

DETERMINAÇÃO DE Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn EM ÓLEOS VEGETAIS E MARGARINA ATRAVÉS DA EXTRAÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR ULTRA-SOM PELA TÉCNICA DE ICP OES

Alunos: André Luiz Saraceno Meliande e Luiz Gustavo Leocádio
Orientador: Carmem Lúcia Porto da Silveira

Introdução

Um grande esforço tem sido devotado na tentativa de descobrir porque algumas gorduras e óleos sofrem mudanças mais rapidamente que outros. Nesse caso, a compreensão dessas mudanças e das suas causas pode indicar como essas podem ser controladas. A avaliação da qualidade das gorduras, em relação à validade, manutenção das propriedades e armazenagem, pode ser feita pela determinação da quantidade de metais presentes, pois a presença de traços de metais em óleos comestíveis é reconhecida por provocarem um efeito na taxa de oxidação de óleos e gorduras.

A presença de metais em óleos comestíveis ocorre através de contaminação natural e por introdução durante o processo de refino, branqueamento e desodorização. Alguns destes metais são essenciais para uma dieta saudável (zinco, ferro, cobre, cromo e cobalto), tornando-se tóxicos, apenas em altas concentrações, enquanto outros, não apresentam propriedades benéficas e são exclusivamente tóxicos, por exemplo, chumbo, mercúrio e cádmio [1]. A função nutricional de elementos e a essencialidade de elementos-traço, bem como sua significância bioquímica e patológica aos seres humanos e animais, são bem conhecidas. Existe uma concordância geral, que metais podem reagir diretamente com DNA. O grande número de centros nucleofílicos em ácidos nucleicos, implica em uma alta afinidade para metais. Íons como Ni^{2+} e Cd^{2+} podem reagir com os grupos fosfato, bem como com as bases de DNA. Níquel tem sido reportado como responsável por induzir uma variedade de lesões no DNA, e por inibir síntese de DNA após exposição tanto *in vitro* como *in vivo* [2].

Níveis traço de metais como Fe, Cu, Ca, Mg, Co, Ni e Mn são conhecidos como responsáveis pelo aumento da taxa de oxidação do óleo, enquanto outros elementos como, Cr (VI), Cd e Pb, são muito importantes na avaliação de sua toxicidade e função metabólica. Específico ao refino, é a introdução de níquel [3], pois a hidrogenação de óleos comestíveis e gorduras tem sido realizada usando catalisadores de níquel. Chumbo e cobre, estão potencialmente presentes em óleos, devido à contaminação ambiental. Ferro e cobre, podem originar de fontes naturais, ou ser introduzidos ao longo da linha de produção [4]. A extensão da contaminação por metal, pode depender também dos ácidos graxos livres presentes no óleo. A presença de metais no óleo refinado final é indesejável, porque os metais podem facilitar a degradação oxidativa do óleo, reduzindo assim, a sua vida útil. Níveis traço de Cu (II) podem catalisar a reação de oxidação de cadeias de ácido graxo, gerando um efeito deletério no sabor do óleo e em sua validade. Concentrações esperadas de cobre e ferro em óleo de boa qualidade, usualmente, variam de 0,02 a 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de 2 a 5 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente [5]. A presença de cádmio se dá pelo crescente uso de lamas de esgoto e outros rejeitos em terrenos de agriculturas. Cádmio é absorvido pelas plantas e entra na cadeia alimentar; no homem, é permanentemente retido, devido ao seu metabolismo inerte, e pode causar problemas severos à saúde humana. Zinco (II) em quantidades mínimas é um metal essencial para o corpo humano, além disso, sua presença no solo reduz a absorção do cádmio (II) pela planta [6].

Recentemente, a Administração Americana de Drogas e Alimentos, tem expressado interesse em definir nível de exposição ao chumbo a partir de óleos comestíveis, porque mesmo a níveis-traço, o alto consumo, pode resultar em intoxicação [3].

