UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA ALVES MARTINS

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS COMERCIAIS DE CHÁ, FARINHA DE TRIGO E TRIGO EM GRÃO MEDIANTE NEBULIZAÇÃO ULTRASSÔNICA E ICP OES

PORTO ALEGRE, JUNHO DE 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA ALVES MARTINS

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS COMERCIAIS DE CHÁ, FARINHA DE TRIGO E TRIGO EM GRÃO MEDIANTE NEBULIZAÇÃO ULTRASSÔNICA E ICP OES

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino "Trabalho de conclusão de curso – QUI" do curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. Dirce Pozebon
Orientadora

PORTO ALEGRE, JUNHO DE 2014.

Dedico este trabalho à memória de meu pai,

Francisco de Oliveira Martins.

Obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

Para que possamos realizar nossos sonhos e conquistar nossos objetivos precisamos oferecer e aceitar ajuda, além de reconhecer a importância do agradecimento. No sentido de retribuir a dedicação e a ajuda de todas as pessoas que fizeram parte desta conquista, gostaria de agradecer à Profa. Dra. Dirce Pozebon pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, pela orientação e aprendizado.

Agradeço a todos os colegas e amigos do laboratório D217 e D216, principalmente ao Guilherme L. Scheffler e à Camila Cerveira pela ajuda, compreensão e amizade.

À minha família pela compreensão, incentivo, confiança, especialmente aos meus pais Francisco e Tereza, à minha irmã Carolina e ao meu cunhado Henrique.

Agradeço à Julia Pazinato, à Greice Magalhães e a todos os meus amigos, pela paciência, confiança e dedicação nos momentos bons e ruins.

Ao CNPq e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica pelo apoio financeiro.

“Por sabedoria entendo a arte de tornar a vida mais agradável e feliz possível.”

Arthur Schopenhauer

RESUMO

A determinação de elementos essenciais, não essenciais e tóxicos em alimentos e bebidas é importante, pois possibilita ao consumidor fazer uma melhor avaliação de determinado produto, controlando a ingestão diária recomendada de nutrientes e elementos tóxicos. Uma das técnicas que pode ser utilizada para a determinação de elementos químicos em alimentos e bebidas é a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Geralmente, amostras na forma líquida são introduzidas no plasma mediante o uso de nebulizador, a partir do qual é gerado um aerossol da amostra. Nebulizadores ultrassônicos produzem um aerossol com partículas de pequeno diâmetro, quando comparado com nebulizadores pneumáticos, aumentando o transporte do analito até o plasma, garantindo melhores limites de detecção. Para a obtenção da amostra na forma líquida, a partir de uma amostra sólida, é bastante comum o uso de ácidos inorgânicos concentrados. No entanto, segundo os princípios modernos da química verde, o uso de ácidos concentrados vem sendo reavaliado. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver um método para determinação de metais em amostras comerciais de chá (camomila, boldo, hortelã, chá verde com laranja, branco e preto), farinha de trigo e trigo em grão para posterior análise pela utilização de nebulização ultrassônica e ICP OES. Foi avaliada a eficiência da decomposição ácida assistida por micro-ondas, usando-se ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio. Para isso, foram testados seis procedimentos de decomposição de chá de camomila, utilizando-se diferentes concentrações de ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio. Mediante as concentrações dos metais encontradas e a intensidade do carbono foi possível afirmar que a decomposição da amostra com ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio foi eficiente. O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de Cu, Cd, Mo, Pb, V, Sr, Ni, Cr, Co, Zn, Mn e Fe em chá, trigo em grão e farinha de trigo por meio do uso de nebulização ultrassônica. Para a determinação do Al foi utilizada a nebulização pneumática. Através da análise de materiais certificados e testes de recuperação do analito, observaram-se boa precisão e exatidão.

Palavras-chave:. ICP OES. USN. Ácido nítrico diluído. Chá. Farinha de trigo. Trigo em grão.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do princípio de emissão atômica. 13
Figura 2 - Representação esquemática de uma tocha e plasma indutivamente acoplado. 15
Figura 3 - Representação esquemática dos possíveis processos sofridos por uma amostra e o analito no ICP. 17
Figura 4 - Esquema de um nebulizador ultrassônico. 19
Figura 5 - Influência da potência de radiofrequência aplicada ao plasma nos sinais de emissão dos elementos. 27
Figura 6 - Influência da vazão do gás de nebulização na razão Mg(II)/Mg(I). 28
Figura 7 - Influência da vazão da amostra na razão Mg(II)/Mg(I). 29
Figura 8 - Intensidade de emissão do carbono segundo os procedimentos de decomposição realizados, variando-se a concentração de HNO_3 (os procedimentos são citados na Tabela 2). 32
Figura 9 - Intensidade de emissão do argônio durante a as medições dos elementos segundo os procedimentos de decomposição realizados (os procedimentos são citados na Tabela 2). 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programa de aquecimento desenvolvido para a decomposição das amostras. 24
Tabela 2 - Volume e concentração dos reagentes utilizados para avaliar o efeito do HNO_3 diluído. 24
Tabela 3 - Condições de operação utilizadas nas determinações por ICP OES. 26
Tabela 4 - Limites de detecção (LD) dos elementos determinados. 29
Tabela 5 - Resultados da análise de chá de camomila em função dos procedimentos realizados para a decomposição da amostra (os procedimentos são informados na Tabela 2). As concentrações (média ± desvio padrão de três determinações) dos elementos são em $\mu g\ g^{-1}$. 31
Tabela 6 - Resultados da análise das amostras chá analisadas. As concentrações (média ± desvio padrão de três determinações) dos elementos são em $\mu g\ g^{-1}$..... 35
Tabela 7 – Concentrações (média ± desvio padrão de três determinações) em $\mu g\ g^{-1}$ dos elementos nas amostras de farinha de trigo e trigo em grão analisadas. 37
Tabela 8 - Resultados da análise dos materiais de referência certificados..... 38
Tabela 9 - Resultados dos testes de recuperação dos elementos nas amostras de chá..... 39
Tabela 10 - Resultados dos testes de recuperação dos elementos nas amostras de farinha de trigo. 39

LISTA DE ABREVIAÇÕES

ICP - Plasma Indutivamente Acoplado

ICP MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

LD - Limite de Detecção

US – Nebulizador Ultrassônico

PN – Nebulizador Pneumático

LTE - Equilíbrio Termodinâmico Local

RF – Radiofrequência

RSD – Desvio Padrão Relativo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 10
2 REVISÃO BIBIOGRÁFICA 11
2.1 CHÁ 11
2.2 TRIGO E FARINHA DE TRIGO 12
2.3 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO 13
2.3.1 Princípio e funcionamento do plasma 14
2.3.2 Sistema de introdução da amostra no plasma 16
2.3.3 Nebulizadores ultrassônicos 18
2.4 ROBUSTEZ DO PLASMA 19
2.5 USO DE ÁCIDO DILUÍDO NO PREPARO DE AMOSTRAS 20
3 OBJETIVOS 22
4 MATERIAIS E MÉTODOS 22
4.1 MATERIAIS E REAGENTES 22
4.2 LIMPEZA DO MATERIAL 23
4.3 AMOSTRAS 23
4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS 23
4.4.1 Decomposição das amostras de chá, de farinha de trigo e trigo em grão 24
4.5 INSTRUMENTAÇÃO 25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 26
5.1 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS 26
5.2 LIMITE DE DETECÇÃO 29
5.3 EFEITO DO ÁCIDO NÍTRICO DILUÍDO NA DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS 30
5.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS E USO DA NEBULIZAÇÃO ULTRASSÔNICA 33
5.4.1 Análise das amostras de chá 34
5.4.2 Farinha de trigo e trigo em grão 36
5.5 ANÁLISE DO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO E TESTES DE RECUPERAÇÃO ANALITO 38
6 CONCLUSÕES 40
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 41

1 INTRODUÇÃO

Ter conhecimento da composição dos alimentos e bebidas, com relação a elementos essenciais, não essenciais e tóxicos é importante, do ponto de vista nutricional e da saúde. Com isso, o consumidor pode decidir melhor sobre a aquisição de determinado produto, controlando a ingestão diária recomendada de nutrientes e elementos tóxicos.

As técnicas de plasma indutivamente acoplado (ICP) são bastante utilizadas na determinação de um grande número de elementos químicos. Tanto a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) quanto a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP MS) proporcionam baixos limites de detecção (LDs), boa sensibilidade, rapidez de análise, ampla faixa linear dinâmica, medições precisas e exatas, além do caráter multielementar. A técnica de ICP OES pode ser utilizada para a determinação de elementos químicos em alimentos e bebidas e em diversos outros tipos de amostras devido à sua versatilidade.

Nebulizadores e câmaras de nebulização são os sistemas mais comuns utilizados na introdução de amostras na forma líquida no plasma. Os nebulizadores são responsáveis pela conversão da amostra em aerossol. Com a intenção de aumentar a eficiência dos sistemas de introdução da amostra no ICP foram desenvolvidos diversos tipos de nebulizadores, tendo em vista que cada tipo de amostra pode possuir propriedades diferentes. Nesse caso, a viscosidade, tensão superficial, densidade e concentração de sólidos dissolvidos na solução da amostra devem ser consideradas na escolha do nebulizador, visando a alta eficiência no transporte da mesma até o plasma.

O tipo de nebulizador utilizado influencia no tamanho e distribuição das gotículas do aerossol e, consequentemente, no transporte das mesmas até o plasma. Os nebulizadores pneumáticos (PN) e ultrassônicos (US) são utilizados, dependendo do tipo de amostra e dos elementos a serem determinados. Nebulizadores ultrassônicos (US) produzem um aerossol com partículas de pequeno diâmetro, aumentando o transporte do analito até o plasma. Desse modo, os limites de detecção (LDs) são melhores, sendo esse tipo de nebulizador recomendado para a análise de amostras com baixos teores do analito.

Para a obtenção da amostra na forma líquida, a partir de uma amostra sólida, a decomposição assistida por micro-ondas é recomendada, sendo possível o controle da temperatura, pressão e do tempo. Para a decomposição, é bastante comum o uso de ácidos inorgânicos concentrados. No entanto, segundo os princípios modernos da química verde, o uso de ácidos concentrados vem sendo reavaliado. Por isso, soluções ácidas diluídas em

conjunto com o peróxido de hidrogênio têm sido recomendadas, reduzindo a acidez e o teor de carbono residual na solução da amostra, além de garantir a sua decomposição. O uso de ácidos diluídos nos procedimentos de decomposição assistidos por radiação micro-ondas contribuem para um menor consumo de reagentes e energia, uma menor geração de resíduos e uma maior segurança ao analista.

