de um *pixel* individual não pode ser examinado novamente após o início do processo de leitura. No entanto, a leitura do CCD é

extremamente rápida e tem um ruído muito baixo ou corrente escura associada ao processo (BOSS et al.,1977).

A análise quantitativa de cada elemento é realizada através da inserção prévia de uma solução padrão, com concentrações conhecidas de cada elemento a ser estudado. Como existe uma relação entre a quantidade de analito em soluções padrão e o sinal produzido (geralmente uma relação linear), uma função de calibração pode ser estabelecida e a quantificação destes analitos pode ser realizada nas amostras com exatidão (THOMAS, 2001).

Apesar do ICP-OES ser uma técnica que possui poucos tipos de interferentes, devido ao fato do plasma das altas temperaturas do plasma de argônio (Ar) minimizar as possíveis interferências, sobretudo as interferências químicas, ainda assim existem alguns tipos de interferentes que podem afetar o sinal obtidos pelos analitos. Existem três tipos de interferências comumente encontradas em ICP-OES: as interferências espectrais e as interferências não espectrais, que por sua vez se subdividem em interferências físicas e em interferências químicas (HOU et al., 2000 apud FAUSTINO, 2015).

As interferências espectrais são interferências típicas da detecção da emissão atômica são produzidas por superposição espectral entre linhas emitidas pelos diferentes elementos da amostra, e as limitações de resolução dos espectrômetros (GINÉ ROSIAS, 1998).

Linhas coincidentes como a do Co (II), em 228,616 nm e do Ti (II), em 228,618 nm são exemplos de interferências espectrais. Além disso, as interferências espectrais podem ocorrer quando se tem a sobreposição parcial ou total da radiação de fundo com as linhas de emissões de analitos (PETRY, 2005). A Figura 18 ilustra visualmente como as interferências espectrais podem ocorrer.

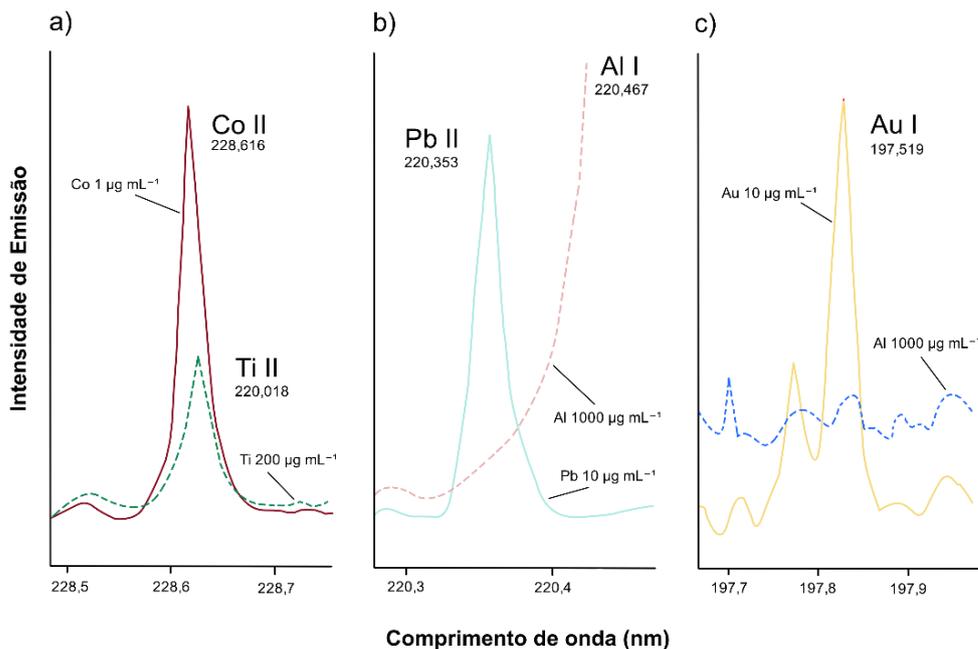


Figura 18 - Exemplos de interferências espectrais em ICP-OES. a) coincidência das linhas do Ti (228,618 nm) e do Co (228,616 nm) ; b) sobreposição parcial da linha do Al com a linha mais intensa do Pb e c) interferência da radiação de fundo (BG) na linha de emissão do Au, causada pela recombinação das linhas de emissão do Al – Adaptado pelo autor (JARVIS;JARVIS, 1992).

Nolte (2003) afirma que as interferências espectrais podem ser solucionadas quando o analista utiliza um equipamento que possua um espectrômetro com uma melhor resolução ou selecionando-se uma linha alternativa que não sofra interferência de outros elementos. Caso nenhuma dessas soluções apresente efeitos positivos, pode-se minimizar as interferências espectrais aferindo a intensidade de emissão do elemento interferente em outro comprimento de onda, gerando um fator de correção (BOSS; FREDEEN, 1997).

As interferências não espectrais geram alterações nas grandezas dos sinais dos elementos analisados. Esse tipo de interferência tem a capacidade de alterar o processo de aspiração, nebulização, dessolvatação e de volatilização, atomização e ionização. Isto acontece devido ao fato de que algumas substâncias presentes na matriz da amostra podem alterar as propriedades físico-químicas das soluções, como a viscosidade, e isto por sua vez impacta negativamente nos processos de transporte do analito até o plasma. Vários recursos podem ser utilizados para minimizar ou corrigir as interferências não espectrais, como a correção de matriz, a utilização de padrão interno, calibração por adição de padrão, adição de surfactantes, diluição das amostras e separação de matriz (NOLTE, 2003).

### 4.3 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

O ICP-MS é um importante equipamento utilizado em determinações analíticas surgido durante a década de 1980, utilizado para a determinação de elementos químicos em diversos tipos de amostras. A popularização desta técnica deve-se ao fato de a mesma proporcionar menores limites de detecção para a maior parte dos elementos, além de ser uma técnica que apresenta um baixo tempo para a conclusão das análises, uma alta exatidão e uma alta precisão com a utilização de um pequeno volume de amostra, possibilitando que o analista realize uma determinação multielementar e isotópica. Na maioria dos casos os limites de detecção de um ICP-MS são de 100 até 1000 vezes melhores que os conseguidos por ICP-OES (DOUGLAS;QUAN, 1983 ; GRAY; DATE, 1983 ; AGUIAR, 2017).

O ICP-MS permite separar os íons dos elementos analisados a partir dos valores das razões de massa-carga ( $m/z$ ) e possui uma instrumentação para a introdução de amostras e atomização similar ao ICP-OES. O sistema de introdução de amostras, nebulizadores, câmaras de nebulização e formação do plasma são similares ao citado anteriormente. A principal diferença é que se transportam os íons formados para o sistema de detecção, diferentemente do transporte de radiações eletromagnéticas emitidas pelos analitos no ICP-OES (SUTTON;CARUZO, 1999; THOMAS, 2001). A Figura 19 é uma representação esquemática das estruturas que compõe um ICP-MS.

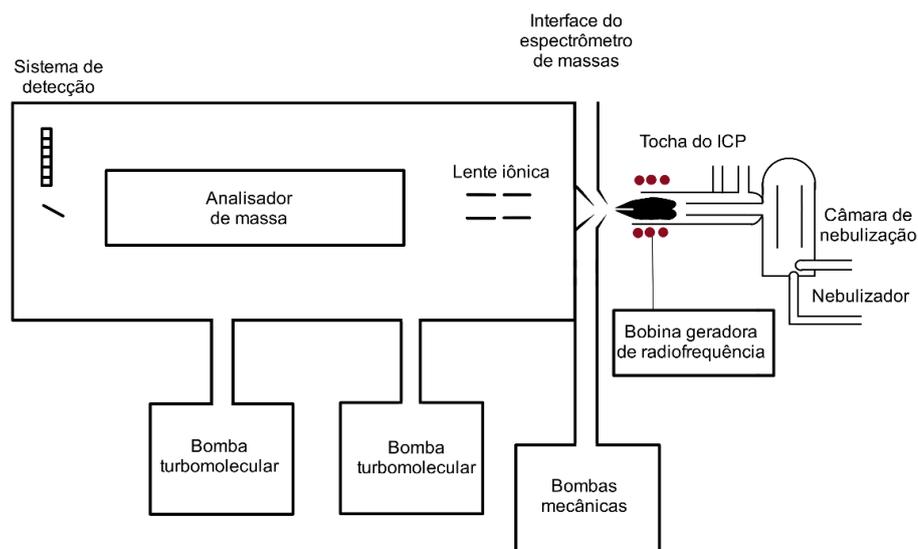


Figura 19 - Representação esquemática dos instrumentos que compõe um ICP - MS (Adaptado pelo autor – THOMAS, 2001, p.26).

Conforme ilustrado na Figura 19, para que os íons gerados no plasma possam ser transportados até o espectrômetro de massas (MS) utiliza-se uma interface com bomba de vácuo turbomolecular que proporciona o acoplamento da tocha do ICP com o espectrômetro. A principal função dessas bombas é reduzir a pressão e a densidade do feixe, minimizando a perda de íons. O feixe de íons é extraído do plasma e lançado no espectrômetro através de um orifício com cerca de 1 mm de diâmetro devido a uma diferença de pressão existente entre esta região e a interface. Este orifício pertence a uma estrutura refrigerada composta de níquel ou platina denominada cone de amostragem (THOMAS, 1999).

Após este primeiro cone, na região de baixa pressão, o gás de argônio irá se expandir, ocasionando um resfriamento do sistema. Uma pequena fração dos íons passam por um segundo cone, chamado de *skimmer* ou cone extrator, que possui um diâmetro com cerca de 0,8 mm. A Figura 20 detalha como que é a região de interface do sistema, bem como é a junção desses dois cones existentes nessa região.

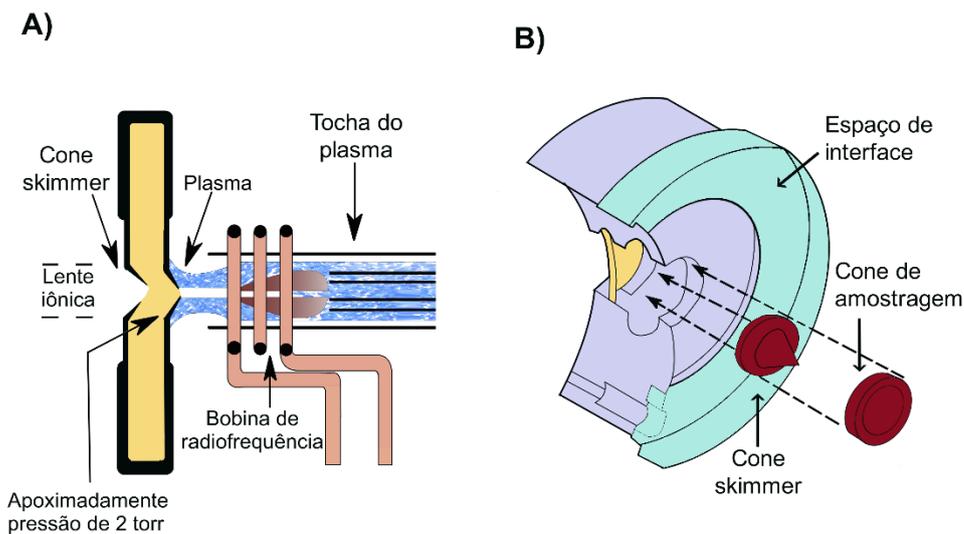


Figura 20 – Representação esquemática da região de interface do plasma, onde a) é a representação completa desta região e b) é a representação detalhada da junção do *sampler* e *skimmer* (Adaptado pelo autor – THOMAS, 2001, p.27).

Posteriormente os íons formados serão encaminhados para uma câmara, que possui a mesma pressão que o espectrômetro, na qual os íons positivos serão separados dos elétrons e das espécies moleculares devido a aplicação de um potencial negativo, para posteriormente serem acelerados e focalizados em uma lente magnética de íons, encaminhando-os para o orifício de entrada do analisador de massas (SUTTON; CARUZO, 1999 ; THOMAS, 2001; AGUIAR, 2017). A Figura 21 ilustra visualmente este processo.

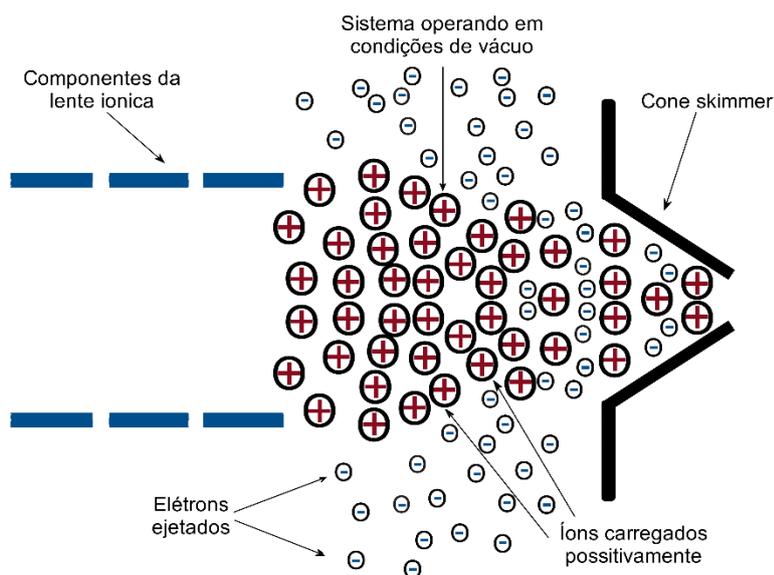


Figura 21 - Representação do fluxo de íons para a lente magnética dos íons (Adaptado pelo autor- THOMAS, 2001, p.40).

O analisador de massas mais usual é o quadrupolo, e seu funcionamento consiste em colocar um campo de corrente contínua em um par de hastes e uma radiofrequência no par oposto, os íons de uma massa selecionada podem passar através as hastes para o detector, enquanto as demais são ejetadas do quadrupolo (THOMAS, 2001). A Figura 22 ilustra visualmente este processo com mais detalhes:

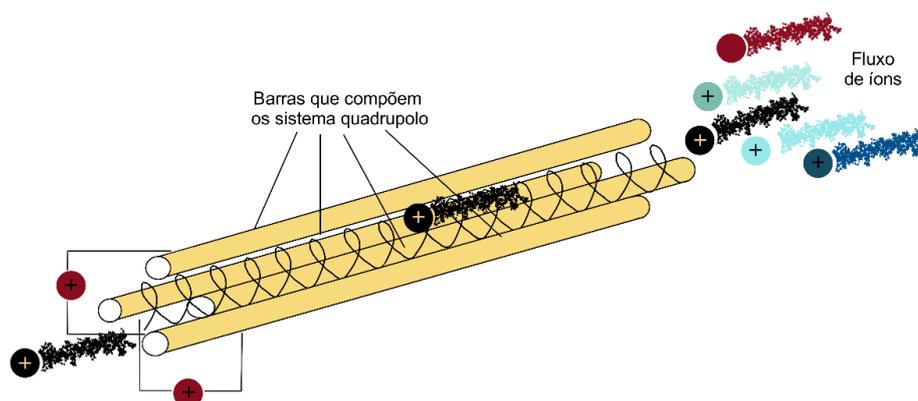


Figura 22 – Visão esquemática do funcionamento do quadrupolo (Adaptado pelo autor-THOMAS, 2001, p.45).

Na Figura 22, o íon do analito (preto) e outros quatro íons (coloridos) chegam à entrada das quatro hastes do quadrupolo. Quando um valor de RF-DC específico é aplicado às hastes, a polarização positiva ou negativa nas mesmas direcionam eletrostaticamente o íon de interesse para a parte central delas até o final, onde emergirá e será convertido em um pulso de corrente elétrica pelo detector, sendo o detector semelhante ao utilizado em ICP-OES. Os outros íons de diferentes razões  $m/z$  passarão pelos espaços entre as hastes e serão ejetados. Este processo de varredura é então repetido para outro analito em uma razão massa-carga diferente até que todos os analitos em uma análise multielementar tenham sido medidos (THOMAS, 2001).

O ICP-MS é uma técnica suscetível a alguns tipos de interferências, assim como acontece no ICP-OES. Deste modo o ICP-MS estará suscetível a interferências não espectrais, como as interferências físicas, que podem ser causadas por fatores que prejudicam o transporte do analito para o ICP, como altos teores de substâncias orgânicas e sais na solução, que possuem a capacidade de entupir o *skimmer* (JARVIS; GRAY; HOUK, 1992).

As interferências químicas também estão presentes e ocorrem, por exemplo, quando se tem a supressão da ionização do analito devido ao excesso de elementos na matriz que possuem um baixo potencial de ionização, levando a formação de um excesso de íons positivos e elétrons, provocando o deslocamento do equilíbrio dentro do plasma, ocasionando a predominância da espécie atômica do analito em detrimento da formação de íons. Isto ocorre quando a matriz possui altos teores de boro, alumínio (geram a diminuição do sinal do analito), sódio, magnésio, potássio e cálcio (geram um aumento no sinal do analito), sendo contornado com a otimização das condições operacionais do plasma e com sucessivas diluições (EVANS; GIGLIO, 1993; GREGOIRE, 1987; JARVIS; GRAY; HOUK, 1992).

Existem também as interferências espectrais, que em ICP-MS ocorre quando uma espécie iônica no plasma possui a mesma razão  $m/z$  que o analito de interesse, sendo mais comumente encontradas quando se analisam teores de elementos com massa inferior a 82 u.m.a e pode ser subdividida em interferências isobáricas e interferências poliatômicas (AGUIAR, 2017).

As interferências isobáricas ocorrem quando se tem dois elementos com isótopos de mesma massa nominal, gerando, portanto, uma sobreposição de leitura. Um exemplo é o cálcio,  $^{40}\text{Ca}$  e o argônio,  $^{40}\text{Ar}$ . Uma das possibilidades para solucionar este tipo de interferência é escolher outro isótopo do analito, quando possível, e determinar seu sinal (EVANS; GIGLIO, 1993; GREGOIRE, 1987).

As interferências poliatômicas ocorrem quando se formam, na região do plasma ou na interface, pequenas moléculas que possuem massa similar a massa dos analitos estudados. Geralmente essas moléculas são óxidos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{ArO}$ ), íons duplas carga (elementos que possuem o segundo potencial de ionização baixo), dímeros ( $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}_2$ ), hidretos ( $\text{ArH}$ ) e hidróxidos ( $\text{ArOH}$ ) (AGUIAR, 2017). A Tabela 1 ilustra os principais interferentes espectrais.

ISÓTOPOS	ABUNDÂNCIA	INTERFERENTES
<sup>75</sup> As	100	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>59</sup> Co <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>39</sup> K, <sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>23</sup> Na <sup>12</sup> C <sup>40</sup> Ar, <sup>12</sup> C <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>110</sup> Cd	12,5	<sup>39</sup> K <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>111</sup> Cd	12,8	<sup>95</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>94</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>39</sup> K <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>112</sup> Cd	24,1	<sup>40</sup> Ca <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>96</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>113</sup> Cd	12,22	<sup>96</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>96</sup> Ru <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
<sup>114</sup> Cd	28,7	<sup>98</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>98</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>116</sup> Cd	7,49	<sup>100</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>50</sup> Cr	4,35	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
<sup>52</sup> Cr	83,76	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
<sup>53</sup> Cr	9,51	<sup>37</sup> Cl <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>13</sup> C <sup>+</sup>
<sup>54</sup> Cr	2,38	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>19</sup> F <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>63</sup> Cu	69,1	<sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na <sup>+</sup> , <sup>47</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>23</sup> Na <sup>40</sup> Ca <sup>+</sup> , <sup>46</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>12</sup> C <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>
<sup>65</sup> Cu	30,9	<sup>49</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>25</sup> Mg <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>33</sup> S <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup>
<sup>94</sup> Mo	9,3	<sup>39</sup> K <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>95</sup> Mo	15,9	<sup>40</sup> Ar <sup>39</sup> K <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>79</sup> Br <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>96</sup> Mo	16,7	<sup>39</sup> K <sup>41</sup> K <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>79</sup> Br <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
<sup>97</sup> Mo	9,6	<sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>41</sup> K <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>81</sup> Br <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>98</sup> Mo	24,1	<sup>81</sup> Br <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>41</sup> K <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>58</sup> Ni	67,77	<sup>23</sup> Na <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>42</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>29</sup> Si <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>23</sup> Na <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>
<sup>60</sup> Ni	26,16	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>23</sup> Na <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
<sup>61</sup> Ni	1,25	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>45</sup> Sc <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>62</sup> Ni	3,66	<sup>46</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>23</sup> Na <sup>39</sup> K <sup>+</sup> , <sup>46</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>64</sup> Ni	1,16	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>206</sup> Pb	24,1	<sup>190</sup> Pt <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>207</sup> Pb	22,1	<sup>191</sup> Ir <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>208</sup> Pb	52,4	<sup>192</sup> Pt <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>105</sup> Pd	22,3	<sup>40</sup> Ar <sup>65</sup> Cu <sup>+</sup>
<sup>103</sup> Rh	100,0	<sup>40</sup> Ar <sup>63</sup> Cu <sup>+</sup>
<sup>101</sup> Ru	17,0	<sup>40</sup> Ar <sup>61</sup> Ni <sup>+</sup> , <sup>64</sup> Ni <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>
<sup>50</sup> V	0,24	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O <sup>+</sup>

Tabela 1 – Interferências espectrais de isótopos de alguns elementos e suas abundâncias (MAY; WIEDMEYER, 1998)

Uma forma de minimizar este tipo de interferência é ajustar a vazão do argônio que transporta os analitos ou ajustar os parâmetros da bobina de RF. Caso as moléculas interferentes sejam compostas basicamente de H e/ou O, uma outra solução plausível é utilizar um nebulizador ultrassônico ou membranas de dessolvatação, pois assim o terá uma diminuição do transporte de água para a região formadora de plasma. As interferências de íons de dupla carga pode ser solucionadas monitorando a razão de  $M^{2+}/M^+$ , que, idealmente, não pode exceder 3%. Para isto faz-se necessário aumentar a vazão de argônio que transporta o analito e diminuir a intensidade do campo eletromagnético gerado pela bobina de RF (PRICHARD; MACKAY; POINTS, 1996; SILVA, 2004).

Conforme ilustrado pela Tabela 1, alguns íons não são detectáveis com exatidão no ICP-MS. Estes, normalmente, são íons que sofrem grandes interferências espectrais causadas por outros íons derivados do gás do plasma, provenientes da matriz, ou de solventes e ácidos utilizados no preparo das amostras. Essas interferências, em alguns casos, podem ser atenuadas pelo uso de células de colisão e reação (VIANA, 2018). Esse instrumento é conhecido por eliminar interferências causadas, sobretudo, por íons de argônio e pequenas moléculas formadas (BANDURA, D.R., *et al.*, 2001; D'ILIO, S., *et al.*, 2006).

A célula de reação dinâmica é localizada entre as lentes iônicas e o analisador de massa em alguns modelos de ICP-MS, conforme ilustrado pela Figura 23, e é formada por um multipolo operado apenas no modo de radiofrequência, o que permite a focalização dos íons. Na célula ocorre a introdução de gases a baixa pressão, que são responsáveis por colidir ou reagir com os íons interferentes. No modo de reação são usados gases específicos, que convertem determinados íons interferentes em espécies não-interferentes através de reações químicas em fase gasosa (VIANA, 2018).

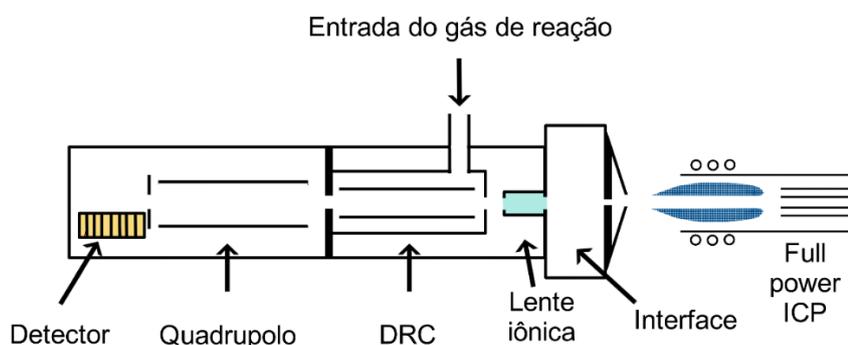


Figura 23 – Esquema de um DRC-ICP-MS (Adaptado pelo autor – ALBURQUERQUE, 2011).

Os gases de reação mais utilizados são o H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> + He, H<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e He + NH<sub>3</sub>. No processo de colisão os gases induzem perda de energia cinética dos íons injetados na célula, o que melhora a transmissão destes no multipolo. A perda de energia dos íons também aumenta o tempo de interação com os gases de reação, aumentando a eficiência das reações (GINÉ ROSIAS, 1999).

A passagem dos íons pelo DRC depende dos parâmetros expostos no diagrama de estabilidade, representada pela Figura 24.

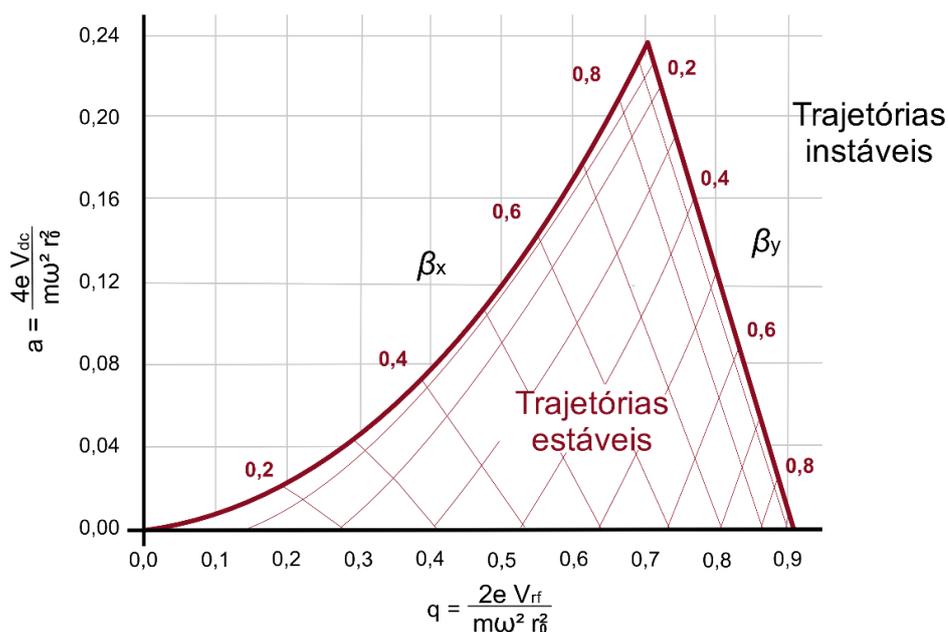


Figura 24- Diagrama de estabilidade dos íons na célula de reação (Adaptado pelo autor – ALBURQUERQUE, 2011).

O posicionamento dos íons dentro desse diagrama é determinado por parâmetros de rejeição, RPa e RPq, sendo o primeiro proporcional a corrente contínua e a voltagem aplicada no DRC e o segundo sendo diretamente proporcional a voltagem RF. Quando  $a = 0,240$  e  $q = 0,706$ , os íons apresentam trajetórias estáveis. Os íons que apresentam trajetórias instáveis são ejetados do multipolo do DRC (GINÉ-ROSIAS, M.F., 1999).

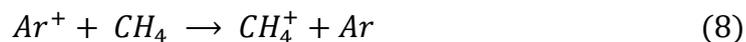
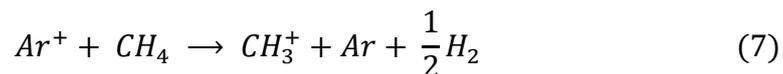
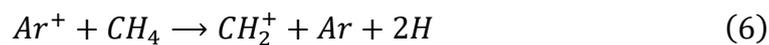
Os íons que apresentam trajetórias estáveis são submetidos à ação dos gases de reação, podendo ocorrer vários mecanismos de reação na célula (SLOTH, J.J., 2000):

1. Reação de transferência de carga:  $M^+ + X \rightarrow M + X^+$
2. Transferência de prótons:  $MH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + M$
3. Transferência de átomos de hidrogênio:  $M^+ + XH \rightarrow MH^+ + X$

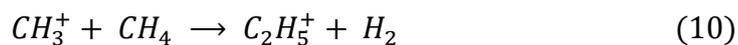
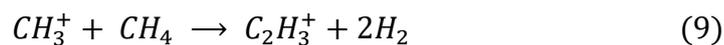
4. Transferência atômica:  $M^+ + XO \rightarrow MO^+ + X$ 

Como pode-se perceber com os dados representados na Tabela 1, o Ar combinado com outras espécies é a principal interferência existente na análise de As em ICP-MS, sendo, portanto, necessário utilizar a DRC em sua determinação. Sloth (2000) e Wang (2007) estudaram diferentes gases de reação para a determinação de arsênio, onde o metano ( $CH_4$ ) se mostrou o melhor gás de reação ao suprimir efetivamente os interferentes advindos do Ar.

Segundo D'Ilio et al. (2011) o metano é capaz de reagir com o  $Ar^+$  através de reações de transferência de carga, como pode ser visto a seguir, pelas Equações 6,7 e 8.



Os produtos intermediários das reações mencionadas podem sofrer reações subsequentes, representadas pelas Equações 9 e 10.



## 5 ESTATÍSTICA MULTIVARIADA – MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS DE ANÁLISE DE DADOS

Com o avanço tecnológico ocorrido no último século, resultando em uma maior sofisticação tecnológica de diversos equipamentos e técnicas instrumentais, tornaram-se necessários os desenvolvimentos de formas de tratamentos de dados mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico, com o intuito de relacionar os sinais obtidos com os resultados desejados (ALMEIDA, 2012).

A quimiometria surgiu com o intuito de suprir esta demanda, e pode ser definida como a parte da química que utiliza conceitos e ferramentas oriundas das áreas da matemática, estatística e lógica com o objetivo de selecionar um processo experimental ótimo, obter conhecimentos sobre o funcionamento dos sistemas químicos e selecionar as informações mais importantes para a compreensão dos sistemas estudados (MASSAT, 1997 apud ALMEIDA, 2012).

Em uma análise multivariada, todas as variáveis analisadas devem ser aleatórias e inter-relacionadas, de tal forma que os efeitos das variáveis sobre o sistema de interesse não possam ser interpretados de maneira individualizada, e sim serem interpretados de maneira integrada com os outros efeitos das outras variáveis. Deste modo, em uma análise multivariada busca-se explicar e prever o grau de correlação entre as variáveis estudadas, bem como interpretar o sistema de interesse em função dessas variáveis (HAIR *et al.* 2009 apud ALMEIDA, 2012).

A quimiometria pode ser subdividida em quatro grandes subáreas: Análise exploratória de dados químicos com a utilização de HCA (*Hierarchical Cluster Analysis*) e PCA (*Principal Component Analysis*), calibração multivariada com a utilização da PCR (*Principal Component Regression*) e PLS (*Partial Least Squares*), além de modelos de classificação através de ferramentas como KNN (*k-Nearest Neighbour*), SIMCA (*Soft Independent Modelling of Class Analogy*) e PLS-DA (*PLS for Discriminant Analysis*) e planejamento fatorial para otimizar condições experimentais (PEREIRA FILHO, 2015 apud RUSCHEL, 2017), sendo utilizados apenas a HCA e a PCA na interpretação dos dados desta dissertação.

RUSCHEL (2017) ainda ressalta que a quimiometria apresenta uma natureza interdisciplinar, que é importante, uma vez que ela possui grande aplicação em diversas áreas da química, como a química medicinal e computacional, no estudo e desenvolvimento de novos fármacos, bem como nas indústrias

farmacêuticas, química e de alimentos aplicada ao controle de qualidade e no tratamento de imagens, na interpretação de dados de métodos analíticos propostos, além da área médica de metabólica auxiliando na identificação de marcadores de doenças.

### 5.1 Análise dos Componentes Principais (ACP) ou *Principal Components Analysis* (PCA)

A Análise de componentes principais (ACP em português e PCA em inglês) é definida como uma ferramenta quimiométrica que é capaz de condensar as informações de diversas variáveis, selecionando as informações mais relevantes para a compreensão do sistema de interesse, reduzindo assim o número de variáveis que explicam o sistema (MATOS, 2003). Deste modo a ACP permite a redução da dimensão dos dados a alguns componentes principais e a visualização das semelhanças (SERAPINAS et al.2008).

Neste método as variáveis originais de uma matriz dados, onde as linhas representam as amostras e as colunas as variáveis, são transformadas em novas variáveis não correlacionadas, chamadas componentes principais (PC, do inglês *Principal Components*), que são combinações lineares das variáveis originais. Quando o número de componentes principais é significativamente menor que o número de variáveis iniciais, tem-se uma diminuição substancial de informação, possibilitando uma melhor visualização do conjunto de dados através dessas componentes. Sendo assim este método pode ser utilizado na redução de informações, para reconhecimento de padrões, na seleção de amostras, na construção de modelos para calibração multivariada, entre diversas outras aplicações (LOPES et al, 2010).

Graficamente tem-se que o cálculo utilizado na ACP consiste em decompor uma matriz qualquer em um produto de matrizes menores, conforme expresso pela Figura 25.

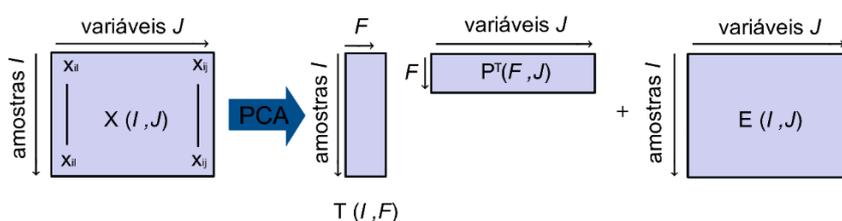


Figura 25 – Descrição Gráfica da aplicação da Análise dos Componentes Principais (Adaptado pelo autor - BERNAL et al.,2011, p.120).