Paoletti *et al*, reportaram que a contaminação em óleo de oliva por metal, poderia ser devido à presença de metais no solo, água e metabolismo da planta (fatores endógenos) particularmente, para chumbo, no ar [7]. Tem sido reportado que a presença de metais-traço em óleos de oliva, está correlacionada às técnicas agrônômicas, métodos de colheita, extração do óleo e procedimentos de acondicionamento (fatores exógenos) [7,8].

Essas observações mostram que a medição de elementos-traço presentes nos óleos e gorduras comestíveis, deve ser feita com bastante exatidão. A medição por ICP OES, pode oferecer vantagens nesse sentido, além da sensibilidade da técnica e rapidez da metodologia.

A seleção de uma técnica de preparação de amostra envolve a avaliação de muitos parâmetros, incluindo tipo de método analítico, número de amostras, exatidão e precisão desejadas, disponibilidade de equipamento e tempo de preparação da amostra. No caso específico das espectrometrias baseadas no ICP, o tratamento deve minimizar a carga orgânica introduzida, pois esta diminui a estabilidade do plasma, reduz a energia disponível para ionização e excitação do analito e aumenta o sinal de emissão de fundo, que por sua vez, são fatores que estão ligados à sensibilidade do método e relacionados com a viabilização do uso de procedimento de calibração que proporcionem adequada exatidão e precisão dos resultados através de uma boa correlação entre os sinais dos padrões e da amostra.

Extração ácida assistida por ultra-som pode ser considerada uma alternativa para pré-tratamento de amostra porque a energia ultra-sônica facilita e acelera alguns processos, como dissolução, fusão e lixiviação, entre outros [9]. Irradiação ultra-sônica de soluções aquosas induz cavitação acústica no meio líquido, isto é, quando uma onda ultra-sônica passa por um líquido, a pressão de oscilação da onda pode causar um fenômeno de cavitação que envolve a geração, crescimento, oscilações, cisão e implosões de numerosas minúsculas bolhas de gás, chamadas bolhas de cavitação. Como um resultado de implosão cavitacional da bolha, temperaturas e pressões extremas são geradas no centro da bolha colapsada, resultando em termólise do soluto, bem como na formação de radical hidroxila e peróxido de hidrogênio. Quando uma bolha de cavitação colapsa próxima à superfície de uma partícula de amostra, micro jatos de solvente é propagado à superfície, a velocidades superiores a 100 m s^{-1} , causando erosão mecânica da superfície, levando à ruptura da partícula, e conseqüentemente, auxiliando a extração.

Como conseqüência do fenômeno de cavitação, quando uma suspensão é sujeita à irradiação ultra-sônica, o analito presente no sólido pode ser extraído para o meio líquido. Diferentes autores fizeram uso de radiação ultra-sônica para análise elementar, reportando a percentagem de analito encontrado na fração líquida (sobrenadante) [10-14]. Quando o analito é extraído totalmente da fase sólida para o meio líquido, com a utilização da irradiação ultra-sônica, utiliza-se apenas o sobrenadante para sua introdução no equipamento de análise. Assim, as vantagens inerentes a este método, são principalmente: i) dispensa o uso de surfactantes, já que não é necessária a manutenção de uma suspensão homogênea; ii) o uso do sobrenadante evita a formação de resíduos de carbono na tocha; iii) a sub-amostra representativa é a quantidade inteira do material sólido pesado, e conseqüentemente, a precisão é melhorada para amostras não homogêneas; iv) a diluição da amostra é minimizada; v) erros de sedimentação são minimizados; vi) efeitos de matriz são eliminados, quando ocorre separação efetiva do sólido, vii) simplificação do procedimento de calibração.