2 REVISÃO BIBIOGRÁFICA

2.1 CHÁ

Originalmente o chá era proveniente de um arbusto denominado *Camellia sinensis*, nativo da Ásia (IPEAIYEDA, A. R.; DAWODU, M., 2011). De acordo com o processo de fermentação, os chás provenientes da planta *Camellia sinensis* podem ser classificados como: preto (fermentado), oolong (semi-fermentado), verde (não fermentado) e branco (não fermentado ou semi-fermentado) (MALIK et al, 2008).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os chás são definidos como: “produtos constituídos de partes vegetais, inteiras, fragmentadas ou moídas, obtidas por processos tecnológicos adequados a cada espécie, utilizados exclusivamente na preparação de bebidas alimentícias por infusão ou decocção em água potável, não podendo ter finalidades farmacoterapêuticas”. Devido a esta definição, pode-se dizer que outras espécies, além da *Camellia sinensis*, tais como a *Ilex paraguariensis* (chá mate), *Matricaria recutita* (camomila), entre outras, são consideradas chás no Brasil e em outros países.

Os chás são constituídos de substâncias químicas que interferem diretamente na saúde do ser humano, podendo ser usadas como princípio ativo em medicamentos. A composição química dos chás é complexa e consiste em compostos taninos, flavonóides, alcalóides, proteínas, enzimas, aromatizantes, vitaminas, sais minerais e elementos traço (HARBOWY, M. E.; BALENTINE, D. A., 1997; KUMAR et al, 2005).

A infusão de chá é uma das bebidas mais consumidas depois da água, no mundo todo (WELNA et al, 2013; FROES et al, 2014). Sendo assim, seu consumo pode estar associado, ao combate e prevenção de doenças. Alguns benefícios da ingestão de chá são: atividade antioxidante, fortalecimento do sistema imunológico, proteção contra uma variedade de cânceres, como de pulmão, próstata, mama, além de auxiliar na redução do nível de colesterol presente no sangue (CAO et al, 2010; SALAHINEJAD, M.; AFLAKI, F., 2010).

Muitos fatores contribuem para a absorção de elementos químicos pela planta. A origem geográfica, o tipo de solo, o conteúdo de matéria orgânica e a poluição ambiental

podem contribuir para o acúmulo de diversos elementos nas folhas e em outras partes do chá (MEHRA, A.; BAKER, C. L., 2007; POHL, P.; PRUSISZ, B., 2007; SALAHINEJAD, M.; AFLAKI, F., 2010). O pH do solo no qual a planta é cultivada é um dos principais fatores que controlam a absorção e acumulação de elemento nas folhas de chá. A maior acidez do solo (pH menor que 4,5) favorece a extração de elementos como Al, Cu, Cd, Pb do solo e sua fixação nas folhas de chá. A disponibilidade e o conteúdo de elementos na planta também estão relacionados com o tempo de plantio, que depende da variedade da mesma. Plantas mais jovens possuem teores de Al e Pb mais baixos e teores de Cu e Zn mais elevados do que nas plantas com maior tempo de cultivo (SZYMCZYZCHA-MADEJA et al, 2012).

Alguns elementos (por exemplo, Al, Ca, Na, K, Mg e Mn, P e S) estão presentes com concentração na ordem de mg g^{-1}em chás, enquanto que outros elementos na ordem de μg g^{-1} (por exemplo, Ba, Cr, Fe, Co, Ni, Rb, Sr, Ti, Cu, Zn e Cd) (KUMAR et al, 2005; SZYMCZYZCHA-MADEJA et al, 2012). O chá é uma das poucas plantas que acumulam Al em quantidades elevadas. A concentração deste elemento, que está associado com a doença de Alzheimer, nas folhas de chá pode chegar a 23000 μg g^{-1} (DESIDERI et al, 2011).

À medida que o consumo de chá aumenta por causa da associação com a possibilidade de promover efeitos benéficos à saúde humana, a exposição em longo prazo a elementos químicos contidos na planta também aumenta, podendo causar danos à saúde da população. Neste sentido, conhecer as concentrações de elementos tóxicos e/ou nutrientes no chá se torna, cada vez mais, importante (MCKENZIE et al, 2010).

2.2 TRIGO E FARINHA DE TRIGO

Os cereais são a principal fonte de alimentos em muitos países. Cereais, como, trigo (*Titicum aestivum L.*), arroz (*Oryza sativa*), aveia (*Avena sativa*), cevada (*Ordeum vulgare*), centeio (*Secale cereale*), milho (*Zea mays*) são bastante consumidos pelo ser humano. Entre eles, o trigo é um dos mais consumidos (TEJERA *et al*, 2013).

O grão de trigo consiste em três partes: o embrião ou germe, o endosperma e uma camada protetora que origina o farelo. Quando o endosperma é reduzido para partículas pequenas, obtém-se a farinha de trigo. Já a farinha de trigo integral é obtida quando o endosperma (parte interna), a casca (farelo) e o germe são moídos, ou seja, quando o grão inteiro passa pelo processo de moagem.

O trigo é rico em elementos essenciais para a dieta humana, tais como Fe e Zn. (BITTENCOURT *et al*, 2012). Metais tóxicos como Pb e Cd estão presentes em baixas concentrações no trigo (TEJERA et al, 2013). Como o consumo diário de farinha de trigo é

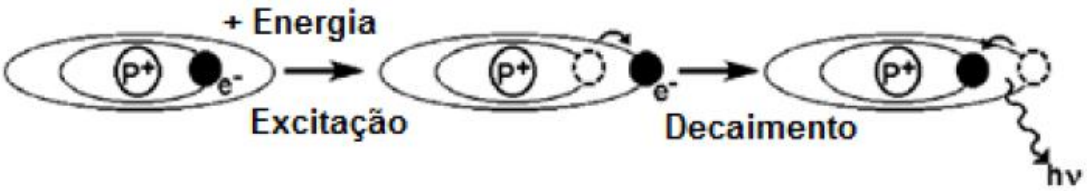
bastante elevado é também importante a obtenção de informações sobre a presença de elementos nutrientes ou contaminantes.

2.3 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) pode ser utilizada para a determinação de, aproximadamente, 70 elementos em uma ampla variedade de amostras (NÖLTE, 2003). A técnica de ICP OES é uma das ferramentas mais usualmente empregadas para a determinação de metais e metalóides e baseia-se no princípio da emissão atômica.

A emissão atômica consiste na emissão de radiação eletromagnética por um átomo excitado. No estado fundamental, os elétrons de um átomo encontram-se nos orbitais mais próximos ao núcleo e em níveis energéticos mais baixos. Quando um fóton é incidido sobre um átomo gasoso ocorre absorção de energia de um determinado comprimento de onda e, consequentemente, o elétron mais externo é promovido para um estado de mais alta energia, passando assim para um estado excitado com configuração menos estável. Como o estado excitado é instável, após a absorção da radiação, o elétron retorna ao estado de energia anterior. Este processo de decaimento do elétron de um estado excitado para um estado de mais baixa energia é conhecido como emissão (DEAN, 2005; SKOOG et al, 2006). Na Figura 1 está representado o princípio de emissão da radiação eletromagnética.

Figura 1 - Representação esquemática do princípio de emissão atômica.



Fonte: Adaptado de BOSS; FREDEEN, 1997.

A radiação emitida permite identificar o elemento emissor, uma vez que cada elemento possui estados de energia definidos, onde ocorrem absorção e emissão da radiação eletromagnética (BOSS; FREDEEN, 1997). O conjunto das radiações emitidas por uma

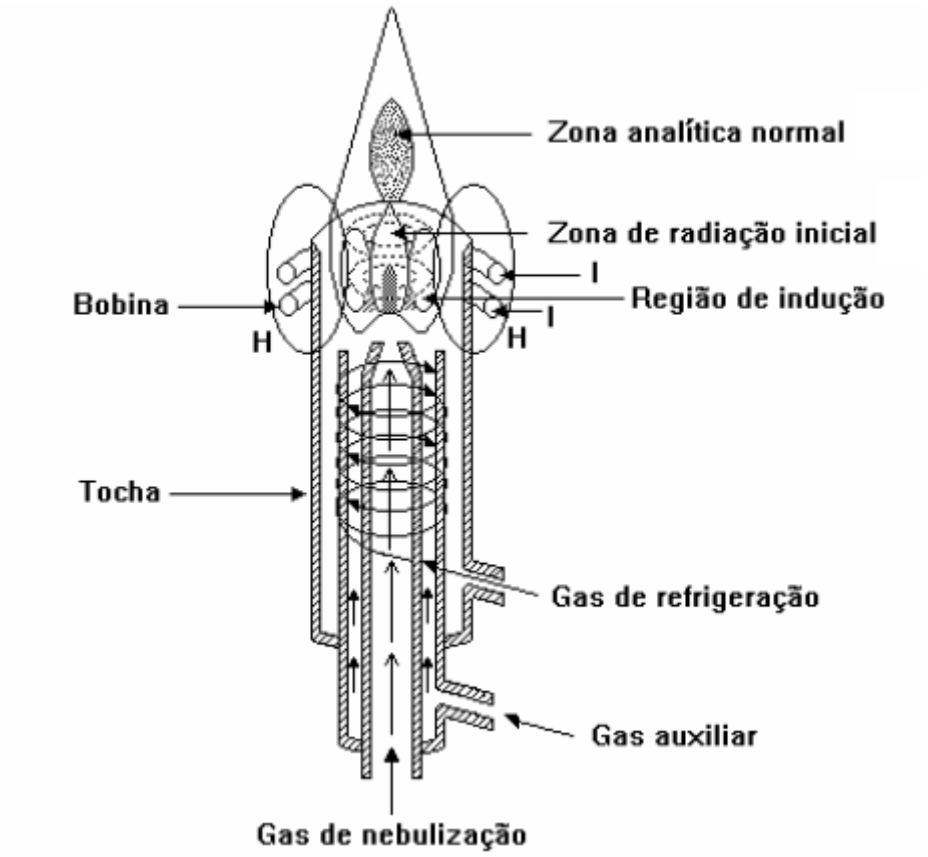
espécie constitui o seu espectro de emissão. O espectrômetro tem o papel de isolar o comprimento de onda de interesse de acordo com a radiação emitida. (HILL, 2007).

2.3.1 Princípio e funcionamento do plasma

O plasma indutivamente acoplado (ICP) é um gás parcialmente ionizado e neutro, onde cátions e elétrons estão presentes em mesmo número (SKOOG et al, 2006; MERMET, 2007). O ICP é produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte, mediante aquecimento por indução em uma tocha de quartzo localizada no interior de uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência, operando com frequência e potência apropriadas (PETRY, 2005).

A tocha utilizada em ICP OES é constituída de três tubos concêntricos de quartzo, com entradas independentes por onde flui o gás, sendo usualmente empregado o argônio. Na parte externa da tocha, argônio é introduzido tangencialmente com vazões que variam de 8 a 20 L min^{-1}, em torno das paredes do tubo, provocando o isolamento térmico do cilindro mais externo, que resfria as paredes internas do tubo central e centraliza radialmente o plasma, sendo esta vazão de gás responsável pela sustentação do mesmo (GINÉ, 1998). Na seção intermediária é introduzido o gás auxiliar, com vazões que variam de 0,1 a 1,5 L min^{-1} o qual tem a função de dar um formato adequado ao plasma, mantendo-o na ponta da tocha e evitando assim que a mesma sofra processo de fusão. Na parte central da tocha, o aerossol da amostra é transportado por arraste com gás denominado nebulizador, com vazão em torno de 1,0 L min^{-1}. Na Figura 2 é mostrado um esquema de uma tocha utilizada em ICP OES, entradas e vazões de argônio, região de indução e esquema do formato do plasma.