Deste modo, de acordo com a Figura 25, a matriz de pesos (*loadings*) é onde se encontra a relevância das variáveis originais em cada componente principal, onde cada elemento de P é matematicamente igual ao cosseno do ângulo entre o eixo de cada variável original e a componente principal. A matriz de pontuação (*scores*) representa a disposição das amostras no espaço das componentes principais, isto é, a projeção dos pontos experimentais nos eixos definidos pelas componentes principais (LOPES et al, 2010).

Assim, a partir da ACP tem-se um espaço vetorial com d dimensões, onde cada variável constitui uma dimensão (e é uma coluna da matriz original). Quando a matriz X é posicionada neste espaço vetorial, os valores das observações, representados pelas linhas dessa matriz são posicionados neste espaço (SARTORIUS, 2020).

Normalmente as observações são normalizadas subtraindo-se os valores obtidos de suas respectivas médias e dividindo-se pelos valores dos seus respectivos desvios-padrões. Após centralização na média e dimensionamento para variância unitária, o conjunto de dados está pronto para o cálculo do primeiro componente principal (PC1). Este componente é a linha no espaço variável K-dimensional que melhor se aproxima dos dados no sentido dos mínimos quadrados, apresentando um maior  $R^2$  e passando pelo ponto médio calculado. Cada observação (ponto amarelo ilustrado pela Figura 26) pode agora ser projetada nesta linha para obter um valor de coordenada ao longo da linha do primeiro componente principal. O segundo componente principal (PC2) é uma reta ortogonal a reta de PC1 possuindo  $R^2$  tão próximo de 1 quanto possível e passando pelo ponto central determinado anteriormente. (SARTORIUS, 2020).

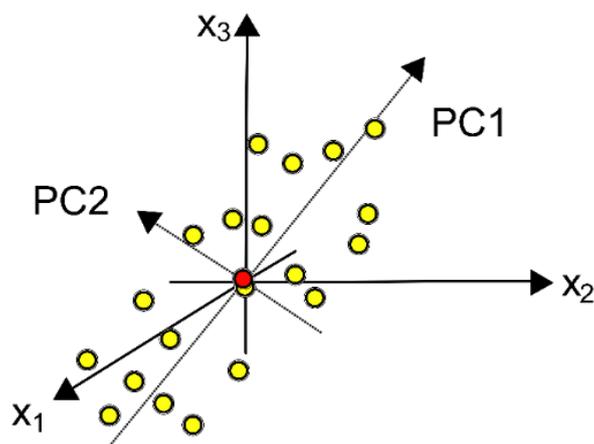


Figura 26 – Representação gráfica da formação das componentes principais (Adaptado pelo autor – Sartorius, 2020)

Deste modo, usualmente representa-se os resultados da decomposição em ACP através da plotagem de um gráfico, onde tem-se as pontuações e pesos das componentes principais escolhidas, sendo que na maioria das vezes cria-se um gráfico bi ou tridimensional que permite observar com uma maior clareza a disposição das amostras e a participação das variáveis naquele padrão observado e identificação dos possíveis agrupamentos presentes nos dados (BRENTON, 2003 ; SOUZA , 2006).

As distâncias entre as pontuações podem ser calculadas baseadas na posição espacial destes, possibilitando um estudo quanto à existência similaridade ou não entre as amostras. Assim ocorrerá a formação de um agrupamento de dados pelas amostras que apresentam maior similaridade (pontos que se encontram mais próximos). Caso exista uma amostra com características distintas do grupo ocorrerá distanciamento do ponto referente a essa amostra em relação ao grupo, o que faz a ACP também uma importante ferramenta para identificar amostras anômalas (LOPES et al , 2010). Para esta dissertação utilizou-se o software gratuito *PAST* para a realização do processo de ACP.

## 5.2 Análise de Agrupamentos Hierárquicos (AAH) ou *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA)

A análise de agrupamentos hierárquicos se baseia no agrupamento de dados a partir de suas semelhanças, sendo que os dados que possuem uma maior semelhança estarão mais próximos entre si, ao passo que os dados que apresentarem poucas semelhanças estarão mais afastados uns dos outros. Este tipo de análise

pode ser utilizado em conjunto com a ACP para que se possa compreender plenamente os resultados experimentais obtidos, visto que a ACP buscará agregar os objetos das análises, em busca de padrões de similaridades, e a análise de agrupamentos hierárquicos buscará encontrar similaridades entre as variáveis analisadas ou corroborar a existência de agrupamentos detectados pela ACP (ALMEIDA, 2012).

Ibid (2012) ainda ressalta algumas diferenças entre essas duas técnicas, visto que a ACP realiza os agrupamentos dos dados com base em padrões de variação (correlação), enquanto a análise de agrupamentos hierárquicos realiza suas agregações de similaridades e dissimilaridades pautados na distância (proximidade) entre as variáveis, de modo que cada objeto é semelhante aos outros no agrupamento.

Como mencionado, o intuito ao se utilizar este tipo de análise é conseguir definir uma estrutura dos dados, colocando as observações mais parecidas em grupos que apresentam alta similaridades. Esta similaridade pode ser mensurada de duas formas: A primeira é uma forma de mensurar as associações existentes, com os coeficientes de correlação positivos maiores representando maior similaridade entre os grupos analisados. A segunda é uma forma de mensurar as proximidades entre cada par de objetos, onde as medidas de distância são empregadas, com as menores distâncias ou diferenças representando maior similaridade (HAIR et al, 2009).

Existem diversas formas para o cálculo dessa distância entre os grupos analisados, destacando-se o método da distância Euclidiana entre dois pontos, distância de Mahalanobis e existem alguns métodos mais usados para agrupar objetos como K-Nearest Neighbour (KNN) e o método de Ward entre outros. Para esta dissertação utilizou o programa *Statistica 10.0 (Cluster Analysis/Ward's Method/Squared Distance Euclidean)* na interpretação da correlação entre os elementos estudados e o programa *PAST 4 (Cluster Analysis/UPGMA Method/Distance Euclidean)* para a verificação de correlação entre as marcas de cigarros estudadas.

Os resultados da análise de agrupamentos hierárquicos são expressos por diagrama, chamado dendograma. O dendograma possui uma estrutura em árvore no qual cada objeto é colocado em um eixo e o outro eixo representa os passos no procedimento hierárquico. Começando com cada objeto representado como um

agrupamento separado, o dendograma mostra graficamente como os agrupamentos são combinados em cada passo do procedimento até que todos estejam contidos em um único agrupamento (HAIR et al, 2009, apud ALMEIDA, 2012). A Figura 27 mostra o gráfico obtido por Bolboacă e Jäntschi (2007) e representa um exemplo de similaridade entre marcas de cigarros.

Dendograma usando a ligação média (entre grupos)

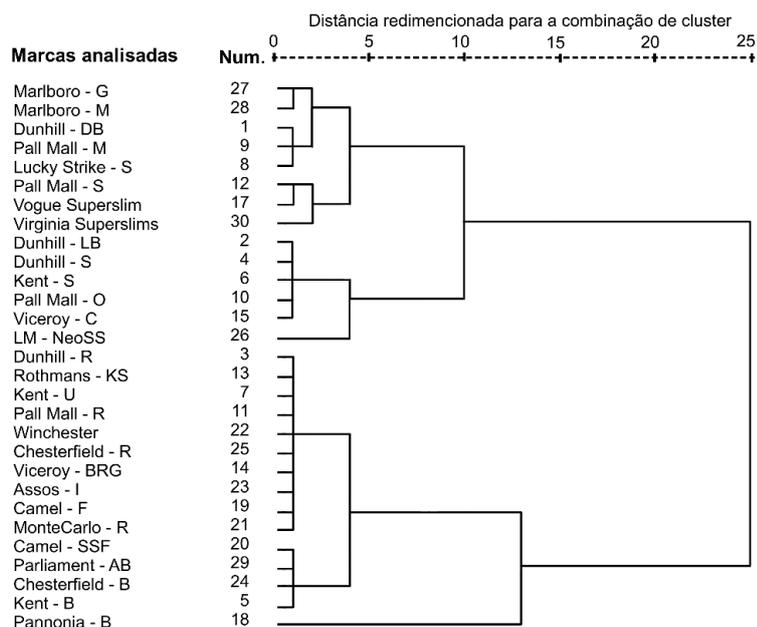


Figura 27 - Exemplo de dendograma para categorização de marcas de cigarros (Adaptado pelo autor- BOLBOACĂ E JÄNTSCHI , 2007, p. 238).

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1 Processo de validação dos métodos propostos

De acordo com Valderrama; Braga; Poppi (2009) sempre que um procedimento analítico é proposto ou desenvolvido, os desenvolvedores possuem a necessidade de investigar se o método apresenta uma performance adequada para as condições nas quais está sendo desenvolvido. Esse processo de averiguação é conhecido como validação, sendo, portanto, fundamental para garantir a confiabilidade dos procedimentos desenvolvidos pelo analista.

A resolução - RE – n° 889 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) afirma que o processo de validação tem como principal objetivo garantir que o método analítico desenvolvido pelos pesquisadores cumpra as exigências das aplicações analíticas a que se propõe e possuam resultados confiáveis. Dentre alguns parâmetros utilizados durante um processo de validação, pode-se citar a exatidão, a precisão, a precisão intermediária, a faixa linear de trabalho, a linearidade e os limites de detecção e quantificação.

A resposta linear corresponde à capacidade de um método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância de interesse, dentro de um determinado intervalo de concentrações onde o método será aplicado. Os principais parâmetros obtidos são o coeficiente de angular “a”, o intercepto “b” e o coeficiente de determinação, “R<sup>2</sup>”. A ANVISA recomenda um R<sup>2</sup> = 0,99 e o INMETRO um valor de R<sup>2</sup> > 0,90. (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI 2009, p. 1279). Via de regra, a linearidade pode ser inferida pela observação de parâmetros obtidos através do método dos mínimos quadráticos (MMQ)

Neste trabalho a linearidade das curvas analíticas utilizadas nas análises quantitativas cada metal foi averiguado utilizando a ferramenta de análise de dados do programa *Microsoft Excel*, através da avaliação da análise de variância das regressões.

Outra informação importante que pode ser obtida através da análise da curva analítica de cada metal é o a homocedasticidade das distribuições estudadas. Neste trabalho aplicou-se o teste de Cochran para a verificação de homocedasticidade. Todos os testes foram realizados utilizando o programa *Microsoft Excel*.

Viana (2018) define a exatidão como a concordância entre os resultados obtidos por um método analítico e um valor de referência, normalmente

representado por um material de referência certificado (MRC). Experimentalmente pode ser verificada comparando-se o valor experimental obtido quando se submete o MRC ao método desenvolvido com o valor certificado presente no MRC, calculando, portanto, a tendência (ou bias).

A precisão pode ser definida como o grau de concordância entre os resultados de uma série de medidas realizadas para uma mesma amostra homogênea em condições determinadas, sendo calculada através do desvio – padrão amostral, representado pela Equação 11. (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI 2009, p. 1279).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - x_m)^2}{n - 1}} \quad (11)$$

Onde,

$x_i$  = valor de concentração de cada amostra pertencente ao grupo

$x_m$  = valor médio da concentração do grupo analisado

$n$  = número total de amostras analisadas

$s$  = desvio – padrão amostral

A precisão pode ser expressa em termos de repetitividade, reprodutibilidade e precisão intermediária. A repetitividade se refere a testes executados sob condições que são tão constantes quanto possível, denominadas de condições de repetitividade. Os resultados de testes mutuamente independentes são obtidos com o mesmo método de ensaio, de material idêntico, por um mesmo laboratório, por um mesmo operador e usando o mesmo equipamento em intervalos de tempo pequenos. (ALMEIDA, 2012 ).

A repetitividade deste trabalho foi estimada em termos de desvio – padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV). A Equação 12 ilustra como este parâmetro pode ser calculado.

$$DPR = \frac{\text{desvio} - \text{padrão}}{\text{Média das concentrações obtidas}} \times 100 \quad (12)$$

Ibid (2012) define a precisão intermediária como testes executados sob condições variadas, chamadas de condições de reprodutibilidade. Neste trabalho foi utilizado o material de referência certificado NIST-SRM 1573a (*Tomato Leaves*)

para a verificação da exatidão, precisão e precisão intermediária dos valores obtidos para os teores de As, Ba, B, Cd, Co, Cu, Fe, Hg Mn, Ni, Pb, Sr e Zn . Para este trabalho foram considerados aceitáveis valores de DPR em até 10%.

A condição escolhida para a medição da precisão intermediária foi a leitura do mesmo MRC estipulado para cada tipo de análise, com intervalo de tempo entre as leituras de três meses, e posteriormente utilizou-se a análise de variância para comparar os valores obtidos.

Ribani et al (2004) define a faixa linear de trabalho como sendo o intervalo de massas ou concentrações de um analito nos quais os sinais analíticos obtidos pelo método são proporcionais à concentração dos analitos, sendo possível construir uma curva analítica, que é função linear.

As faixas lineares de trabalho para cada metal analisado foram determinadas a partir de uma revisão bibliográfica que ilustravam possíveis valores de concentrações desses metais presentes em materiais certificados de folhas de tabaco. Samczynski et al. (2014) apresentaram em seu trabalho, a preparação, certificação e caracterização de dois novos materiais de referência biológicos certificados para análise de traços inorgânicos. Esses materiais são baseados em duas variedades diferentes de folhas de tabaco, as folhas de tabaco oriental Basma (INCT- OBTL-5), cultivadas na Grécia, e as folhas de Tabaco da Virgínia polonesa (INCT-PVTL-6), cultivada na Polônia.

A partir dos valores de concentrações do INCT-PVTL-6, obtidos por Samczynski et al. (2014), e considerando o processo de diluição proposto neste trabalho, optou-se por escolher uma faixa linear de trabalho variando de 0,1 até 10 mg.L<sup>-1</sup> para Ba, Fe, Mn, Sr e Zn e de 0,1 até 5 mg.L<sup>-1</sup> para B, Cd, Co, Cu analisados no ICP-OES. Na determinação de Hg no CV-AAS utilizou-se uma faixa linear de trabalho variando de 0,12 até 0,50 µg.L<sup>-1</sup> e, na determinação do As no ICP-MS, utilizou-se a faixa variando de 1 até 50 µg.L<sup>-1</sup>.

Os limites de detecção e quantificação são propriedades importantes para a análise de desempenho e qualidade de um método desenvolvido. O LD é definido como a concentração mínima da espécie de interesse detectável em um procedimento experimental, mas não quantificável com uma grande certeza estatística, e pode ser calculado para análises quantitativas através da Equação 13. (RIBEIRO et al., 2008; BRITO et al., 2003; VIANA, 2018; INMETRO, 2018)

$$LD = \frac{3 \cdot \sigma}{m} \quad (13)$$

Onde,

$\sigma$  = desvio padrão do branco;

m = inclinação da curva analítica

O LQ representa a concentração mínima do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Seu cálculo é feito através da Equação 14 (RIBEIRO et al., 2008; BRITO et al., 2003; VIANA, 2018; INMETRO, 2018)

$$LQ = \frac{10 \cdot \sigma}{m} \quad (14)$$

Onde,

$\sigma$  = desvio padrão do branco;

m = inclinação da curva analítica

Deste modo os LD e LQ dos elementos presentes nas marcas de cigarros foram calculados das Equações 13 e 14.

## 6.2 Aquisição das amostras de cigarros

Baseado na pesquisa realizada pela revista ETCO (2021), que detalhou as principais marcas de cigarros comercializadas no país, selecionou-se as dez marcas de cigarros que melhor representam o mercado nacional: *Lucky Strike blue blend*, *Rothmans blue*, *Dunhill Carlton Blend* (ambas da empresa Souza Cruz), *Chesterfield Terras Brasileiras*, *Marlboro Red Selection* (ambas da empresa *Phillips Morris*) *Camel Blue*, *Winston Classic* (ambas da empresa *JTI- Japan Tobacco Internacional*) *Gift*, *Eighth King Size* e *San Marino King Size* (ambas marcas paraguaias *Tabacaria Tabesa*). As amostras de cigarros das marcas selecionadas foram compradas em tabacarias e em supermercados, sendo armazenadas em um dessecador.

## 6.3 Determinação do teor de umidade dos cigarros

Para a determinação do teor de umidade nas amostras de cigarros foram pesados cerca de 1 g de amostra de cada marca analisada, em recipientes de vidro limpos, que foram levados a estufa por 24 h a aproximadamente 110 °C, e após este

tempo de secagem as amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas. O processo de secagem foi então repetido por mais 12 h e as amostras foram pesadas novamente, observando-se a massa constante, indicativo de que toda a água havia sido retirada dos cigarros analisados. O teor de umidade, portanto, foi determinado pela diferença entre as massas úmida e seca de cada amostra.

#### **6.4 Determinação do pH das amostras de cigarros**

A determinação do pH das amostras de tabaco foi realizada conforme descrito pelo Método USEPA 9045D (2004). Foram pesados cerca de 2 g das amostras das marcas de cigarros analisadas, cada marca com 10 réplicas, em um tubo falcon de 50 mL (Sarstedt AG & Co, Germany), e em seguida as massas foram homogeneizadas com 20 mL de água ultrapura (Master System MS2000, GEHAKA, Brasil), seguindo a proporção de 1 para 10 (m/v) durante 30 minutos em mesa agitadora (Cientec ®) e, posteriormente, foi realizada a medição do pH em pHmetro (Hanna Edge) no líquido extraído. As soluções – padrões (Radiometer Analytical Standart) com pH 4,0 e 7,0 foram utilizadas para a calibração do pHmetro.

#### **6.5 Determinação da concentração de Hg das amostras de cigarros**

Na determinação de mercúrio (Hg) utilizou-se o método proposto por Gonçalves (2018). Foram pesados, em tubos tipo falcon de 50 mL (Sarstedt AG & Co, Germany), cerca de 0,5 g das amostras das marcas de cigarros analisadas, cada marca com 10 réplicas, e adicionou-se 10 mL de solução sulfonítrica (0,1% m m<sup>-1</sup> de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em mistura de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1) para dissolução parcial do material. Posteriormente, as amostras foram aquecidas a 90 °C, em bloco digestor modelo *DigiPrep* (SCP Science, Canadá), por 1 hora e 30 minutos. Após resfriamento à temperatura ambiente, as amostras foram centrifugadas por 3 minutos, a 3300 rpm, e o sobrenadante foi separado em um segundo tubo tipo falcon de 50 mL. Ao resíduo, foi acrescentado 10 mL de água ultrapura (Master System MS2000, GEHAKA, Brasil), homogeneizada a mistura e levada novamente a centrifugação, nas mesmas condições. Ao término desta etapa o sobrenadante presente nesse tubo falcon foi adicionado ao extrato previamente separado do primeiro tubo tipo falcon

de 50 mL utilizado, e à solução resultante foi pipetado um excesso de solução de  $\text{KMnO}_4$  (Vetec Ltda, Brasil) 5% m/v até a manutenção da sua forma oxidada, indicada pela coloração violeta na solução final (Limaverde & Campos, 1999), que podem ser armazenadas por até 5 dias em freezer com temperatura abaixo de  $0\text{ }^\circ\text{C}$  (Campos, 1980). Para garantir a qualidade dos resultados obtidos, todas as bateladas de preparo das amostras foram acompanhadas por uma medição de material de referência certificado NIST-SRM 1573a (*Tomato Leaves*) e dois brancos de preparo contendo todos os reagentes utilizados e seguindo o mesmo processo adotado para as amostras.

O procedimento para a determinação da concentração de Hg nas soluções foi adaptado de Gonçalves (2018) e consiste basicamente em adicionar, no momento da determinação instrumental, volume suficiente de uma solução de cloridrato de hidroxilamina (Vetec Ltda, Brasil) 10 % m/v apenas para a redução do excesso de  $\text{KMnO}_4$ , indicado pelo descoramento da solução. Em seguida as soluções foram avolumadas a 50 mL com água ultrapura (Master System MS2000, GEHAKA, Brasil), homogeneizadas e, de cada frasco foram retiradas 3 alíquotas de 10 mL para serem adicionadas ao frasco de geração de vapor frio de mercúrio. A redução do íon mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) a mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ) foi realizada com a adição de 2,0 mL de solução de cloreto estanoso 20 % m/v. Meio mililitro de uma solução de álcool etílico (10% m/v) foi adicionado a mistura com o intuito de diminuir quantidades de bolhas formadas dentro do frasco de reação. A vigorosa agitação da solução promoveu a liberação do vapor frio de mercúrio e a posterior condução deste vapor para a célula de absorção com o auxílio de ar comprimido como gás de arraste, que permitiu a determinação do metal. A Figura 28 ilustra resumidamente o processo de análise de Hg.

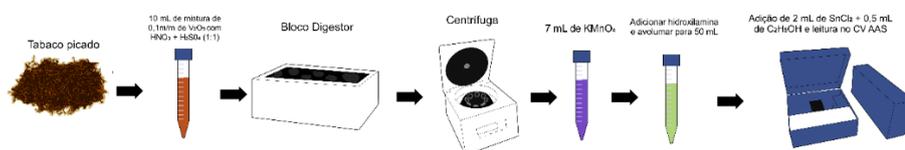


Figura 28 – Representação esquemática do processo de determinação da concentração de Hg (Do autor).

As determinações foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica modelo RA-915 equipado com gerador de vapor frio modelo RP-

91 (LUMEX, Rússia). A análise das soluções de calibração e das amostras preparadas foi realizada em triplicata, determinando as suas concentrações em  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e, a partir dos dados de preparo das amostras de cigarros, calculou-se suas concentrações em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

## 6.6 Determinação das concentrações dos metais pelo ICP-OES e ICP-MS

O método utilizado para a determinação dos metais nos cigarros foi adaptada da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC 930.05, 1990) e de Bernal et al. (2011). Em um primeiro momento, foram pesados, em cadinhos de porcelana, cerca de 1 g das amostras provenientes de cada marca de cigarros, com cada uma contendo 10 réplicas, previamente secas. Em seguida as amostras foram calcinadas em uma mufla a cerca de  $550^{\circ}\text{C}$  por um período de 6h. Após atingir a temperatura ambiente em dessecador, foi realizado a pesagem da massa restante em balança analítica para que, calculando a razão massa restante/ massa original, fosse possível calcular o teor de cinzas totais presente nos cigarros.

Após a pesagem do material calcinado, o mesmo foi solubilizado com 1 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado (Merck KGaA, Germany) e, posteriormente aquecido a  $100^{\circ}\text{C}$  em uma chapa aquecedora até evaporar todo o ácido adicionado. Em seguida adicionou-se 2 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado (Merck KGaA, Germany) na amostra calcinada, transferindo-a para um tubo falcon de 50 mL (Sarstedt AG & Co, Germany). Posteriormente, às amostras, foi acrescentado 23 mL de água ultrapura (Master System MS2000, GEHAKA, Brasil) sendo imediatamente centrifugadas por 5 minutos, a 3300 rpm. Após a centrifugação o sobrenadante foi separado em um segundo tubo tipo falcon de 50 mL, para finalmente ser possível a retirada de uma alíquota de 10 mL do extrato, transferindo-a para um tubo falcon de 10 mL (Sarstedt AG & Co, Germany), sendo encaminhado para a quantificação dos metais no ICP-OES e do As no DRC-ICP-MS. A Figura 29 ilustra resumidamente este processo de análise dos elementos por ICP-OES.

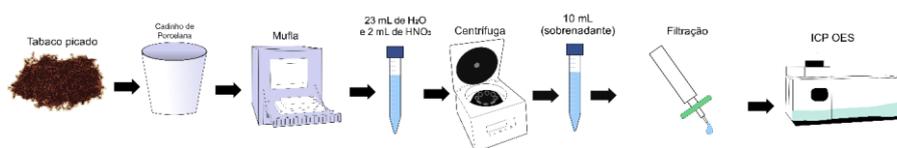


Figura 29 – Representação esquemática do processo de análise dos metais por ICP-OES (Do autor).

O ICP-OES modelo Optima 8300 DV (Perkin Elmer, USA) equipado com câmara ciclônica tipo twister (Glass Expansion, EUA) foi utilizado para determinar os teores dos elementos Ba, B, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr e Zn. Nessas análises adotou-se o método quantitativo, elaborando curvas de calibração para cada elemento analisado. Os elementos individuais foram especificados de acordo com o comprimento de onda de emissão inerente a cada elemento. O *software* do equipamento corrige automaticamente, em parte, também interferências espectrais, produzindo um relatório abrangente de cada elemento presente na amostra, juntamente com a sua concentração.

Na calibração do ICP-OES preparou-se um padrão intermediário de 100 mg.L<sup>-1</sup> a partir do padrão de calibração multielementar Merck 4: (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn) de 1000 mg.L<sup>-1</sup>. As concentrações dos padrões que constituíram a faixa linear de trabalho (0,1 até 10 mg.L<sup>-1</sup>) foram preparadas diluindo alíquotas do padrão intermediário em solução ácida (p.ex., 1 mL do padrão intermediário diluído em 10 mL na solução ácida para formar o ponto de 10 mg.L<sup>-1</sup> da faixa linear de trabalho).

A determinação de arsênio foi feita utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, equipado com uma célula de reação dinâmica, modelo Nexion 300X produzido pela PerkinElmer (Canadá). A introdução de amostras aquosas foi feita utilizando um nebulizador *Meinhard* e câmara e nebulização do tipo *Twister* (PerkinElmer, Canadá). A solução do padrão interno foi introduzida em linha diretamente no fluxo da amostra através de um tubo T.

A curva analítica do As foi preparada de forma similar as curvas analíticas utilizadas no ICP-OES. Para isto utilizou-se uma solução padrão aquosa de As, NIST-SRM 136f, de 1000 mg L<sup>-1</sup>, diluindo-a, formando um padrão intermediário de 100 mg L<sup>-1</sup> para que, a partir deste padrão intermediário, fosse preparados os pontos utilizados na curva de calibração.

A Tabela 2 ilustra os parâmetros operacionais utilizado no DRC-ICP-MS e ICP-OES durante as análises dos elementos estudados.

	<b>Parâmetros comuns</b>	
	ICP-OES	DRC-ICP-MS Nexion 300X
Potência da radiofrequência	1400 W	1100 W
Gerador de radiofrequência	27,12 MHz ( <i>free running</i> )	40,68 MHz ( <i>free running</i> )
Introdução da amostra	<i>Twinnabar concentric chamber</i>	<i>Cross Flow</i>
Vazão de aspiração da amostra (mL.min <sup>-1</sup> )	1,5	0,4
Vazão de Argônio (L.min <sup>-1</sup> )	15,00 (plasma)	17
	0,6 (auxiliar)	1
	0,55 (nebulizador)	0,94
Vazão de metano (mL.min <sup>-1</sup> )	-	0,3
RPq	-	0,45
RPa	-	-
Elementos determinados	( $\lambda$ , nm) Sr: 421,552; Mn: 257,610; Fe: 259,939; B: 249,772; Cu: 327,393; Co: 228,616; Ni: 231,604; Zn: 206,200; Cd: 228,802 e Ba: 455,403	<sup>75</sup> As
<i>Scanning mode</i>	-	<i>Peak-hopping</i>
<i>Spectral peak processing</i>	<i>Peak area</i>	-

<i>Dwell Time</i> (ms)	-	50
<i>Scans</i> por leitura	1	1
Leituras/replicatas	3	1
Número de replicatas	10	10

Tabela 2 – Parâmetros operacionais dos DRC-ICP-MS e ICP-OES utilizados neste trabalho (Do autor).

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 Resultados do processo de validação dos métodos propostos

Conforme mencionado, os métodos utilizadas na determinação das concentrações de metais presentes nos cigarros foram validadas conforme DOQ-CGCRE-008 (ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS, 2020).

Para uma maior compreensão de todos os procedimentos adotados na validação dos métodos propostos, elaborou-se um fluxograma, representado pela Figura 30.

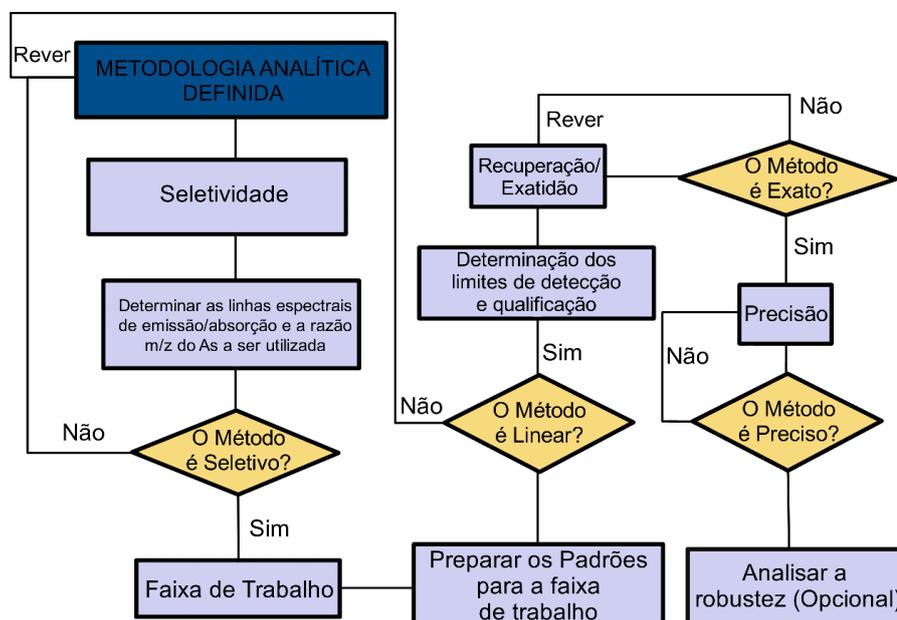


Figura 30 – Fluxograma para a Validação de Método (Adaptado pelo autor- INMETRO, 2011).

Deste modo, com exceção da robustez, todos os parâmetros de mérito presentes na Figura 30 foram avaliados para os métodos propostos.

### 7.1.1 Avaliação da sensibilidade e normalidade dos resultados analíticos

Para efetuar a análise da sensibilidade dos métodos propostos foram adotados os cálculos estatísticos recomendados pelo DOQ-CGCRE-008 (2020), que recomenda o cálculo através da razão entre as variâncias (teste F – *Snedecor*) dos dados obtidos com e sem matriz e o cálculo do teste de significância da diferença entre as médias (teste t de *Student*).

Os ensaios com matriz foram feitos coletando as réplicas da marca *Lucky Strike blue blend* e os ensaios sem matriz foram utilizados replicatas da solução padrão multielementar Merck 4. Para verificação da seletividade dos métodos propostos em relação aos elementos determinados por ICP-OES foram avaliados os espectros das amostras e dos padrões. As concentrações dos elementos na solução-padrão multielementar empregada na construção dos espectros foram definidas de acordo com comprimento de onda ( $\lambda$ ) de emissão para cada um dos elementos estudados e estão listadas na Tabela 3.

Elementos	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Ni, Cd e Co	0,1
Cu e B	0,5
Zn	1,0
Ba, Mn e Sr	5,0
Fe	10,0
Hg	0,12 (µg L <sup>-1</sup> )
As	5,0 (µg L <sup>-1</sup> )

Tabela 3 – Concentração das soluções-padrão utilizadas no processo de determinação da seletividade (Do autor).

A Equação 14 demonstra o cálculo do teste F- *Snedecor* e a Equação 15 demonstra o cálculo do t de *Student*. O teste F foi utilizado para verificar se existe diferença estatística entre as variâncias das amostras com e sem matriz e o teste t foi utilizado para verificar a existência de uma diferença entre as médias dos sinais analíticos das amostras com e sem a matriz do cigarro.

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (14)$$

Onde,

$S_1^2$  e  $S_2^2$  são as variâncias de cada amostra, sendo a maior variância representando o numerador

$$t_{calculado} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{combinado}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (15)$$

Onde,

$$S_{combinado} = \text{desvio-padrão combinado, expresso por } S_{combinado} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1-1) + s_2^2(n_2-1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

$\bar{X}_1 - \bar{X}_2$  = Média das respostas dos analitos em amostra com e sem matriz na mesma faixa de concentração.

A sensibilidade do método foi determinada pelos testes estatísticos e testes de adição de analito. Os resultados obtidos na avaliação da sensibilidade através dos espectros de emissão dos elementos analisados por ICP-OES estão dispostos na Figuras 31. A partir desta figura é possível notar que os perfis dos picos de emissão dos elementos das soluções das amostras calcinadas dos cigarros possuem os mesmos formatos dos respectivos perfis dos picos de emissão das soluções – padrão.

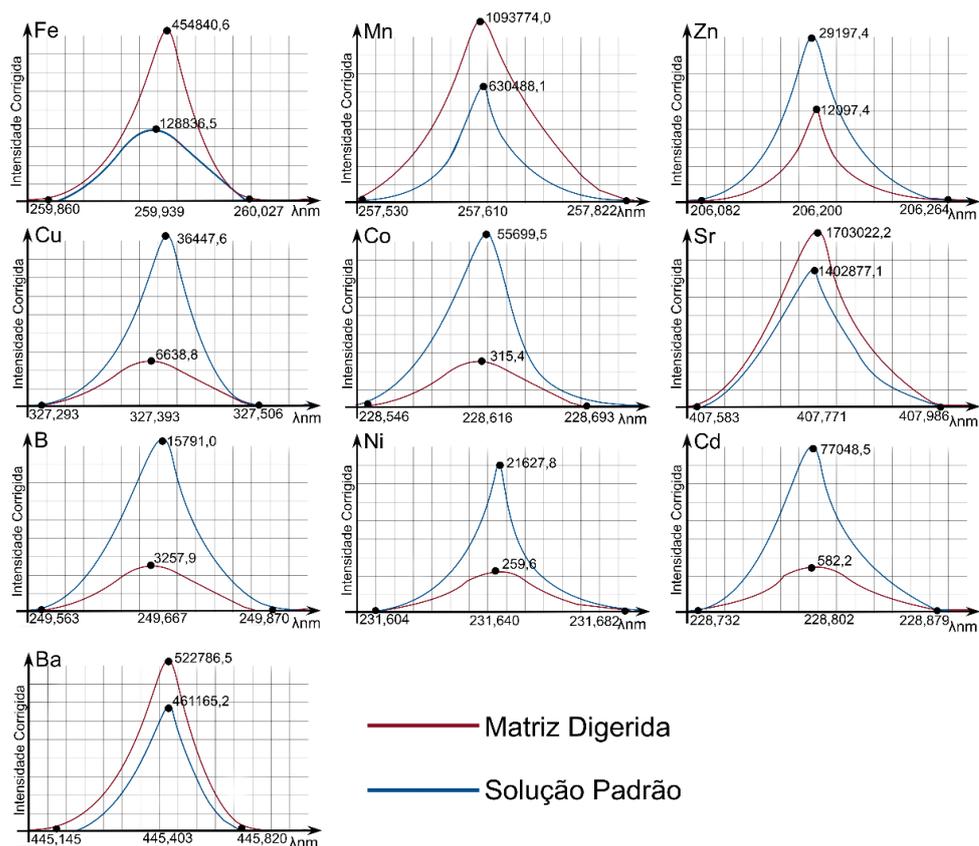


Figura 31 – Espectros de emissão das soluções – padrão (linha azul) e de uma das soluções das amostras de matriz digerida (linha vermelha) na região próxima ao  $\lambda$  de emissão dos elementos estudados (Do autor).