A extração de metais empregando a energia das ondas ultra-sônicas, embora ainda não suficientemente explorada, é encorajada pelos resultados recentes [15-18], podendo ser uma alternativa atrativa à extração convencional ou pelo uso de radiação de micro-ondas. A extração assistida por ultra-som tem se mostrado um procedimento efetivo para remover um

número de analitos de diferentes tipos de amostras. Isto é possível graças a vários efeitos combinados: temperaturas altas, resultando em um aumento na solubilidade e difusividade; altas pressões, as quais favorecem penetração entre interfaces insolúveis ou entre uma solução e uma matriz sólida; a energia oxidativa de radicais criada durante a sonólise do solvente. Devido às estas características, energia de ultra-som tem sido usada como uma forma eficiente para preparação de amostra. As principais vantagens são: baixo custo, o processamento à pressão atmosférica, pequena probabilidade de ocorrer contaminações e/ou perdas por volatilização além do uso de menor tempo de processamento.

Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver e otimizar uma metodologia para determinação de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn em amostras de óleos e gorduras vegetais, baseada na extração ácida assistida por ultra-som com o uso da técnica de ICP OES.

Metodologia

Dispositivo Ultra-sônico

Dentre os diversos dispositivos disponíveis em sonoquímica, o banho ultra-sônico bem como a sonda são os mais utilizados. Alguns artigos relacionados à extração utilizando banhos ultra-sônicos vêm sendo reportados. El Azouzi et al [19] testaram os seguintes meios aquosos em Extração ácida com vários metais provenientes de tecidos humanos com banho ultra-sônico: H₂O, HCl (3,6 mol L⁻¹), HNO₃ (4,8 mol L⁻¹), HNO₃/HCl (3,2 mol L⁻¹; 1,2 mol L⁻¹), HCl/H₂O₂ (2,4 mol L⁻¹; 0,1 mol L⁻¹), HNO₃/H₂O₂ (3,2 mol L⁻¹; 0,1 mol L⁻¹) e HNO₃/HCl/H₂O₂ (1,6 mol L⁻¹; 1,2 mol L⁻¹; 0,1 mol L⁻¹). Os melhores resultados de recuperação foram obtidos na combinação HNO₃/HCl/H₂O₂: Cd, 95%; Cu 100% e Cr 54%, sendo necessário a sonicação por um período de 180 minutos. Minami et al [20] usando o mesmo dispositivo ultra-sônico (banho ultra-sônico), reportaram uma extração quantitativa de metais como Cd, Cu, Mn e Pb a partir de diferentes materiais biológicos usando HNO₃ 1 mol L⁻¹ como meio aquoso, com apenas 5 minutos de sonicação.

Neste trabalho, a extração ácida foi realizada por meio de um banho ultra-sônico, Ultra-som USB 124, operando na potência de 50 W e frequência de 40 kHz com temporizador programável e volume total de 1,7 L. Foi usado um volume de água de 1 L dentro do banho. Os tubos foram colocados dentro de um recipiente metálico (parte removível do sistema) em posição vertical. O aquecimento das amostras foi realizado em um banho termostático modelo NT 247 (Nova Técnica, Brasil). Os tubos de centrifuga utilizados de 50 e 15 mL (TPP, Suíça) mostraram-se resistentes ao procedimento completo da extração ácida assistida por ultra-som.

Instrumentação

Para as medidas instrumentais empregou-se um espectrômetro de emissão óptica, com fonte de plasma indutivamente acoplado, ICP OES, Plasma P1000 da Perkin-Elmer, equipado

com um monocromador Ebert (1 m), e gerador de RF de 27,12 MHz. Utilizou-se rede holográfica com 2400 linhas mm^{-1} com resolução de 0,012 nm (Figura 1). A tocha de ICP usada é desmontável e consiste de três tubos de quartzo concêntricos, sendo o tubo mais externo envolvido, na parte superior, por uma bobina de indução de 4 espiras, conectada a um gerador de alta frequência. Para transportar o analito, na forma de aerossol, até o coração do plasma, foi utilizado um tubo injetor, de alumina, de 2,0 mm de diâmetro interno.