Figura 2 - Representação esquemática de uma tocha e plasma indutivamente acoplado.



Fonte: PETRY, C., 2005.

A bobina de indução que se encontra em torno da tocha é responsável por manter o plasma devido ao acoplamento de radiofrequência (RF). A frequência usada em plasma de argônio é de 27 ou 40 MHz, enquanto a potência pode variar de 700 a 1500 W (BOSS; FREDEEN, 1997).

Uma descarga elétrica na bobina de indução é necessária para que o plasma seja formado, levando assim a formação de um campo magnético oscilante, por onde passa o argônio. Inicialmente, o argônio é parcialmente ionizado, na região de entrada na tocha, por meio de uma descarga elétrica produzida por uma bobina de Tesla, tornando-o um gás condutivo. Ao atingir o campo magnético oscilante, os elétrons e íons do gás parcialmente ionizado passam a percorrer caminhos anulares e aleatórios no interior da tocha, ocasionando um grande aumento de choques e aquecimento por colisões entre as espécies existentes. Com isso, ocorre um aumento na temperatura devido às colisões entre os átomos de argônio neutros que são continuamente introduzidos no plasma e as partículas carregadas que se movem no mesmo. Ocorre também transferência de energia entre as espécies presentes, ionizando o argônio, fazendo com que a continuidade do plasma seja mantida. O plasma pode atingir

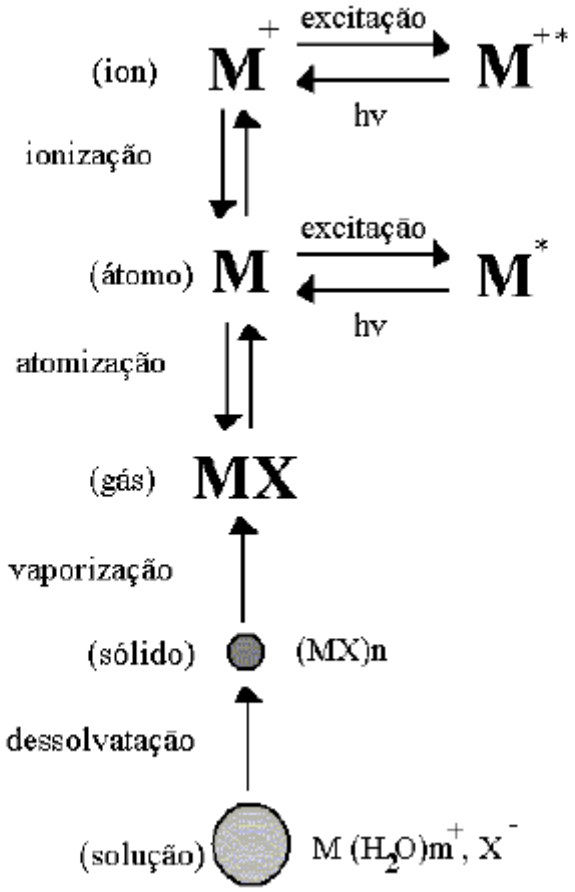
temperaturas de até 10.000 K devido ao aquecimento gerado nessas colisões, o que garante a completa atomização e/ou ionização da maioria dos elementos presentes (GINÉ, 1998).

2.3.2 Sistema de introdução da amostra no plasma

Normalmente, para ser introduzida no ICP, a amostra deve estar na forma líquida. A precisão e a exatidão dos resultados dependem do processo de introdução da amostra no ICP (BECKER, J. S., 2005). Inicialmente, a solução da amostra é aspirada com o auxílio de uma bomba peristáltica por meio de um tubo capilar. O nebulizador converte a amostra em um fino aerossol, e as gotículas são selecionadas em uma câmara de nebulização e transportadas ao ICP, as gotículas maiores são drenadas para descarte.

No transporte até o plasma, as partículas do aerossol sofrem uma série de processos, os quais são apresentados na Figura 3. Primeiramente, ocorre a dessolvatação, processo no qual ocorre a remoção do solvente da amostra, formando um aerossol seco e em seguida ocorre a vaporização, convertendo os elementos de interesse em átomos livres para posterior atomização. Após ocorrer a atomização dos elementos, estes podem sofrer excitação e/ou ionização.

Figura 3 - Representação esquemática dos possíveis processos sofridos por uma amostra e o analito no ICP.



Fonte: Adaptação de: BOSS; KENNETH, 1997.

Diversos tipos de nebulizadores e câmaras de nebulização foram desenvolvidos, visando um aumento na eficiência dos sistemas de introdução da amostra no plasma (BECKER, J. S., 2005; TODOLÍ; MERMET, 2006). O tipo de nebulizador e a câmara de nebulização utilizada influenciam no tamanho e distribuição de tamanho das gotículas do aerossol úmido e, consequentemente no transporte das mesmas até o ICP. Os nebulizadores pneumáticos (PN) são bastante empregados em análises feitas por ICP OES, contudo a eficiência da nebulização desses nebulizadores é limitada, onde apenas uma pequena fração (de 2 a 5%) da solução da amostra nebulizada realmente atinge o plasma, o que pode tornar-se uma preocupação quando o volume da amostra é limitado ou quando a medição é realizada próxima ao limite de detecção (PETRY, 2005). Alguns tipos de nebulizadores existentes são os tipos concêntricos, de fluxo cruzado e Babington. Outro nebulizador que pode ser empregado para a introdução da amostra no plasma é o nebulizador ultrassônico (US).

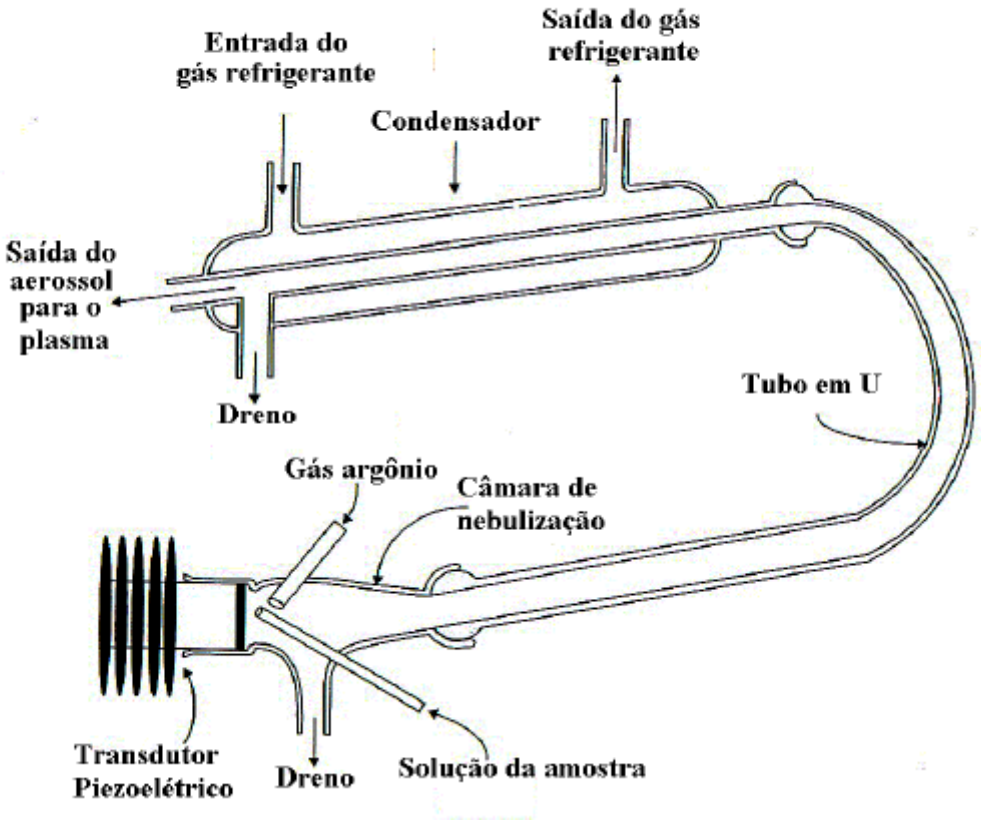
2.3.3 Nebulizadores ultrassônicos

Os nebulizadores ultrassônicos são recomendados para análises de amostras com concentrações muito baixas dos analitos, onde o uso de nebulizadores pneumáticos convencionais não permite uma sensibilidade suficiente (UCHIDA et al, 1993; PETRY, 2005).

No US a amostra é bombeada até o nebulizador por uma bomba peristáltica, seguindo até a membrana de um transdutor piezelétrico, que vibra na frequência do ultrasson, entre 200 kHz e 10 kHz (DEAN, 2005). O filme líquido da solução é quebrado em gotículas extremamente finas pela agitação da membrana, as quais são lançadas na câmara de nebulização. O aerossol é conduzido com o auxílio do gás carreador até um tubo em formato de "U" aquecido a cerca de 140 °C, onde ocorre a dessolvatação, etapa de remoção do solvente. Após, o aerossol é levado até um condensador, o qual tem a função de eliminar mais solvente antes que este alcance o plasma. Solventes orgânicos desestabilizam o plasma e por esse motivo a etapa de remoção do solvente é importante. Em contrapartida, a remoção da água pode ter efeitos desvantajosos, uma vez que a mesma pode aumentar a densidade eletrônica no plasma e manter constante as condições de excitação do mesmo. No US, o emprego de ar como agente refrigerante faz com que o calor seja dissipado, regulando a potência do transdutor e a temperatura de resfriamento e aquecimento do sistema de dessolvatação.

Os nebulizadores ultrassônicos geram um aerossol com gotículas mais pequenas e, desse modo, a quantidade de amostra transportada até o plasma é bem maior em comparação com nebulizadores pneumáticos convencionais, possibilitando maior sensibilidade e melhores LDs (WALTERS; BARNARDT, 1988; TARR; BROWNER, 1991; CASTILLANO et al, 1992). Quantidades significativas de gotículas de aerossol são distribuídas uniformemente, sendo que o diâmetro de 90 % delas é superior a 4 μm e inferior a 30 μm (TARR; BROWNER, 1991). O nebulizador ultrassônico (US) produz um aerossol com uma maior densidade de partículas do que um nebulizador pneumático. A densidade mais elevada do aerossol resulta na produção de gotículas com tamanhos mais apropriados, fazendo com que a conversão para espécies atômicas e iônicas seja mais fácil (TARR; BROWNER, 1991). Portanto, apesar de um elevado consumo de amostra, o uso do US é vantajoso para a determinação de elementos com concentrações baixas por ICP OES. Na Figura 4 é mostrado um modelo de nebulizador ultrassônico empregado para a introdução da amostra no plasma.