A Tabela 4 representa os valores obtidos na avaliação estatística da seletividade utilizando o teste F de *Snedecor* de homogeneidade de variâncias nas medidas de intensidade de emissão das soluções padrões e das amostras de cigarros e o teste t de diferença entre as médias e adotou-se o valor de  $n = 3$ ,  $F_{\text{tab}} = 19,00$  e  $t_{\text{tab}} = 2,78$ .

Elementos	Variância Sem matriz	Variância com matriz	F <sub>cal</sub>	t <sub>cal</sub>
As	2925,15	10559,65	3,61	1,79
Ba	84187,02	1073384,53	12,75	1,28
B	13053,06	33298,22	2,55	2,25
Cd	9604,75	20164,28	2,1	2,33
Co	7583,22	22928,15	3,02	2,21
Cu	88804,36	269446,98	3,03	2,75
Fe	195425,98	510998,65	2,61	2,38
Mn	798925,32	4555789,225	5,70	1,98
Hg	2,33	4,33	3,45	0,68
Ni	18555,98	98998,76	5,33	2,29
Sr	29335,8	112666,25	3,83	1,65
Zn	58995,66	210998,65	3,57	2,22

Tabela 4 – Análise do teste F – Snedecor e teste t de Student para avaliar o efeito da matriz na curva analítica (Do autor).

Todos os valores de  $t_{cal}$  obtidos foram inferiores aos valores de  $t_{tab}$ , indicando que não existe uma diferença estatística entre as médias de sinais das amostras com e sem matriz, reforçando, portanto, a conclusão de que não existe interferência de matriz nos métodos desenvolvidos. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) variaram entre 0,9998 e 1 para as curvas com e sem matriz. No entanto, apesar dos resultados obtidos através do teste-T, verifica-se, nas Figuras 32 e 33, três comportamentos distintos:

- Mesma inclinação para as curvas com e sem matriz da amostra, como no caso de Ba, B, Co, Cu e Hg, que corroboram os resultados obtidos através do teste -T nas faixas de concentrações estudadas.
- Uma maior sensibilidade nas curvas com a matriz da amostra, como no caso de Cd, Fe, Mn, Ni, Sr e Zn, em que a presença de metais alcalinos nas amostras diminui o efeito de ionização e aumentam o sinal analítico relacionado com a emissão de fótons característicos do elemento.
- Uma menor sensibilidade na curva com a matriz da amostra, verificado no caso do As, o único elemento determinado por DRC-ICP-MS, onde a diminuição da espécie  $As^+$  diminui a sensibilidade analítica.

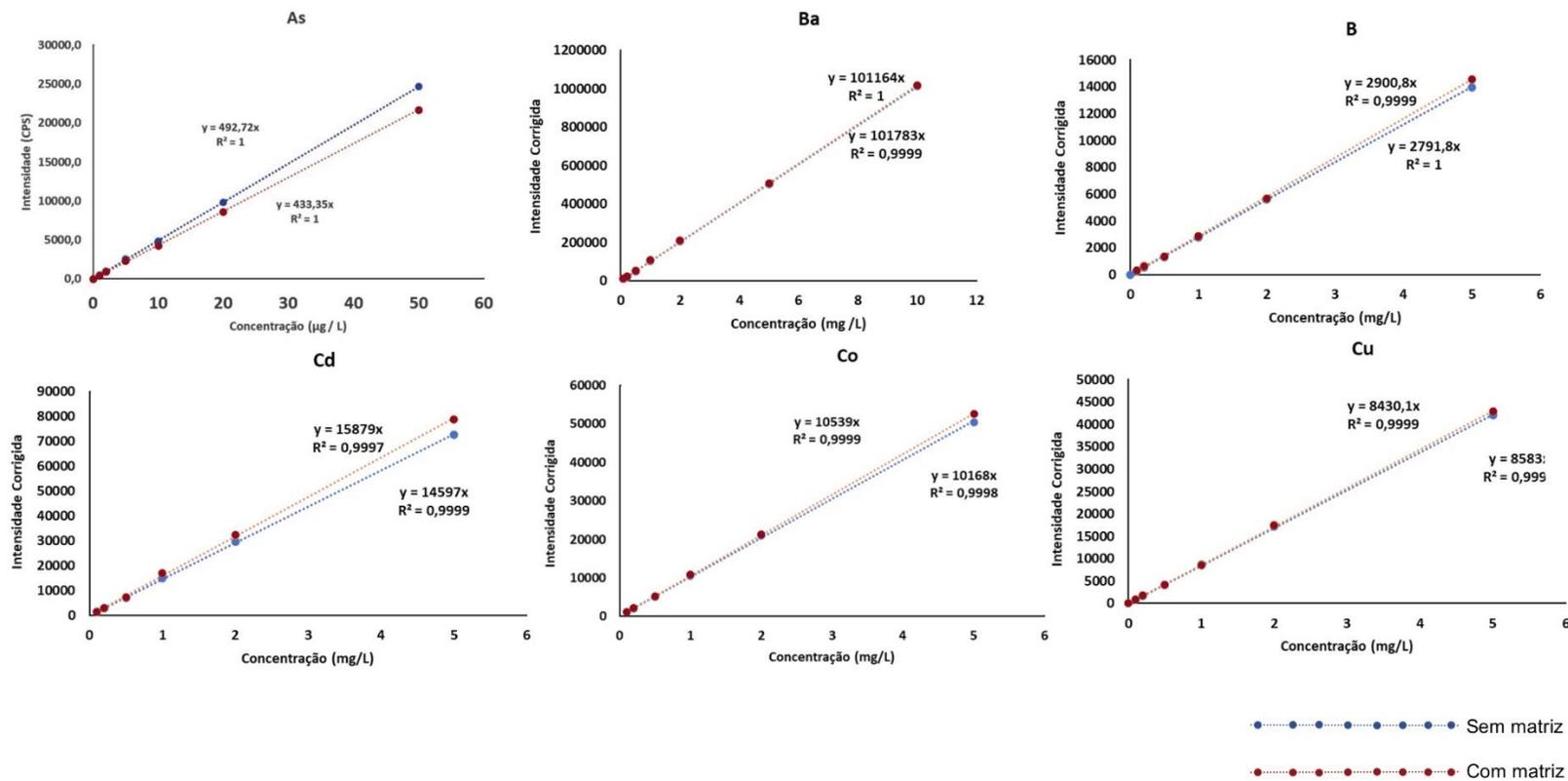


Figura 32 – Curvas analíticas com e sem matriz para os elementos As, Ba, B, Cd, Co, Cu (Do autor).

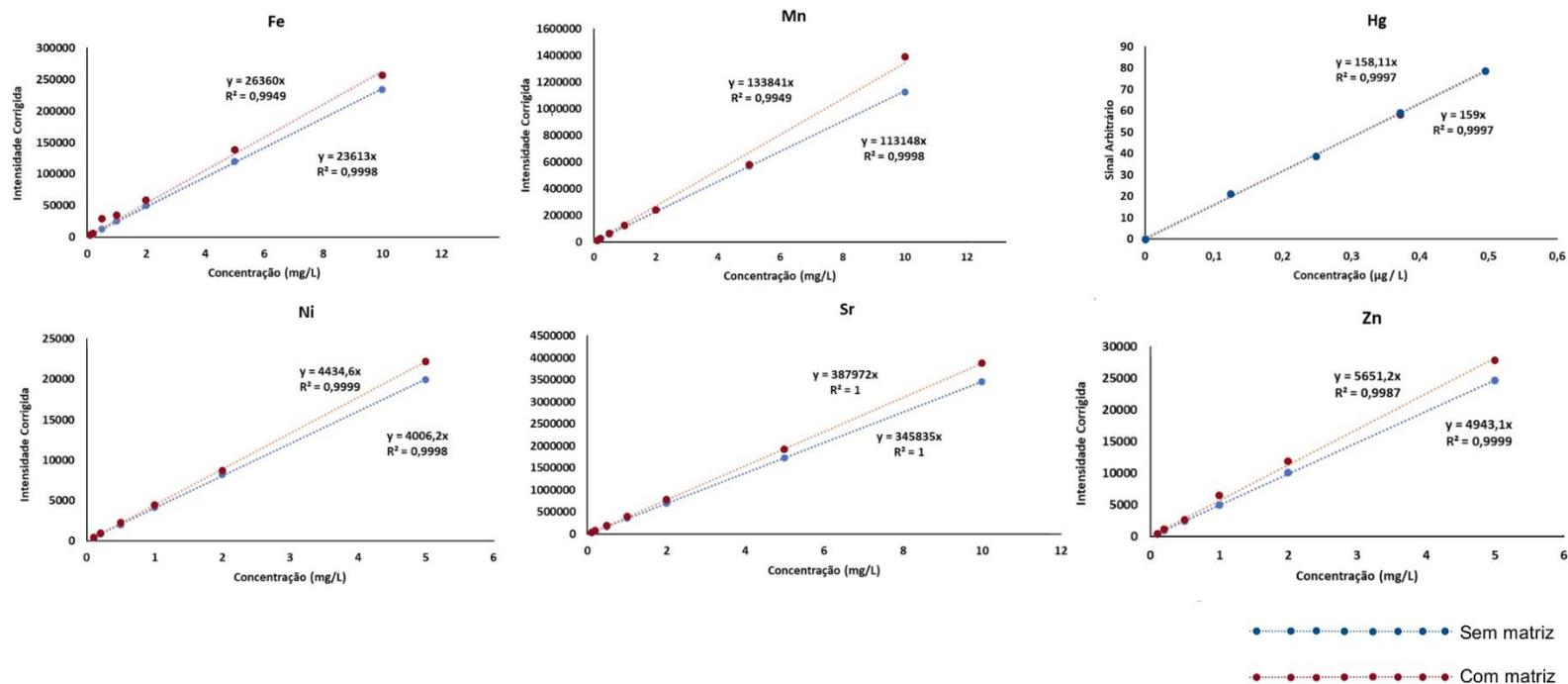


Figura 33 – Curvas analíticas com e sem matriz para os elementos Fe, Mn, Hg, Ni, Sr e Zn (Do autor).

Os testes para a verificação de normalidade de uma certa distribuição têm como objetivo verificar se as distribuições analisadas seguem uma distribuição estatística normal. Existem diversos testes estatísticos que podem ser utilizados para a verificação desta hipótese, dentre eles destaca-se o teste de Shapiro – Wilk.

O teste de Shapiro-Wilk, idealizado em 1965 (SHAPIRO; WILK, 1965) tem como objetivo investigar a hipótese de normalidade de uma determinada população a partir de uma amostra. A principal vantagem deste teste acaba sendo a sua alta sensibilidade para as análises, mesmo se o conjunto populacional a ser testado seja pequeno. (SHAPIRO; WILK, 1965; CARVALHO, 2017).

O teste baseia-se no cálculo de uma variável  $W$ , a partir da Equação 16. Os coeficientes  $a_i$ , constantes geradas a partir de meio, variâncias e covariâncias da ordem estatística de uma amostra de tamanho  $n$  e uma distribuição normal, é calculado de acordo com a Equação 17.

$$W = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i x_i)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (16)$$

$$a = (a_1, a_2, \dots; a_n) = \frac{m \cdot V^{-1}}{(m \cdot V^{-1} \cdot V^{-1} \cdot m)^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

Onde,

$m$  = vetor de dimensão  $n$  correspondendo aos valores esperados de  $x$

$V$  = matriz de covariância de  $x$ , de dimensão  $n \times n$ .

A hipótese nula, ou seja, a hipótese de que a amostra vem de uma distribuição normal, é aceita se o  $W_{cal}$  for maior que o  $W_{tab}$ , para um determinado nível de significância ( $\alpha$ ). A hipótese alternativa será aceita se o  $W_{cal}$  for inferior ao  $W_{tab}$ , para um nível de significância ( $\alpha$ )

Portanto, neste trabalho aplicou-se este teste sobre os valores dos resíduos de cada curva analítica estudada, verificando a normalidade das distribuições analisadas. Todos os testes foram realizados utilizando o programa *PAST*, e os resultados de  $W_{tab}$  foram obtidos a partir de uma tabela, presente no Anexo A, sendo estimados de acordo com o número de resíduos ordenados de cada curva analítica, sendo  $n = 6$ ,  $W_{tab} = 0,788$  para as curvas de calibração de As, B, Cd, Co, Cu e Ni,  $n = 7$ ,  $W_{tab} = 0,803$  para as curvas de calibração do Ba, Fe, Mn, Sr e Zn e  $n = 4$ ,  $W_{tab}$

= 0,748 para a curva de calibração do Hg. Todos os valores de  $W_{tab}$  foram obtidos para um nível de significância de 5%, e os resultados obtidos estão disposto na Tabela 5.

<b>Analito medido</b>	<b><math>W_{cal}</math></b>	<b><math>W_{tab}</math></b>
As	0,85	0,788
B	0,85	0,788
Ba	0,90	0,803
Cd	0,90	0,788
Co	0,96	0,788
Cu	0,84	0,788
Fe	0,96	0,803
Hg	0,87	0,748
Mn	0,96	0,803
Ni	0,97	0,788
Sr	0,95	0,803
Zn	0,86	0,803

Tabela 5- Resultados do teste de Shapiro-Wilk obtidos na análise dos resíduos das curvas analíticas (Do autor).

A partir dos resultados presentes na Tabela 5 percebe-se que todos os valores de  $W_{cal}$  foram superiores aos valores de  $W_{tab}$ , indicando, portanto, que os resíduos das curvas analíticas estudadas seguiam a distribuição normal homogênea nos pontos de concentrações observados, possibilitando assim a aplicação de testes estatísticos paramétricos, como por exemplo a ANOVA de fator único.

### **7.1.2 Avaliação da linearidade e da homocedasticidade dos resultados analíticos**

Conforme mencionado, utilizou-se alíquotas do padrão multielementar Merck 4 para a construção das curvas analíticas de padrão externo do Ba, B, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr e Zn, no intervalo de concentração de 0,1 a 10 mg.L<sup>-1</sup>. Uma curva analítica para o Hg utilizando CV-AAS, no intervalo de concentração de 0,12 a 0,50 µg.L<sup>-1</sup> e uma curva analítica para o As no intervalo de concentração de 1 até 50 µg.L<sup>-1</sup> utilizando o ICP-MS também foram produzidas. Todas essas curvas se encontram disponíveis no Apêndice A.

As regressões lineares foram feitas utilizando o método dos mínimos quadrados a partir dos resultados obtidos para a construção das curvas, onde foram determinados os coeficientes angulares (a) e de determinação ( $R^2$ ). Com o objetivo de averiguar a normalidade e a linearidade das curvas analíticas, analisou-se os resíduos da regressão linear das curvas estudadas.

A homocedasticidade dos pontos das curvas analíticas foi verificada de duas formas, sendo a primeira delas através de um teste estatístico, denominado teste de *Cochran*. Este teste é fundamentado na comparação entre a variância máxima de um dos sinais analíticos presentes na curva de calibração e as demais variâncias de cada ponto. Deste modo, calcula-se o parâmetro  $C_{calc}$ , através da Equação 18, comparando-o com o valor crítico tabelado ( $C_{tab}$ ), para um determinado número de replicatas (n) e de níveis de concentração (k) utilizados na construção de cada curva analítica. O modelo é considerado homocedástico se o valor de  $C_{calc}$  for inferior ao valor de  $C_{tab}$  (VIANNA, 2018). Os valores de  $C_{tab}$  para este teste estatístico encontra-se disponível no Anexo B.

$$C_{calc} = \frac{S_{máx}^2}{\sum S^2} \quad (18)$$

Os valores de  $C_{cal}$  foram calculados para, posteriormente serem comparados com os valores críticos tabelados ( $C_{tab}$ ). Os resultados foram obtidos sendo  $n = 2$ ,  $k = 6$  e  $C_{tab} = 0,7808$  para as curvas de calibração de As, B, Cd, Co, Cu e Ni,  $n = 2$ ,  $k = 7$  e  $C_{tab} = 0,7271$  para as curvas de calibração do Ba, Fe, Mn, Sr e Zn e  $n = 2$ ,  $k = 4$  e  $C_{tab} = 0,9065$  para a curva de calibração do Hg, sendo que todos os valores de  $C_{tab}$  foram obtidos para um nível de significância de 5%

Para atestar a significância estatística das regressões propostas, utilizou-se o suplemento “Análise de dados” do *Microsoft Excel*, onde comparou-se os valores de  $F_{cal}$  com os valores de  $F_{tab}$ , sendo este último calculado pela função INVF, que possui três argumentos. O primeiro é o nível de significância, preenchido com o valor de 0,05, o segundo é o número de graus de liberdade da regressão, preenchido com o valor de 1 e o último é o grau de liberdade dos resíduos, preenchido de acordo com o resultado de cada curva. No Apêndice B tem-se as tabelas geradas para cada uma das regressões analisadas.

Na Tabela 6 são apresentados os coeficientes angulares de determinação das curvas analíticas analisadas, além dos valores obtidos para o teste de Cochran,  $F_{cal}$  e  $F_{tab}$  dos modelos de regressões propostos.

<b>Analito medido</b>	<b>Coefficiente angular</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>C<sub>cal</sub></b>	<b>F<sub>cal</sub></b>	<b>F<sub>tab</sub></b>
As	507,05	0,9999	0,75	21965,44	7,71
B	3672,3	1	0,66	363728,24	7,71
Ba	162413	0,9999	0,50	23615,31	6,61
Cd	17674	1	0,65	135778,2	7,71
Co	13140	1	0,67	175053,31	7,71
Cu	10137	1	0,63	48279,14	7,71
Fe	29221	0,9999	0,70	31889,31	6,61
Hg	136,437	0,9997	0,58	5224,06	10,13
Mn	137998	0,9996	0,62	11001,88	6,61
Ni	5531,8	1	0,52	229535,81	7,71
Sr	518959	0,9998	0,68	19254,91	6,61
Zn	6780,3	0,9999	0,69	34102,05	6,61

Tabela 6 – Resultados obtidos para os coeficientes das curvas analíticas, teste de Cochran,  $F_{cal}$  e  $F_{tab}$  (Do autor).

Os valores encontrados para os coeficientes de determinação foram, em todos os casos, superiores a 0,999, significando que o modelo linear consegue explicar mais de 99% da variância dos pontos da curva, sugerindo, portanto, que este modelo proposto para cada curva realmente é válido. Outra forma de se verificar isto é comparando os valores de  $F_{cal}$  e  $F_{tab}$ , sendo que em todos os casos os valores calculados foram superiores aos valores tabelados, corroborando com a informação da análise dos coeficientes de determinação, indicando que os modelos lineares propostos são estatisticamente relevantes.

Além disto, todos os valores de  $C_{cal}$  foram inferiores aos valores de  $C_{tab}$ , indicando, portanto, que todos os sistemas analisados apresentavam variância homogênea nos pontos de concentrações estudados, constituindo assim um conjunto de sistemas homocedásticos.

As Figuras 34 e 35 ilustram os resíduos das regressões plotados pelos valores das concentrações das curvas estudadas. A partir desses gráficos é possível perceber que os resíduos apresentam comportamentos aleatórios ao redor do eixo das abscissas, indicando um possível comportamento linear do modelo.

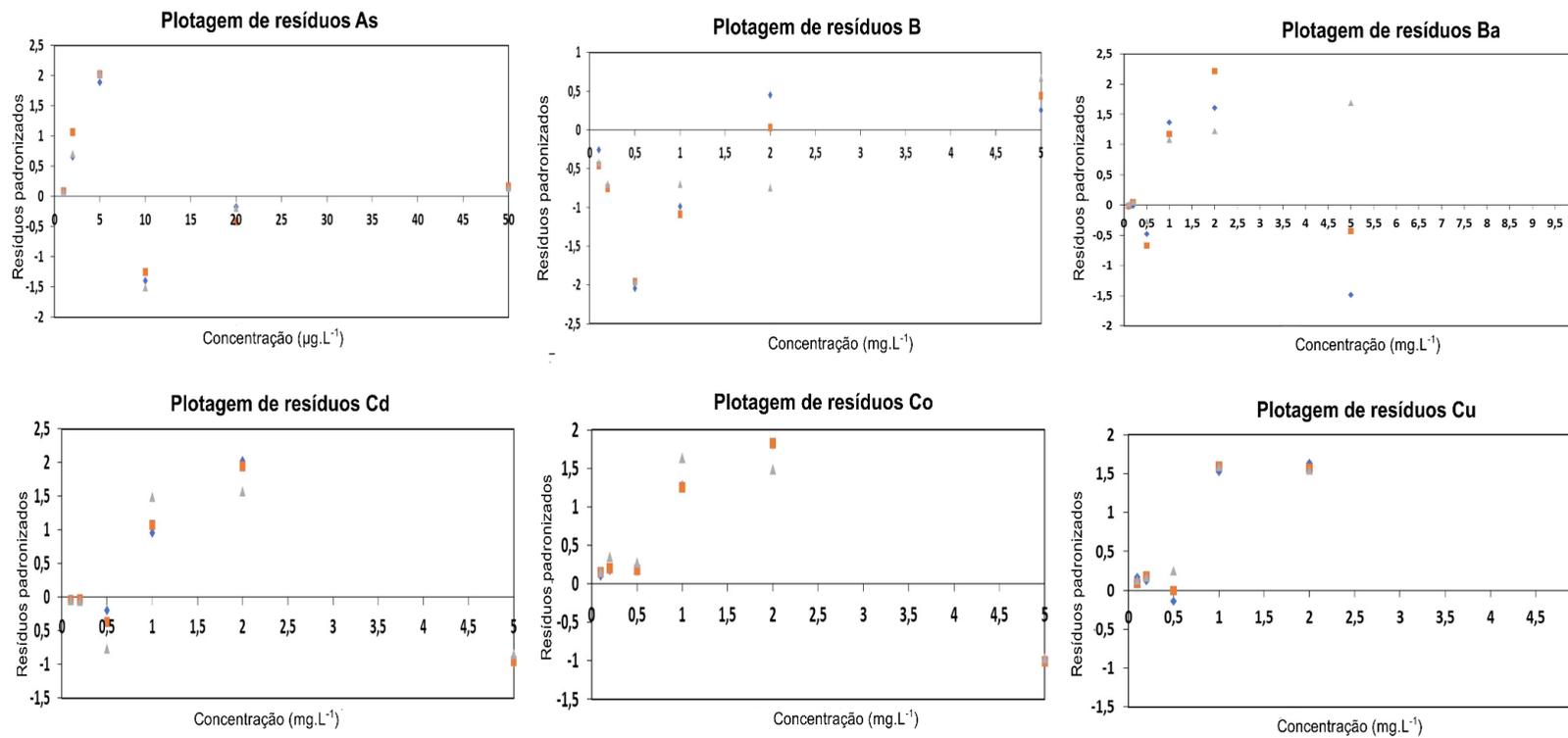


Figura 34 – Gráficos de resíduos das curvas analíticas dos elementos As, Ba, B, Cd, Co e Cu (Do autor).

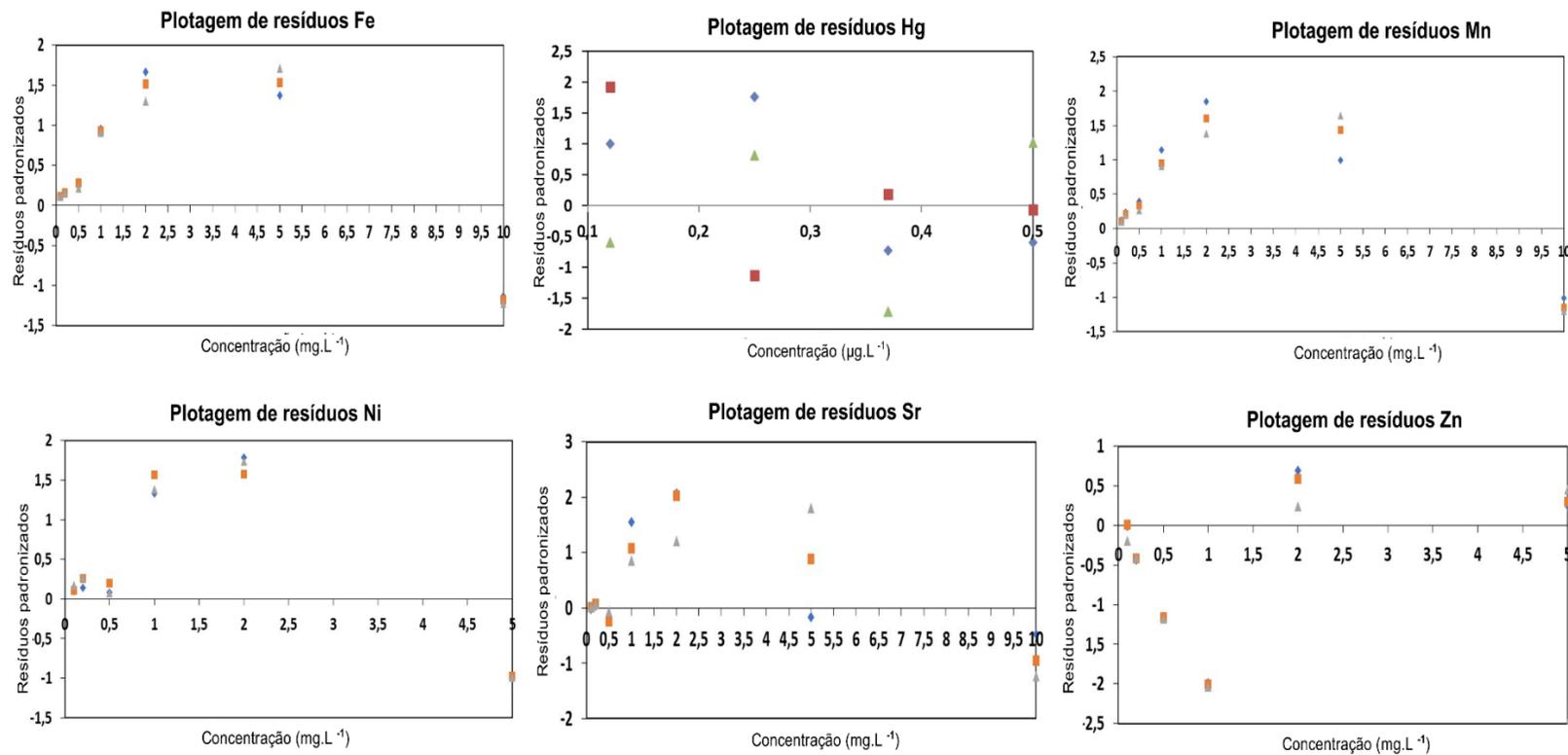


Figura 35 – Gráficos de resíduos das curvas analíticas dos elementos Fe, Mn, Hg, Ni, Sr e Zn (Do autor)

### 7.1.3 Limites de detecção e limites de quantificação obtidos

Os limites de detecção e quantificação são considerados parâmetros de mérito que definem a sensibilidade do método desenvolvido. O LD e LQ instrumentais foram calculados conforme descrito pelas Equações 13 e 14, sendo que os cálculos do LD e LQ do método foram realizados de acordo com o fator de diluição adotado na análise de cada elemento. A Tabela 7 dispõe os valores de LD e LQ instrumental e do método obtidos.

<b>Analitos</b>	<b>LD instrumental (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>LD do método (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>LQ instrumental (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>LQ do método (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>
As	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,15	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Ba	0,18	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,52	$1,5 \cdot 10^{-2}$
B	1,5	$4,2 \cdot 10^{-2}$	4,9	0,12
Cd	2,7	$7,2 \cdot 10^{-2}$	9,0	0,22
Co	1,0	$2,5 \cdot 10^{-2}$	3,4	$8,3 \cdot 10^{-2}$
Cu	2,5	$6,1 \cdot 10^{-2}$	8,2	0,20
Fe	1,6	$4,1 \cdot 10^{-2}$	5,3	0,13
Hg	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Mn	0,27	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,91	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Ni	3,3	$8,2 \cdot 10^{-2}$	11,0	0,27
Sr	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,18	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Zn	4,2	0,11	14,0	0,35

Tabela 7 – Valores dos LD e LQ instrumentais e dos métodos propostos (Do autor).

Para efeito de comparação, buscou-se na literatura valores de LD e LQ de diferentes métodos de análise dos metais neste trabalho, sendo que os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 8.

País	EUA		Brasil		Brasil		Espanha	
Referência	SWAMI;JUDD;ORSINI (2012)		SILVA et al. (2016)		VIANA; MENEZES-FILHO (2011)		ARMENDÁRIZ et al. (2015)	
Equipamento utilizado	CV-AAS (para o Hg), geração de hidreto acoplado com ICP-MS (para o As) e ICP-OES para os demais elementos		AAS por chama		AAS por forno de grafite		ICP-OES	
Elementos	LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
As	0.135	-	-	-	0.01	-	-	-
Ba	0.029	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0.003	-	0,03	0,11	0.02	-	0.0003	0.001
Co	0.007	-	0,21	0,71	-	-	0.0006	0.002
Cu	0.142	-	0,05	0,19	-	-	-	-
Fe	-	-	0,23	0,76	-	-	-	-
Hg	0.020	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0.090	-	0,12	0,41	-	-	0.002	0.008
Ni	0.130	-	-	-	0.03	-	-	-
Sr	0.050	-	-	-	-	-	0.0007	0.003
Zn	0.040	-	0,07	0,24	-	-	-	-

Tabela 8– Valores de LD e LQ dos elementos analisados encontrados na literatura (Do autor).

Deste modo, os limites de detecção e quantificação apresentados neste trabalho, em geral, se mostram próximos aos encontrados na literatura. Nota-se que as calibrações externas no ICP-OES permitiram, em teoria, a detecção e quantificação de concentrações menores de metais, quando comparados com os resultados da literatura de análises por outras técnicas (AAS ou ICP-MS).

#### 7.1.4 Exatidão, precisão e precisão intermediária dos métodos propostos

Conforme mencionado anteriormente, analisou-se o material de referência certificado NIST-SRM 1573a (*Tomato Leaves*) com o intuito de avaliar a exatidão e precisão dos métodos propostos. Os percentuais de recuperação e desvio padrão relativo (DPR) encontrados para o material de referência certificado, empregando-se os diferentes métodos propostos, encontram-se na Tabela 9.

<b>Material de Referência NIST-SRM 1573a</b>				
<b>Elementos</b>	<b>Concentração encontrada (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração do material de referência (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rec (%)</b>	<b>DPR (%)</b>
<b>As</b>	(0,118 ± 0,002)	(0,112 ± 0,004)	105,2	1,7
<b>Ba</b>	(54,33 ± 1,69)	63	86,2	3,1
<b>B</b>	(31,09 ± 0,72)	(33,3 ± 0,7)	93,4	2,3
<b>Cd</b>	(1,23 ± 0,06)	(1,52 ± 0,04)	80,9	5,0
<b>Co</b>	(0,46 ± 0,016)	(0,57 ± 0,02)	80,7	3,6
<b>Cu</b>	(5,37 ± 0,27)	(4,70 ± 0,14)	114,3	4,9
<b>Fe</b>	(275,89 ± 5,52)	(368 ± 7)	89,49	2,0
<b>Hg</b>	(0,031 ± 0,0002)	(0,034 ± 0,004)	90,3	3,1
<b>Mn</b>	(219,31 ± 3,75)	(246 ± 8)	106,7	1,7
<b>Ni</b>	(1,20 ± 0,055)	(1,59 ± 0,07)	85,9	4,6
<b>Sr</b>	(86,55 ± 1,77)	85	101,8	2,0
<b>Zn</b>	(28,11 ± 0,84)	(30,9 ± 0,7)	91,0	3,0

Tabela 9 - Resultados de DPR e recuperação obtidos para o SRM pelos métodos aplicados (Do autor).

Os valores obtidos para recuperação do SRM indicam a boa exatidão dos resultados, visto que todos se apresentam na faixa de recuperação de 80 a 120 % em relação aos valores de concentração certificados. Os baixos valores de DPR encontrados, todos menores do que 10 %, indicam a boa precisão dos métodos analíticos propostos.

A precisão intermediária se refere a testes executados sob condições variadas, chamadas de condições de reprodutibilidade; no caso deste trabalho a condição escolhida foi a leitura do mesmo material certificado, com intervalo de tempo entre um e outro de um de três meses (Primeira medição:01/09/2021 e segunda medição: 29/12/2021) e a terceira medição : 29/03/22 (Apêndice C), também utilizando a análise de variância.

A Tabela 10 ilustra os valores de  $F_{cal}$  e  $F_{tab}$  baseado nos valores de resultados obtidos através da ANOVA de fator único, presentes detalhadamente no Apêndice C.

<b>Material de Referência NIST-SRM 1573a</b>		
<b>Elementos</b>	<b><math>F_{cal}</math></b>	<b><math>F_{tab}</math></b>
As	0,12	3,88
Ba	0,48	3,88
B	2,96	3,88
Cd	0,57	3,88
Co	0,79	3,88
Cu	0,04	3,88
Fe	2,61	3,88
Hg	1,60	3,88
Mn	3,53	3,88
Ni	1,11	3,88
Sr	2,39	3,88
Zn	1,87	3,88

Tabela 10 – Valores de  $F_{cal}$  e  $F_{tab}$  da ANOVA para as medições trimestrais do material certificado (Do autor).