As análises foram realizadas com a potência de compromisso otimizada de (1000 W). O sistema de introdução de amostra utilizado consiste nebulizador do tipo vazão cruzado (Cross-flow) da Perkin-Elmer, com bomba peristáltica de vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, câmara de nebulização tipo Scott-Fassel de Ryton (Perkin-Elmer) e volume 100 mL. Todas as leituras foram feitas com correção de fundo automática, vazão do gás argônio de 99,99 % de pureza (AGA), de 15,0; 1,0; $1,0 \text{ L min}^{-1}$ respectivamente para o plasma, auxiliar e carreador.

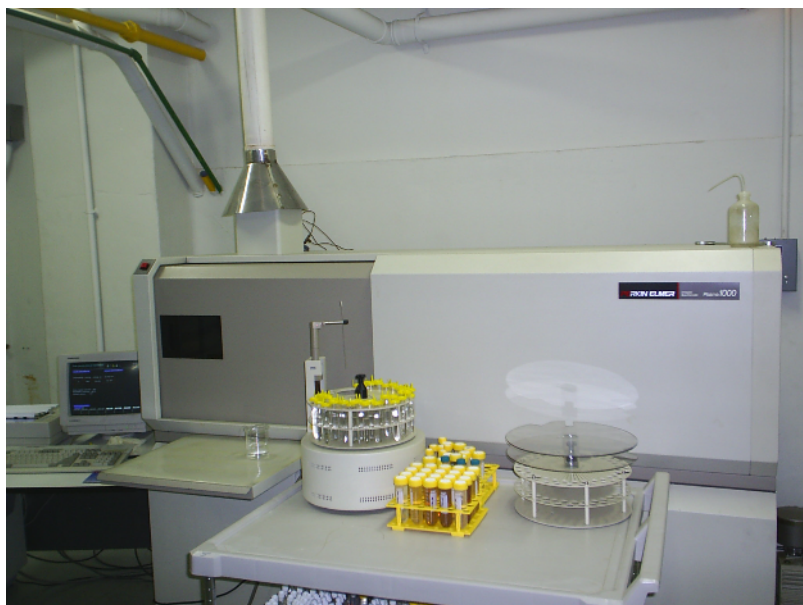


Figura 1 – Espectrômetro de Emissão Óptica, P1000 (Perkin Elmer), do laboratório de ICP OES da PUC - Rio.

Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e foram utilizados sem posterior purificação. Água deionizada (resistividade de 18,2 cm) em um sistema Milli Q (Millipore, USA) foi usada na preparação das soluções.

Soluções-padrão inorgânicas foram preparadas a partir de soluções-estoque aquosas ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti e Zn obtidos da Merck, Brasil, padrão de solução ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) de V da Riedel der Haën Alemanha. Padrão aquoso multielementar

Merck 23 também foi utilizado, para testes de interferência espectral e preparação de curvas de calibração. Padrão multielementar organometálico, Conostan S-21 (Conoco, Ponca City, OK, USA - $900 \mu\text{g g}^{-1}$) com concentração dos analitos de $1 \mu\text{g g}^{-1}$, foi usado para preparação de padrões de óleo de oliva, óleo de soja, e margarina.

Materiais de referência e amostras

Como não há disponível material certificado para óleos vegetais e gordura, as amostras foram fortificadas com padrão organometálico da CONOSTAN S-21 ($1,0 \mu\text{g g}^{-1}$) e analisadas pelo método já estabelecido, o da emulsificação em Triton X-100, para validação do método.