Figura 4 - Esquema de um nebulizador ultrassônico.



Fonte: PETRY, 2005.

2.4 ROBUSTEZ DO PLASMA

A robustez do plasma é um parâmetro importante, uma vez que permite estimar as condições de transferência de energia na atomização e ionização do analito e interferências. (ROMERO; POUSSEL; MERMET, 1997). A razão das linhas de emissão iônica e atômica do magnésio (Mg(II)/Mg(I)), em 280,270 nm e 285,213 nm, respectivamente, é utilizada para a avaliação da robustez do plasma (MERMET, 1991). Além de permitir a avaliação do equilíbrio termodinâmico local (LTE), a razão Mg(II)/Mg(I) reflete ineficiências nos processos de atomização, ionização e excitação. O plasma é considerado robusto quando a razão Mg(II)/Mg(I) for maior ou igual a 10. Um plasma robusto possui boas condições para atomização-excitação, correspondentes ao LTE, reduzindo os efeitos de matriz.

A escolha do Mg para a avaliação da robustez do plasma se deve à proximidade das energias de excitação das linhas atômica e iônica em 4,64 e 4,42 eV, para Mg(I) 285,213 nm e Mg(II) 280,270 nm, respectivamente. Outra vantagem da utilização do Mg é a susceptibilidade da linha iônica Mg(II) 280,270 nm a alterações na transferência de energia

entre o plasma e as espécies nele introduzidas, uma vez que a soma das energias de ionização e excitação do Mg(II) 280,270 é de 12,1 eV, a qual é relativamente alta e, desse modo, a emissão é mais susceptível a mudanças das condições de excitação no plasma.

A vazão do gás de nebulização e a potência de radiofrequência aplicada têm um efeito importante na robustez do plasma. Condições robustas do plasma têm sido associadas com alta potência de radiofrequência aplicada, baixa vazão do gás de nebulização e maior diâmetro do tubo injetor (superior a 2 mm). Nessas condições, a razão Mg(II)/Mg(I) aumenta, devido ao aumento da energia do plasma e tempo de residência das espécies no mesmo, favorecendo a excitação e a emissão do Mg(II).

2.5 USO DE ÁCIDO DILUÍDO NO PREPARO DE AMOSTRAS

Numa análise química, uma das primeiras etapas consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado para posterior determinação dos elementos de interesse. A maioria das técnicas analíticas utilizadas para a determinação de elementos requer que a amostra esteja na forma de solução. As amostras na forma líquida são mais versáteis do que na forma sólida, pois as curvas de calibração podem ser obtidas com soluções de referência de fácil preparação e as diluições são simples.

A escolha do procedimento de decomposição depende da natureza da amostra, do método que será utilizado para a determinação, da precisão e exatidão requeridas. Nessa etapa, alguns fatores devem ser considerados, incluindo: simplicidade e rapidez, segurança ao analista, pequenas quantidades de reagentes, evitar perdas do analito ou contaminação. Uma decomposição incompleta pode ocasionar efeitos de matriz no ICP, imprecisão e inexatidão dos valores medidos.

Para a obtenção da amostra na forma líquida, a partir de uma amostra sólida alguns métodos podem ser usados como, a decomposição por via úmida com aquecimento convencional em sistema fechado, utilizando bloco digestor, chapa de aquecimento ou forno de micro-ondas. A decomposição assistida por micro-ondas é bastante utilizada, sendo possível o controle da temperatura e pressão no frasco, podendo a amostra ser decomposta em tempo relativamente curto.

Para a decomposição por via úmida, é bastante comum o uso de ácidos concentrados. No entanto, segundo os princípios modernos da química verde, o desenvolvimento de métodos alternativos, com utilização de condições mais brandas e menores quantidades de reagentes, vêm sendo amplamente avaliados, sem diminuir a eficiência da decomposição. (SOUZA et al, 2013). A possibilidade de diminuição do uso de reagentes, muitas vezes agressivos ao analista

é atraente, porque é possível minimizar a produção de resíduos, reduzir custos, diminuir o sinal do branco e melhorar a precisão, melhorando o LD. Além disso, as soluções obtidas são menos agressivas para o sistema de introdução da solução da amostra no ICP (ARAÚJO et al., 2002; SANTOS et al, 2013).

Diferentes ácidos podem ser utilizados para a decomposição das amostras, sendo o ácido nítrico o mais frequentemente empregado na decomposição de amostras biológicas, devido a sua simples manipulação, facilidade de purificação e capacidade oxidativa.

O emprego de ácido nítrico diluído representa uma alternativa ao procedimento convencional de decomposição por via úmida com reagentes concentrados. Visando a redução das quantidades de reagentes ácidos utilizados para a preparação da amostra, ácido nítrico diluído tem sido utilizado; a sua ação oxidante irá depender das reações que ocorrem em fase gasosa e em presença de O_2. Estas reações resultam na oxidação das espécies nitrogenadas formadas durante a oxidação da matéria orgânica, pela ação do O_2, com formação de HNO_3. Dessa forma, ocorre a regeneração do HNO_3 e um novo ciclo reacional se inicia, possibilitando que menores quantidades do ácido sejam suficientes para a decomposição. Na regeneração do HNO_3, é necessária a presença de matéria orgânica a ser decomposta para que ocorra a geração de NO e de O_2 na fase gasosa do sistema onde está acontecendo a reação, para que o NO_2 seja regenerado. Em outra reação, a água irá reagir com o NO_2, gerando HNO_3 e HNO_2. Desse modo, o HNO_2 decompõe-se em NO_2 e NO, dando sequência ao ciclo (GONZALEZ et al, 2009). As reações do processo de regeneração do HNO_3 são as seguintes (BIZZI et al, 2010):

$$(CH_2)_n + HNO_{3(aq)} \rightarrow CO_{2(g)} + NO_{(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$$

$$2\,NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$$

$$2\,NO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HNO_{3(aq)} + HNO_{2(aq)}$$

$$2\,HNO_{2(aq)} \rightarrow H_2O_{(aq)} + NO_{2(g)} + NO_{(g)}$$

Desde que exista uma quantidade suficiente de O_2 no frasco reacional, pode-se reduzir ainda mais a quantidade de HNO_3 necessária para a decomposição de amostras. Este tipo de estudo, além de possibilitar a redução da quantidade de ácidos necessária para a decomposição da matéria orgânica, permite a compreensão dos fenômenos envolvidos na ação oxidante do HNO_3.

Geralmente, procedimentos feitos com menores quantidades de ácido nítrico ou com ácido nítrico diluído requerem o uso de um agente oxidante auxiliar que, nesse caso, pode ser H_2O_2. Além disso, sistemas de pressurização com O_2 têm sido propostos para auxiliar na

regeneração do HNO_3 e melhorar a eficiência de oxidação da matéria orgânica. No entanto, o emprego desses sistemas requer um frasco especial que permita a pressurização com O_2 (BIZZI et al, 2011a; BIZZI et al, 2011b).

Embora o H_2O_2 seja usado juntamente com HNO_3 para a decomposição das amostras, o seu papel ainda não está completamente esclarecido. Mesmo quando sua ação é combinada com sistemas de pressurização com O_2, o desempenho obtido utilizando-se somente H_2O_2, como agente oxidante auxiliar, é semelhante ao observado durante a adição de O_2 ao frasco de reação (BIZZI et al, 2014).

Mediante uso de menores quantidades de HNO_3, além da decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas, a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas combinada com radiação ultravioleta pode ser empregada. (FLORIAN; KNAPP, 2001; LIMBECK, 2006; PEREIRA et al, 2013). As principais vantagens destes procedimentos são a menor manipulação da amostra, redução da acidez residual e teor de carbono residual e melhores LDs (CASTRO et al, 2009; NÓBREGA et al, 2012; BRESSY et al, 2013).

Considerando-se o que foi discutido anteriormente, os principais objetivos do presente trabalho são os que seguem.

3 OBJETIVOS

a) Desenvolver método para determinação de Cu, Al, Cd, Mo, Pb, V, Sr, Ni, Cr, Co, Zn, Mn e Fe em chá (camomila, boldo, hortelã, chá verde com laranja, branco e preto), farinha de trigo e trigo em grão, mediante nebulização ultrassônica (US) e ICP OES.
b) Avaliar a eficiência da digestão ácida assistida por micro-ondas, com soluções de HNO_3 e H_2O_2.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para o preparo de todas as soluções e amostras foi utilizada água desionizada com resistividade de 18,2 MΩ cm, purificada em um sistema MilliQ® da Millipore, e reagentes de grau analítico. O acido nítrico (HNO_3) 65% (m/m) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% ambos da marca Merk foram utilizados.

As soluções padrão foram preparadas em HNO_3 5% (v/v) a partir de adequada diluição de solução estoque multielementar (Merck VI). Para avaliar a robustez do plasma foi preparada uma solução contendo 100 μg L^{-1} de Mg, a partir de adequada diluição de solução estoque contendo 1000 mg L^{-1} de Mg (Merck), em HNO_3 5% (v/v).

As amostras foram decompostas em frascos de TFM (tetraflurmetoxi) com capacidade para 60 mL e em forno de micro-ondas (Speedwave, Berghof) equipado com rotor para 12 frascos.

4.2 LIMPEZA DO MATERIAL

Os frascos utilizados no armazenamento das soluções das amostras foram deixados em contato com solução de HNO_3 10% (v/v) por no mínimo 48 horas, em seguida foram lavados com água desionizada ultrapura. Os balões volumétricos foram descontaminados com HNO_3 50% (v/v).

Os frascos de TFM utilizados para a decomposição das amostras foram descontaminados com uma mistura contendo 9 mL de HNO_3 + 1 mL de HCl, seguindo-se o método de limpeza recomendado pelo fabricante do forno de micro-ondas. Em seguida os frascos foram enxaguados com água desionizada ultrapura.

4.3 AMOSTRAS

Foram analisadas amostras comerciais de chá (camomila, boldo, hortelã, verde com laranja, branco e preto), farinha de trigo industrializada, farinha de trigo não industrializada, farinha de trigo integral, trigo em grão, trigo em grão moído e peneirado. Todas as amostras foram adquiridas no comércio local.

Para avaliar a exatidão da metodologia desenvolvida foram analisados materiais de referência certificados de chá (GBW 08505), de folhas de arbusto (GBW 07602) e de farinha de trigo (NIST 1576a).

4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram realizados seis procedimentos diferentes para avaliar a eficiência da decomposição mediante uso de HNO_3 diluído e H_2O_2. Para isso, foram pesados 500 mg de amostra de chá de camomila e transferidos para frascos de TFM - que acompanham o forno de micro-ondas utilizado. Logo após, foram adicionados diferentes volumes de H_2O, HNO_3 e H_2O_2 para obter diferentes concentrações de HNO_3. O volume total (H_2O + HNO_3 + H_2O_2) foi mantido em 7 mL em todos os procedimentos. A amostra foi submetida ao programa de

aquecimento em forno de micro-ondas apresentado na Tabela 1. Na Tabela 2 estão listados os volumes (mL) e as concentrações (mol L^{-1}) dos reagentes utilizados nos testes.