Portanto, de acordo com os valores obtidos na Tabela 9 é possível afirmar que não existem diferenças significativas entre as replicatas e as medições, pois os valores de  $F_{cal}$  são menores que os valores do  $F_{tab}$

Todas essas informações deste capítulo permitem afirmar que os métodos analíticos aplicados neste trabalho e os procedimentos utilizados no preparo das amostras analisadas por ICP-OES, ICP-MS (calcinação e dissolução em solvente aquoso) e CV-AAS (decomposição ácida em bloco digestor) são seletivos, sensíveis (apresentando baixos valores de LD e LQ), precisos, exatos, além dos resíduos das curvas analíticas obtidas seguirem a distribuição normal e seguirem uma distribuição homocedásticas.

## 7.2 Estudo sobre a qualidade dos cigarros analisados

### 7.2.1 Avaliação estatística das concentrações dos metais no cigarro

Após a validação dos métodos de análises, buscou-se aplicá-los nas amostras de cigarros das 10 marcas escolhidas. Inicialmente foi avaliado se as concentrações dos metais nos cigarros apresentavam variações em maços de cigarros fabricados do mesmo lote e maços de cigarros de lotes diferentes. Para isto utilizou-se amostras da marca Lucky Strike *blue blend*, avaliando as concentrações de 4 maços fabricados em 15/02/2021 e 4 maços fabricados nas seguintes datas: 30/07/2021, 09/08/2021, 30/09/2021 e 14/10/2021. Para comparar cada uma das concentrações obtidas utilizou-se a ANOVA de fator único, calculada através da ferramenta “Análise de dados” do *Microsoft Excel*. A Tabela 11 ilustra, resumidamente, os valores de F obtidos para a comparação das concentrações de metais presente nos maços do mesmo lote de fabricação, sendo que uma descrição mais detalhada se encontra presente no Apêndice D.

**Maços de cigarros Lucky Strike *blue blend* fabricados no dia 15/02/2021**

Elementos	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>
As	1,26	3,24
Ba	1,49	3,24
B	2,30	5,29
Cd	1,81	5,29
Co	0,74	5,29
Cu	0,87	3,24
Fe	1,34	5,29

Hg	2,73	3,24
Mn	1,08	5,29
Ni	1,09	5,29
Sr	0,65	3,24
Zn	2,84	5,29

Tabela 11 – Resultado da ANOVA das concentrações de metais de maços do mesmo lote (Do autor).

A partir dos resultados descritos na Tabela 11 é possível afirmar que não existe diferença estatística entre os valores de concentrações dos metais analisados obtidos em maços Lucky Strike *blue blend* do mesmo lote de fabricação, pois os valores de  $F_{cal}$  são menores que os valores do  $F_{tab}$ . Com o intuito de se realizar uma simplificação da análise estatística, considerou-se que os resultados obtidos para esta marca representam estatisticamente as outras nove marcas analisadas.

A Tabela 12 ilustra, resumidamente, os valores de F obtidos para a comparação das concentrações de metais presente em maços de cigarros de lotes de fabricação diferentes, sendo que uma descrição mais detalhada se encontra presente no Apêndice E.

Datas de fabricação	30/07/2021	09/08/2021	30/09/2021	14/10/2021
<b>Elementos</b>	$F_{cal}$		$F_{tab}$	
As	1,09		3,24	
Ba	1,88		3,24	
B	<b>29,72</b>		3,24	
Cd	1,71		5,29	
Co	1,43		3,24	
Cu	2,29		3,24	
Fe	0,55		3,24	
Hg	1,82		3,24	
Mn	<b>3,45</b>		3,24	
Ni	2,86		3,24	
Sr	1,54		3,24	
Zn	2,44		3,24	

Tabela 12 – Resultado da ANOVA das concentrações de metais de maços de lotes diferentes (Do autor).

A partir dos resultados descritos na Tabela 12 é possível afirmar que existe diferença estatística entre os valores de concentrações de B e Mn, pois os valores de  $F_{cal}$  foram superiores aos valores de  $F_{tab}$ . Os outros metais analisados não apresentaram diferença estatística.

### 7.2.2 Análise das concentrações dos metais obtidas nas marcas de cigarros estudadas

Antes de estimar os teores dos metais buscou-se estimar a massa de cigarro por maço e o valor médio de massa por cigarro de cada marca estudada. A Tabela 13 dispõe esses resultados.

Marcas de cigarros	Média da massa por maço (g)	Média da massa por cigarro (g)
<i>Lucky Strike blue blend</i>	11,69	0,584
<i>Marlboro Red Selection</i>	12,59	0,630
<i>Gift</i>	14,16	0,708
<i>Eigth King Size</i>	14,12	0,706
<i>San Marino King Size</i>	13,04	0,652
<i>Chesterfield Terras Brasileiras</i>	12,95	0,648
<i>Rothmans blue</i>	12,62	0,631
<i>Dunhill Carlton blend</i>	11,60	0,580
<i>Camel blue</i>	10,89	0,544
<i>Winston Classic</i>	12,78	0,639

Tabela 13 – Massa por maço e por cigarro das marcas estudadas (Do autor).

A partir dos valores expressos na Tabela 13, é possível perceber que as três marcas de cigarros paraguaias, *Gift*, *Eigth King Size* e *San Marino* apresentam os três maiores valores de massa de tabaco por maço de cigarro e por cigarro presente na cartela dentre as marcas estudadas. Isso significa que os fumantes consumidores destas marcas estarão expostos a uma quantidade maior de tabaco por cartela,

podendo significar uma maior exposição aos metais presentes nas fumaças dos cigarros.

Os valores de concentrações dos metais, em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , analisados em cada marca, bem como os seus respectivos desvios-padrões estão dispostos na Tabela 14. Com relação as concentrações de Cu encontrados, destacam-se as marcas *Winston Classic*, *Rothmans blue* e *Lucky Strike blue blend*, que apresentam as maiores concentrações desse elemento, possuindo valores cerca de quatro vezes superiores aos encontrados em cigarros falsificados e legalizados nos Estados Unidos, com os valores médios de ( $3,7$  e  $2,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) respectivamente, e cigarros legalizados na Turquia com ( $2,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) (BARLAS et al.,2001 ; SWAMI, JUDD e ORSINI, 2009).

Com relação as concentrações de Mn encontrados, destacam-se as marcas *Gift*, *Marlboro Red Selection* e *Winston Classic*, possuindo valores cerca de cinco vezes superiores aos encontrados em cigarros vendidos legalmente no Paquistão, com a média de ( $45,03 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), além de possuírem valores similares aos encontrados em cigarros falsificados no Reino Unido, com o valor de  $226 \mu\text{g.g}^{-1}$  (AJAB, YASMEEN et al.,2008; STEPHENS, CALDER E NEWTON,2005).

Com relação as concentrações de Zn encontradas, destacam-se as marcas *Gift*, *Camel blue* e *Chesterfield Terras brasileiras*, possuindo valores similares os encontrados em estudos realizados em cigarros legalizados na Índia ( $27,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Irã ( $27,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) e possuindo valores inferiores aos encontrados em cigarros falsificados do Reino Unido ( $49,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) (STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005; VERMA, YADAV e SINGH, 2010 ; POURKHABBAZ e POURKHABBAZ, 2012).

Com relação as concentrações de Fe encontradas, destacam-se as marcas *Camel blue*, *Rothmans blue* e *Lucky Strike blue blend*, apresentando valores inferiores aos encontrados em cigarros falsificados e legalizados no Reino Unido ( $588 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $346 \mu\text{g.g}^{-1}$ , respectivamente) (STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005). Com relação as concentrações de Co, destacam-se as marcas *Camel blue*, *Winston Classic* e *Gift*, apresentando valores similares aos encontrados em cigarros legalizados na Índia, com valores de  $0,91 \mu\text{g.g}^{-1}$  (VERMA, YADAV e SINGH, 2010).

Com relação as concentrações de Ni encontradas, destacam-se as marcas *Camel blue*, *Winston Classic* e *Dunhill Carlton blend*, que apresentam valores

inferiores os encontrados em cigarros legalizados na Índia e na China ( $3,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $2,23 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente) (O'CONNOR et al., 2010, VERMA, YADAV e SINGH, 2010). Com relação as concentrações de Cd encontradas, destacam-se as marcas *Camel blue*, *Winston Classic* e *Chesterfield Terras Brasileiras*, que apresentam valores inferiores aos encontrados em um estudo sobre os cigarros franceses legalizados, com o valor de  $4,38 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (AGBANDJI et al., 2012).

Com relação as concentrações de As encontradas, destacam-se as marcas *Lucky Strike blue blend*, *Dunhill Carlton blend* e *Rothmans blue*, que apresentam valores similares aos encontrados em um estudo com cigarros legalizados no Brasil ( $0,09 \pm 0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (VIANNA, e MENEZES-FILHO, 2011). Com relação as concentrações de Ba encontradas, destacam-se as Marcas *Gift*, *Eigth King Size* e *Winston Classic*, apresentando valores cerca de duas vezes superiores aos encontrados em cigarros legalizados e ilegais no Reino Unido ( $44,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $49,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente) (SWAMI, JUDD e ORSINI, 2009). Com relação as concentrações de Sr encontradas, destacam-se as marcas *Winston Classic*, *Eigth King Size* e *San Marino King Size*, apresentando valores superiores aos encontrados em cigarros legalizados comercializados na Espanha ( $82,206 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (ARMENDARÍZ et al., 2015).

Com relação as concentrações de B encontradas, destacam-se as marcas *Camel blue*, *Eight King Size* e *Gift*, que são inferiores aos teores presentes em cigarros legalizados indianos ( $33,40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (ÖZCAN et al., 2019). Com relação as concentrações de Hg encontradas, destacam-se as marcas *Camel blue*, *Winston Classic* e *Chesterfield Terras Brasileiras*, que possuem valores similares aos encontrados em cigarros legalizados no Reino Unido e inferiores aos encontrados nos cigarros contrabandeados do mesmo país ( $0,012 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $0,035 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente) (SWAMI, JUDD e ORSINI, 2009).

Percebe-se que existe uma grande variação nos valores das concentrações dos metais por grama de tabaco obtidos em cada uma das marcas de cigarros estudadas. As marcas de cigarros da *Japan Tobacco Internacional* apresentam, em geral, os maiores valores de concentrações de 9 dos 12 metais analisados, sendo que a marca *Camel Blue* apresenta as maiores concentrações de B, Cd, Co, Fe, Hg Ni e Zn, enquanto a marca *Winston Classic* apresenta maiores concentrações de Ba e Cu. As marcas paraguaias, *Gift* e *Eigth King Size*, apresentam maiores

concentrações de Mn e Sr, respectivamente, enquanto a marca *Lucky Strike blue blend* apresenta a maior concentração de As.

A partir desses resultados percebe-se que, em geral, as marcas contrabandeadas oriundas do Paraguai apresentam concentrações de metais por grama de tabaco mais baixos quando comparadas com as marcas legalizadas. Dentre as marcas de cigarros mais problemáticas estão a *Camel Blue* (altas concentrações de Cd, Hg e Ni) a *Winston Classic* (altas concentrações de Cd e Ni) e a *Lucky Strike blue blend* (altas concentrações de As) devido as suas altas concentrações de agentes carcinogênicos.

Marcas	Média das concentrações dos metais $\pm$ desvio- padrão (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de tabaco seco)							
	Ba	Cd ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Sr	Zn	Ni ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Co ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Mn	B
<b>Gift</b>	(95,4 $\pm$ 7,9)	(564 $\pm$ 36)	(76,2 $\pm$ 6,9)	(26,8 $\pm$ 2,6)	(570 $\pm$ 60)	(520 $\pm$ 70)	(270,9 $\pm$ 33,5)	(24,5 $\pm$ 2,9)
<b>Marlboro Red Selection</b>	(75,4 $\pm$ 5,0)	(534 $\pm$ 32)	(71,8 $\pm$ 3,3)	(30,6 $\pm$ 2,8)	(790 $\pm$ 60)	(520 $\pm$ 40)	(195,6 $\pm$ 11,9)	(22,4 $\pm$ 0,9)
<b>Chesterfield Terras Brasileiras</b>	(65,4 $\pm$ 4,3)	(596 $\pm$ 41)	(65,0 $\pm$ 2,8)	(28,9 $\pm$ 2,6)	(610 $\pm$ 50)	(450 $\pm$ 40)	(178,4 $\pm$ 15,0)	(20,1 $\pm$ 0,6)
<b>Dunhill Carlton Blend</b>	(63,1 $\pm$ 6,6)	(475 $\pm$ 35)	(56,6 $\pm$ 5,1)	(24,2 $\pm$ 1,6)	(1130 $\pm$ 180)	(360 $\pm$ 40)	(137,8 $\pm$ 12,3)	(19,1 $\pm$ 1,5)
<b>Rothmans Blue</b>	(75,6 $\pm$ 4,2)	(491 $\pm$ 36)	(60,4 $\pm$ 2,4)	(25,0 $\pm$ 0,90)	(670 $\pm$ 50)	(380 $\pm$ 20)	(160,4 $\pm$ 10,3)	(18,1 $\pm$ 0,5)
<b>Lucky Strike blue</b>	(78,9 $\pm$ 3,1)	(527 $\pm$ 54)	(86,2 $\pm$ 3,5)	(26,1 $\pm$ 0,80)	(860 $\pm$ 200)	(380 $\pm$ 50)	(140,7 $\pm$ 7,2)	(18,2 $\pm$ 0,6)
<b>Camel Blue</b>	(84,9 $\pm$ 1,8)	(1030 $\pm$ 95)	(88,1 $\pm$ 3,3)	(30,6 $\pm$ 1,1)	(2090 $\pm$ 170)	(930 $\pm$ 220)	(183,6 $\pm$ 11,7)	(25,3 $\pm$ 0,5)
<b>Winston Classic</b>	(117,9 $\pm$ 3,8)	(610 $\pm$ 30)	(122,3 $\pm$ 5,0)	(28,0 $\pm$ 1,5)	(1290 $\pm$ 150)	(700 $\pm$ 60)	(196,0 $\pm$ 11,8)	(22,7 $\pm$ 1,1)
<b>Eigth King Size</b>	(100,6 $\pm$ 3,5)	(450 $\pm$ 22)	(132,9 $\pm$ 4,0)	(20,0 $\pm$ 1,70)	(1050 $\pm$ 60)	(490 $\pm$ 40)	(175,2 $\pm$ 11,4)	(24,4 $\pm$ 0,6)
<b>San Marino King Size</b>	(83,8 $\pm$ 8,1)	(476 $\pm$ 41)	(124 $\pm$ 11)	(17,3 $\pm$ 0,84)	(1100 $\pm$ 90)	(430 $\pm$ 70)	(155,9 $\pm$ 11,7)	(23,8 $\pm$ 1,9)

Continuação da Tabela 14

	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b> <b>(ng.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>As</b> <b>(ng.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Gift</b>	(7,7 ± 0,9)	(207,9 ± 42,6)	(11 ± 2)	(76 ± 3)
<b>Marlboro Red Selection</b>	(9,3 ± 1,7)	(267,4 ± 12,4)	(10 ± 1)	(79 ± 4)
<b>Chesterfield Terras Brasileiras</b>	(9,8 ± 0,80)	(227,0 ± 11,9)	(12 ± 1)	(69 ± 3)
<b>Dunhill Carlton Blend</b>	(9,4 ± 0,7)	(218,0 ± 15,1)	(12 ± 1)	(93 ± 6)
<b>Rothmans Blue</b>	(10,7 ± 0,7)	(286,5 ± 17,2)	(11 ± 1)	(88 ± 5)
<b>Lucky Strike blue</b>	(10,4 ± 0,9)	(283,1 ± 21,4)	(10 ± 1)	(103 ± 5)
<b>Camel Blue</b>	(11,3 ± 0,92)	(327,0 ± 23,0)	(14 ± 1)	(86 ± 6)
<b>Winston Classic</b>	(13,7 ± 0,8)	(269,2 ± 14,4)	(12 ± 1)	(82 ± 5)
<b>Eigth King Size</b>	(8,9 ± 0,5)	(218,8 ± 11,7)	(11 ± 2)	(83 ± 4)
<b>San Marino King Size</b>	(6,6 ± 0,9)	(225,9 ± 16,1)	(9 ± 1)	(86 ± 4)

Tabela 14 – Concentração dos elementos (µg. g<sup>-1</sup>) analisados presentes nas marcas de cigarros estudadas (Do autor).

Justus et al., (2020) afirmam que, no Brasil, os fumantes ativos consomem, em média, cerca de 12 cigarros por dia. Com base nessa informação e considerando os dados apresentados nas Tabela 13 e 14, procurou-se determinar, para cada marca de cigarro, os teores diários, mensais e anuais de metais que os fumantes ativos estariam expostos, com o intuito de estimar os possíveis efeitos biológicos ocasionados pelo consumo de cada uma das marcas analisadas.

A Tabela 15 ilustra os resultados obtidos e é possível perceber que, a longo prazo o consumo das marcas paraguaias proporcionam uma maior exposição ao B, Hg e Sr, enquanto as marcas *Winston Classic* e *Camel blue* apresentam uma maior exposição ao Ba, Cu, Mn, Cd e Co e Ni, respectivamente. *Lucky Strike blue blend*, *Rothmans blue* e *Marlboro Red Selection* possibilitam uma maior exposição ao As, Fe e Zn, respectivamente, além da marca *Eight King Size* proporcionar uma maior exposição ao Hg.

Marcas	Teores dos metais								
	Cu			Fe			Hg		
	Teor diário (mg)	Teor mensal (mg)	Teor anual (mg)	Teor diário (mg)	Teor mensal (mg)	Teor anual (mg)	Teor diário (µg)	Teor mensal (µg)	Teor anual (µg)
<b>Gift</b>	0,07	2	24	1,77	53	634	0,09	2,8	33
<b>Marlboro Red Selection</b>	0,07	2,1	26	2,02	61	728	0,08	2,3	28
<b>Chesterfield Terras Brasileiras</b>	0,08	2,3	28	1,77	53	636	0,09	2,7	32
<b>Dunhill Carlton Blend</b>	0,07	2	24	1,52	46	547	0,08	2,5	30
<b>Rothmans Blue</b>	0,08	2,4	30	2,17	66	781	0,09	2,6	31
<b>Lucky Strike blue</b>	0,07	2,2	27	1,98	60	715	0,07	2,2	28
<b>Camel Blue</b>	0,07	2,2	27	2,13	65	769	0,09	2,7	32
<b>Winston Classic</b>	0,11	3,2	38	2,06	62	744	0,09	2,6	32
<b>Eigth King Size</b>	0,08	2,3	28	1,85	56	668	0,09	2,8	34
<b>San Marino King Size</b>	0,05	1,6	19	1,77	53	637	0,07	2,0	24

Continuação da Tabela 15

	As			Ba			B		
	Teor diário (µg)	Teor mensal (µg)	Teor anual (µg)	Teor diário (mg)	Teor mensal (mg)	Teor anual (mg)	Teor diário (mg)	Teor mensal (mg)	Teor anual (mg)
<b>Gift</b>	0,65	20	233,39	0,81	24,31	292	0,21	7	75
<b>Marlboro Red Selection</b>	0,60	18	215	0,64	19	231	0,17	5	62
<b>Chesterfield Terras Brasileiras</b>	0,54	17	194	0,56	17	200	0,16	5	57
<b>Dunhill Carlton Blend</b>	0,65	20	233	0,54	16	193	0,13	4	48
<b>Rothmans Blue</b>	0,67	20	240	0,64	19	232	0,14	4	50
<b>Lucky Strike blue</b>	0,72	22	261	0,67	20	242	0,13	4	46
<b>Camel Blue</b>	0,56	17	201	0,72	22	260	0,17	5	60
<b>Winston Classic</b>	0,63	19	226	1,00	30	361	0,17	5	63
<b>Eigth King Size</b>	0,70	22	253	0,85	26	308	0,21	6	75
<b>San Marino King Size</b>	0,68	21	243	0,71	22	257	0,19	6	68

Continuação da Tabela 15

	Cd			Co			Mn		
	Teor diário (µg)	Teor mensal (µg)	Teor anual (µg)	Teor diário (µg)	Teor mensal (µg)	Teor anual (µg)	Teor diário (mg)	Teor mensal (mg)	Teor anual (mg)
<b>Gift</b>	4,79	144	1725	4,44	133	1597	2,30	69,06	828
<b>Marlboro Red Selection</b>	4,04	121	1453	3,90	117	1405	1,48	44,36	532
<b>Chesterfield Terras Brasileiras</b>	4,64	140	1668	3,53	105	1270	1,39	41,63	499
<b>Dunhill Carlton Blend</b>	3,31	100	1190	2,48	74	893	0,96	28,78	345
<b>Rothmans Blue</b>	3,72	112	1337	2,89	87	1039	1,21	36,44	437
<b>Lucky Strike blue</b>	3,69	111	1330	2,69	81	967	0,99	29,57	354
<b>Camel Blue</b>	6,73	202	2421	6,09	183	2192	1,20	35,96	431
<b>Winston Classic</b>	4,68	140,	1683	5,37	162	1934	1,50	45,08	540
<b>Eigth King Size</b>	3,81	114,38	1372,56	4,19	126	1508	1,48	44,54	534
<b>San Marino King Size</b>	3,73	111,84	1342,06	3,37	102	1214	1,22	36,60	439

Fim da Tabela 15

	Ni			Sr			Zn		
	Teor diário (µg)	Teor mensal (µg)	Teor anual (µg)	Teor diário (mg)	Teor mensal (mg)	Teor anual (mg)	Teor diário (mg)	Teor mensal (mg)	Teor anual (mg)
<b>Gift</b>	4,81	144,25	1730,98	0,65	19,44	233,23	0,23	6,82	81,89
<b>Marlboro Red Selection</b>	6,01	180,25	2163,02	0,54	16,28	195,37	0,23	6,94	83,30
<b>Chesterfield Terras Brasileiras</b>	4,73	141,95	1703,35	0,51	15,16	181,87	0,22	6,74	80,86
<b>Dunhill Carlton Blend</b>	7,87	236,03	2832,41	0,39	11,81	141,75	0,17	5,05	60,54
<b>Rothmans Blue</b>	5,08	152,35	1828,25	0,46	13,72	164,58	0,19	5,68	68,12
<b>Lucky Strike blue</b>	6,02	180,58	2166,93	0,60	18,13	217,51	0,18	5,49	65,92
<b>Camel Blue</b>	13,62	408,57	4902,89	0,58	17,26	207,17	0,20	6,00	71,99
<b>Winston Classic</b>	9,89	296,63	3559,53	0,94	28,15	337,75	0,21	6,43	77,19
<b>Eigth King Size</b>	8,88	266,31	3195,72	1,13	33,78	405,35	0,17	5,08	60,95
<b>San Marino King Size</b>	8,64	259,14	3109,68	0,97	29,11	349,26	0,14	4,07	48,88

Tabela 15 – Teores dos elementos (µg) por marcas considerando os consumos diários, mensais e anuais dos cigarros (Do autor).

### 7.2.3 Resultado das determinações de pH, teores de cinzas totais e teores de umidade dos cigarros

A Figura 36 apresenta os valores médios de pH do tabaco das dez marcas de cigarros analisadas e seus intervalos de confiança a 95% e  $n = 10$ .

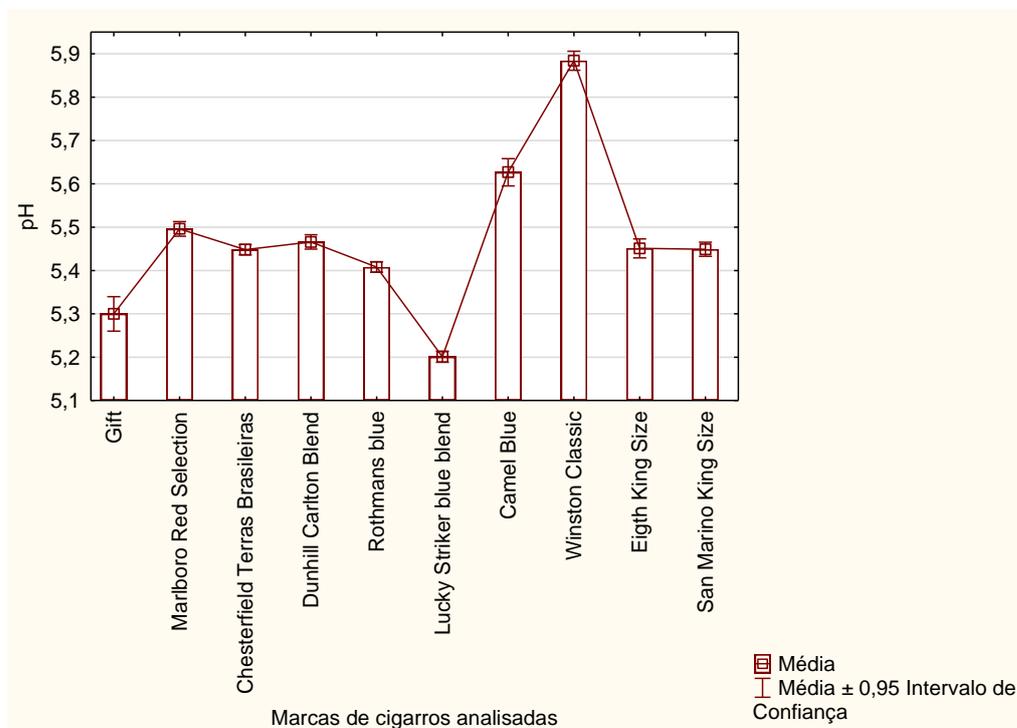


Figura 36– Histograma do pH do tabaco presente nas marcas de cigarros analisadas (Do autor).

A Figura 36 mostra que todas as marcas analisadas apresentam valores médios de pH abaixo de 6,0. Considerando que a nicotina presente nos cigarros encontra-se diprotonada, na forma de um sal ligado e não extraível, quando o pH do tabaco está na faixa de 0 a 5, na forma intermediária monoprotônica, quando o pH está na faixa de 3 a 9, e na forma livre e desprotonada, quando o pH encontra-se na faixa de 7 a 12 (CREIGHTON, 1988), tem-se que as marcas *Camel Blue* e *Winston Classic* apresentam os maiores valores médios de pH quando comparadas as demais, sendo portanto mais alcalinas, indicando que as mesmas possuem um teor maior de nicotina monoprotônica, podendo contribuir para que os usuários destas marcas tornem-se cada vez mais dependentes químicos devido a uma maior oferta e absorção da nicotina.

A Figura 37 apresenta o teor de cinzas totais e seus intervalos de confiança a 95% e  $n = 10$  para as marcas de cigarros analisadas

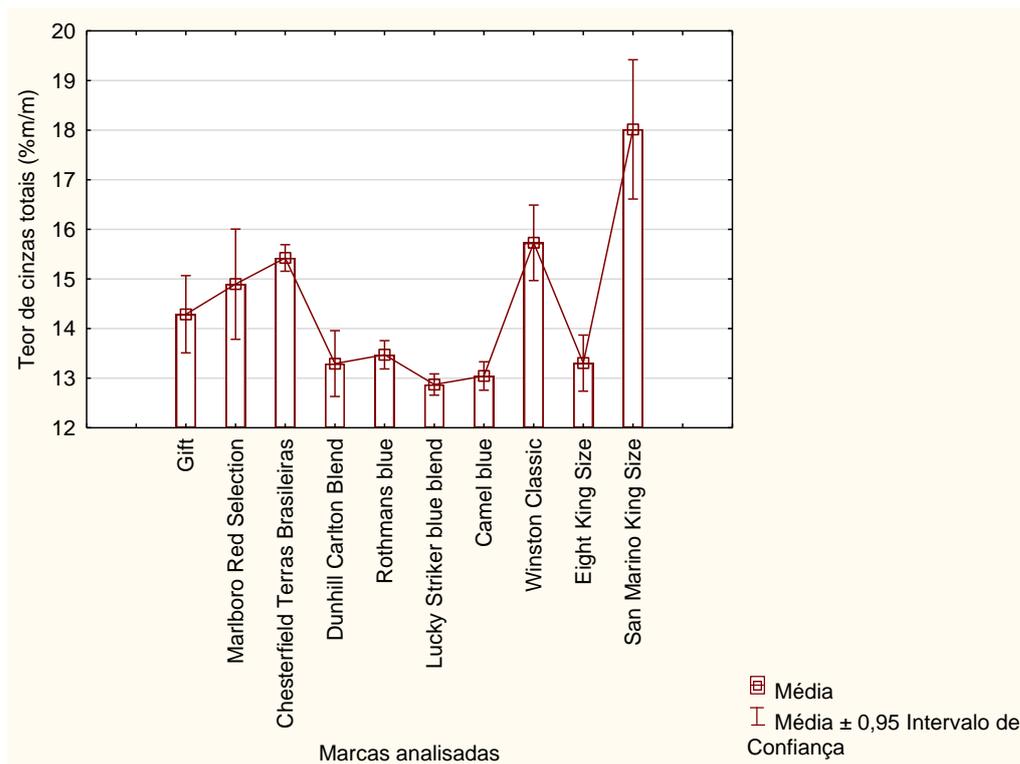


Figura 37 – Histograma do teor (% m/m) de cinzas totais das marcas estudadas (Do autor).

A partir da Figura 33 é possível perceber que as marcas *San Marino King Size* e *Winston Classic* apresentam maiores teores de cinzas quando comparadas com as demais marcas de cigarros. É possível inferir que os cigarros oriundos dessas marcas apresentam uma maior quantidade de silicatos e óxidos metálicos, e além disto, conforme dito neste trabalho, uma elevada quantidade de cinzas totais de um cigarro pode indicar que as folhas de tabacos que os compõem tiveram uma maior exposição à agrotóxicos durante o seu cultivo. Também é possível perceber que todas as marcas apresentam teores de cinzas acima do valor máximo de 12%, que é o recomendado pela norma brasileira (ANVISA, 2010).

A Figura 38 apresenta o teor de umidade e seus intervalos de confiança a 95% e  $n=10$  para as marcas de cigarros analisadas.

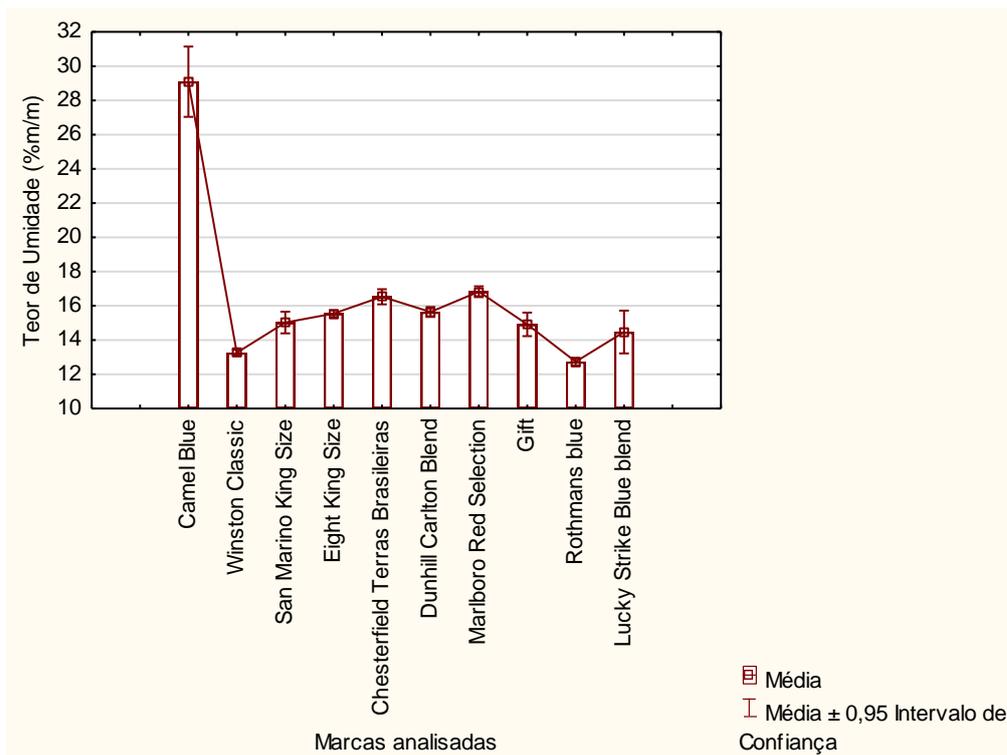


Figura 38 – Histograma do teor de umidade das marcas estudadas (Do autor).

De acordo com a Figura 38 é possível perceber que 7 das 10 marcas estudadas apresentam valores médios para os teores de umidade acima de 14% (massa úmida), destacando-se a marca *Camel blue*, com um teor médio de aproximadamente 29%. As marcas *Chesterfield Terras Brasileiras* e *Marlboro Red Selection* também apresentam valores médios de umidade elevados (em torno de 17%). Esses teores de umidade são mais elevados que os determinados em marcas de cigarros comercializados legalmente no Paquistão (10,28%) e nos Estados Unidos (13 a 15%) (TAEBUNPAKUL et al., 2011; O'CONNOR et al.,2013).

Conforme mencionado, o teor de umidade de um cigarro possui a capacidade de influenciar positivamente ou negativamente no processo de absorção de compostos químicos presentes nas fumaças. Partículas maiores que 0,3  $\mu\text{m}$ , por exemplo, podem ser absorvidas diretamente pela nasofaringe na presença de cigarros com um elevado teor de umidade (US -SURGEON GENERAL,2010). Além disso, cigarros com elevados teores de umidade apresentam uma validade reduzida devido a ação de micro-organismos (SILVA,2015).

Assim é válido supor que, dentre as marcas analisadas, *Camel Blue*, *Chesterfield Terras Brasileiras* e *Marlboro Red Selection*, por possuírem um maior teor de umidade que as demais, apresentam uma acelerada decomposição dos seus

tabacos, possuindo uma composição alterada por micro-organismos, que por sua vez produzem substâncias indesejadas durante o metabolismo, e possivelmente aumentando a quantidade de nicotina e outros componentes na fumaça dos cigarros devido ao aumento do tamanho das partículas absorvidas pelo usuário.

Com o intuito de verificar a possibilidade de diferenciação entre as marcas a partir dos teores de cinzas, umidade e pH construiu-se um gráfico *triplot* baseado no valor médio dessas variáveis para cada marca estudada, tendo seu resultado representado pela Figura 39.