Procedimento da Emulsificação em Triton X-100

Foram preparadas emulsões com Triton X-100 usando uma seqüência específica. Aliquotas entre 0,04 g (1 % em massa) e 0,20 g (5 % em massa) de amostra foram colocadas em frascos volumétricos. Enquanto óleo de soja e óleo de oliva foram usados diretamente, margarina foi previamente solubilizada em 0,5 mL (aproximadamente 0,40 g) de xileno. Diferentes volumes de Triton X-100 (0,10 a 1,0 g) foram adicionados em frascos volumétricos e as misturas foram agitadas vagarosamente para misturar os componentes. Água foi adicionada vagarosamente sob contínua agitação até uma massa final de 10,0 g. Em seguida, a mistura foi levada à agitação em banho ultra-sônico por 5 min. As amostras foram fortificadas com volumes apropriados de padrão organometálico (Conostan S-21) dos analitos de interesse e com padrão interno (Sc). Dispersões de óleo não fortificadas foram usadas como brancos.

Procedimento de Extração ácida.

Foram pesados 5,00 g de amostras de óleo de oliva e óleo de soja em diferentes frascos volumétricos de 15 mL e adicionados 500 μL de xileno. Seguidos por agitação em vórtex por 1 minuto. 10 mL de HNO_3 $2,7 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados como extrator e agitados por vórtex durante 2 min. A mistura foi sonicada por 20 min e aquecida em banho-maria a 50°C por 20 min.

0,50 g de margarina foram dissolvidos em 0,5 mL de xileno e agitados em vórtex por 1 minuto. Em seguida, 10 mL de HNO_3 $2,7 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados como extrator. A mistura foi sonicada por 20 min e aquecida em banho-maria a 50°C por 30 min. Sc $1 \mu\text{g L}^{-1}$ foi utilizado como padrão interno.

Resultados e discussão

Em óleos e gorduras comestíveis, apenas um trabalho foi reportado com algumas especificidades. Saleh et al [18] desenvolveram um método para a extração de Cu e Fe do óleo de palma a uma solução aquosa, usando uma sonda ultra-sônica de 20 kHz. A fase ácida foi separada da fase orgânica através de um filtro de papel, após agitação. As condições

ótimas para a extração foram: potência de 200 W e um tempo de agitação de 4 min com HNO_3 1 mol L^{-1} . Foi alcançada recuperação de aproximadamente 98 % de $4 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cu e Fe de amostras fortificadas com uma precisão melhor que 2 % de DPR (desvio padrão relativo). O método proposto foi comparado com o método padrão de preparação da amostra por calcinação seca e precisões melhores que 5 % e 37 % de DPR para os métodos, proposto e o padrão, respectivamente, foram atingidas. Alguns cuidados especiais foram tomados para que a análise fosse bem sucedida, tais como, a utilização de becher de PTFE isolado em uma câmara de som com leve umidade. Um prato quente usado para a queima do óleo de palma em uma mufla, previamente à extração. Os autores também citam que a aplicação do método proposto é limitada à forma líquida do óleo, chamada oleina de palma, o método não é aplicável à porção sólida, estearina de palma, devido à baixa reprodutividade dos resultados. Todas as amostras foram analisadas usando a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Estes cuidados adicionais reportados por Saleh et al, envolvem maior manipulação da amostra e tempo de análise, os quais devem ser considerados quando da utilização deste método.

Com base nos resultados anteriores, obtidos em matrizes complexas como as de petróleo [21], foram otimizados o tempo de aquecimento da amostra, a temperatura de aquecimento e o tempo de exposição ao ultra-som. Para esses estudos 5,00 g de óleo vegetal ou 0,5 g de margarina foram usados.

No caso da temperatura, foram testadas temperaturas de aquecimento de 50 a 85 °C. Porém, com a utilização do ácido nítrico 16 mol L^{-1} a 85 °C, ocorreu rompimento dos tubos de polipropileno utilizado durante a etapa de aquecimento da amostra. Tal fato pode ter ocorrido devido ao alto conteúdo de gordura presente nas amostras de óleos comestíveis e, principalmente, de margarina, que em presença de ácido fortemente oxidante e a alta temperatura, gera reação violenta com desprendimento de calor [22]. Decidiu-se então, trabalhar com o ácido nítrico mais diluído (10 % ou $2,7 \text{ mol L}^{-1}$).