Tabela 1 - Programa de aquecimento desenvolvido para a decomposição das amostras.

Temperatura, °C	Pressão, bar	Rampa, min	Tempo, min	Potência, %
170	38	5	2	80
190	38	5	2	90
50	38	5	2	0
50	0	3	15	0
50	0	0	0	0

Tabela 2 - Volume e concentração dos reagentes utilizados para avaliar o efeito do HNO_3 diluído.

Procedimento	H_2O	HNO_3		H_2O_2	
	mL	mL	mol L^{-1}	mL	mol L^{-1}
1	2	3	6	2	2,8
2	1	4	8	2	2,8
3	0	4	8	3	4,2
4	2	2	4	3	4,2
5	1	2	4	4	5,6
6	1	3	6	3	4,2

4.4.1 Decomposição das amostras de chá, de farinha de trigo e trigo em grão

Inicialmente, a amostra de trigo em grão foi moída com o auxílio de gral e pistilo e peneirada em peneira com malha de 121 μm. As demais amostras foram submetidas ao processo de decomposição na forma como foram adquiridas, sendo o chá removido do respectivo sachê.

Para a decomposição, 500 mg de cada uma das amostras foram pesados e transferidos para frascos de TFM do forno de micro-ondas. Em seguida, foram adicionados 2 mL de H_2O, 3 mL de HNO_3 e 2 mL de H_2O_2. Os frascos foram fechados e introduzidos no interior do forno de micro-ondas, utilizando-se o programa informado na Tabela 1. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

As soluções das amostras digeridas foram transferidas para frascos de polipropileno (PP) graduado e o volume foi completado a 15 mL com água ultrapura. Para a determinação do analito, esta solução foi ainda diluída 10 vezes para Cu, Al, Cd, Mo, Ni, Cr, Co, Sr, 300 vezes para Al, 100 vezes para Sr, Zn, Fe, Mn e 500 vezes para Fe e Mn.

4.5 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação dos elementos foi realizada por meio de um espectrômetro de ICP OES Optima 2000 DV (Perkin Elmer). O equipamento utilizado realiza medições de forma sequencial e possui configuração com vista de observação axial e radial do plasma. Argônio com pureza 99,998% (White-Martins/Praxiar) utilizado para a geração do plasma, como gás auxiliar e de nebulização. Como gás de purga do sistema óptico do espectrômetro foi utilizado nitrogênio com pureza de 99,996% do mesmo fornecedor do argônio. Na Tabela 3 estão listados os principais parâmetros instrumentais e os acessórios utilizados.

Tabela 3 - Condições de operação utilizadas nas determinações por ICP OES.

Parâmetros	Especificações
Potência de radiofrequência	1300 W
Vazão do argônio (L min^{-1})	Plasma: 15; auxiliar: 0,2; nebulização: 0,6.
Gás de purga (mL min^{-1})	2,5
Vazão da amostra(mL min^{-1})	2 (nebulizador pneumático) 2,5 (nebulizador ultrassônico)
Câmara de nebulização	Ciclônica (Glass Expansion)
Nebulizador pneumático	GemCone (PerkinElmer)
Nebulizador ultrassônico	US 5000 AT+ (CETAC)
Tubo injetor	Alumina (2mm i.d.)
Vista de observação do plasma	Axial
Linhas espectrais monitoradas*, nm	Cu(I) 327,393; Al(I) 396,153; Cd(II) 228,802; Mo(I) 202,031; Pb(II) 220,353; V(II) 292,464; Sr(II) 407,771; Ni(II) 231,604; Cr(II) 267,716; Co(II) 228,616; Zn(II) 206,200; Mn(II) 257,610; Fe(II) 238,204

*I e II referem-se às linhas atômica e iônica, respectivamente.

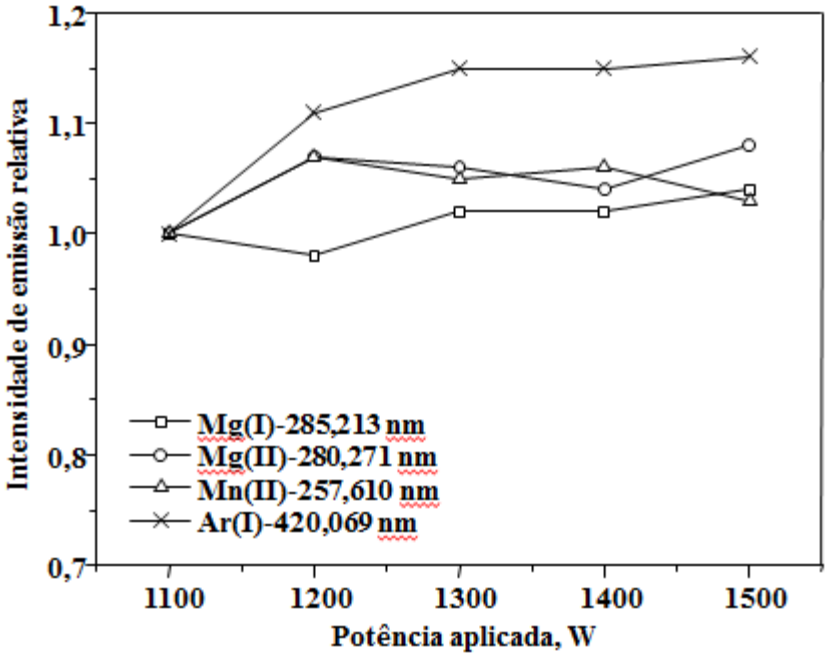
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

A fim de verificar a robustez do plasma nas condições estabelecidas, em relação à potência de radiofrequência aplicada, vazão do gás de nebulização e vazão da solução da amostra, para o nebulizador ultrassônico, foram avaliadas as intensidades de emissão de Mg(II) e Mg(I) utilizando-se vista axial do plasma. Para avaliar a robustez do plasma foi utilizada uma solução contendo 100 μg L^{-1} de Mg.

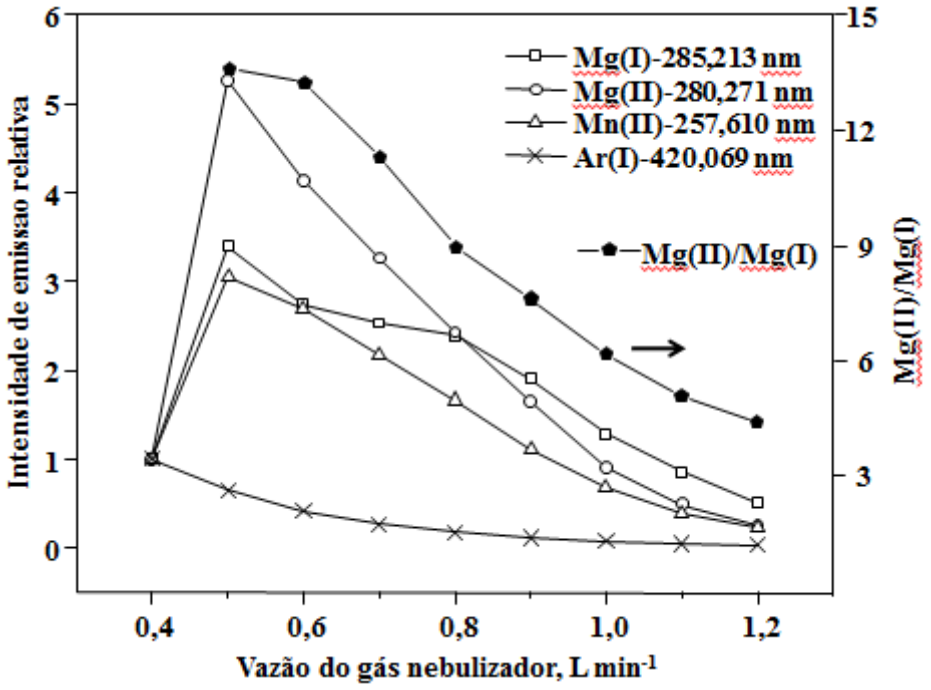
Com respeito à potência de radiofrequência aplicada ao plasma, observa-se na Figura 5 que as intensidades de emissão do Mg (I), Mg (II) e Mn(II) permanecem constantes quando a potência aplicada é maior que de 1300 W. O mesmo é observado com relação ao Ar(I). Desse modo, como a intensidade do sinal não aumenta, a potência do plasma pode ser 1300 W. Vale ressaltar que o Mn foi utilizado como elemento indicador da sensibilidade analítica.

Figura 5 - Influência da potência de radiofrequência aplicada ao plasma nos sinais de emissão dos elementos.



Na Figura 6 são mostrados efeitos da vazão do gás de nebulização. Pode-se observar que as melhores vazões são entre 0,5 e 0,6 L min^{-1}, faixa na qual se obtém maior robustez do plasma, o que pode ser observado pela maior razão entre as intensidades de Mg(II) e Mg(I). Para vazões maiores que 0,6 L min^{-1}, à medida que a vazão do gás de nebulização aumenta, a razão Mg(II)/Mg(I) diminui, indicando que a robustez do plasma diminui.

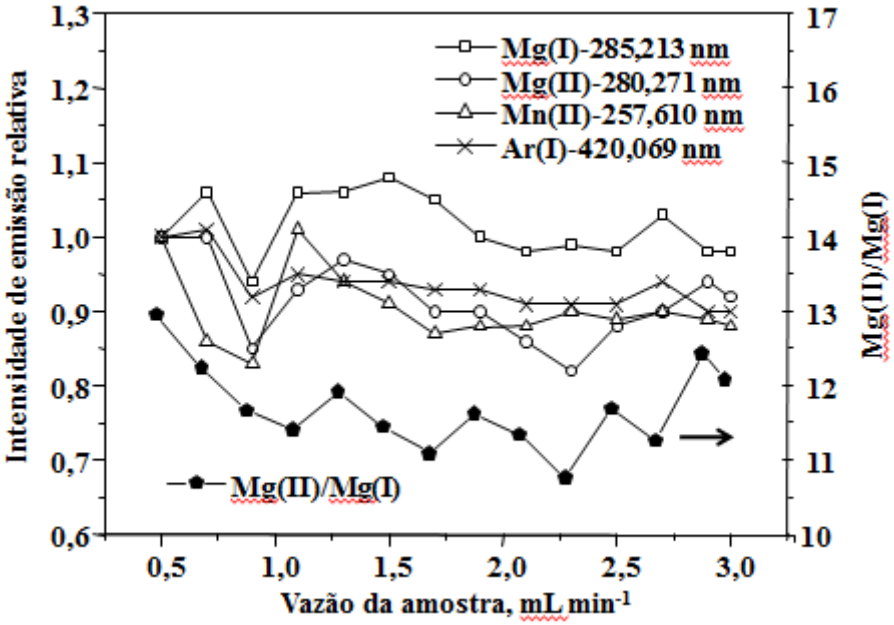
Figura 6 - Influência da vazão do gás de nebulização na razão Mg(II)/Mg(I).