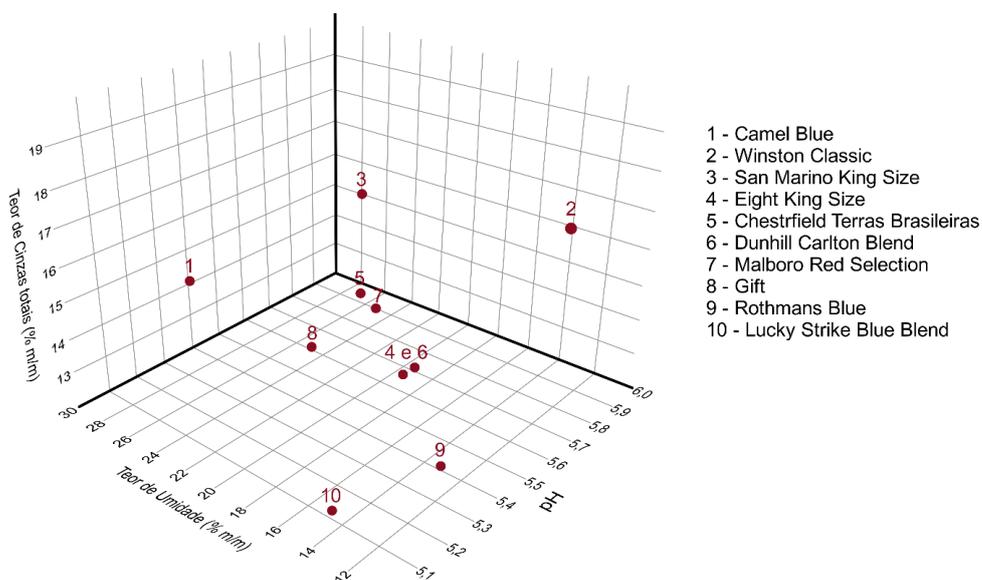


Figura 39 – Gráfico *triplot* relacionando os valores médios dos teores de umidade, cinzas totais e pH de cada marca de cigarro estudada (Do autor).

A partir dos resultados representados pela Figura 39, percebe-se uma pequena diferenciação entre algumas das marcas estudadas. No entanto, por este método não é possível diferenciar razoavelmente a marca *Eight King Size* da marca *Dunhill Carlton Blend*, além de não existir um agrupamento perceptível entre marcas de cigarros da mesma empresa. Portanto, este método de análise não contribui significativamente para o processo de diferenciação entre as marcas de cigarros contrabandeadas das marcas legalizadas.

### 7.3 Resultado da Análise dos Componentes Principais das marcas de cigarros estudadas

A análise de componentes principais foi calculada usando os valores das concentrações dos elementos como variáveis. As concentrações obtidas das 10 marcas de cigarros legalizadas e contrabandeados foram usadas como observações. Os dados originais foram usados para gerar o modelo de regressão multivariada e a análise foi feita por meio da matriz de correlação.

A abordagem estatística apontou doze fatores que, juntos, explicavam um percentual de 100% da variabilidade dos dados. Conforme pode ser visto pelo gráfico *Scree*, representado pela Figura 40, a partir do quarto componente principal a variação percentual total que cada fator explica muda pouco, formando uma linha praticamente reta, indicando que a partir do quarto componente principal as componentes respondem por uma proporção baixa da variabilidade dos dados, significando que estes fatores não terão uma contribuição relevante para este estudo estatístico.

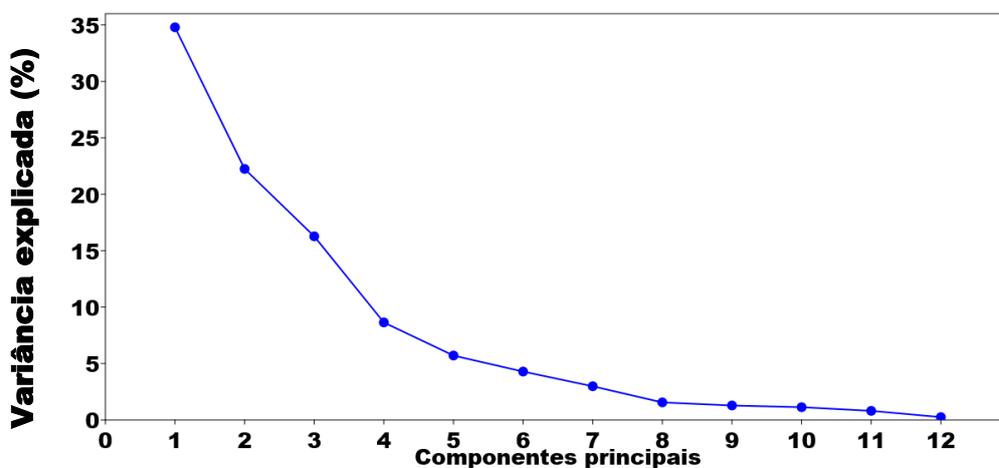


Figura 40 – Gráfico Scree para utilizado para a escolha do número de componentes principais (Do autor).

Além disto, observando os autovalores obtidos para cada componente principal tem-se que a partir do quarto componente tornam-se inferiores a um. Isto indica que a o número de variáveis explicadas a partir da quinta componente principal se torna inferior a um, podendo serem desprezadas. Portanto, para esta análise foram consideradas 4 componentes principais, expressas na Tabela 16, que em conjunto explicavam aproximadamente 82% do total da variância dos dados.

Componente Principal	Autovalor	Variância explicada (%)	Autovalor acumulado	% Variância acumulada
1	4,17	34,80	4,17	34,80
2	2,67	22,25	6,84	57,05
3	1,95	16,28	8,79	73,33
4	1,04	8,64	9,83	81,97

Tabela 16 – Resumo dos autovalores dos fatores definidos como caracterizadores das marcas de cigarro estudadas (Do autor).

A Figura 41 mostra um gráfico relacionando a primeira componente principal com a segunda componente principal. Os *scores* são representados pelos nomes de cada marca e mostram a distribuição espacial e a relação entre elas.

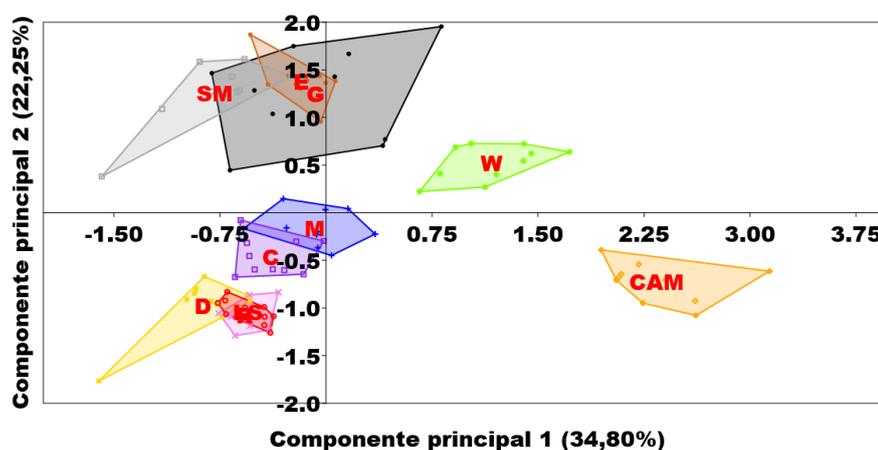


Figura 41 – Gráfico da primeira componente principal x segunda componente principal resultante da análise multivariada das 10 marcas de cigarros, onde SM: San Marino King Size, G: Gift, E: Eight King Size, W: Winston Classic, CAM: Camel blue, D: Dunhill Carlton blend, LS: Lucky Strike blue blend, R: Rothmans blue, M: Marlboro Red Selection e C: Chesterfield Terras Brasileiras (Do autor).

A Figura 41 mostra que a todas as marcas de cigarros paraguaios se agruparam no eixo positivo da segunda componente principal e apresentaram correlação fracamente negativa com a primeira componente principal. Além disto, as marcas de cigarros pertencentes as mesmas empresas se agruparam relativamente próximas umas das outras, formando grupos coerentes, com exceção das marcas *Camel blue* e *Winston Classic*, que apresentam uma diferenciação considerável.

As marcas pertencentes a empresa JTI (*Camel blue* e *Winston Classic*) apresentaram forte correlação positiva com o eixo da primeira componente principal e moderada correlação positiva (*Winston*) e negativa (*Camel*) com o eixo da segunda componente principal, enquanto as marcas pertencentes as empresas

Philips Morris (*Chesterfield Terras Brasileiras e Marlboro Red Selection*) e Souza Cruz (*Lucky Strike blue blend, Rothmans blue e Dunhill Carlton blend*) apresentaram uma forte correlação negativa com a primeira e segunda componentes principais.

Com o intuito de se ter uma visualização da diferenciação entre as empresas de cigarros estudadas construiu-se um outro gráfico unindo as marcas de cigarros da mesma empresa para que formassem grupos, sendo o resultado representado pela Figura 42.

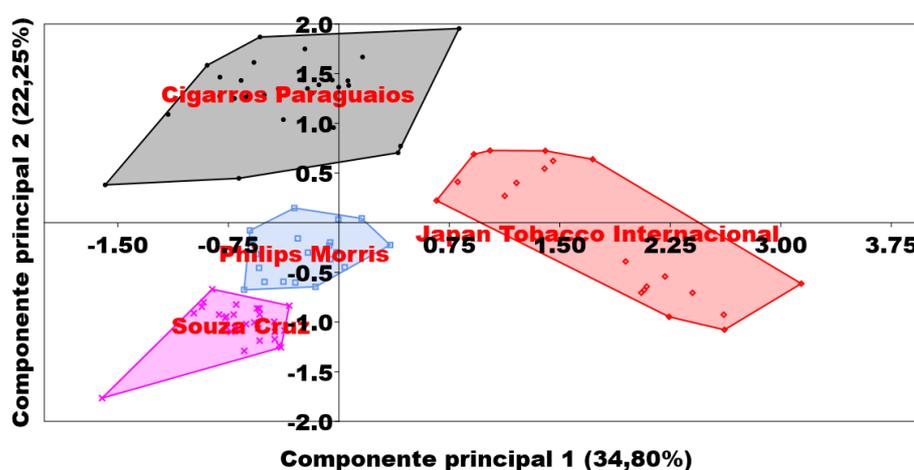


Figura 42 – Gráfico primeira componente principal versus segunda componente principal resultante da análise multivariada considerando as empresas de tabaco analisadas (Do autor).

A partir da Figura 42 é possível perceber uma clara diferenciação entre as empresas de tabaco analisadas, sendo possível inferir que a análise dos componentes principais atrelada a determinação multielementar foi capaz de diferenciar quimicamente as marcas de cigarros paraguaios contrabandeados das marcas de cigarros comercializadas legalmente.

A Figura 43 ilustra a distribuição espacial dos *scores* frente a terceira e quarta componente principal.

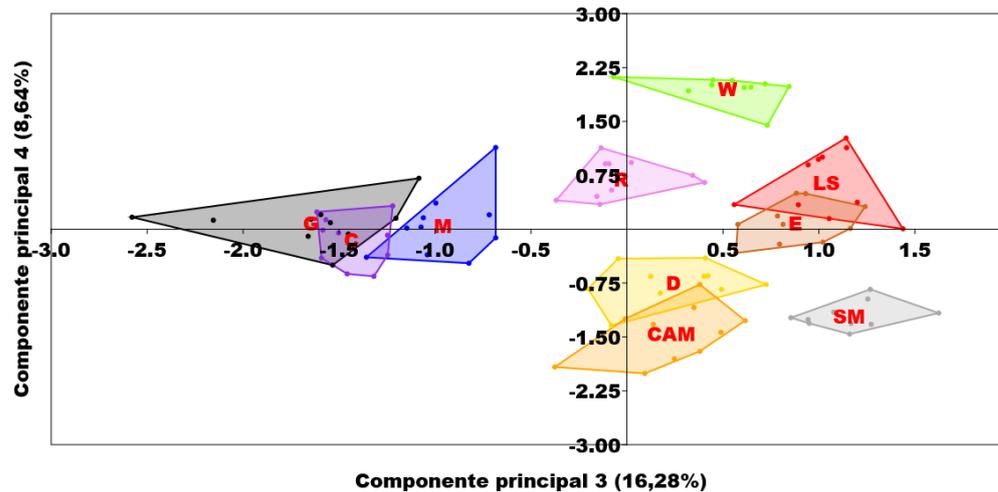


Figura 43 – Gráfico da terceira componente principal x quarta componente principal resultante da análise multivariada das 10 marcas de cigarros, onde SM: San Marino King Size, G: Gift, E: Eight King Size, W: Winston Classic, CAM: Camel blue, D: Dunhill Carlton blend, LS: Lucky Strike blue blend, R: Rothmans blue, M: Marlboro Red Selection e C: Chesterfield Terras Brasileiras (Do autor). (Do autor).

Com base nos resultados ilustrados na Figura 43, não é possível verificar agrupamentos coerentes entre as marcas. No entanto, é possível verificar que as marcas *Gift*, *Chesterfield Terras Brasileiras* e *Marlboro Red Selection* apresentam correlações negativas com a terceira componente principal e fracamente negativa com a quarta componente principal. Além disto, as marcas *Camel Blue*, *Dunhill Carlton Blend* e *San Marino King Size* apresentam correlações positivas com a terceira componente principal e negativas com a quarta componente principal. As demais marcas, *Eight King Size*, *Luck Strike blue blend*, *Rothmans blue* e *Winston Classic* apresentam correlações positivas com a terceira e quarta componente principal.

Com o intuito de validar os resultados apresentados na ACP e confirmar a existência dos agrupamentos detectados, utilizou-se os valores dos *scores* das marcas analisadas frente aos 4 componentes principais como variáveis de entrada para a Análise de Agrupamentos Hierárquicos. Utilizou-se o software *PAST 4*, e os *clusters* foram formados a partir da distância Euclidiana, utilizando o método de agrupamento pela distância média de ligação (UPGMA). Os resultados desta análise estão dispostos na Figura 44.

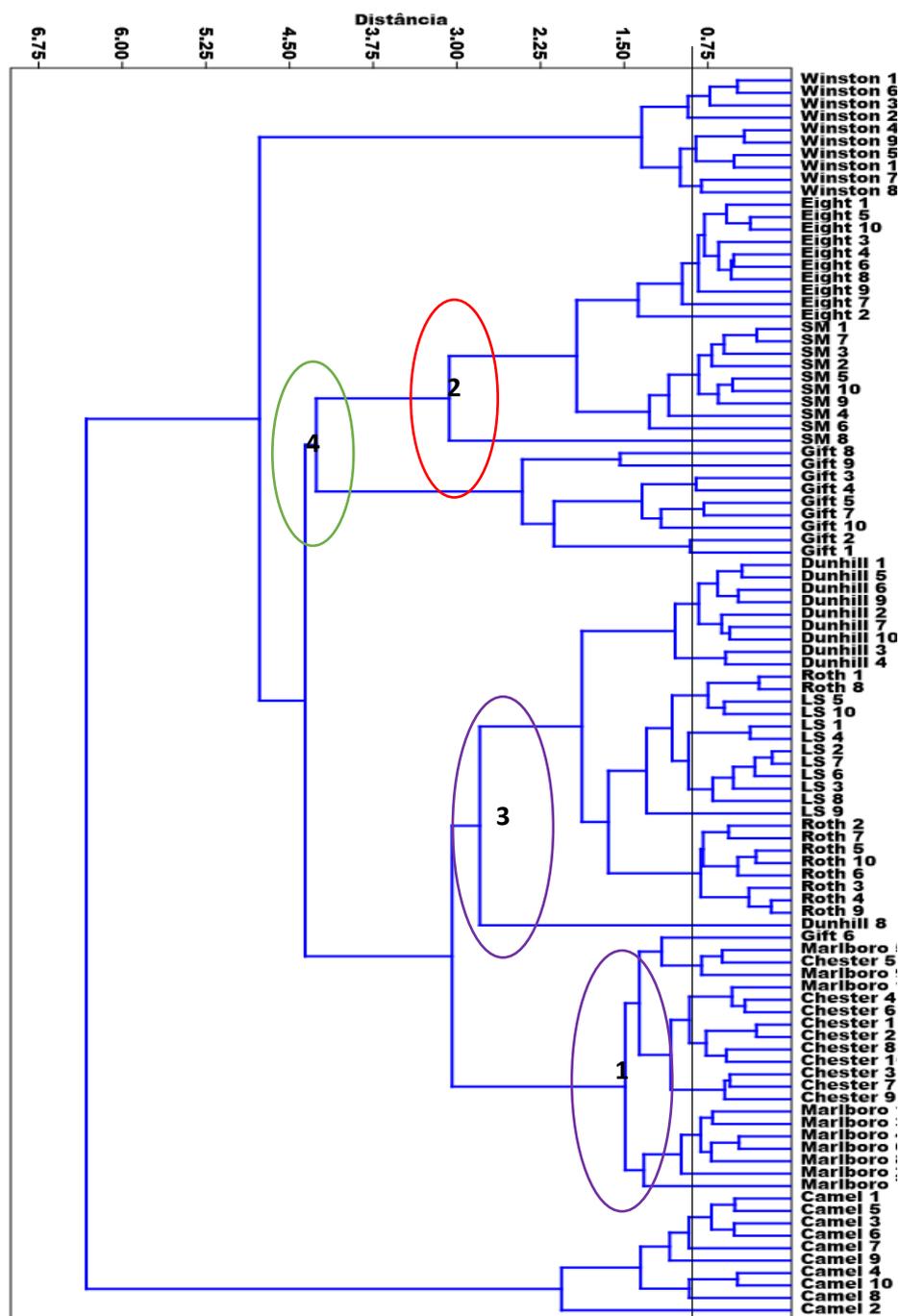


Figura 44 – Agrupamentos das marcas de cigarros formados de acordo com a AAH (Do autor).

Para esta análise considerou-se a distância de 1,5 como ponto de corte para a formação de agrupamentos relevantes. De acordo com os dados representados na Figura 44, percebe-se que as diferentes réplicas de cada marca se reúnem formando agrupamentos. O primeiro agrupamento relevante está representado pelo número 1, no qual tem-se a reunião das marcas *Marlboro Red Selection* e *Chesterfield Terras Brasileiras*, ambas pertencentes a empresa *Phillips Morris*. Esse tipo de

agrupamento também foi detectado pela ACP, conforme representado pela Figura 41.

O segundo agrupamento relevante, representado pelo número 2 se refere as marcas de cigarros paraguaias e é formado pela reunião das marcas de cigarros *Eigth King Size* e *San Marino King Size*, ambas pertencentes a mesma empresa de cigarros, a *Tabacaria Tabesa*. Esse aglomerado formado por essas duas marcas se agrupa com a marca de cigarro paraguaio *Gift*, formando o agrupamento representado pelo número 4. Isto significa que, de acordo com a AAH essas três marcas apresentam similaridades elevadas, o que também foi detectado pela ACP.

Por fim, o último agrupamento relevante é representado pelo número 3 e refere-se ao aglomerado formado pelas marcas de cigarros *Lucky Strike blue blend*, *Rothmans blue* e *Dunhill Carlton blend*, ambas pertencentes a empresa *Souza Cruz*, sendo que este agrupamento também foi detectado pela ACP. Percebe-se também que as marcas de cigarros pertencentes a *Phillips Morris* são as que apresentam maior proximidade com as marcas paraguaias, fato este corroborado pelo *cluster* formado entre algumas réplicas destas marcas e as marcas paraguaias, além de uma das replicatas do *Gift* ter formado um pequeno agrupamento com uma das replicatas do *Marlboro Red Selection*. Outro dado interessante é que apesar das marcas *Winston classic* e *Camel blue* pertencerem a mesma empresa, elas não formaram nenhum agrupamento, corroborando o distanciamento visto no gráfico da ACP.

Assim, a AAH utilizando os valores de *scores* de cada uma das marcas frente as quatro componentes principais determinadas pela ACP comprovaram os resultados apresentados pela Figura 41, na qual tinha-se apenas o gráfico *biplot* entre PC1 e PC2, validando, portanto, os resultados apresentados pela ACP.

Retornando a interpretação dos resultados obtidos pela ACP, tem-se que os valores de correlações de cada *loading* com as componentes principais são visualizados a partir da Figura 45, estando descritos de forma detalhada no Apêndice F.

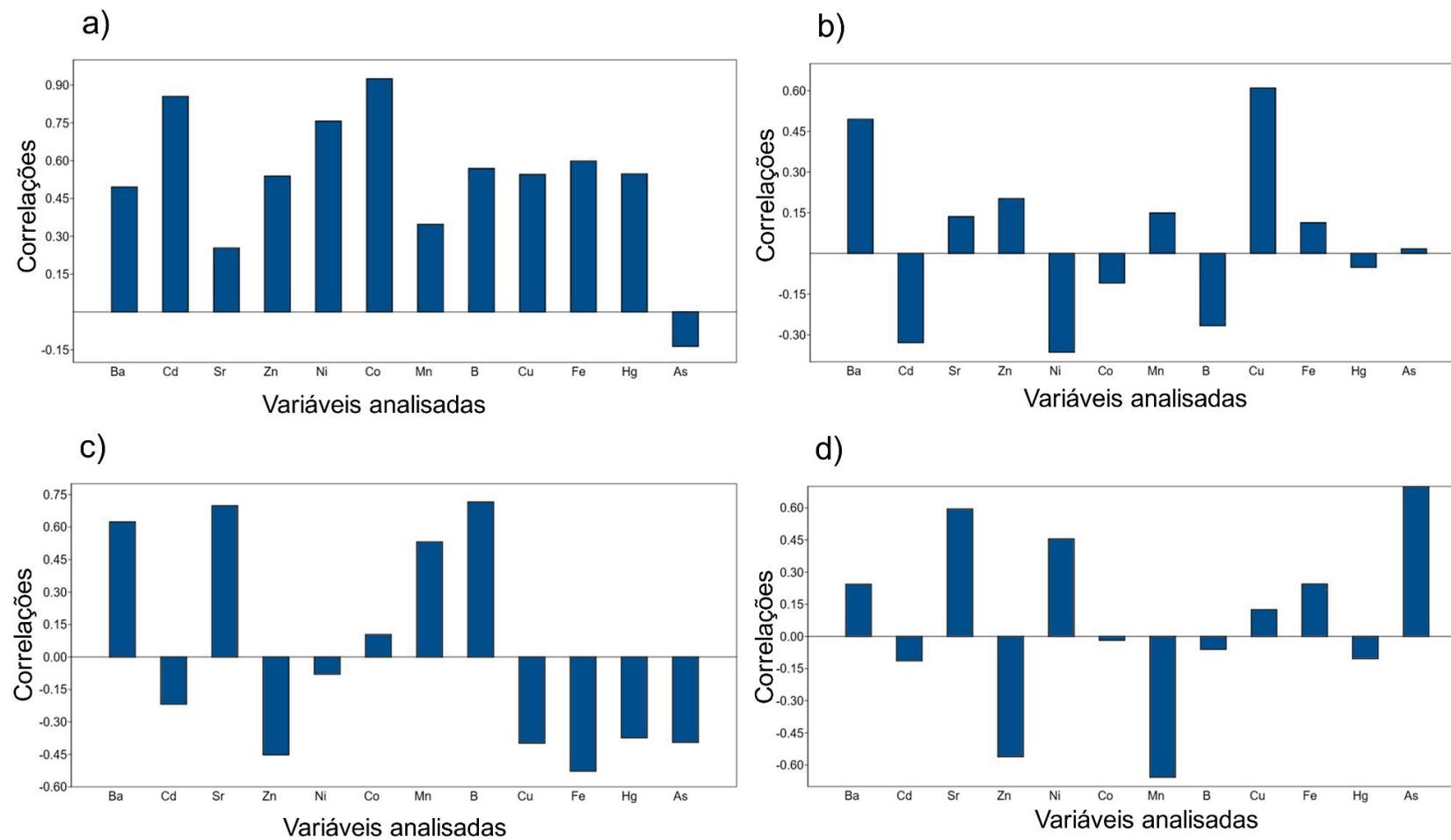


Figura 45 – Histograma com os valores de correlações entre as variáveis e os componentes principais, onde a) Componente principal 1 ; b) Componente principal 4 ; c) Componente principal 2 e d) Componente principal 3 (Do autor).

A partir dos dados da Figura 45 é possível afirmar que o As possui correlação negativa com os primeiros e segundos componentes principais e positiva com os terceiros e quartos componentes principais, sendo o mesmo comportamento observado na marca *Lucky Strike*. Assim é possível inferir que essa marca possuirá uma concentração mais elevada deste elemento. Os elementos Cd, Zn, Ni, Cu, Fe, Hg apresentam correlações negativas com o segundo componente principal, comportamento similar ao observado nas marcas de cigarros pertencentes a empresa *Japan Tobacco Internacional*. Deste modo, é possível inferir que as marcas de cigarros pertencentes a esta empresa apresentam uma maior concentração desses elementos quando comparados as demais. Também é possível perceber que o Mn apresenta correlação positiva com o primeiro, segundo e quarto componentes principais e negativa com o terceiro componente principal, sendo um comportamento similar ao observado pela marca *Gift*, concluindo-se que essa marca possui a maior concentração desse metal.

O bário apresenta correlações positiva com todos os quatro componentes principais, comportamento similar ao apresentado pelo estrôncio, sendo que este elemento apresenta uma fraca correlação positiva com a quarta componente principal. Deste modo, pode-se inferir que as marcas *Eight King Size* e *Winston Classic*, apresentam maiores concentrações, respectivamente, de estrôncio e bário.

O boro apresenta correlação positiva com o primeiro e segundo componentes principais e correlação negativa com os terceiros e quartos componentes principais. Dentre as marcas analisadas a *Camel Blue* é a que apresenta comportamento mais próximo deste metal, significando que esta marca possui uma maior concentração do mesmo elemento. No entanto, como não existe uma diferença muito significativa da concentração desse metal nas marcas analisadas, ocorre uma discrepância do modelo, sendo refletido no fato desta marca apresentar correlação negativa com o segundo componente principal e positiva com o terceiro componente principal.

Percebe-se que o modelo gerado pela ACP validado pela AAH consegue explicar bem os resultados obtidos, de modo que as conclusões geradas através deste modelo são corroboradas consultando a Tabela 14 e analisando individualmente qual marca a concentração de metal em cada marca estudada.

## 7.4 Resultado da Análise de Agrupamentos Hierárquicos dos elementos estudados

Com o intuito de verificar a existência de correlações positivas ou negativas entre cada um dos metais e semimetais analisados, primeiramente, calculou-se o coeficiente de correlação de Pearson utilizando o software *Statistica* 10.0 . Os resultados desta análise são representados pela Tabela 17.

	Ba	Cd	Sr	Zn	Ni	Co	Mn	B	Cu	Fe	Hg	As
Ba	1,00											
Cd	0,21	1,00										
Sr	0,68	0,22	1,00									
Zn	0,38	0,25	0,40	1,00								
Ni	0,37	0,18	0,30	0,19	1,00							
Co	0,34	0,17	0,34	0,24	0,34	1,00						
Mn	0,37	0,56	0,31	0,37	0,34	0,51	1,00					
B	0,34	0,27	0,41	0,36	0,36	0,37	0,41	1,00				
Cu	-0,01	-0,14	0,12	0,11	0,16	0,31	0,05	0,18	1,00			
Fe	0,47	-0,12	0,44	0,25	0,32	0,36	0,26	0,23	0,21	1,00		
Hg	0,08	0,07	0,05	0,01	0,05	-0,11	-0,06	-0,13	-0,08	-0,10	1,00	
As	0,12	-0,07	0,12	0,14	0,05	0,03	-0,05	0,08	0,09	-0,02	0,08	1,00

Tabela 17 – Valores obtidos para o teste de correlação de Pearson (Do autor).

Considerando valores de  $r \geq 0,40$  como aceitáveis para o teste de correlação de Pearson, verifica-se a existência de correlação linear entre o Sr com Ba, B, Fe e Zn, o Mn com Cd e o Fe com o Ba. Essas correlações podem ser visualizadas graficamente pelas Figuras 46 e 47, onde percebe-se que os pontos se agrupam formando uma reta, indicando uma possível correlação linear positiva.

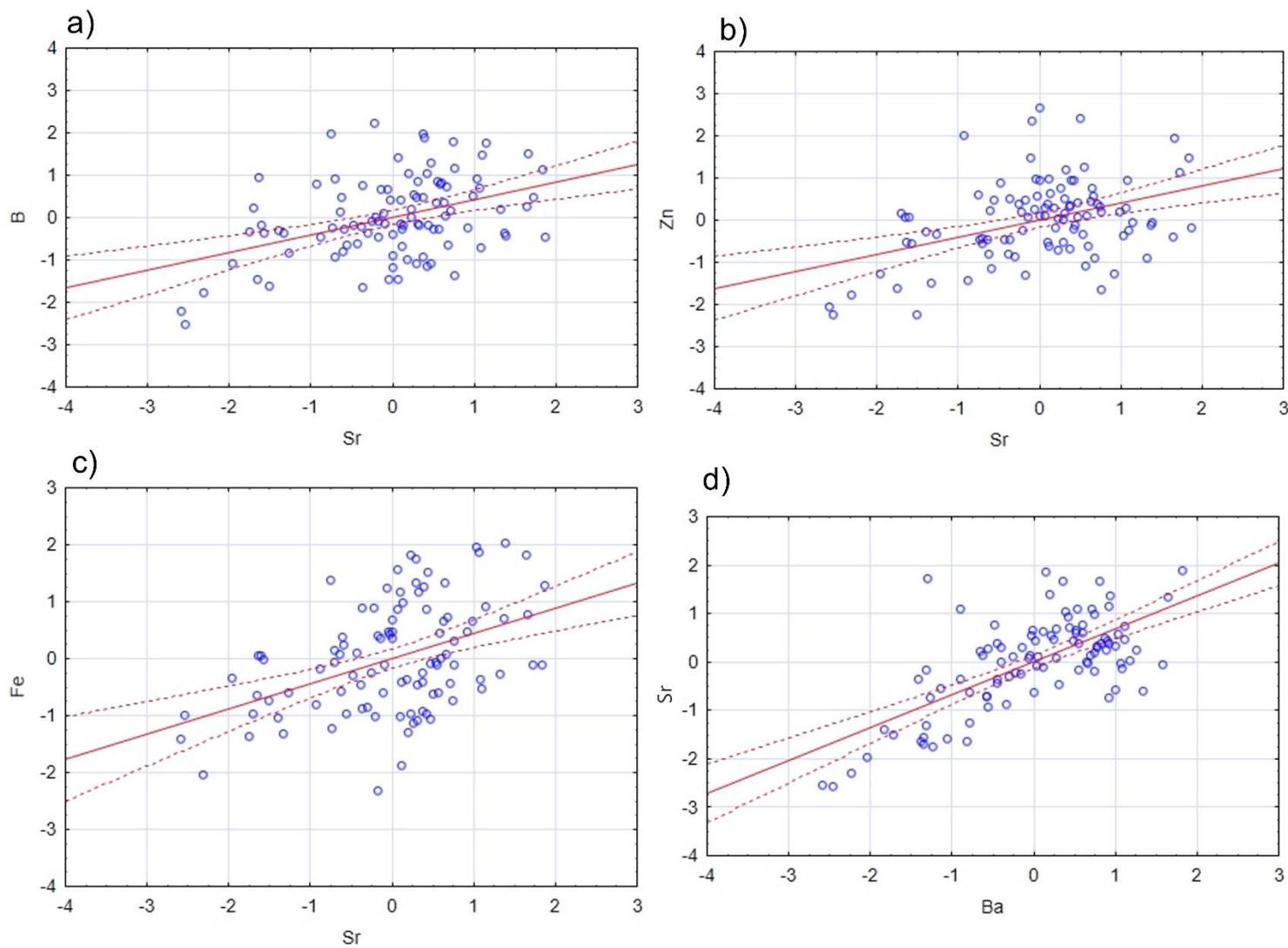


Figura 46 - Gráficos de correlações lineares entre Bário, Boro, Estrôncio, Ferro e Zinco (Do autor).

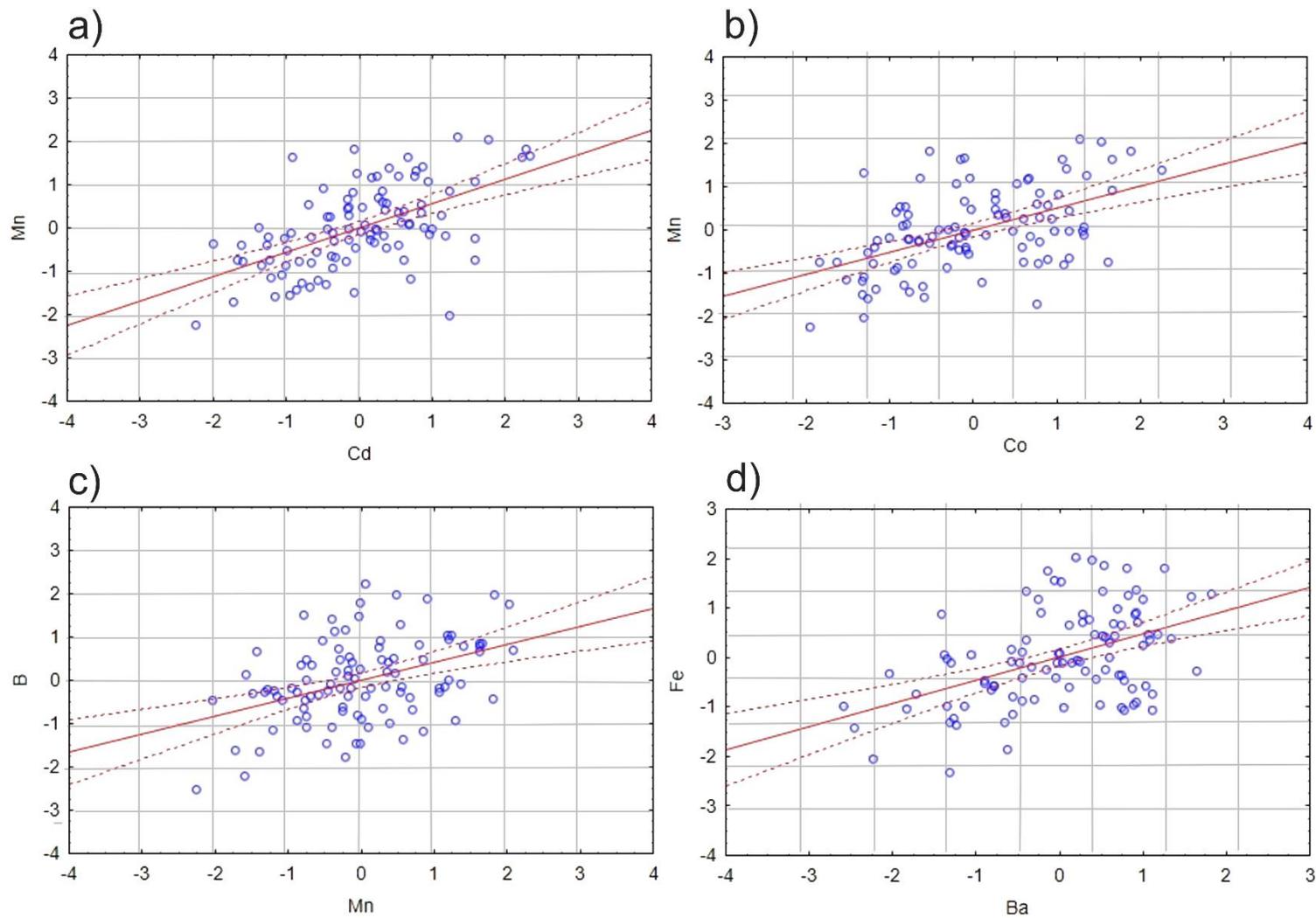


Figura 47 - Gráficos de correlações lineares entre Bário, Cádmiio, Cobalto, Ferro e Manganês (Do autor).