Pela Figura 7 é possível perceber que não ocorreu uma variação ampla da robustez quando foi variada a vazão da amostra.

O aumento da potência de radiofrequência e a baixa vazão do gás de nebulização contribuem para uma maior robustez do plasma, pois ocorre o aumento da densidade eletrônica e o tempo de resistência do analito no plasma, favorecendo a excitação e a emissão do Mg(II) (MERMET, 1991; GROTI, M.; LAGOMARSINO, C.; MERMET, J.M.,2006).

Figura 7 - Influência da vazão da amostra na razão Mg(II)/Mg(I).



Portanto, os parâmentros estabelecidos no uso do nebulizador ultrassônico foram, potência de 1300 W, vazão do gás de nebulização de 0,6 L min^{-1} e vazão d amostra de 2,5 mL min^{-1}.

5.2 LIMITE DE DETECÇÃO

A mínima concentração a partir da qual é possível detectar a presença do analito, ou seja, a menor quantidade de uma espécie que pode ser detectada numa amostra é definida como o limite de detecção (LD). O LD foi determinado pela seguinte equação:

$$LD = 3s + m$$

onde "s" é o desvio padrão de 10 medições consecutivas do branco e "m" é a média das 10 medidas. Na Tabela 4 são mostrados os resultados encontrados para os LDs dos elementos determinados no presente trabalho.

Tabela 4 - Limites de detecção (LD) dos elementos determinados.

Elemento	LD	Elemento	LD
	$\mu g\ g^{-1}$		$\mu g\ g^{-1}$
Cu	0,01	Ni	0,1
Al	0,002	Cr	0,02
Cd	0,007	Co	0,01
Mo	0,1	Zn	0,02
Pb	0,6	Mn	0,0006
V	0,1	Fe	0,006
Sr	0,0004		

5.3 EFEITO DO ÁCIDO NÍTRICO DILUÍDO NA DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Tabela 5 são informados os valores das concentrações encontradas dos elementos, de acordo com cada um dos seis procedimentos de decomposição realizados para uma amostra de chá de camomila.

Pela análise dos resultados que são apresentados na Tabela 5, pode-se observar que as concentrações dos elementos obtidas em função dos diferentes procedimentos são semelhantes. Comparando-se os valores obtidos para procedimento 3, em que não foi adicionada a H_2O, com os dos demais procedimentos (1, 2, 4, 5, 6), em que foi adicionada H_2O, nota-se que as concentrações encontradas para todos os elementos são semelhantes.

Para os procedimentos 2 e 3, em que a concentração do HNO_3 no meio reacional foi maior do que para os procedimentos 1, 4, 5, 6, pela comparação dos resultados é possível afirmar que a decomposição da amostra pelo uso de HNO_3 diluído e H_2O_2 como agente oxidante auxiliar foi eficiente.

Comparando-se todos os resultados obtidos para os seis procedimentos, pode-se dizer que os valores foram bem próximos uns dos outros. Sendo assim, HNO_3 diluído em conjunto com H_2O_2 pode ser utilizado na decomposição de chá.

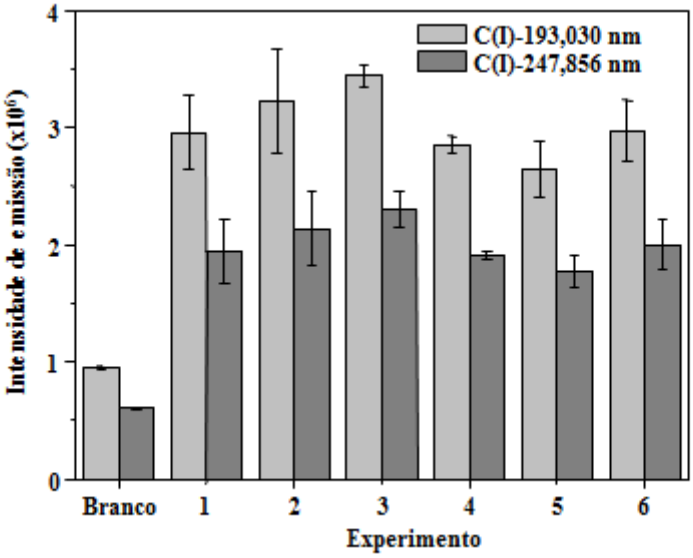
Tabela 5 - Resultados da análise de chá de camomila em função dos procedimentos realizados para a decomposição da amostra (os procedimentos são informados na Tabela 2). As concentrações (média ± desvio padrão de três determinações) dos elementos são em $\mu g\ g^{-1}$.

Elemento	Procedimento 1	Procedimento 2	Procedimento 3	Procedimento 4	Procedimento 5	Procedimento 6
Cu	11,03 ± 1,13	10,89 ± 1,09	11,09 ± 1,20	10,28 ± 0,08	10,92 ± 1,20	11,26 ± 0,16
Al	264,31 ± 19,80	226,27 ± 13,79	235,79 ± 18,30	250,26 ± 15,70	227,64 ± 4,44	238,94 ± 11,15
Cd	0,40 ± 0,04	0,38 ± 0,03	0,38 ± 0,04	0,36 ± 0,03	0,37 ± 0,03	0,3798 ± 0,0009
Mo	0,68 ± 0,01	0,73 ± 0,05	0,72 ± 0,08	0,65 ± 0,03	0,64 ± 0,04	0,68 ± 0,02
Pb	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
V	0,66 ± 0,006	0,64 ± 0,02	0,65 ± 0,03	0,57 ± 0,03	0,62 ± 0,003	0,65 ± 0,0009
Sr	65,67 ± 4,79	63,71 ± 0,21	63,82 ± 2,03	66,85 ± 3,25	67,25 ± 0,44	64,00 ± 2,64
Ni	1,35 ± 0,13	1,30 ± 0,05	1,39 ± 0,10	1,29 ± 0,07	1,29 ± 0,10	1,27 ± 0,007
Cr	1,06 ± 0,03	1,01 ± 0,10	1,06 ± 0,09	0,91 ± 0,03	0,93 ± 0,04	0,99 ± 0,03
Co	0,24 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,181 ± 0,006	0,19 ± 0,01	0,198 ± 0,004
Zn	27,55 ± 3,28	26,27 ± 0,03	32,90 ± 0,04	30,60 ± 0,01	30,15 ± 1,40	30,01 ± 1,50
Mn	57,73 ± 2,49	56,47 ± 0,68	58,93 ± 0,06	57,65 ± 2,79	58,43 ± 3,74	59,52 ± 2,69
Fe	257,42 ± 29,80	251,45 ± 5,19	253,50 ± 7,21	240,08 ± 0,67	236,34 ± 24,34	252,20 ± 17,74

Além de determinar as concentrações dos elementos, conforme a Tabela 5 foi medida a intensidade de emissão do carbono para avaliar a eficiência da decomposição segundo cada um dos procedimentos utilizados. Na Figura 8 estão mostradas as intensidades de emissão do carbono para os seis experimentos de decomposição realizados.

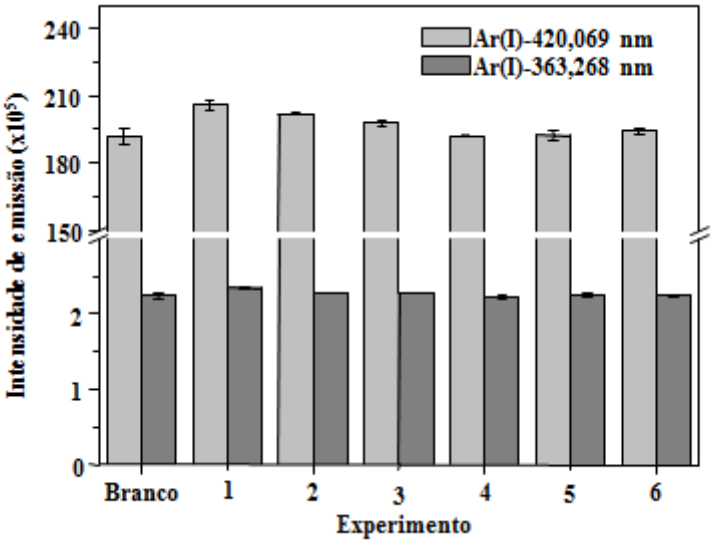
Para os procedimentos 4 e 5, em que a concentração de HNO_3 no meio reacional foi menor se comparada com os demais procedimentos, é possível perceber uma diminuição da intensidade de carbono com relação aos outros experimentos. No caso do procedimento 5, foi utilizada a maior quantidade de H_2O_2 e por este motivo a quantidade de carbono residual foi menor. Em contrapartida, para procedimento 3 foi observada a maior intensidade de carbono, sendo que para este procedimento não foi utilizada água, somente HNO_3 e H_2O_2, ou seja, a intensidade do carbono foi maior mesmo que HNO_3 não tenha sido diluído. Vale ressaltar que em nenhum dos experimentos foi observado resíduo sólido na solução obtida da amostra, ainda no frasco de decomposição.

Figura 8 - Intensidade de emissão do carbono segundo os procedimentos de decomposição realizados, variando-se a concentração de HNO_3 (os procedimentos são citados na Tabela 2).



A intensidade de emissão do argônio também foi avaliada. A Figura 9 mostra que não ocorreu variação na intensidade do argônio durante a determinação dos elementos para os seis procedimentos realizados para avaliar a decomposição das amostras, indicando ausência de interferências de matriz e plasma operando em condições robustas.

Figura 9 - Intensidade de emissão do argônio durante a as medições dos elementos segundo os procedimentos de decomposição realizados (os procedimentos são citados na Tabela 2).



Alguns trabalhos demonstraram o potencial da utilização de HNO_3 diluído na digestão assistida por micro-ondas (ARAUJO et al, 2002; GONZALEZ et al, 2009; CASTRO et al, 2009; BIZZI et al, 2010, 2011a, b; BRITO et al, 2012). Bizzi et al (2011b) cita que o uso de HNO_3 diluído associado com atmosfera pressurizada com O_2 pode ser viável para a digestão de leite em pó, reduzindo o volume de reagentes e a quantidade de resíduos da digestão. Usando frascos de decomposição sob pressões de O_2 de 7.5 a 20 bar, foi possível digerir massas de amostra de até 500 mg com apenas 0,86 mL de HNO_3 concentrado. Os mesmos autores (BIZZI et al, 2014) afirmam que procedimentos de decomposição empregando H_2O_2 como agente auxiliar permitem o uso de soluções diluídas de HNO_3 (1 mol L^{-1}) para até 500 mg de massa de amostras de materiais biológicos.

Em outro trabalho, um procedimento usando HNO_3 diluído para a decomposição de três espécies de tomate (caqui, cereja, e italiano) foi proposto por Bressy et al (2012) para a determinação de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Sn, Sr, V e Zn por ICP OES e ICP-MS.

5.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS E USO DA NEBULIZAÇÃO ULTRASSÔNICA

Tanto nas análises das amostras chá quanto de farinha de trigo e trigo em grão, foi observado bom desempenho do nebulizador ultrassônico, o que está relacionado com a qualidade do aerossol produzido, com RSD (desvio padrão relativo) inferior a 5%.

5.4.1 Análise das amostras de chá

Na Tabela 6 são apresentados os valores das concentrações dos elementos nas amostras de chá analisadas.

Com respeito aos elementos tóxicos, as concentrações de Cd, Pb encontradas nas amostras de chá foram baixas, sendo que o Cd não foi detectado nas amostras de chá de hortelã e chá verde com laranja. A maior concentração de Cd foi encontrada no chá de camomila. O Pb foi detectado somente no chá de boldo e de hortelã.

Observa-se que no chá branco foi encontrada a maior concentração de Ni, enquanto que a menor foi encontrada no chá de boldo. As concentrações de Ni encontradas no chá de camomila e no chá branco foram próximas das encontrados por Malik et al (2008).

A menor concentração de Cu foi encontrada no chá de boldo e a maior concentração de Mn foi encontrada nos chá verde com laranja e chá branco. As concentrações de Cu e Mn encontradas estão de acordo com as encontrados por Mehra e Baker (2007) nos chás provenientes da espécie *Camellia sinensis*.

As maiores concentrações de Cu, Mo, V, Sr, Cr, Co, Zn e Fe foram encontradas no chá de hortelã, ou seja, a concentração da maioria dos elementos determinados foi maior neste chá.

As elevadas concentrações de Al encontradas podem estar relacionadas com o pH do solo no qual a planta foi cultivada, sendo que as maiores concentrações desse elemento foram encontradas nos chás de hortelã, verde com laranja e branco. Como foi citado anteriormente, a maior acidez do solo (pH menor que 4,5) favorece a extração de elementos como Al do solo e sua fixação nas folhas de chá. De acordo com Szymczyzcha-Madeja e colaboradores (2012), as concentrações de Al nas amostras de chá preto e verde podem variar de 20 a 13000 $\mu g\ g^{-1}$ e de 50 a 27000 $\mu g\ g^{-1}$, dependo do país de origem e das condições em que a planta foi cultivada.

Tabela 6 - Resultados da análise das amostras chá analisadas. As concentrações (média ± desvio padrão de três determinações) dos elementos são em μg g^{-1}.

Elemento	Chá					
	Camomila	Boldo	Hortelã	Verde com laranja	Branco	Preto
Cu	12,92 ± 0,48	3,99 ± 0,12	18,93 ± 0,66	14,09 ± 0,79	17,67 ± 0,60	12,38 ± 0,42
Al	402,40 ± 25,99	172,82 ± 3,47	1607,02 ± 35,52	2560,59 ± 216,10	1331,69 ± 64,04	698,25 ± 31,05
Cd	0,24 ± 0,01	0,046 ± 0,003	<LD	<LD	0,076 ± 0,002	0,053 ± 0,003
Mo	0,62 ± 0,06	0,37 ± 0,01	0,98 ± 0,03	<LD	0,14 ± 0,01	0,126 ± 0,008
Pb	<LD	0,95 ± 0,08	0,89 ± 0,03	<LD	<LD	<LD
V	0,83 ± 0,03	0,60 ± 0,04	2,63 ± 0,11	0,83 ± 0,08	<LD	<LD
Sr	79,47 ± 1,30	89,54 ± 1,21	122,07 ± 2,68	45,42 ± 1,88	14,73 ± 0,46	27,85 ± 0,60
Ni	1,93 ± 0,11	0,39 ± 0,03	2,31 ± 0,08	2,86 ± 0,17	4,14 ± 0,17	0,88 ± 0,06
Cr	1,53 ± 0,11	0,158 ± 0,003	2,52 ± 0,14	1,17 ± 0,11	1,13 ± 0,04	0,312 ± 0,008
Co	0,23 ± 0,02	0,055 ± 0,002	0,49 ± 0,04	0,062 ± 0,004	0,262 ± 0,006	0,0533 ± 0,0008
Zn	10,03 ± 0,72	3,83 ± 0,08	23,80 ± 1,30	6,85 ± 0,53	12,55 ± 1,14	8,80 ±0,68
Mn	65,42 ± 2,85	64,83 ± 4,93	90,97 4,40	1174,23 ± 19,63	1100,79 ± 26,06	72,45 ± 2,89
Fe	411,89 ± 9,57	223,43 ± 13,48	1342,65 ± 45,60	361,53 ± 6,77	187,46 ± 18,56	88,74 ± 2,54

5.4.2 Farinha de trigo e trigo em grão

Na Tabela 7 são apresentados os valores das concentrações em μg g^{-1} dos elementos encontrados nas amostras de farinha de trigo e trigo em grão. Nesta Tabela pode-se observar que o V não foi detectado nas amostras, o Pb foi detectado somente no trigo em grão e o Ni foi detectado em somente uma das amostras de farinha.

Comparando-se os resultados obtidos para a farinha de trigo com os obtidos para o trigo em grão é possível perceber que as concentrações da maioria dos elementos, com exceção de Mo e Fe, foram maiores nas amostras de trigo em grão. As concentrações dos elementos no trigo em grão moído e peneirado foram semelhantes àquelas do trigo em grão para a maioria dos elementos e maiores do que as concentrações dos elementos na farinha de trigo industrializada, com exceção de Mo.

As concentrações dos elementos na farinha de trigo não industrializada foram semelhantes aos encontrados na farinha de trigo integral, sendo que as concentrações de Al e Fe são maiores na farinha de trigo não industrializada.

Na farinha de trigo industrializada foram encontrados maiores teores de Cd, Ni e Fe quando comparada com a farinha de trigo integral, e menores teores dos demais elementos determinados, com exceção de Pb e V, os quais não foram detectados. Quando comparada com a farinha de trigo não industrializada, maiores teores de Ni e Fe foram encontrados na farinha de trigo industrializada.

Concentrações mais baixas de Cu, Al, Sr, Cr, Co, Zn e Mn foram encontradas na farinha de trigo industrializada, quando comparadas com as concentrações destes elementos encontradas nas demais amostras analisadas.

A concentração de Cr na farinha de trigo ficou próxima do valor encontrado por Tejera e colaboradores (2013) quando fizeram determinações de metais em amostras de farinha de trigo. As concentrações de Cu, Zn, Mn e Fe encontradas estão dentro da faixa de concentração encontrada por Araujo et al (2008) em amostras de farinha de trigo.

Tabela 7 – Concentrações (média ± desvio padrão de três determinações) em μg g^{-1} dos elementos nas amostras de farinha de trigo e trigo em grão analisadas.

Elemento	Farinha de trigo Industrializada	Farinha de trigo não industrializada	Farinha de trigo integral	Trigo em grão	Trigo em grão moído e peneirado
Cu	2,07 ± 0,15	4,47 ± 0,12	4,11 ± 0,26	5,87 ± 0,27	6,48 ± 0,22
Al	6,21 ± 0,48	24,14 ± 1,50	6,61 ± 0,56	12,40 ± 1,24	34,72 ± 3,15
Cd	0,053 ± 0,005	0,055 ± 0,002	0,048 ± 0,002	0,056 ± 0,003	0,059 ± 0,004
Mo	0,21 ± 0,01	0,44 ± 0,04	0,40 ± 0,02	0,195 ± 0,007	0,20 ± 0,01
Pb	<LD	<LD	<LD	0,74 ± 0,03	0,70 ± 0,02
V	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sr	0,78 ± 0,05	2,92 ± 0,13	2,97 ± 0,15	1,42 ± 0,07	1,30 ± 0,04
Ni	0,16 ± 0,01	<LD	<LD	0,18 ± 0,01	0,216 ± 0,008
Cr	0,15 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,22 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,364 ± 0,007
Co	0,090 ± 0,005	0,108 ± 0,006	0,107 ± 0,003	0,100 ± 0,005	0,105 ± 0,005
Zn	11,61 ± 0,73	35,49 ± 2,02	27,89 ± 1,43	51,97 ± 5,40	51,66 ± 0,99
Mn	6,26 ± 0,20	32,83 ± 2,96	33,72 ± 1,75	48,66 ± 3,13	52,79 ± 1,35
Fe	65,65 ± 2,14	44,78 ± 4,06	29,47 ± 1,72	42,46 ± 1,09	89,77 ± 0,32

5.5 ANÁLISE DO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO E TESTES DE RECUPERAÇÃO ANALITO

A exatidão e a precisão do método desenvolvido foram avaliadas por meio de análise de materiais de referência certificados (CRMs), os quais foram decompostos e analisados da mesma maneira que as amostras, e através de testes de recuperação do analito. Os resultados encontrados foram concordantes com os certificados para a maioria dos elementos, conforme a Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da análise dos materiais de referência certificados.

Elemento	Chá, μg g^{-1}		Farinha de trigo, μg g^{-1}		Folha de arbusto, μg g^{-1}	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado
Cu	16,2 ± 1,9	19,7 ± 0,1	2,10	1,98 ± 0,09	5,2 ± 0,5	5,62 ± 0,07
Al	-	633,64 ± 24,55	5,7	2,4 ± 0,2	2140 ± 2,2	830 ± 91
Cd	0,032 ± 0,005	0,059 ± 0,003	0,026	0,070 ± 0,004	0,14 ± 0,06	0,219 ± 0,002
Mo	-	<LD	0,48	0,44 ± 0,03	0,26 ± 0,04	0,1278 ± 0,0002
Pb	1,06 ± 0,10	1,05 ± 0,07	<0,020	<LD	7,1 ± 1,1	7,3 ± 0,5
V	-	0,37 ± 0,03	0,011	<LD	2,4 ± 0,3	1,313 ± 0,002
Sr	10,8 ± 1,8	9,4 ± 0,6	-	0,83 ± 0,08	345 ± 11	343 ± 16
Ni	7,61 ± 0,48	7,02 ± 0,21	-	<LD	1,7 ± 0,4	1,26 ± 0,05
Cr	0,8	0,87 ± 0,03	-	0,14 ± 0,01	2,3 ± 0,3	1,15 ± 0,05
Co	0,2	0,136 ± 0,009	0,006	0,089 ± 0,005	0,39 ± 0,05	0,21 ± 0,01
Zn	38,7 ± 3,9	23,8 ± 0,9	11,6	13,6 ± 1,4	20, 6 ± 2,2	22,3 ± 0,9
Mn	766 ± 28	752 ± 13	9,4	6,6 ± 0,3	58 ± 6	55,1 ± 0,9
Fe	373 ± 23	332 ± 8	14,1	14,4 ± 1,5	1020 ± 67	849 ± 43

Os resultados dos testes de recuperação dos elementos adicionados às amostras de chá branco e de farinha de trigo industrializada estão mostrados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente. Observa-se que para a maioria dos elementos a recuperação foi superior a 80% e menor que 113%, o que é aceitável para as faixas de concentração dos analitos nas amostras analisadas.