Para interpretar corretamente os resultados obtidos para o teste de correlação de Pearson faz-se necessário uma revisão bibliográfica sobre o comportamento químico desses metais nas folhas do tabaco.

Analisando os resultados obtidos do ponto de vista químico, tem-se que o Arsênio nas plantas de tabaco encontra-se presente nas formas de  $\text{As}^{3+}$  ou  $\text{As}^{5+}$ , sendo este último o estado de oxidação mais comum deste elemento no cigarro (TALHOUT, 2015). Isso explica o fato deste elemento não formar nenhum agrupamento, devido ao seu estado de oxidação ser bem elevado quando comparado aos demais. Quando ocorre o processo de combustão ao se acender o cigarro, parte do arsênio presente no mesmo sofre o processo de redução, se distribuindo nas correntes principais e secundárias das fumaças do cigarro na forma de  $\text{As}^{3+}$  enquanto que outra parcela deste elemento fica presente nas cinzas na forma de  $\text{As}^{5+}$ .

O Mercúrio encontra-se majoritariamente presente no cigarro na forma de  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{+2}$ , tendo sua origem no tabaco vinculada historicamente a componentes presentes em fungicidas utilizados no cultivo desta planta (TALHOUT, 2015). Devido a estrutura eletrônica diferente dos demais metais ( $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10} 6s^2$  ou  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}$ ), é compreensível que este elemento não possua correlação com nenhum dos outros metais analisados.

O elemento cádmio encontra-se presente nas folhas de tabaco majoritariamente na forma  $\text{CdS}$  e  $\text{CdSO}_4$ , sendo que o estado de oxidação majoritário é  $\text{Cd}^{2+}$ . Geralmente, as plantas acumulam  $\text{Cd}$  no sistema radicular, com uma elevada proporção presente nas partes acima do solo com uma eficiência específica para gênero e espécie (alface e tomate são particularmente eficientes). Além disso, concentrações mais altas são frequentemente observadas nas folhas em comparação com grãos e corpos de frutificação. O tabaco, por sua vez é amplamente reconhecido como um acumulador eficiente de  $\text{Cd}$  do solo (SATARUG et al., 2002), embora espécies diferentes tenham comportamentos diferentes para o sequestro localizado do metal; *Nicotiana rustica* e *Nicotiana rutifolia* acumulam  $\text{Cd}$  de forma muito eficiente nas raízes e pouco nas folhas, enquanto *Nicotiana tabacum* acumula igualmente eficiente em ambos (TSADILAS, 2000).

O Cobalto e o Manganês também estão majoritariamente presentes no tabaco com o estado oxidativo  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , sendo este último também encontrado minoritariamente na forma de  $\text{HCoO}^{-2}$  (TALHOUT, 2015). Os estados oxidativos semelhantes podem explicar a possível correlação existente entre o Cádmio e o Manganês e o Cobalto, sendo

que este último, por ter uma pequena quantidade com o estado oxidativo  $\text{Co}^-$  pode ser o motivo para a diferenciação entre esses elementos.

O Boro, conforme mencionado, é um elemento essencial para o funcionamento do metabolismo das plantas, estando presente nas folhas do tabaco majoritariamente na forma de borato ( $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e minoritariamente na forma de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), sendo adicionado na planta durante o processo de cultivo. Por se apresentar no estado de oxidação  $\text{B}^{3+}$  (TALHOUT, 2015), possuindo a distribuição eletrônica similar ao cerne de  $[\text{He}]$ , quimicamente este elemento não apresenta semelhança com os demais contradizendo, portanto, os valores obtidos pelo teste de correlação de Pearson.

Bário e Estrôncio estão também presentes nos cigarros majoritariamente no estado de oxidação  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , além de ambos pertencerem ao grupo de metais alcalinos – terrosos, significando que ambos possuem estruturas químicas e periódicas bastante similares, justificando quimicamente o fato deles apresentarem elevados valores de correlação linear de Pearson.

Ferro e Zinco estão presentes nos cigarros majoritariamente no estado de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , sendo dois dos elementos essenciais presentes nos fertilizantes utilizados para o desenvolvimento do tabaco. Devido à similaridade dos estados de oxidação e ao fato de ambos os elementos estarem presentes no mesmo grupo da tabela periódica (1ª série de transição) é justificável o fato desses elementos possuírem valores elevados de correlação linear entre si e entre alguns dos elementos que possuem estado de oxidação  $2^+$ .

O Níquel está presente nos cigarros majoritariamente na forma de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  e  $\text{NiCl}_2$  apresentando estados de oxidação  $\text{Ni}^0$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , sendo um dos elementos essenciais para o cultivo e desenvolvimento da planta do tabaco (TALHOUT, 2015). Já o Cobre está presente majoritariamente no estado de oxidação  $\text{Cu}^0$  e minoritariamente presente no estado  $\text{Cu}^{2+}$ , sendo também um dos elementos presentes nos fertilizantes essenciais para o desenvolvimento da planta. Provavelmente boa parte do Ni presente nas amostras se encontrava na forma de  $\text{Ni}^0$ , justificando quimicamente o fato deste elemento não possuir correlação elevada com os demais. O mesmo raciocínio pode ser feito ao analisar o caso do Cobre.

A partir destas análises prévias foi possível interpretar os resultados obtidos para a análise de componentes hierárquicos. A Figura 48 mostra o diagrama de árvore obtido para esta análise. A partir desta figura, tem-se que a proximidade entre cada par de objetos avalia a similaridade, sendo que quanto menor à distância, maior será a similaridade entre as variáveis selecionadas. Com isso, nota-se a formação de dois grandes grupos, que se

subdividem formando outros oito grupos. No entanto, quando se considera as observações obtidas através dos testes de correlação de Pearson e da análise dos perfis químicos dos elementos presentes nos cigarros, percebe-se que, na verdade, tem-se a formação de sete grupos, sendo representados pelo retângulo maior destacado na Figura 48.

Portanto, para esta análise de agrupamento considerou-se a distância máxima de 131,0 como ponto de corte para a formação de agrupamentos, sendo que grupos formados acima dessa distância foram desconsiderados devido a alta distância entre as variáveis, gerando consequentemente uma baixa similaridade entre elas.

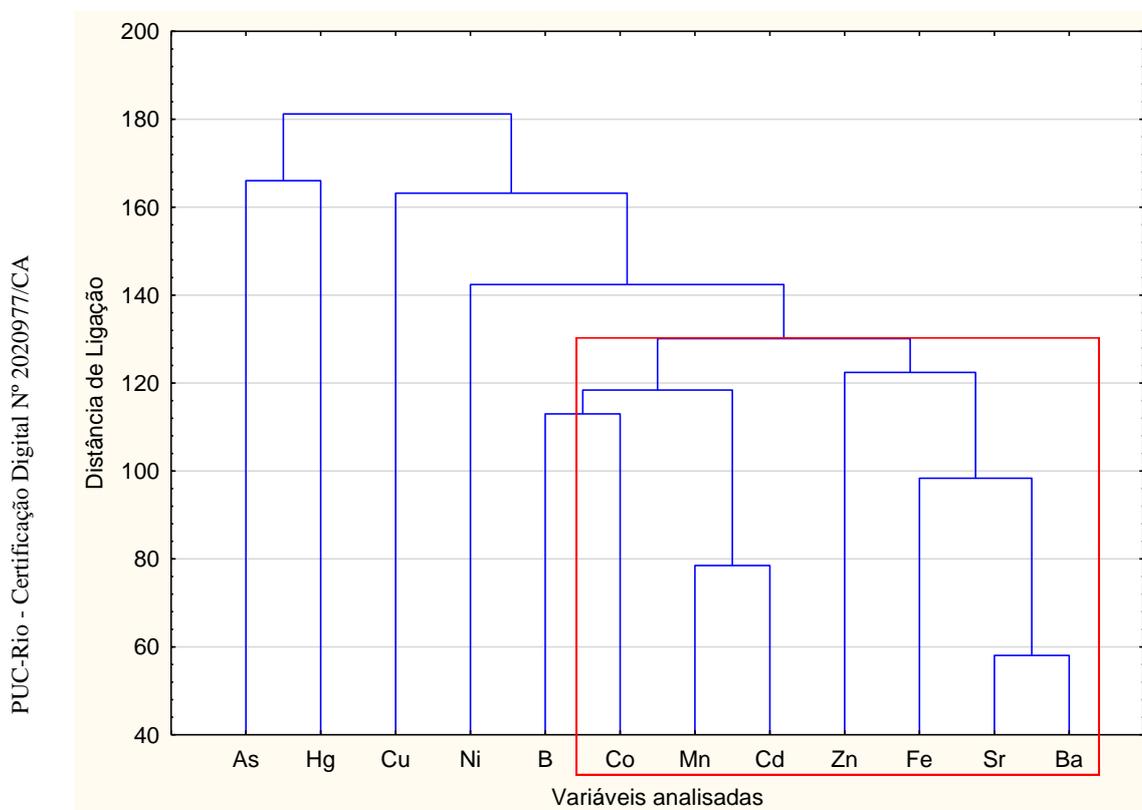


Figura 48 – Relação entre os elementos analisados presentes nos cigarros (Do autor).

Quando uma medida de uma variável aumenta muito em relação às medidas anteriores, ela pode ser mais bem designada como elemento do **grupo de entropia**, isto é, um grupo de objetos independentes de qualquer agrupamento que podem ser considerados atípicos e possivelmente eliminados da análise de agrupamentos. Os elementos Arsênio, Boro, Cobre, Mercúrio e Níquel, devido ao critério de corte adotado nesta dissertação foram considerados como atípicos, justificando o fato deles não se agruparem com nenhuma outra variável.

Relacionando as informações obtidas no processo de determinação da correlação de Pearson e da análise dos perfis químicos de cada metal com os agrupamentos demonstrados na Figura 47, percebe-se a existência da formação de um agrupamento entre o Sr e Ba, sendo que o Sr, por sua vez também forma um grupo com o Fe, e com o Zn e o agrupamento entre B e Co na realidade inexistente. Suspeita-se que o baixo teor de Co presente nos cigarros contribuiu para que o programa detectasse a formação deste grupo inexistente. Por fim tem-se que o Mn forma um agrupamento com o Cd e um pequeno agrupamento com Co e o Fe forma um agrupamento com o Ba. Todos os elementos em questão se agrupam em um grande grupo devido ao fato de ambos possuírem número de oxidação (2+).

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos para o processo de validação dos métodos analíticos propostos comprovam que os mesmos foram seletivos, sensíveis (baixos limites de detecção e quantificação), além de possuírem valores de recuperação acima de 80% e coeficientes de variação inferiores a 10 %, indicando que os métodos propostos são exatos e precisos. Ademais, os resultados dos testes de ANOVA para a verificação da precisão intermediária apresentaram valores de  $F_{cal}$  inferiores ao  $F_{tab}$ , significando a inexistência de diferença estatística entre as medições feitas em dias diferentes, corroborando a elevada precisão dos métodos propostos.

As curvas analíticas obtidas apresentaram valores de coeficientes de determinação superiores a 0,999 e  $F_{cal}$  do modelo de regressão linear superior ao  $F_{tab}$ , indicando, portanto, que o modelo de regressão linear consegue explicar corretamente mais de 99% das variações existentes entre os sinais analíticos e as concentrações de cada ponto, além de serem estatisticamente relevantes de acordo com os valores obtidos para o teste F. Por fim, ainda foi possível verificar através dos resultados obtidos pelos testes de *Shapiro – Wilk* e de *Cochran* que os resíduos dos mesmos seguiam uma distribuição normal e foram considerados homocedásticos.

A respeito dos resultados obtidos para as análises dos cigarros, foi verificada, através do teste ANOVA, a inexistência de diferença estatística entre as medições de cada um dos metais feitas com maços de cigarros pertencentes ao mesmo lote e a existência de diferença estatística para o Boro e o Manganês quando analisou-se esses elementos em maços de cigarros pertencentes a lotes diferentes, significando que esses elementos apresentam variações nas suas concentrações dependendo da data de fabricação dos maços de cigarros.

As marcas de cigarros paraguaias *Eight King Size*, *San Marino King Size* e *Gift* apresentaram os maiores valores de massa por cigarro, significando que os consumidores destas marcas tendem a estarem expostos a uma maior quantidade de tabaco por cigarro consumido.

Analisando as médias obtidas para as concentrações dos metais estudados nos cigarros por grama de tabaco seco foi verificado que as marcas *Lucky Strike blue blend*, *Camel blue* e *Winston Classic* apresentaram elevados teores de As, Cd, Hg e Ni quando comparadas as demais, sendo estes elementos extremamente tóxicos para o organismo

humano.

Quando foi verificada os possíveis valores de concentrações diárias, mensais e anuais acumuladas destes metais, considerando o consumo médio de 12 cigarros por dia, foi constatado que *Winston Classic* e *Camel blue* apresentam uma maior exposição aos elementos Ba, Cu, Mn, Cd e Co e Ni, respectivamente, sendo o Cd e Ni importantes agentes carcinogênicos. *Lucky Strike blue blend*, *Rothmans blue* e *Marlboro Red Selection* possibilitam uma maior exposição ao As, Fe e Zn, respectivamente, sendo o As um elemento tóxico para o organismo e um importante agente carcinogênico. A marca *Eight King Size* expõe os usuários a um maior teor de Hg, sendo que este elemento outro agente tóxico para o organismo.

A partir dos valores de teores de umidade e cinzas totais obtidos para as marcas analisadas, constatou-se que *Camel Blue*, *Chesterfield Terras Brasileiras* e *Marlboro Red Selection* apresentaram os maiores teores de umidade, enquanto as marcas *San Marino King Size* e *Winston Classic* apresentaram os maiores teores de cinzas totais, quando comparadas com as demais marcas. Importante salientar que todas as marcas apresentaram teores de cinzas totais superiores ao recomendado pela ANVISA (12%) e 70% das marcas estudadas apresentaram teores de umidade acima do recomendado pelo mesmo órgão regulatório (14%).

A partir dos resultados de pH obtidos para as marcas analisadas, constatou-se que todas apresentaram valores inferiores a 6, indicando que as marcas não apresentaram tabacos alcalinos, responsáveis por uma oferta maior de nicotina aos fumantes. Na construção de um gráfico *tripplot*, utilizando os valores médios de pH, teor de cinzas totais e teores de umidade obtidos para cada marca estudadas, foi verificada uma diferenciação parcial entre as marcas, apesar deste modelo não conseguir diferenciar as marcas *Eight King Size* e *Dunhill Carlton Blend*.

O modelo de análise multivariada utilizando as concentrações dos metais por grama de tabaco seco, fundamentado na ACP provou-se eficaz para o processo de diferenciação entre as marcas de cigarros. Através deste modelo, considerando-se as quatro primeiras componentes principais, obteve-se uma clara diferenciação entre as marcas de cigarros legalizadas, onde as marcas pertencentes as mesmas empresas agruparam-se em conjunto, além deste modelo conseguir diferenciar as marcas paraguaias das marcas legalizadas, podendo ser utilizado como uma ferramenta estatística eficaz para o processo de coibição do contrabando no Brasil. Tal resultado foi corroborado pela aplicação da AAH sobre os valores de *scores* das marcas frente aos 4

componentes principais. A partir deste processo foi possível verificar a maior proximidade das marcas de cigarros da empresa *Phillips Morris* com as marcas de cigarros paraguaias, além de comprovar a inexistência de agrupamento entre as marcas *Camel blue* e *Marlboro Red Selection*, apesar das mesmas pertencerem a empresa JTI.

Analisando os coeficientes de correlação obtidos de cada *loadings* frente as quatro componentes principais observaram-se que somente os elementos Bário e Estrôncio apresentaram correlações positivas com todos os componentes principais, indicando, portanto, que esses elementos apresentam uma alta similaridade.

A aplicação da AAH em conjunto com os resultados obtidos para o teste de correlação de Pearson e da análise de como esses elementos químicos estudados encontram-se presentes nas folhas do tabaco e nos cigarros, apresentou a existência de similaridade entre Ba e Sr, corroborando o resultado obtidos na ACP. Além disto foi verificado o agrupamento entre os elementos Fe com Ba e Sr, Zn com o Sr e o Mn com o Cd e Co. Os elementos As, B, Cu, Hg e Ni foram considerados como grupos de entropia, não formando nenhum agrupamento com os demais elementos.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

É inegável que o cenário pandêmico que se estendeu pelos anos de 2020 e 2021 afetou o desenvolvimento deste trabalho. Conforme explicitado durante o texto, um dos objetivos iniciais era validar toda a metodologia analítica aplicada, e isto impreterivelmente incluiria uma análise da robustez dos métodos desenvolvidos frente a pequenas variações instrumentais (como variação do tempo de duração do processo de calcinação, da potência do plasma, do volume de ácido utilizado na solubilização das cinzas, dentre outros fatores). Portanto, a curto prazo pretende-se realizar os testes de robustez dos métodos, utilizando técnicas de planejamento experimental (como por exemplo, a técnica de planejamento fracionário).

Além disto, pretende-se continuar estudando o processo de diferenciação entre as marcas de cigarros, propondo métodos para a análises das concentrações de compostos orgânicos (como, por exemplo, a nicotina, o benzopireno, nitrosamidas, duvatieno, 1,3 butadieno, n-alcanos, dentre outros) e de razões entre os isótopos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo a razão  $^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$ , além dos valores  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  totais de compostos orgânicos presentes nos cigarros para que, em conjunto com as técnica de ACP e AAH, possam ser utilizados como ferramentas para a diferenciação entre marcas e empresas de cigarros, podendo contribuir para a diminuição do contrabando deste produtos no Brasil e no mundo.

## REFERÊNCIAS

ABEDINZADEH, Z. RAZEGHI, M. PARSA, B. Neutron activation analysis of an Iranian cigarette and its smoke. **J. Radioanal. Chem.** Ed. 35, p. 373–376, 1977.

ACT – ALIANÇA DE COMBATE AO TABAGISMO. A história do tabaco. Disponível em: <<http://actbr.org.br/tabagismo/historico.asp>>. Acesso em 15 de julho de 2022.

ADAM, T. et al. Influence of filter ventilation on the chemical composition of cigarette mainstream smoke. **Analytica Chimica Acta.** v. 657, n. 1, p. 36-44, 2010.

ADAMU C. A. et al. Residual metal concentrations in soils and leaf accumulations in tobacco a decade following farmland application of municipal sludge, **Environ. Pollut.** 56 (1989) 113–126

AGBANDJI, L. et al. Comparison of Heavy Metals contents for some cigarettes brands. **American Journal of Pharmacology and Toxicology**, v. 7, n. 4, p. 149-153, 2012.

AGUIAR, G. F. M. **Avaliação de métodos empregando a espectrometria de massas com plasma acoplado (ICP-MS) para determinação de impurezas elementares e especiação química de arsênio e mercúrio em fármacos e excipientes.** Ribeirão Preto, 2017.

AJAB H, YASMENN S, et al. Evaluation of trace metals in tobacco of local and imported cigarette brands used in Pakistan by spectrophotometer through microwave digestion. **J Toxicol Sci** 33:415–420. 2008

ALBURQUERQUE, F. I. **Determinação de As e Se em Óleo Cru por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com Célula de Reação Dinâmica (DRC-ICP-MS) e Geração de Hidreto (FI-HG-ICP-MS).** Dissertação de mestrado. PUC-Rio. 2011.

ALMEIDA, C. M. S. **Análise multielementar e de razões isotópicas como ferramentas de denominação de origem geográfica de vinhos brasileiros.** Tese de doutorado. PUC-Rio. 2012.

ALVES, V. B. **A influência da densidade do filtro de cigarro nos teores da fumaça.** Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Registro de Produto Fumígeno: dados cadastrais: relação de marcas de cigarros, 2010. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em 14 de julho de 2022.

ARAÚJO, A. A. S. et al. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 42, n. 2, 2006.

ARMENDARÍZ, C. R. et al. Heavy metals in cigarettes for sale in Spain. C. Rubio Armendáriz et al. / **Environmental Research** ed. 143, 2015, p. 162–169.

BAE, J. M. et al.. Cigarette smoking and risk of lung cancer in Korean men: The Seoul male cancer cohort study. **Journal of Korean Medical Science**, 2007, p. 508–512.

- BAENA-CAGNANI, et al. Impact of environmental tobacco smoke and active tobacco smoking on the development and outcomes of asthma and rhinitis. **Current Opinion in Allergy and Clinical Immunology**, 9,136–140, 2009.
- BANDURA, D.R. et al. Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS. **Fresenius Journal Analytical Chemistry** 370, 454-470, 2001.
- BARATA, E. A. **Cosmetologia. Princípios Básicos. Desodorantes e Antitranspirantes**. São Paulo, Tecnopren, 2003.
- BARCELLOS, M. **Eletroforese capilar na determinação rápida de nitrato e nicotina em diferentes amostras**. Tese de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2012.
- BARREGARD, L. FABRICIUS LAGGING et al. Cadmium, mercury, and lead in kidney cortex of living kidney donors: Impact of different exposure sources. **Environmental Research**, San Diego, v. 110, n. 1, p. 47-54, 2010.
- BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 113, 2006
- BEATY, R. KERBER J. Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry. **Perkin-Elmer Corporation**, 1993.
- BERNAL. J. et al. Trace-metal distribution of cigarette ashes as marker of tobacco brands. / **Forensic Science International** 204 (2011) 119–125.
- BERNHARD, D.; ROSSMANN, A.; WICK, G. Metals in cigarette smoke. **IUBMB life**, Philadelphia v. 57, n. 12, p. 805-809, 2005.
- BOLBOACĂ, S. JÄNTSCHI, L. Mapping Cigarettes Similarities using Cluster Analysis Methods. **Int. J. Environ. Res. Public Health** 2007, vol. 4(3), p. 233-242.
- BOSS, B; FREDEEN, K J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**, 1997
- BRASIL. Decreto n. 9516, de 1 de outubro de 2018. Promulga o Protocolo para Eliminar o Comércio Ilícito de Produtos de Tabaco, de 12 de novembro de 2012. Diário Oficial da União, Brasília, 2 out. 2018. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2018/Decreto/D9516.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2018/Decreto/D9516.htm)>. Acesso em 14 de julho de 2022.
- BRETON, R. G., **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant**. 2. ed., John Wiley & Sons, Ltd., 2003. p. 187.
- BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 130-137, 2003.
- BROWNE, C. L.; **The Design of Cigarettes**. 3rd ed. Charlotte: Hoechst Celanese Corporation, 1990.
- CAMPOS, R. C. **Estudo da determinação de mercúrio por espectrofotometria de absorção atômica sem chama pela técnica do vapor frio**, 1980.

- CARVALHO, Mario Cesar Carvalho. **O Cigarro**. Publifolha. São Paulo, 2001.
- CHIBA, M. MASIRONI, R. Toxic and trace elements in tobacco and tobacco smoke, **Bull. WHO** 70 (1992) 269–275.
- CONAN-DOYLE, in: E. Glinert (Ed.), **The Adventures and Memoirs of Sherlock Holmes**, Penguin Group, Penguin Books, Ltd. London, 2001 (Original work published 1891).
- CORDOVA, F. M. et al. Manganese-exposed developing rats display motor deficits and striatal oxidative stress that are reversed by Trolox. **Archives of Toxicology**, Berlin, v. 87, n. 7, p. 1231- 1244, 2013.
- CREIGHTON, D. E. The significance of pH in tobacco and tobacco smoke: report issued by T Hirji. **Trial exhibit** , 1988.
- CUNHA, Gilmara Holanda et al. Nicotina e tabagismo. **Revista Eletrônica Pesquisa Médica**, vol. 1, n. 4, out/dez 2007.
- D'ILIO, S. et al. Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 698, n. 1-2, p. 6-13, 2011.
- D'LLIO, S. et al. Simultaneous quantification of 17 trace elements in blood by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) equipped with a high-efficiency sample introduction system. **Analytica Chimica Acta** ed. 579, p. 202-208, 2006.
- DOQ-CGCRE-008. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Documento de caráter orientativo. Revisão 07 – julho 2020;
- DOUGLAS, D. J.; QUAN, E. S. K.; SMITH, R. G. Elemental analysis with na atmospheric pressure plasma (MIP, ICP)/ quadrupole mass spectrometer system. **Spectrochimica Acta**, v. 38B, p. 39–48, 1983.
- DUBE, M. F., & GREEN, C. R. (1982). Methods of collections of smoke for analytical purposes. **Recent Advances in Tobacco Science**, 8, 42–102.ESR, 2012, v. 1).
- ETCO. Instituto Brasileiro de Ética Concorrencial. Cigarro ilegal representa 49% do mercado brasileiro. Edição 27. 2021. Disponível em: <<https://www.etc.org.br/publicacoes/revista-etc/cigarro-ilegal-representa-49-do-mercado-brasileiro/>>. Acesso em 14 de julho de 2022.
- ETCO. Instituto Brasileiro de Ética Concorrencial. **Defesa da concorrência leal**. DEZEMBRO 2021 - No 27 - Ano 18.
- ETCO. Instituto Brasileiro de Ética Concorrencial. Produto ilegal atinge 57% do mercado de cigarros. 2019. Disponível em:<<https://www.etc.org.br/noticias/produto-ilegal-atinge-57-do-mercado-de-cigarros/>>. Acesso em 14 de julho de 2022.
- ESBENSEN, P. **Principal component analysis: concept, geometrical interpretation, mathematical background, algorithms, history, practice**, in: S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak (Eds.), **Comprehensive Chemometrics**. Chemical and Biochemical Data Analysis, Elsevier, 2009 (Chapter 2.13).

ESTADÃO. Contrabando de cigarros: um enorme prejuízo para o país. 2020. Disponível em: <<https://economia.estadao.com.br/noticias/geral,contrabando-de-cigarros-um-enorme-prejuizo-para-o-pais,70003346019>>. Acesso em 14 de julho de 2022.

EVANS, E. H.; GIGLIO, J. J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 8, p. 1-18, 1993.

EXAME. Os impactos do mercado ilegal de cigarros no Brasil. 2022. Disponível em: <<https://exame.com/bussola/os-impactos-do-mercado-ilegal-de-cigarros-no-brasil/>>. Acesso em 14 de julho de 2022.

FAUSTINO, M. G. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de metais em amostras de água por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES)**. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. Tese de mestrado. 2015.

FISHER E. et al. Cesium-137 and strontium-90 from nuclear weapon fallout using tobacco as an example. **Z Lebensm Unters Forsch**. 1983; p. 27-31.

FLORES, E.L.M. **Separação e pré-concentração on-line para especiação de Hg em chorume por FI-CVG AAS**. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2005.

FOLHA DE SÃO PAULO. Prejuízo com contrabando de cigarro chega a R\$ 10,2 bi em 2021. 2022. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2022/03/prejuizo-com-contrabando-de-cigarro-chega-a-r-102-bi-em-2021.shtml>>. Acesso em 14 de julho de 2022.

FRANCISCO, P. A. P. **Fronteiras Estratégicas: O contrabando de cigarros paraguaios no Brasil**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de filosofia e ciências sociais. Programa de pós-graduação em sociologia e antropologia. Dissertação de mestrado. 2014.

FROMME, S. Indoor air contamination during a waterpipe (narghile) smoking session. **Food Chem. Toxicol**. 2009, p. 1636–1641.

GEISS, O.; KOTZIAS, D. Tobacco, cigarettes and cigarette smoke – an overview. **European Commission**, Institute for Health and Consumer Protection. Luxembourg, 2007.

GINÉ-ROSIAS, M.F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente**. Piracicaba, SP: CENA, 1998. 148p.

GINÉ-ROSIAS, M.F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma**. Piracicaba, SP: CENA, 1999. 118p.

GIORDANI, E. RIZZIO, A. Brandone, Neutron activation analysis in forensic investigations: trace elements characterization of cigarettes, **J. Radioanal. Nucl. Chem**. 2005, p. 739–744

GOLIA, E. E. et al. Accumulation of metals on tobacco leaves (primings) grown in an agricultural area in relation to soil, Bull. **Environ. Contam. Toxicol**. 2007, p. 158–162.

GOLIA, E.E et al. Heavy-metal concentration in tobacco leaves in relation to their available soil fractions, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 40 2009, p. 106–120.

GONÇALVES, R. A. **Estudo da variação temporal e espacial de metais tóxicos em sedimentos da Baía de Sepetiba, RJ, Brasil** / Rodrigo Araújo Gonçalves; orientador: José Marcus de Oliveira Godoy. – 2018. Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2018.

GRAY, A. L.; DATE, A. R. Plasma source mass spectrometry of inorganic samples – recent developments of the technique. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, n. 46, p. 7–10, 1983.

GREGOIRE, D. C. The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 42B, n. 7, p. 395-907, 1987.

GUERIN, M. R. Chemical composition of cigarette smoke. A safe cigarette: **Banbury Report** n. 3. Gori, G. B.; Bock, F. G. (Edts). Cold Spring Harbor. New York, p. 191-204, 1980.

GUILHEN, S. N. **Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de urina por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS)**. Tese de mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. 2009.

GUINDON, G. E., & BOISCLAIR, D. (2003). **Past, current and future trends in tobacco use. HNP Discussion Paper, Economics of Tobacco Control Paper** no. 6, Tobacco Free Initiative, World Health Organization.

HAIR, J. E. et al. **Análise Multivariada de Dados**. Editora: Bookmam, 6a edição. 2009.

HAUSTEIN, K. O.; GRONEBERG, D. **Tobacco or health? Physiological and Social Damages Caused By Tobacco Smoking**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2010

HOFFMANN, D.; HOFFMANN, I. **Tobacco consumption and lung cancer**. In Lung cancer. Hansen, H. (Edt). Kluwer Academic. Boston, p. 42-45, 1995.

HOU, X; JONES, B. T. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Winston-Salem, USA : R.A. Meyers, 2000.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação sobre a validação de métodos analíticos**. Rio de Janeiro: INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Vol. Julho, Revisão 4. 2011.

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, New York: Blackie & Son Ltd., 1992.

JOOSSENS, L et al.. **Addiction**. 2010, 105, 1640.

KALCHER W. et al. Cadmium and lead in the smoke of a filter cigarette, **Sci. Total Environ**.

KIM, J. H. et al. (Ed.). **Cobalt and inorganic cobalto compounds**. Geneva: World Health Organization, 2006. v. 69.

KLEIN, RICHARD. **Cigarros são Sublimes: Uma História Cultural de Estilo e Fumaça**. Rio de Janeiro: Rocco, 1997.

KOWALSKI, R. WIERCINIŃSKI, J. Mercury content in smoke and tobacco from selected cigarette brands. **Ecological chemistry and engineering S**, Vol. 16, No. S2. 2009.

LANDSBERGER, D. WU. The impact of heavy metals from environmental tobacco smoke on indoor air quality as determined by Compton suppression neutron activation analysis, **Sci. Total Environ.** 173–174 (1995) 323–337.

LIMAVERDE, A. M.; CAMPOS, R. C. DE. Redução seletiva aplicada à especiação de mercúrio em peixes: uma adaptação do método de Magos. **Química Nova**, v. 22, n. 4, p. 477–482, 1999. SBQ.

LOPES, R. E. C. et al., **Aplicação da Análise por Componentes Principais (PCA) na identificação de marcas de canetas esferográficas – uma introdução à quimiometria**. Divisão de Ensino de Química da Sociedade Brasileira de Química (ED/SBQ) Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB). XV Encontro Nacional de Ensino de Química (XV ENEQ) – Brasília, DF, Brasil – 21 a 24 de julho de 2010.

MACKAY, J.; CROFTON, J. Tobacco and the developing world. **Br. Med. Bull.**, Oxford, v.52, n.1, p. 206-221, 1996.

MAEHLE, AH. Receptive substances: John Newport Langley (1852-1925) and his path to a receptor theory of drug action. **Medical history**. Londres, v. 48, n. 2, p. 153-174, 2004.

MARGARIDO, M. NICOLA, M. SHIKIDA, P. **Uma alternativa de combate ao contrabando de cigarro a partir da estimativa da curva de Laffer e da discussão sobre a política de preço mínimo**. In: Congress Latin American And Caribbean Regional Science Association International E Xv Encontro Nacional Da Associação Brasileira De Estudos Regionais E Urbanos, FEA/USP; 1. Anais [...]. São Paulo: 11 a 13 de outubro de 2017.