Tabela 9 - Resultados dos testes de recuperação dos elementos nas amostras de chá.

Elemento	Presente na amostra, μg L^{-1}	Adicionado, μg L^{-1}	Valor encontrado, μg L^{-1}	Recuperação, %
Cu	57,36 ± 3,59	5	70,28 ± 3,34	113
Al	157,5 ± 0,4	5	165,5 ± 0,6	102
Cd	0,250 ± 0,009	5	4,77 ± 0,02	91
Mo	0,308 ± 0,046	5	4,822 ± 0,249	91
Pb	<LD	5	6,065 ± 0,499	121
V	<LD	5	5,189 ± 0,325	104
Sr	47,6 ± 1,3	5	53,00 ± 0,08	101
Ni	13,11 ± 0,08	5	17,74 ± 1,06	98
Cr	3,84 ± 0,05	5	8,17 ± 0,56	92
Co	0,853 ± 0,018	5	5,067 ± 0,126	87
Zn	3,77 ± 0,38	50	53,65 ± 1,56	100
Mn	74,72 ± 0,33	50	119,2 ± 1,3	96
Fe	71,0 ± 2,4	50	107,9 ± 0,9	89

Tabela 10 - Resultados dos testes de recuperação dos elementos nas amostras de farinha de trigo.

Elemento	Presente na amostra, μg L^{-1}	Adicionado, μg L^{-1}	Valor encontrado, μg L^{-1}	Recuperação, %
Cu	6,35 ± 0,14	5	11,89 ± 0,17	105
Al	17,4 ± 0,2	5	23,50 ± 0,08	105
Cd	0,197 ± 0,004	5	4,882 ± 0,021	94
Mo	0,682 ± 0,089	5	4,994 ± 0,281	88
Pb	<LD	5	4,805 ± 0,354	96
V	<LD	5	4,809 ± 0,187	96
Sr	2,541 ± 0,003	5	6,974 ± 0,194	81
Ni	0,472 ± 0,119	5	5,289 ± 0,175	97
Cr	0,49 ± 0,03	5	4,84 ± 0,21	88
Co	0,310 ± 0,008	5	4,89 ± 0,17	92
Zn	3,71 ± 0,05	50	47,93 ± 2,10	89
Mn	2,04 ± 0,56	50	55,69 ± 0, 24	107
Fe	21,43 ± 0,54	50	59,73 ± 0,51	84

6 CONCLUSÕES

As concentrações dos elementos encontradas mediante os seis diferentes procedimentos de decomposição e a intensidade de emissão do carbono indicaram que o HNO_3 diluído pode ser usado para a decomposição de chá, usando-se H_2O_2 como agente oxidante auxiliar, garantindo a eficiência da decomposição, contribuindo com os princípios da química verde (menor geração de resíduos), além da redução de custos.

Baixas concentrações puderam ser determinadas mediante nebulização ultrassônica. Contudo, o consumo de amostra é alto.

Nas amostras de chás analisadas foram encontradas elevadas concentração de Al e, desse modo, a nebulização pneumática foi empregada na determinação deste elemento. No chá de hortelã foram encontradas as maiores concentrações de Cu, Mo, V, Sr, Cr, Co, Zn e Fe.

As menores concentrações de Cu, Al, Sr, Cr, Co, Zn e Mn foram encontrados na farinha de trigo industrializada, quando comparadas com as concentrações destes elementos na farinha de trigo não industrializada, farinha de trigo integral, trigo em grão, trigo em grão moído e peneirado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. Portaria n. 519 de 26 de junho de 1998. Diário oficial, Brasília, 26 junho de 1998. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/8fc7c080474593a59b75df3fbc4c6735/PORTARIA_519_1998.pdf?MOD=AJPERES. Acesso em: 15 junho 2014.

ARAÚJO, G. C. L. et al. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 2121–2132, 2002.

ARAUJO, R. G. O. et al Mineral Composition of Wheat Flour Consumed in Brasilian Cities. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 935-942, 2008.

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

BENTLIN, F.R.S.; POZEBON, D. Direct Determination of Lanthanides in Environmental Samples using Ultrasonic Nebulization and ICP OES. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 21, n. 4, p. 627-634, 2010.

BITTENCOURT et al. Determinação de Cu, Fe, Mn, Zn e do teor de proteína total em amostras de trigo e soja após procedimento de extração sequencial. **Química Nova**, v. 35, nº 10, p. 1922-1926, 2012.

BIZZI, C. A. et al. Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid. **Analytical Methods**, v. 2, p. 734–738, 2010.

BIZZI, C. A. et al. Improvement of microwave-assisted digestion of milk powder with diluted nitric acid using oxygen as auxiliary reagent. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 394–398, 2011a.

BIZZI, C. A. et al. Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid. **Talanta**, v. 83, p. 1324–1328, 2011b.

BIZZI, C. A. et al. Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H_2O_2 for the multielement determination of whole milk poder and bovine liver by ICP-based techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p. 332-338, 2014.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, Instrumentation, an Techniques in Inductively Clouped Plasma Optical Emission Spectrometry.** 2 ed. Perkin-Elmer Corporation, 1997. Cap 1 e 2, p. 12-35.

BRESSY, F. C. et al. Determination of trace element concentrations in tomato samples at diferente stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 145–149, 2013.

CAO, H.; QIAO, L.; ZHANG, H.; CHEN, J. Exposure and risk assessment for aluminium and heavy metals in Puerh tea. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 2777–2784, 2010.

CASTILLANO, T. M. et al. Evaluation of an Ultrasonic Nebulizer for Sample Introduction in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, p. 807-811, 1992.

CASTRO, J. T. et al. A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v.78, p. 1378–1382, 2009.

DEAN, J. R. **Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy**. Wiley, 2005.

DESIDERI, D. et al. Polarized X ray fluorescence spectrometer (EDPXRF) for the determination of essential and non essential elements in tea. **Microchemical Journal**, v. 98, p. 186–189, 2011.

FLORIAN, D.; KNAPP, G. High-Temperature, Microwave-Assisted UV Digestion: A Promising Sample Preparation Technique for Trace Element Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 73, p. 1515-1520, 2001.

FROES, R. E. et al. Determination of Inorganic Elements in Teas Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Classification with Exploratory Analysis. **Food Analytical Methods**, v. 7, p. 540-546, 2014.

GINÉ, M.F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente:** ICP-AES. Piracicaba: CENA, 1998. Cap.2, p. 17-30.

GONZALEZ, M. H. et al. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. **Talanta**, v. 79, p. 396–401, 2009.

GROTTI, M.; LAGOMARSINO, C.; MERMET, J.M. Effect of operating conditions on excitation temperature and electron number density in axially-viewed ICP-OES with introduction of vapours or aerosols. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.21, p. 963-969, 2006.

HARBOWY, M. E.; BALENTINE, D. A. Tea Chemistry. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v. 16, p 415-480, 1997.

HILL et al. Basic Concepts and Instrumentation for Plasma Spectrometry. In: HILL, S.J. **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. 2E.** Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007. Cap. 3, p. 61-93.

IPEAIYEDA, A. R.; DAWODU, M. Leaching of manganese, iron, copper and zinc from tea (*Camellia sinensis*) in tea mug. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 10, p. 2240–2247, 2011.

KUMAR, A. et al. Availability of essential elements in Indian and US tea brands. **Food Chemistry**, vol. 89, p. 441–448, 2005.

LIMBECK, A. Microwave-assisted UV-digestion procedure for the accurate determination of Pd in natural Waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 575, p. 114–119, 2006.

MALIK, J. et al. Determination of certain micro and macroelements in plant stimulants and their infusions. **Food Chemistry**, v. 111, p. 520–525, 2008.

MCKENZIE, J. S. et al. Characterisation of tea leaves according to their total mineral contente by means of probabilistic neural networks. **Food Chemistry**, v. 123, p. 859-864, 2010.

MEHRA, A.; BAKER, C. L. Leaching and bioavailability of aluminium, copper and manganese from tea (*Camellia sinensis*). **Food Chemistry**, v. 100, p 1456-1463, 2007.

MERMET, J.M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics. **Analytica Chimica Acta,** v.250, p.84-94, 1991.

MERMET, J.M. Fundamental Principles of Inductively Coupled Plasmas. In: HILL, S.J. **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. 2E.** Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007. Cap. 2, p. 27-60.

NÓBREGA, J. A. et al. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become?. **Talanta**, v. 98, p. 272–276, 2012.

NÖLTE, J. **ICP Emission Spectrometry A Pratical Guide**. Wiley-VCH, 2003.

PEREIRA, J. S. F. High-Efficiency Microwave-Assisted Digestion Combined to in Situ Ultraviolet Radiation for the Determination of Rare Earth Elements by Ultrasonic Nebulization ICPMS in Crude Oils. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 11034−11040, 2013.

PETRY, C.F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

POHL, P.; PRUSISZ, B. Fractionation analysis of manganese and zinc in tea infusions by two-column solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 102, p. 1415–1424, 2007.

ROMERO, X.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. The effect of sodium on analyte ionic line intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: influence of the operating conditions. **Spectrochimica Acta Part B**, v.52, p. 495-502 , 1997.

SALAHINEJAD, M.; AFLAKI, F. Toxic and Essential Mineral Elements Content of Black Tea Leaves and Their Tea Infusions Consumed in Iran. **Biological Trace Element Research**, v. 134, p. 109-117, 2010.

SANTOS et al. Geographical Characterization of Beans Based on Trace Elements After Microwave-Assisted Digestion Using Diluted Nitric Acid, **Food Analytical Methods**, v.6, p. 1133–1143, 2013.

SOUZA, S. N. P. et al. Validation of a microwave-assisted digestion procedure of pâté samples using diluted HNO_3 for Fe and Zn determination by FS FAAS. **Analytical Methods**, v. 5, p. 6411–6415, 2013.

SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica.** 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; WELNA M.; POHL P. Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, p. 165-181, 2012.

TARR, M. A. et al. Fundamental Aerosol Studies with an Ultrasonic Nebulizer. **Applied Spectroscopy**, vol. 45, n. 9, p. 1424-1432, 1991.

TEJERA, R. L. et al. Metals in wheat flour; comparative study and safety control. **Nutrición Hospitalaria**, v. 28(2), p. 506-513, 2013.

TODOLÍ, J.L.; MERMET, J.M. Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS. **Spectrochimica Acta Part B**, v.61, p.239-283, 2006.

UCHIDA, T. et al. Determination of ultratrace metals in biological standards by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulisation. **Analytica Chimica Acta,** v.283, p.881-886, 1993.

WALTERS, P. E.; BARNARDT, C. A. The role of desolvation and hydrogen addition on the excitation features of the inductively coupled plasma. **Spectrochimica Acta**, v. 438, p. 325-337, 1988.

WELNA M.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; POHL P. A comparison of samples preparation strategies in the multi-elemental analysis of tea by spectrometric methods. **Food Research International**, v. 53, p. 922–930, 2013.