MARTENS, T. Naes, **Multivariate Calibration**, John Wiley & Sons Inc., 1989

MARTINEZ, V. O. **Repressão penal à venda de cigarros contrabandeados: estudo da atuação do Ministério Público Federal e proposição de soluções de aprimoramento sob o viés da saúde pública**. Dissertação de mestrado. Universidade Católica de Brasília. 2019.

MASSADEH, A. et al. Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Zn, and Se in human blood of Jordanian smokers by ICP-OES. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 133, n. 1, p. 1-11, 2009.

MATOS, G.D., et al. Análise Exploratória em Química Analítica com Emprego de Quimiometria: PCA E PCA de Imagens. **Revista Analytica**, n. 6, p. 38-50, Ago./Set. 2003.

MAY, T. W.; WIEDMEYER, R. H. **A table of polyatomic interferences in ICP-MS**. Atomic Spectroscopy, v. 19, v. 5, p. 150-155, 1998.

MCGOWAN, E. S.; HENLEY, S. A. Iron and ferritin contents and distribution in human alveolar macrophages. **Journal of Laboratory and Clinical Medicine**, New York, v. 111, p. 611–617, 1998.

Método USEPA 9045D . Soil and waste pH. 2004. Disponível em: <<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-9045d-soil-and-waste-ph>>. Acesso em 14 de julho de 2022.

MOSHE, D. S.; GREENWALD, A. **Device and method for determining the moisture content of tobacco**. U.S. 6107809 A, 22 ago. 2000. Malcam Ltd., 2000.

NNOROM, I. C.; OSIBANJO, O.; OJI-NNOROM, C. G. Cadmium determination in cigarettes available in Nigeria. **African Journal of Biotechnology**, Nairobi, v. 4, n. 10, p. 1128-1132, 2005.

NOLLET, L. M. L. (Ed.). **Handbook of food analysis**. 2. ed. New York: CRC Press, 2004.

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

NORMAN, A. Tobacco - Production, Chemistry and Technology. Davies, D.L.; Nielsen, M.T. (Edts). **Blackwell Publishing**. Oxford, p. 353-387, 1999.

NUNES, J. A. et al. A simple method based on ICP- MS for estimation of background levels of arsenic, cadmium, copper, manganese, nickel, lead, and selenium in blood of the Brazilian population. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, Washington**, v. 73, n. 13-14, p. 878-887, 2010.

O'CONNOR, R.J.; et al. **Cigarettes sold in China: Design, emissions and metals**. Tob. Control. 2010, 19, p. 47–53.

O'CONNOR, R.J. et al. Relationship of cigarette-related perceptions to cigarette design features: Findings from the 2009 ITC United States Survey. **Nicotine Tob. Res.** 2013, in press.

ÖZCAN, M. et al. Distribution of heavy metal and macroelements of Indian and imported cigarette brands in Turkey. **Environmental Science and Pollution Research** , 2019.

PAPPAS, S. Toxic Elements in Tobacco and in Cigarette Smoke: Inflammation and Sensitization. **Metallomics**. 2011 November ; vol. 3(11), p. 1181–1198.

PAVLOVSKA, I. et al (2008). **Lung cancer and the smoking habit—Case control study**. Prilozi, n°29(2), p. 269–280.

PETRY, C. F. **Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP OES**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Dissertação de mestrado. 2005.

PKS, **Product Knowledge Seminar**. Souza Cruz. Rio de Janeiro, 2006.

PLUM, L. M.; RINK, L.; HAASE, H. The essential toxin: impact of zinc on human health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 7, n. 4, p. 1342-1365, 2010.

PODER 360. Vismona: contrabando de cigarro caiu na pandemia com dólar alto. Poder 360. 2022. Disponível em: <<https://www.poder360.com.br/mercado-ilegal-de-cigarros/vismona-contrabando-de-cigarro-caiu-na-pandemia-com-dolar-alto/#:~:text=Em%202021%2C%20a%20participa%3%A7%C3%A3o%20do,foam%20contrabandeados%2C%20principalmente%20do%20Paraguai>>. Acesso em 14 de julho de 2022.

PÔRTO, W. G. Radicais Livres e neurodegeneração. entendimento fisiológico: base para nova terapia? **Revista Neurociências**, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 70-76, 2001

POURKHABBAZ, A.; POURKHABBAZ., H. Investigation of Toxic Metals in the Tobacco of Different Iranian Cigarette Brands and Related Health Issues. **Iranian journal of basic medical sciences**, v. 15, n. 1, p. 636, 2012.

PRICHARD, E.; MACKAY, G. M.; POINTS, J. **Trace analysis: a structured approach to obtaining reliable results**. Bodmin: Crown, 1996.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova** Vol. 27, n° 5. São Paulo: Scielo. 2004.

RIBEIRO, F.A.L. et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v.31, p.164-171, 2008.

RICHTER P, et al. Cadmium and cadmium/zinc ratios and tobacco-related morbidities. **Int J Environ Res Public**. 2017. Health 14:1154

RODGMAN, A.; PERFETTI, T. A. **The Chemical components of tobacco and tobacco smoke**. 2. ed. Boca Raton: CRC press, 2013.

ROSEMBERG, J. Nicotina, droga universal. São Paulo: Secretaria da Saúde. Centro de Vigilância Epidemiológica; 2003. Disponível em: <<http://www.inca.gov.br/tabagismo/publicacoes/nicotina.pdf>>. Acesso em 15 de julho de 2022.

ROSEMBERG, J. **Tabagismo: sério problema de saúde pública**. São Paulo: Almed, 1981. p.13-302.

ROY, S.P. et al., Particles emitted from indoor combustion sources: size distribution measurement and Chemical analysis, **Inhal. Toxicol.** , 2009.

RUSCHEL, C. F. C. **Aplicação de ferramentas quimiométricas e técnicas espectroscópicas**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de química. Programa de pós-graduação em química. Tese de doutorado. 2017.

SAMCZYNSKI Z. Two New Reference Materials Based on Tobacco Leaves: Certification for over a Dozen of Toxic and Essential Elements. **The Scientific World Journal**. 2014.

SARTORIUS. What Is Principal Component Analysis (PCA) and How It Is Used?. 2020. Disponível em: <<https://www.sartorius.com/en/knowledge/science-snippets/what-is-principal-component-analysis-pca-and-how-it-is-used-507186>>. Acesso em 15 de julho de 2022.

SATARUG, S., et al., Cadmium levels in the lung, liver, kidney cortex, and urine samples from Australians without occupational exposure to metals. **Archives of environmental health.**, 2002. 57(1): p. 69-77.

SERAPINAS, P., et al. Step by step approach to multi-element data analysis in testing the provenance of wine. **Food Chemistry**, 107 (2008), 1652-1660.

SHAHAM A. et al. Biological monitoring of exposure to cadmium, a human carcinogen, as a result of active and passive smoking, **J. Occup Environ. Med.** 38 (1996) 1220-1228.

SHAPIRO, S.S. E WILK, M.B. **Uma Análise do Teste de Variância para Normalidade (Amostras Completas)**. *Biometrika*, n°52, p. 591-611, 1965.

SIDORCZUK, M. G. et al. Estimation of Polish cigarettes contamination with cadmium and lead, and exposure to these metals via smoking. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 137, p. 481-493, 2008.

SILVA, C. P. **Caracterização e avaliação da qualidade dos cigarros contrabandeados no Brasil**. Tese de mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2015.

SILVA, C. P. et al. **Determinação de metais, umidade, cinzas e pH do tabaco de cigarros consumidos no Brasil**. *Semana: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 37, n. 2, p. 23-32, 2016.

SILVA, A. S. **Desenvolvimento de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS**. 2004. 124 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Santa Catarina, 2004.

SKOOG, D. et al. **Principles of Instrumental Analysis**. Orlando : Harcourt Brace & Company, p .796-829. Fifth Edition, 1998.

SLOTH, J.J.; LARSEN, E.H. The application of inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry for measurement of selenium isotopes, isotope ratios and chromatographic detection of selenoamino acids. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** n°15, p. 669-672, 2000.

SMITH AH, STEINMAUS CM. Health effects of arsenic and chromium in drinking water: recent human findings. **Annu Ver Public Health** n°30, p. 107-122, 2009.

SNOWDON, Christopher. **Velvet glove, iron fist: a history of anti-smoking**. Londres: Little dice, 2009.

SOLAL, M. Strontium overload and toxicity: impact on renal osteodystrophy. **Nephrol Dial Transplant** p. 30-34, 2002.

SOUSA, R. A., et. al. Classificação de água-de-coco processada e natural por meio de HCA, PCA e teores de íons metálicos determinados por ICP OES. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 654-656, 2006.

SOUZA CRUZ. História do tabaco. Disponível em: < <http://www.souzacruz.com.br/> >. Acesso em 15 de julho de 2022.

SOUZA CRUZ. Tabaco e seus produtos: Cigarros. Disponível em: <[http://www.souzacruz.com.br/group/sites/sou\\_7uvf24.nsf/vwPagesWebLive/DO7V9N43?opendocument](http://www.souzacruz.com.br/group/sites/sou_7uvf24.nsf/vwPagesWebLive/DO7V9N43?opendocument)>. 2016. Acesso em 14 de julho de 2022.

SROGI, K. Developments in the Determination of Trace Elements by Atomic Spectroscopic Techniques. **Analytical Letters**, v. 41, n. 5, p. 677-724, 2008.

STAVRIDES, J. C. Lung carcinogenesis: Pivotal role of metals in tobacco smoke. **Free Radical Biology & Medicine**, n° 41, p.1017-1030, 2006.

STEPHENS, W. et al. Source and Health Implications of High Toxic Metal Concentrations in Illicit Tobacco Products. **Environ. Sci. Technol.** n° 39, p. 479-4882, 2005.

STOHS, D. et al. **Toxicity of trace elements in tobacco smoke**, *Inhal. Toxicol.* p.867–890, 1997.

STOJANOVIĆ, D. LAZAREVIĆ, K. The level of nickel in smoker's blood and urine. Medical Faculty of Nis, Institute of Public Health Nis, Nis, Serbia and Montenegro. **Cent Eur J Publ Health** 2004; vol. 12 (4) p. 187–189.

SUTTON, K. L.; CARUSO, J. A. Liquid chromatography–inductively coupled plasma mass Spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 856, p. 243-258, 1999.

SWAMI, K.; JUDD, C. D.; ORSINI, J. Trace metals analysis of legal and counterfeit cigarette tobacco samples using inductively coupled plasma mass spectrometry and cold vapor atomic absorption spectrometry. **Spectroscopy Letters**, v. 42, n. 8, p. 479–490, 2009.

TAEBUNPAKUL, S. et al. Determination of total arsenic and arsenic speciation in tobacco products: from tobacco leaf and cigarette smoke. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1633–1640, 2011.

TALHOUT, R. **Speciation of Metals and Metalloids in Tobacco and Tobacco Smoke**. RIVM Letter report 2015.

THOMAS, R. **Choosing the right trace element technique**. *Today's Chemist at Work*, v. 8, n. 10, p. 42-48, 1999.

THOMAS, R. **A beginner's Guide to ICP-MS**. *Spectroscopy*, v. 16, p. II, III, IV, IX e XII, n. 5, p. 26-34, 56-60, 2001.

TSADILAS, C.D., Soil pH influence on cadmium uptake by tobacco in high cadmium exposure. **Journal of Plant Nutrition**, 2000. 23(8): p. 1167-1178.

US-CDCP. **How tobacco smoke causes disease: the biology and behavioral basis for smoking- attributable disease: a report of the Surgeon General**. Rockville: Centers for Disease Control and Prevention, 2010.

U.S. EPA (1992). **Respiratory health effects of passive smoking: Lung cancer and other disorders**.

US-SURGEON GENERAL. **How tobacco smoke causes disease: the biology and behavioral basis for smoking-attributable disease: a report of the surgeon general**. Atlanta: Centers for Disease Control and Prevention, 2010.

VALDERRAMA P. BRAGA J. POPPI, R. Estado Da Arte De Figuras De Mérito Em Calibração Multivariada 2009, **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 5, 1278-1287, 2009 p. 1279

VERMA, S. et al. Trace metal concentration in different Indian tobacco products and related health implications. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 48, n. 8, p. 2291-2297, 2010.

VIANA, L. N. **Determinação de níquel e cromo por diluição isotópica em amostras geológicas utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**. Tese de mestrado. PUC- Rio. 2018.

VIANNA e MENEZES-FILHO. Assessment of carcinogenic heavy metal levels in Brazilian cigarettes. **Environ Monit Assess** (2011) 181:255–265.

WANG, R. et al. Speciation analysis of arsenic and selenium compounds in environmental and biological samples by ion chromatography-inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometer. **Analytica Chimica Acta** 590, 239-244, 2007.

WEINBERG, E. D. Tobacco smoke iron: na initiator/promoter of multiple diseases. **Biometals**, London, v. 22, n. 2, p. 207-210, 2009.

WEINER, D. et al. Effects of cigarette smoke borne reactive nitrogen species on salivary  $\alpha$ -amylase activity and protein modifications. November 2009. **Journal of physiology and pharmacology**: an official journal of the Polish Physiological Society 60 Suppl 5(Suppl 5):127-32.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WHO. World Health Organization. International agency for research on câncer. **Tobacco Smoke and Involuntary Smoking**. V. 83. Lyon, France. 2004.

WIGAND, J. S. **Additives, cigarette design and tobacco product regulation**. World Health Organization: Tobacco free initiative, tobacco product regulation group, Kobe, 2006.

WU, S. et al. Determination of the elemental distribution in cigarette components and smoke by instrumental neutron activation analysis, **J. Radioanal. Nucl. Chem.** 217 (1997)77-82.

WYNDER, E. L.; HOFFMAN, D. Tobacco and Tobacco Smoke: Studies in Experimental Carcinogenesis. **Academic Press**. New York, p. 202-210, 1967.

YACH, D. The origins, development, effects, and future of the WHO Framework Convention on Tobacco Control: a personal perspective. **The Lancet**. Londres, v. 383, p. 1771-1779, 2014.

**ANEXO A – TABELA COM OS VALORES PARA O TESTE  
DE SHAPIRO-WILK**

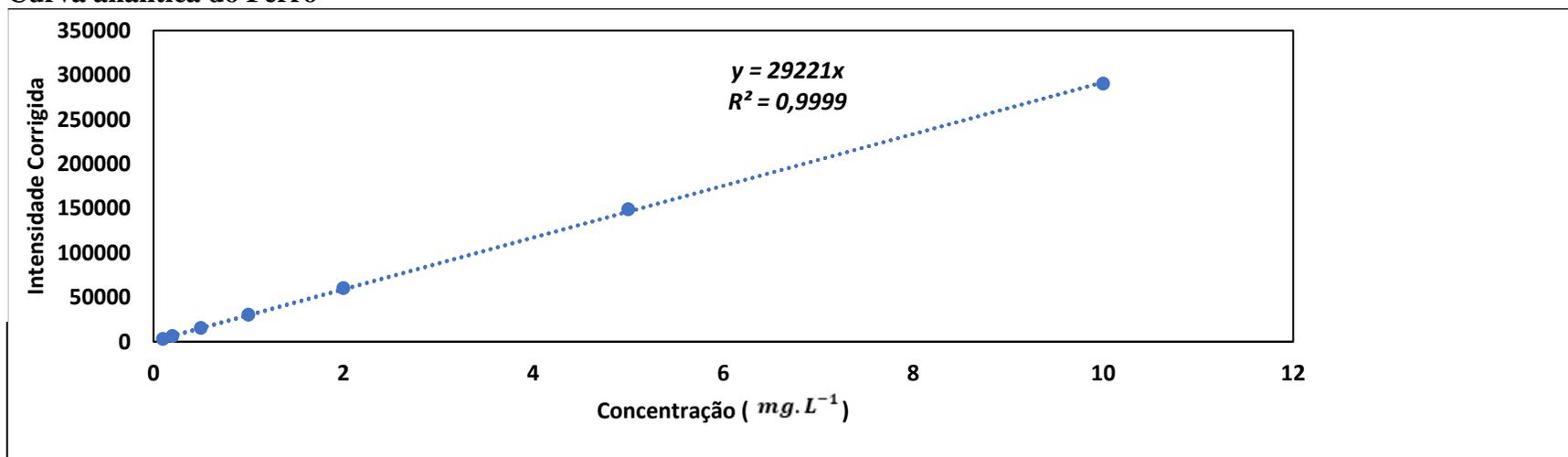
<i>n</i>	<b>0·01</b>	<b>0·02</b>	<b>0·05</b>	<b>0·10</b>	<b>0·50</b>	<b>0·90</b>	<b>0·95</b>	<b>0·98</b>	<b>0·99</b>
<b>3</b>	0·753	0·756	0·767	0·789	0·959	0·998	0·999	1·000	1·000
<b>4</b>	·687	·707	·748	·792	·935	·987	·992	·996	·997
<b>5</b>	·686	·715	·762	·806	·927	·979	·986	·991	·993
<b>6</b>	0·713	0·743	0·788	0·826	0·927	0·974	0·981	0·986	0·989
<b>7</b>	·730	·760	·803	·838	·928	·972	·979	·985	·988
<b>8</b>	·749	·778	·818	·851	·932	·972	·978	·984	·987
<b>9</b>	·764	·791	·829	·859	·935	·972	·978	·984	·986
<b>10</b>	·781	·806	·842	·869	·938	·972	·978	·983	·986
<b>11</b>	0·792	0·817	0·850	0·876	0·940	0·973	0·979	0·984	0·986
<b>12</b>	·805	·828	·859	·883	·943	·973	·979	·984	·986
<b>13</b>	·814	·837	·866	·889	·945	·974	·979	·984	·986
<b>14</b>	·825	·846	·874	·895	·947	·975	·980	·984	·986
<b>15</b>	·835	·855	·881	·901	·950	·975	·980	·984	·987
<b>16</b>	0·844	0·863	0·887	0·906	0·952	0·976	0·981	0·985	0·987
<b>17</b>	·851	·869	·892	·910	·954	·977	·981	·985	·987
<b>18</b>	·858	·874	·897	·914	·956	·978	·982	·986	·988
<b>19</b>	·863	·879	·901	·917	·957	·978	·982	·986	·988
<b>20</b>	·868	·884	·905	·920	·959	·979	·983	·986	·988
<b>21</b>	0·873	0·888	0·908	0·923	0·960	0·980	0·983	0·987	0·989
<b>22</b>	·878	·892	·911	·926	·961	·980	·984	·987	·989
<b>23</b>	·881	·895	·914	·928	·962	·981	·984	·987	·989
<b>24</b>	·884	·898	·916	·930	·963	·981	·984	·987	·989
<b>25</b>	·888	·901	·918	·931	·964	·981	·985	·988	·989
<b>26</b>	0·891	0·904	0·920	0·933	0·965	0·982	0·985	0·988	0·989
<b>27</b>	·894	·906	·923	·935	·965	·982	·985	·988	·990
<b>28</b>	·896	·908	·924	·936	·966	·982	·985	·988	·990
<b>29</b>	·898	·910	·926	·937	·966	·982	·985	·988	·990
<b>30</b>	·900	·912	·927	·939	·967	·983	·985	·988	·900
<b>31</b>	0·902	0·914	0·929	0·940	0·967	0·983	0·986	0·988	0·990
<b>32</b>	·904	·915	·930	·941	·968	·983	·986	·988	·990
<b>33</b>	·906	·917	·931	·942	·968	·983	·986	·989	·990
<b>34</b>	·908	·919	·933	·943	·969	·983	·986	·989	·990
<b>35</b>	·910	·920	·934	·944	·969	·984	·986	·989	·990
<b>36</b>	0·912	0·922	0·935	0·945	0·970	0·984	0·986	0·989	0·990
<b>37</b>	·914	·924	·936	·946	·970	·984	·987	·989	·990
<b>38</b>	·916	·925	·938	·947	·971	·984	·987	·989	·990
<b>39</b>	·917	·927	·939	·948	·971	·984	·987	·989	·991
<b>40</b>	·919	·928	·940	·949	·972	·985	·987	·989	·991
<b>41</b>	0·920	0·929	0·941	0·950	0·972	0·985	0·987	0·989	0·991
<b>42</b>	·922	·930	·942	·951	·972	·985	·987	·989	·991
<b>43</b>	·923	·932	·943	·951	·973	·985	·987	·990	·991
<b>44</b>	·924	·933	·944	·952	·973	·985	·987	·990	·991
<b>45</b>	·926	·934	·945	·953	·973	·985	·988	·990	·991
<b>46</b>	0·927	0·935	0·945	0·953	0·974	0·985	0·988	0·990	0·991
<b>47</b>	·928	·936	·946	·954	·974	·985	·988	·990	·991
<b>48</b>	·929	·937	·947	·954	·974	·985	·988	·990	·991
<b>49</b>	·929	·937	·947	·955	·974	·985	·988	·990	·991
<b>50</b>	·930	·938	·947	·955	·974	·985	·988	·990	·991

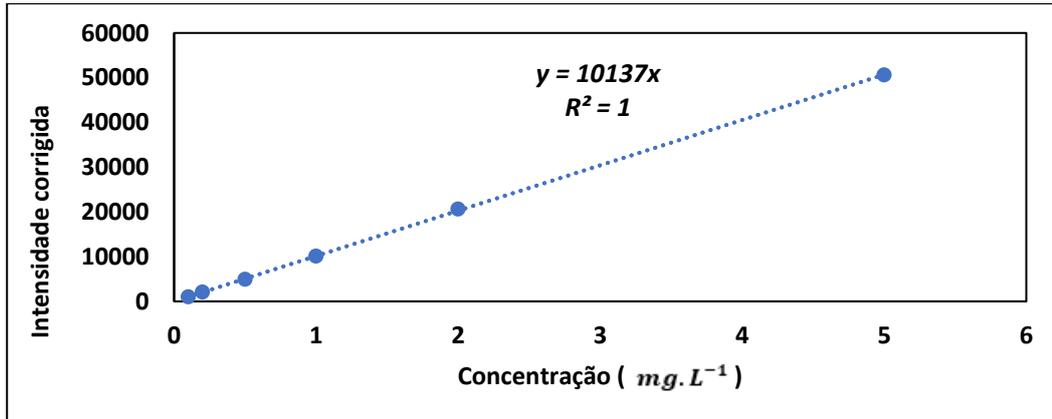
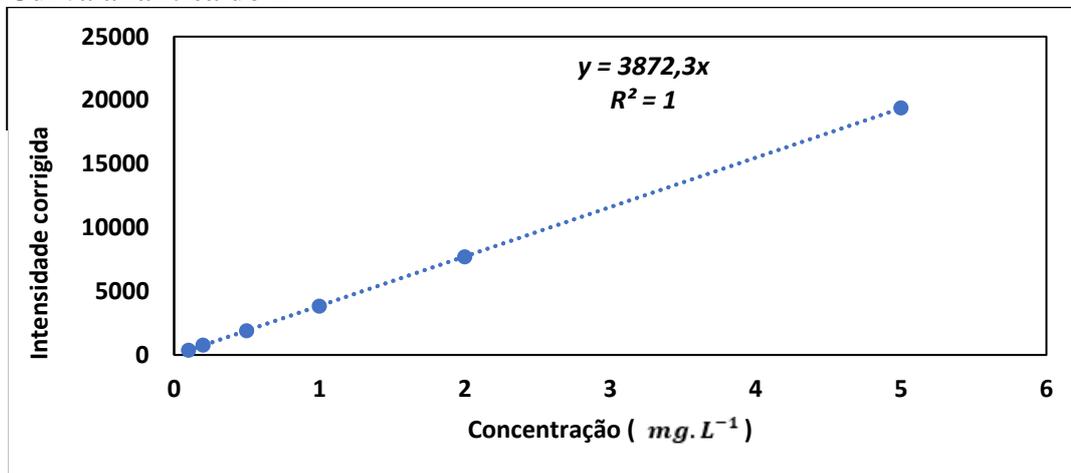
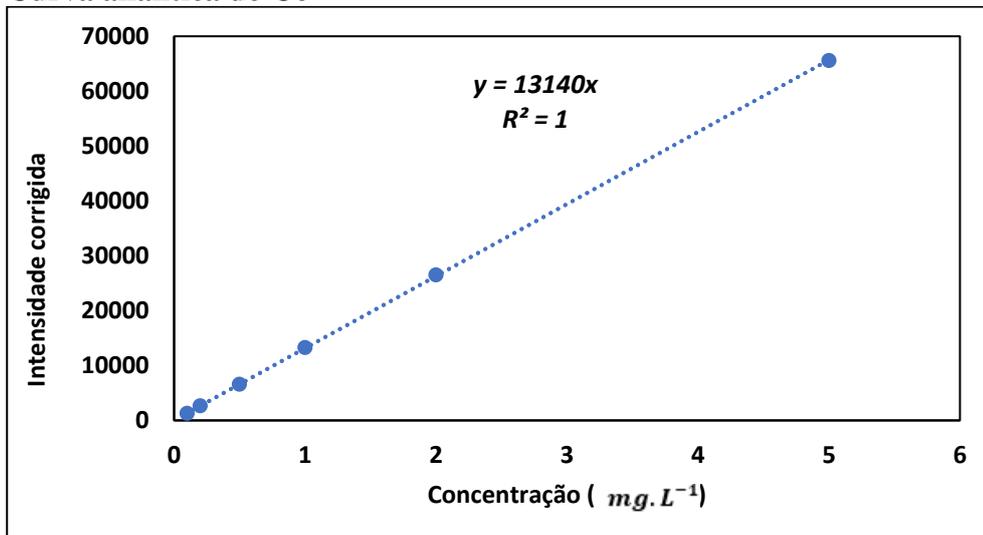


## APÊNDICE A – Curvas analíticas dos metais estudados

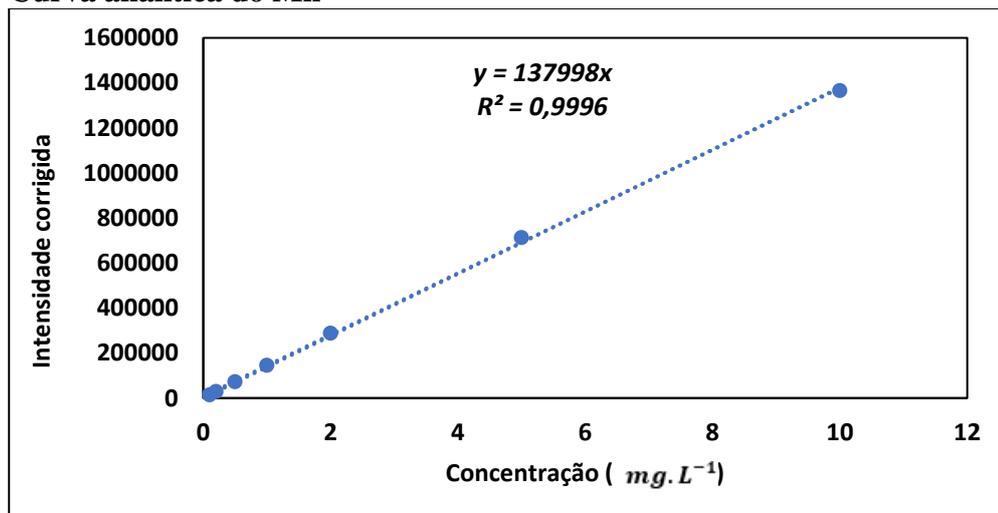
- Metais analisados no ICP-OES

## Curva analítica do Ferro

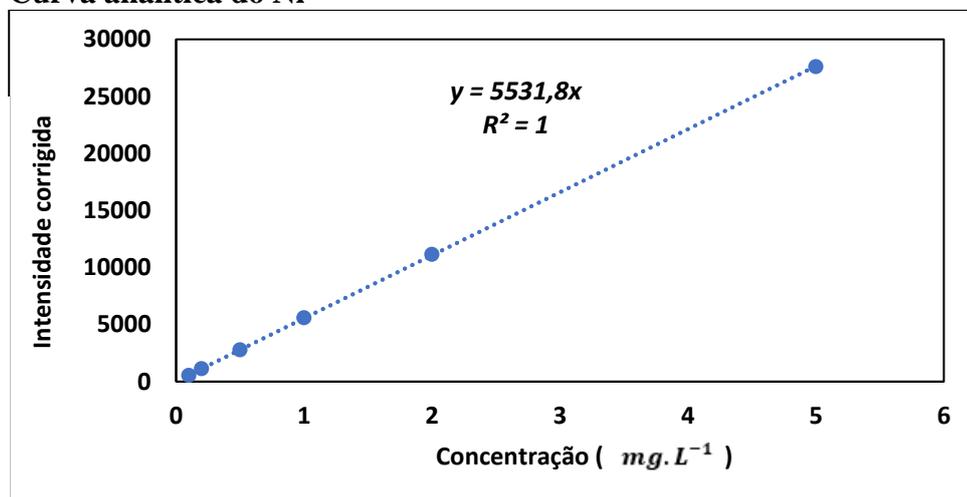


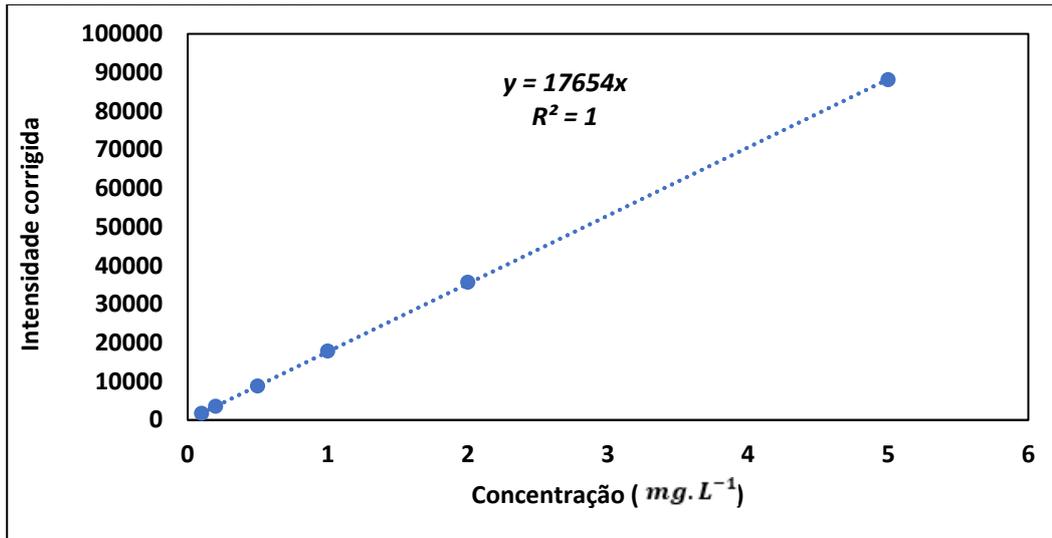
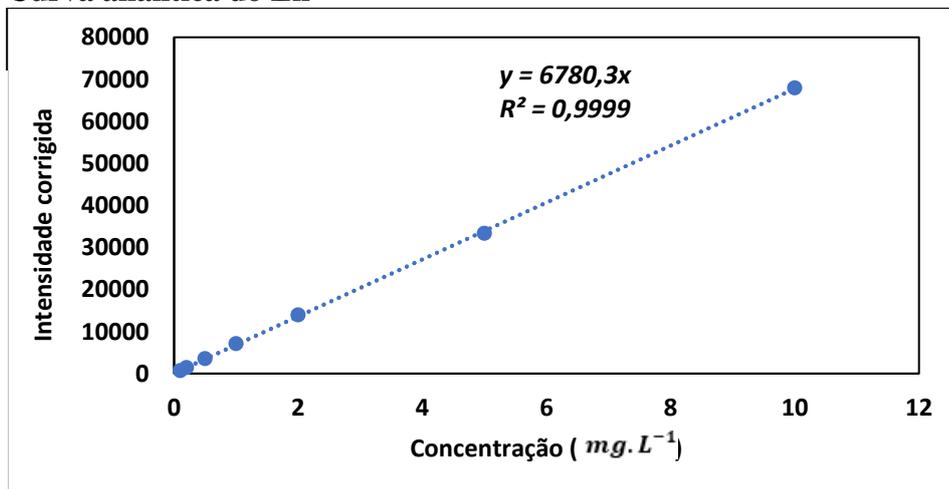
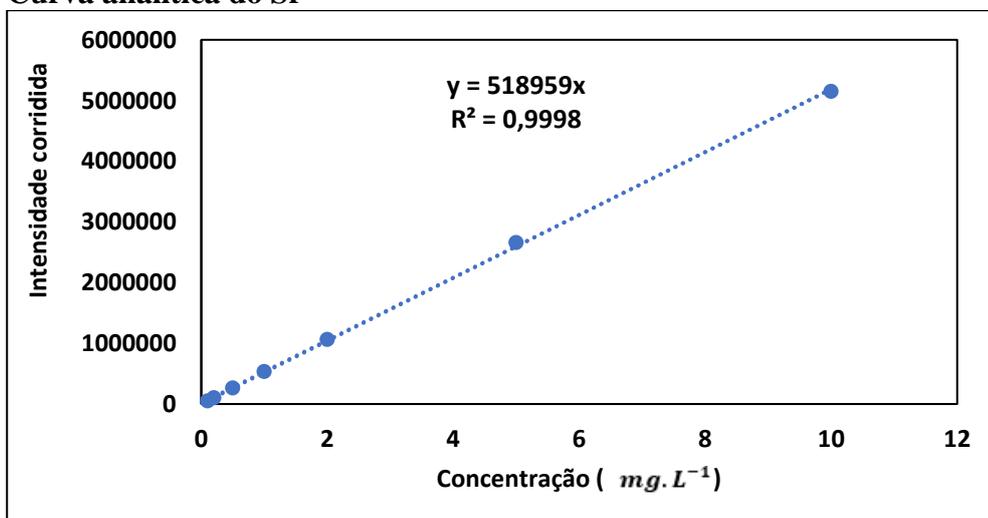
**Curva analítica do Cu****Curva analítica do B****Curva analítica do Co**

Curva analítica do Mn

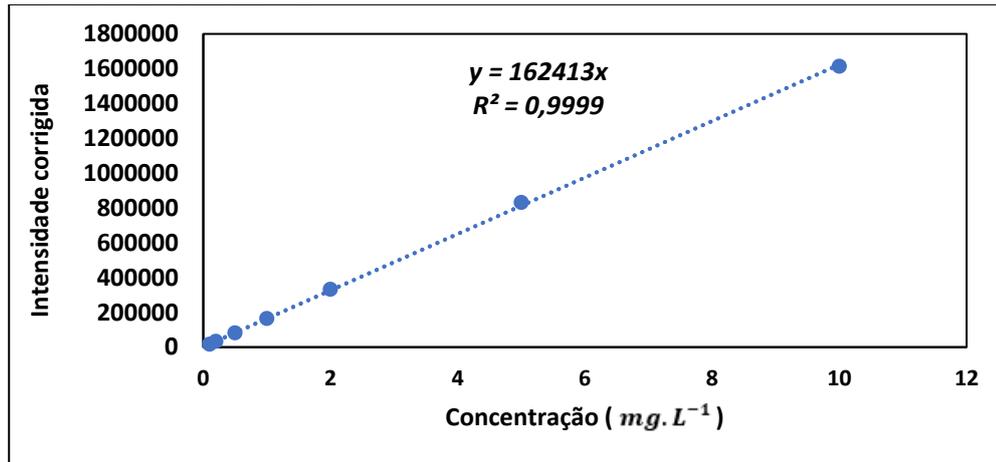


Curva analítica do Ni



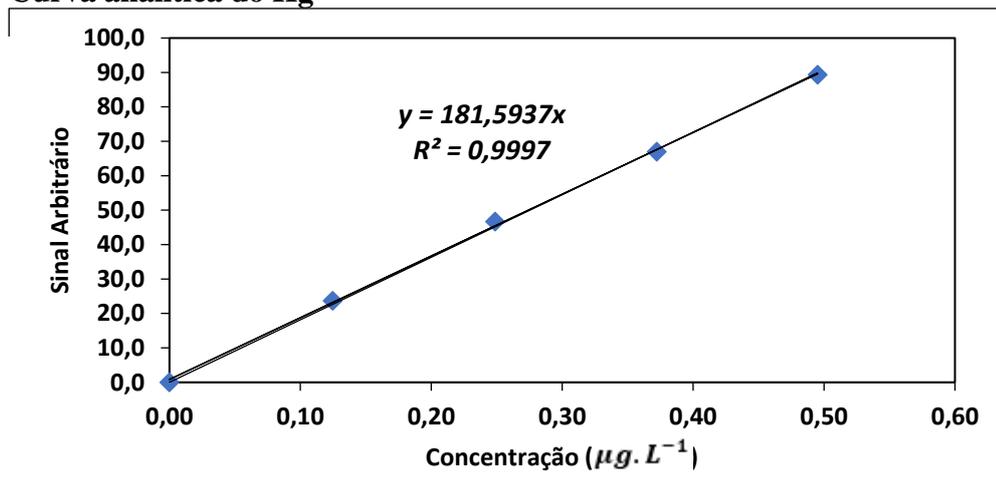
**Curva analítica do Cd****Curva analítica do Zn****Curva analítica do Sr**

### Curva analítica do Ba



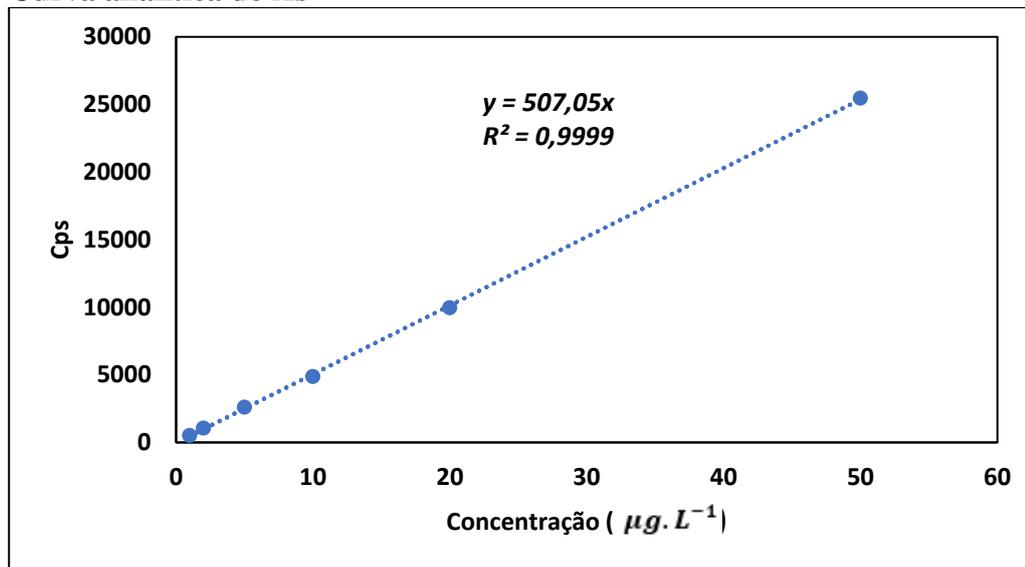
- Metal analisado no CV-AAS

### Curva analítica do Hg



- Metal analisado no ICP-MS

Curva analítica do As



## APÊNDICE B – Resultados das análises de regressões das curvas analíticas

- Metais analisados no ICP-OES

### Modelo de regressão do Ba

#### ANOVA

	gl	SQ	MQ	F calculado	F tabelado	F significação
Regressão	1	$2,09 \cdot 10^{12}$	$2,09 \cdot 10^{12}$	23615,31	6,61	$2,21 \cdot 10^{-10}$
Resíduo	5	$4,43 \cdot 10^8$	88591143			
Total	6	$2,09 \cdot 10^{12}$				

### Modelo de regressão do B

#### ANOVA

	gl	SQ	MQ	F calculado	F tabelado	F significação
Regressão	1	$2,62 \cdot 10^8$	$2,62 \cdot 10^8$	363728,2366	7,708647422	$4,53512 \cdot 10^{-11}$
Resíduo	4	2885,72	721,4301			
Total	5	$2,62 \cdot 10^8$				

### Modelo de regressão do Cd

#### ANOVA

	gl	SQ	MQ	F calculado	F tabelado	F significação
Regressão	1	$5,41 \cdot 10^9$	$5,41 \cdot 10^9$	135778,226	7,71	$3,25 \cdot 10^{-10}$
Resíduo	4	159370,8	39842,7			
Total	5	$5,41 \cdot 10^9$				

**Modelo de regressão do Co****ANOVA**

	<b>gl</b>	<b>SQ</b>	<b>MQ</b>	<b>F calculado</b>	<b>F tabelado</b>	<b>F significação</b>
<b>Regressão</b>	1	2,99 10 <sup>9</sup>	2,99 10 <sup>9</sup>	175053,3	7,71	1,96 10 <sup>-10</sup>
<b>Resíduo</b>	4	68393,76	17098,44			
<b>Total</b>	5	2,99 10 <sup>9</sup>				

**Modelo de regressão do Cu****ANOVA**

	<b>gl</b>	<b>SQ</b>	<b>MQ</b>	<b>F calculado</b>	<b>F tabelado</b>	<b>F significação</b>
<b>Regressão</b>	1	1,79 10 <sup>9</sup>	1,79 10 <sup>9</sup>	48279,14	7,71	2,57 10 <sup>9</sup>
<b>Resíduo</b>	4	148062,5	37015,64			
<b>Total</b>	5	1,79 10 <sup>9</sup>				

**Modelo de regressão do Fe****ANOVA**

	<b>gl</b>	<b>SQ</b>	<b>MQ</b>	<b>F calculado</b>	<b>F tabelado</b>	<b>F significação</b>
<b>Regressão</b>	1	6,74 10 <sup>10</sup>	6,74 10 <sup>10</sup>	31889,31	6,61	1,04 10 <sup>-10</sup>
<b>Resíduo</b>	5	10561983	2112397			
<b>Total</b>	6	6,74 10 <sup>10</sup>				

**Modelo de regressão do Mn****ANOVA**

	<b>gl</b>	<b>SQ</b>	<b>MQ</b>	<b>F calculado</b>	<b>F tabelado</b>	<b>F significação</b>
<b>Regressão</b>	1	$1,5 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	11001,88	6,61	$1,5 \cdot 10^{-9}$
<b>Resíduo</b>	5	$6,8 \cdot 10^8$	$1,36 \cdot 10^8$			
<b>Total</b>	6	$1,5 \cdot 10^{12}$				

**Modelo de regressão do Ni****ANOVA**

	<b>gl</b>	<b>SQ</b>	<b>MQ</b>	<b>F calculado</b>	<b>F tabelado</b>	<b>F significação</b>
<b>Regressão</b>	1	$5,3 \cdot 10^8$	$5,3 \cdot 10^8$	229535,81	7,71	$1,14 \cdot 10^{-10}$
<b>Resíduo</b>	4	9233,183	2308,3			
<b>Total</b>	5	$5,3 \cdot 10^8$				

**Modelo de regressão do Sr****ANOVA**

	<b>gl</b>	<b>SQ</b>	<b>MQ</b>	<b>F calculado</b>	<b>F tabelado</b>	<b>F significação</b>
<b>Regressão</b>	1	$2,13 \cdot 10^{13}$	$2,13 \cdot 10^{13}$	19254,9	6,61	$3,69 \cdot 10^{-10}$
<b>Resíduo</b>	5	$5,53 \cdot 10^9$	$1,11 \cdot 10^9$			
<b>Total</b>	6	$2,13 \cdot 10^{13}$				

### Modelo de regressão do Zn

#### ANOVA

	gl	SQ	MQ	F calculado	F tabelado	F significação
<b>Regressão</b>	1	3,65 10 <sup>9</sup>	3,65 10 <sup>9</sup>	34102,05	6,61	8,83 10 <sup>-11</sup>
<b>Resíduo</b>	5	534709	106941,8			
<b>Total</b>	6	3,65 10 <sup>9</sup>				

- Metal analisado no CV-AAS

### Modelo de regressão do Hg

#### ANOVA

	gl	SQ	MQ	F calculado	F tabelado	F significação
Regressão	1	4928,947	4928,95	5224,06		5,84 10 <sup>-6</sup>
Resíduo	3	2,830525	0,94			
Total	4	4931,778				

- Metal analisado no ICP-MS

### Modelo de regressão do As

#### ANOVA

	gl	SQ	MQ	F calculado	F tabelado	F significação
<b>Regressão</b>	1	4,5 10 <sup>8</sup>	4,5 10 <sup>8</sup>	21965,44	7,71	1,24 10 <sup>8</sup>
<b>Resíduo</b>	4	81912,03	20478,01			
<b>Total</b>	5	4,5 10 <sup>8</sup>				

**Apêndice C – Resumo dos tratamentos estatísticos para a avaliação da precisão intermediária dos elementos estudados no material certificado NIST-SRM 1573a**

- Para o As

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
01/09/2021	5	0,589	0,118	$4,85 \cdot 10^{-6}$
29/12/2021	5	0,591	0,118	$5,06 \cdot 10^{-6}$
23/02/2022	5	0,592	0,118	$5,94 \cdot 10^{-6}$

**ANOVA**

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F calculado	valor-P	F tabelado
Entre grupos	$1,29 \cdot 10^{-6}$	2	$6,46 \cdot 10^{-7}$	0,122	0,88	3,88
Dentro dos grupos	$6,34 \cdot 10^{-5}$	12	$5,28 \cdot 10^{-6}$			
<b>Total</b>	$6,47 \cdot 10^{-5}$	14				

- Para o Ba

**RESUMO**

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
01/09/2021	5	271,67	54,33	3,60
29/12/2021	5	276,03	55,21	2,90
23/02/2022	5	277,73	55,57	5,63

**ANOVA**

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	3,91	2	1,95	0,48	0,63	3,88
Dentro dos grupos	48,50	12	4,04			
<b>Total</b>	<b>52,41</b>	<b>14</b>				

- Para o B

**RESUMO**

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
01/09/2021	5	155,44	31,09	0,65
29/12/2021	5	144,55	28,91	3,92
23/02/2022	5	152,42	30,48	1,82

**ANOVA**

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	12,64	2	6,32	2,9672	0,09	3,88
Dentro dos grupos	25,59	12	2,13			
Total	38,20	14				

- Para o Cd

**RESUMO**

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
01/09/2021	5	6,14	1,23	0,0047
29/12/2021	5	5,92	1,18	0,0069
23/02/2022	5	5,95	1,19	0,0029

**ANOVA**

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0055	2	0,0028	0,57	0,58	3,88
Dentro dos grupos	0,058	12	0,0048			
Total	0,064	14				

- Para o Co

## RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
01/09/2021	5	2,28	0,45	0,00033
29/12/2021	5	2,36	0,47	0,00025
23/02/2022	5	2,31	0,46	0,00075

## ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0007	2	0,00035	0,79	0,47	3,88
Dentro dos grupos	0,0053	12	0,00044			
Total	0,0060	14				

- Para o Cu

## RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
01/09/2021	5	26,85	5,37	0,088
29/12/2021	5	27,06	5,41	0,11
23/02/2022	5	26,78	5,35	0,11

## ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0083	2	0,0041	0,040	0,96	3,88
Dentro dos grupos	1,23	12	0,102			
Total	1,24	14				

- Para o Fe

## RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
01/09/2021	5	1379,42	275,89	38,12
29/12/2021	5	1315,56	263,12	129,15
23/02/2022	5	1352,76	270,55	69,55

## ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	411,54	2	205,77	2,61	0,11	3,88
Dentro dos grupos	947,27	12	78,94			
Total	1358,81	14				

- Para o Mn

## RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
01/09/2021	5	1036,54	207,31	22,54
29/12/2021	5	988,86	197,78	42,02
23/02/2022	5	1013,48	202,70	32,01

## ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	227,50	2	113,74	3,53	0,062	3,88
Dentro dos grupos	386,32	12	32,19			
Total	613,82	14				

- Para o Hg

## RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
01/09/2021	5	0,154	0,031	$4,57 \cdot 10^{-8}$
29/12/2021	5	0,153	0,031	$9,23 \cdot 10^{-7}$
23/02/2022	5	0,150	0,03	$1,58 \cdot 10^{-7}$

## ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	$1,2 \cdot 10^{-6}$	2	$6,02 \cdot 10^{-7}$	1,60	0,24	3,88
Dentro dos grupos	$4,51 \cdot 10^{-6}$	12	$3,76 \cdot 10^{-7}$			
Total	$5,71 \cdot 10^{-6}$	14				

- Para o Ni

## RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
01/09/2021	5	6,023	1,20	0,0038
29/12/2021	5	6,24	1,25	0,0071
23/02/2022	5	5,96	1,19	0,0007

## ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0087	2	0,0043	1,118	0,36	3,88
Dentro dos grupos	0,046	12	0,0039			
Total	0,05519597	14				

- Para o Sr

**RESUMO**

<b>Grupo</b>	<b>Contagem</b>	<b>Soma</b>	<b>Média</b>	<b>Variância</b>
<b>01/09/2021</b>	<b>5</b>	<b>427,74</b>	<b>85,55</b>	<b>0,56</b>
<b>29/12/2021</b>	<b>5</b>	<b>421,67</b>	<b>84,33</b>	<b>0,53</b>
<b>23/02/2022</b>	<b>5</b>	<b>425,89</b>	<b>85,18</b>	<b>1,34</b>

**ANOVA**

<b>Fonte da variação</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>valor-P</b>	<b>F crítico</b>
<b>Entre grupos</b>	<b>3,87</b>	<b>2</b>	<b>1,94</b>	<b>2,39</b>	<b>0,13</b>	<b>3,88</b>
<b>Dentro dos grupos</b>	<b>9,72</b>	<b>12</b>	<b>0,81</b>			
<b>Total</b>	<b>13,59</b>	<b>14</b>				

- Para o Zn

**RESUMO**

<b>Grupo</b>	<b>Contagem</b>	<b>Soma</b>	<b>Média</b>	<b>Variância</b>
<b>01/09/2021</b>	<b>5</b>	<b>140,55</b>	<b>28,11</b>	<b>0,89</b>
<b>29/12/2021</b>	<b>5</b>	<b>134,19</b>	<b>26,84</b>	<b>0,97</b>
<b>23/02/2022</b>	<b>5</b>	<b>137,07</b>	<b>27,41</b>	<b>1,38</b>

**ANOVA**

<b>Fonte da variação</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>valor-P</b>	<b>F crítico</b>
<b>Entre grupos</b>	<b>4,05</b>	<b>2</b>	<b>2,02</b>	<b>1,87</b>	<b>0,19</b>	<b>3,88</b>
<b>Dentro dos grupos</b>	<b>12,95</b>	<b>12</b>	<b>1,1</b>			
<b>Total</b>	<b>17,00</b>	<b>14</b>				

**APÊNDICE D – Tabelas com resultados do teste ANOVA para cigarros do mesmo lote**

- Valores obtidos para o As

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
0,108	0,101	0,102	0,105
0,103	0,103	0,103	0,104
0,107	0,106	0,102	0,103
0,105	0,105	0,091	0,102
0,101	0,092	0,104	0,108

**RESUMO**

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
<b>Maço 1</b>	5	0,525	0,105	$1,01 \cdot 10^{-5}$
<b>Maço 2</b>	5	0,508	0,101	$2,93 \cdot 10^{-5}$
<b>Maço 3</b>	5	0,503	0,100	$2,86 \cdot 10^{-5}$
<b>Maço 4</b>	5	0,522	0,104	$4,93 \cdot 10^{-6}$

**ANOVA**

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
<b>Entre grupos</b>	$6,914 \cdot 10^{-5}$	3	$2,3 \cdot 10^{-5}$	1,26	0,32	3,24
<b>Dentro dos grupos</b>	0,0002917	16	$1,82 \cdot 10^{-5}$			
<b>Total</b>	0,0003609	19				

- Valores obtidos para o Ba

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
81,09	83,07	75,77	72,40
81,81	74,90	79,13	77,77
79,41	82,57	78,74	77,75
77,92	76,49	78,14	75,54
77,13	74,85	76,09	76,61

**RESUMO**

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
<b>Maço 1</b>	5	397,35	79,47	3,99
<b>Maço 2</b>	5	391,88	78,38	16,93
<b>Maço 3</b>	5	387,87	77,57	2,39
<b>Maço 4</b>	5	380,07	76,01	4,93

**ANOVA**

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
<b>Entre grupos</b>	31,73	3	10,58	1,50	0,25	3,24
<b>Dentro dos grupos</b>	113,00	16	7,06			
<b>Total</b>	144,73	19				

- **Valores obtidos para o B**

<b>Concentrações Maço 1 (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Concentrações do Maço 2 (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Concentrações do Maço 3 (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Concentrações do Maço 4 (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>
17,65	18,04	18,02	16,66
18,44	19,38	16,41	17,77
17,43	18,86	17,85	18,00
18,44	17,87	17,65	18,24
17,87	17,57	16,83	16,44

**RESUMO**

<b>Grupo</b>	<b>Contagem</b>	<b>Soma</b>	<b>Média</b>	<b>Variância</b>
<b>Maço 1</b>	5	89,83	17,96	0,21
<b>Maço 2</b>	5	91,73	18,35	0,56
<b>Maço 3</b>	5	86,76	17,35	0,48
<b>Maço 4</b>	5	87,10	17,42	0,67

**ANOVA**

<b>Fonte da variação</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>valor-P</b>	<b>F crítico</b>
<b>Entre grupos</b>	3,34	3	1,11	2,31	0,11	5,29
<b>Dentro dos grupos</b>	7,72	16	0,48			
<b>Total</b>	11,05	19				

- Valores obtidos para o Cd

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
0,544	0,569	0,520	0,520
0,570	0,520	0,520	0,520
0,594	0,544	0,421	0,544
0,544	0,520	0,470	0,594
0,495	0,495	0,569	0,594

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	2,75	0,549	0,0013
Maço 2	5	2,65	0,530	0,00080
Maço 3	5	2,5	0,5	0,0032
Maço 4	5	2,77	0,554	0,0014

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,009	3	0,003	1,81	0,18	3,24
Dentro dos grupos	0,027	16	0,0017			
Total	0,036	19				

• Valores obtidos para o Co

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
0,445	0,421	0,371	0,371
0,421	0,400	0,421	0,396
0,421	0,371	0,371	0,421
0,400	0,322	0,371	0,371
0,322	0,322	0,400	0,346

**RESUMO**

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
<b>Maço 1</b>	5	2,005	0,401	0,0023
<b>Maço 2</b>	5	1,832	0,366	0,0020
<b>Maço 3</b>	5	1,931	0,386	0,00050
<b>Maço 4</b>	5	1,906	0,381	0,00080

**ANOVA**

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
<b>Entre grupos</b>	0,0031	3	0,001	0,741	0,54	3,24
<b>Dentro dos grupos</b>	0,022	16	0,0014			
<b>Total</b>	0,025	19				

- Valores obtidos para o Cu

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
10,37	10,22	9,31	9,11
10	10,99	10,25	11,73
10	11,26	9,68	11,29
9,9	9,18	10,74	10,30
9,36	9,41	10,22	10,82

## RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	49,627	9,925	0,133
Maço 2	5	51,064	10,213	0,854
Maço 3	5	50,198	10,040	0,309
Maço 4	5	53,242	10,648	1,026

## ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,511	3	0,504	0,867	0,48	3,24
Dentro dos grupos	9,294	16	0,581			
<b>Total</b>	<b>10,805</b>	<b>19</b>				

- Valores obtidos para o Fe

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
291,09	294,55	277,47	304,21
280,70	248,76	312,37	312,38
293,07	275	252,47	280,44
270,79	235,22	285,89	278,96
233,46	282,42	300,74	286,39

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	1369,11	273,82	588,41
Maço 2	5	1335,10	267,20	600,85
Maço 3	5	1428,96	285,80	527,35
Maço 4	5	1462,38	292,47	224,54

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1956,19	3	652,06	1,34	0,29	5,29
Dentro dos grupos	7764,65	16	485,29			
Total	9720,85	19				

- Valores obtidos para o Mn

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
140,40	138,51	134,55	138,66
142,70	146,31	134,80	144,13
146,81	146,63	125,52	138,09
146,81	142,77	137,08	132,94
126,06	136,44	143,49	150

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
<b>Maço 1</b>	5	702,772	140,554	73,192
<b>Maço 2</b>	5	710,668	142,133	20,919
<b>Maço 3</b>	5	675,445	135,089	41,619
<b>Maço 4</b>	5	703,836	140,767	42,331

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
<b>Entre grupos</b>	145,18	3	48,393	1,09	0,38	5,29
<b>Dentro dos grupos</b>	712,25	16	44,515			
<b>Total</b>	857,43	19				

- Valores obtidos para o Hg

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
0,010	0,009	0,010	0,010
0,012	0,012	0,009	0,012
0,010	0,009	0,009	0,009
0,011	0,009	0,010	0,010
0,011	0,009	0,009	0,009

## RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	0,0542	0,0108	$3,43 \cdot 10^{-7}$
Maço 2	5	0,0488	0,0098	$9,53 \cdot 10^{-7}$
Maço 3	5	0,0473	0,0095	$1,53 \cdot 10^{-7}$
Maço 4	5	0,0504	0,0101	$1,13 \cdot 10^{-6}$

## ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	$5,28 \cdot 10^{-6}$	3	$1,76 \cdot 10^{-6}$	2,73	0,078	3,24
Dentro dos grupos	$1,03 \cdot 10^{-5}$	16	$6,45 \cdot 10^{-7}$			
Total	$1,56 \cdot 10^{-5}$	19				

- Valores obtidos para o Ni

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
0,77	0,77	0,67	0,89
0,72	0,77	0,74	0,82
0,82	0,72	0,69	0,74
0,77	0,64	1,31	1,06
0,62	0,77	0,84	0,82

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	3,69	0,74	0,0056
Maço 2	5	3,66	0,73	0,0030
Maço 3	5	4,26	0,85	0,071
Maço 4	5	4,33	0,87	0,0150

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,077	3	0,0257	1,09	0,38	3,24
Dentro dos grupos	0,376	16	0,0235			
Total	0,454	19				

- Valores obtidos para o Sr

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
87,054	86,683	81,386	84,109
85,322	83,589	84,530	92,252
85,940	92,698	86,238	86,262
82,945	83,143	81,089	84,034
79,455	83,738	87,475	85,643

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	420,72	84,14	9,13
Maço 2	5	429,85	85,97	16,10
Maço 3	5	420,72	84,14	8,14
Maço 4	5	432,30	86,46	11,42

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	22,06	3	7,35	0,65	0,59	3,24
Dentro dos grupos	179,15	16	11,20			
<b>Total</b>	<b>201,22</b>	<b>19</b>				

- Valores obtidos para o Zn

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
26,30	25,07	24,45	26,60
27,00	27,40	24,35	26,58
26,20	27,02	23,29	27,27
25,50	23,39	25,74	25,02
25,12	24,43	23,86	25,69

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
<b>Maço 1</b>	5	0,13	0,026	$5,38 \cdot 10^{-7}$
<b>Maço 2</b>	5	0,13	0,025	$2,92 \cdot 10^{-6}$
<b>Maço 3</b>	5	0,12	0,024	$8,26 \cdot 10^{-7}$
<b>Maço 4</b>	5	0,13	0,026	$7,74 \cdot 10^{-7}$

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
<b>Entre grupos</b>	$1,08 \cdot 10^{-5}$	3	$3,6 \cdot 10^{-6}$	2,85	0,07	5,29
<b>Dentro dos grupos</b>	$2,02 \cdot 10^{-5}$	16	$1,27 \cdot 10^{-6}$			
<b>Total</b>	$3,11 \cdot 10^{-5}$	19				

**APÊNDICE E – Tabelas com resultados do teste ANOVA para cigarros de lotes diferentes**

- Valores obtidos para o As

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
0,086	0,091	0,090	0,087
0,084	0,085	0,097	0,084
0,089	0,097	0,100	0,096
0,098	0,104	0,085	0,096
0,088	0,099	0,098	0,089

**RESUMO**

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
<b>Maço 1</b>	5	0,445	0,089	$2,61 \cdot 10^{-5}$
<b>Maço 2</b>	5	0,476	0,095	$5,81 \cdot 10^{-5}$
<b>Maço 3</b>	5	0,468	0,094	$3,83 \cdot 10^{-5}$
<b>Maço 4</b>	5	0,452	0,090	$2,92 \cdot 10^{-5}$

**ANOVA**

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
<b>Entre grupos</b>	0,000125	3	$4,15 \cdot 10^{-5}$	1,09	0,38	3,24
<b>Dentro dos grupos</b>	0,000607	16	$3,79 \cdot 10^{-5}$			
<b>Total</b>	0,000732	19				

- Valores obtidos para o Ba

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
80,44	72,40	74,75	77,40
77,87	77,77	79,41	73,77
81,08	77,75	77,45	83,77
80,88	75,54	92,79	79,61
84,14	76,61	84,95	75,05

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	404,41	80,88	4,99
Maço 2	5	380,07	76,01	4,93
Maço 3	5	409,36	81,87	51,26
Maço 4	5	389,61	77,92	15,71

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	108,75	3	36,25	1,89	0,17	3,24
Dentro dos grupos	307,52	16	19,22			
Total	416,26	19				

- Valores obtidos para o B

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
17,78	19,71	19,69	19,88
18,84	19,83	20,28	20,92
18,27	19,24	20,35	20,58
18,79	19,45	19,78	21,14
18,16	19,74	19,58	20,87

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	91,84	18,37	0,20
Maço 2	5	97,99	19,60	0,06
Maço 3	5	99,68	19,94	0,12
Maço 4	5	103,37	20,67	0,24

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	13,87	3	4,62	29,72	$8,91 \cdot 10^{-7}$	3,24
Dentro dos grupos	2,49	16	0,16			
<b>Total</b>	<b>16,36</b>	<b>19</b>				

- Valores obtidos para o Cd

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
0,61	0,56	0,49	0,59
0,59	0,61	0,56	0,56
0,66	0,56	0,59	0,64
0,56	0,54	0,59	0,61
0,59	0,56	0,59	0,59

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	3,01	0,6029	0,0014
Maço 2	5	2,84	0,5686	0,0007
Maço 3	5	2,82	0,5637	0,0018
Maço 4	5	2,99	0,5980	0,0008

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,006	3	0,002002	1,71	0,21	5,29
Dentro dos grupos	0,019	16	0,001171			
Total	0,025	19				

- Valores obtidos para o Co

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
0,39	0,39	0,37	0,37
0,41	0,41	0,42	0,40
0,38	0,37	0,39	0,42
0,44	0,42	0,43	0,37
0,43	0,39	0,44	0,35

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	2,054	0,411	0,001
Maço 2	5	1,978	0,396	0,000
Maço 3	5	2,047	0,409	0,001
Maço 4	5	1,906	0,381	0,001

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,003	3	0,001	1,43	0,27	3,24
Dentro dos grupos	0,011	16	0,001			
<b>Total</b>	<b>0,014</b>	<b>19</b>				

- Valores obtidos para o Cu

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
10,65	9,73	10,19	9,11
10,80	9,60	11,68	11,73
9,88	10,12	11,21	11,29
10,57	10,64	11,89	10,30
10,51	10,08	10,71	10,82

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	52,42	10,48	0,13
Maço 2	5	50,18	10,04	0,16
Maço 3	5	55,68	11,14	0,49
Maço 4	5	53,24	10,65	1,03

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	3,09	3	1,03	2,29	0,12	3,24
Dentro dos grupos	7,21	16	0,45			
Total	10,3046	19				

- Valores obtidos para o Fe

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
250,79	254,95	244,69	291,20
254,63	283,69	232,87	286,67
273,39	305,82	270,51	266,25
293,13	279,89	291,53	266,44
289,59	287,72	292,18	263,23

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	1361,54	272,31	377,31
Maço 2	5	1412,08	282,42	334,58
Maço 3	5	1331,77	266,35	727,22
Maço 4	5	1373,80	274,76	171,70

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	663,67	3	221,22	0,55	0,66	3,24
Dentro dos grupos	6443,26	16	402,70			
<b>Total</b>	<b>7106,93</b>	<b>19</b>				

- Valores obtidos para o Mn

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
164,51	180,69	154,29	166,17
162,97	195,94	169,06	180,69
163,32	182,69	163,43	186,37
169,46	175,91	174,82	175,55
156,08	171,31	177,92	155,77

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	816,33	163,27	22,93
Maço 2	5	906,53	181,31	86,36
Maço 3	5	839,53	167,91	88,73
Maço 4	5	864,55	172,91	147,01

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	893,84	3	297,95	3,45	0,04	3,24
Dentro dos grupos	1380,13	16	86,26			
<b>Total</b>	<b>2273,96</b>	<b>19</b>				

- Valores obtidos para o Hg

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
0,0113	0,0113	0,0121	0,0103
0,0127	0,0123	0,0108	0,0125
0,0129	0,0126	0,0123	0,0123
0,0126	0,0122	0,0101	0,0117
0,0115	0,0125	0,0104	0,0125

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	0,061	0,012	$5,5 \cdot 10^{-7}$
Maço 2	5	0,061	0,012	$2,67 \cdot 10^{-7}$
Maço 3	5	0,056	0,011	$1,00 \cdot 10^{-6}$
Maço 4	5	0,059	0,012	$8,68 \cdot 10^{-7}$

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	$3,68 \cdot 10^{-6}$	3	$1,23 \cdot 10^{-6}$	1,82	0,18	3,24
Dentro dos grupos	$1,08 \cdot 10^{-5}$	16	$6,72 \cdot 10^{-7}$			
Total	$1,44 \cdot 10^{-5}$	19				

- Valores obtidos para o Ni

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
0,77	0,73	0,67	0,87
0,77	0,78	0,66	0,76
0,72	0,83	0,71	0,77
0,64	0,74	0,74	0,74
0,77	0,73	0,71	0,74

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	3,66	0,73	0,003
Maço 2	5	3,81	0,76	0,002
Maço 3	5	3,48	0,70	0,001
Maço 4	5	3,88	0,78	0,003

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,018	3	0,006	2,859	0,07	3,24
Dentro dos grupos	0,034	16	0,002			
Total	0,053	19				

- Valores obtidos para o Sr

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
84,54	86,68	79,31	78,82
80,98	83,59	81,81	81,32
89,19	92,70	82,43	86,05
85,19	83,14	92,18	82,21
86,62	83,74	92,60	74,93

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	426,52	85,30	9,03
Maço 2	5	429,85	85,97	16,10
Maço 3	5	428,33	85,67	39,05
Maço 4	5	403,33	80,67	17,04

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	94,12	3	31,37	1,55	0,24	3,24
Dentro dos grupos	324,89	16	20,31			
Total	419,01	19				

- Valores obtidos para o Zn

Concentrações Maço 1 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 2 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentrações do Maço 4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
25,44	24,68	23,76	26,59
27,11	25,51	24,86	25,76
25,16	27,22	25,49	26,75
28,51	25,04	26,07	26,05
26,74	24,96	25,09	25,60

### RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Maço 1	5	132,96	26,59	1,83
Maço 2	5	127,40	25,48	1,03
Maço 3	5	125,26	25,05	0,73
Maço 4	5	130,75	26,15	0,25

### ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	7,06	3	2,35	2,44	0,10	3,24
Dentro dos grupos	15,41	16	0,96			
<b>Total</b>	<b>22,47</b>	<b>19</b>				

**APÊNDICE F – Tabela com os valores dos *loadings* obtidos**

	<b>Componente Principal 1</b>	<b>Componente Principal 2</b>	<b>Componente Principal 3</b>	<b>Componente Principal 4</b>
<b>Ba</b>	0,242	0,382	0,174	0,486
<b>Cd</b>	0,418	-0,133	-0,081	-0,323
<b>Sr</b>	0,124	0,427	0,425	0,133
<b>Zn</b>	0,264	-0,277	-0,401	0,198
<b>Ni</b>	0,370	-0,049	0,325	-0,358
<b>Co</b>	0,453	0,063	-0,013	-0,107
<b>Mn</b>	0,170	0,325	-0,470	0,146
<b>B</b>	0,279	0,438	-0,043	-0,261
<b>Cu</b>	0,267	-0,244	0,089	0,599
<b>Fe</b>	0,293	-0,323	0,175	0,111
<b>Hg</b>	0,268	-0,228	-0,074	-0,050
<b>As</b>	-0,067	-0,241	0,499	0,016