Assim, com o ácido mais diluído, foram testadas as temperaturas de 50, 60 e 85 °C, mantendo-se constante o tempo de aquecimento (40 min). Observou-se que não houve diferença significativa nas respostas analíticas dos analitos de interesse medidos por ICP OES, logo se optou por trabalhar com a temperatura mais branda de 50 °C. O tempo de aquecimento então foi avaliado utilizando os valores de 30, 40 e 60 min, verificando-se que também não existiu diferença significativa nos resultados. Escolheu-se então o tempo de 30 min de aquecimento. Neste trabalho, foi estabelecido o tempo de 20 min de exposição da amostra ao ultra-som. A Tabela 1 mostra as condições experimentais otimizadas para a extração ácida nas matrizes de óleos e gorduras comestíveis.

Tabela 1 - Condições experimentais utilizadas para extração assistida por ultra-som de elementos-traço em óleos e gordura comestíveis (5,00 g de óleo ou 0,50 g de margarina para 10 mL de solução ácido nítrico).

Parâmetro	
Tempo de aquecimento a 50 °C	30 min
Tempo de sonicação	20 min
Concentração de HNO_3	$2,7 \text{ mol L}^{-1}$

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

As soluções de calibração foram preparadas usando padrão inorgânico do analito diretamente misturado em HNO_3 $2,7 \text{ mol L}^{-1}$. Nestas condições, as curvas de calibração foram obtidas para cada um dos elementos. A sensibilidade obtida para estas curvas mostrou-se comparável (na mesma ordem de grandeza) à do método da emulsificação com Triton X-100, como pode ser visto nas equações de regressão linear na Tabela 2. Estes resultados indicam que as soluções de HNO_3 $2,7 \text{ mol L}^{-1}$ podem ser empregadas para a calibração. Foram observados coeficientes de determinação (r^2) de pelo menos 0,9990 para todas as curvas, mostrando um comportamento linear para o analito na faixa de concentração de $0,2 - 50 \mu\text{g g}^{-1}$. Com exceção para Zn, que mostrou comportamento linear entre $0,2$ e $4,0 \mu\text{g g}^{-1}$ para ambas as metodologias, a de extração ácida proposto e a da emulsificação em Triton X-100. A utilização de uma outra linha analítica poderia melhorar a linearidade para a sua curva de calibração. Tabela 3 mostra os limites de detecção e de quantificação obtidos para as amostras de óleo de oliva, óleo de soja e margarina.

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

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

Tabela 3 - Parâmetros analíticos de mérito obtidos para o óleo de oliva, óleo de soja e margarina.

MÉTODO	METAIS	LD	LQ	LQ*	LQ**
		($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)
Extração ácida	Al	0,05	0,16	0,32	3,2
	Ca	0,0007	0,002	0,005	0,05
	Cd	0,003	0,009	0,018	0,18
	Cu	0,006	0,020	0,040	0,40
	Cr	0,008	0,026	0,052	0,52
	Fe	0,005	0,017	0,034	0,34
	Mg	0,0009	0,003	0,006	0,06
	Mn	0,004	0,013	0,026	0,26
	Mo	0,008	0,026	0,052	0,52
	Ni	0,008	0,026	0,052	0,52
	Ti	0,007	0,023	0,046	0,46
	V	0,009	0,030	0,060	0,60
	Zn	0,009	0,030	0,060	0,60

LQ*= Limite de quantificação no óleo de oliva e no óleo de soja, fator de diluição: 2 vezes.

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

Aplicação analítica

Para testar a efetividade do procedimento, amostras originais de óleo de oliva, óleo de soja, e margarina foram analisadas na forma de extratos ácidos (Tabela 4), bem como amostras fortificadas com uma quantidade conhecida de padrão organometálico Conostan S-21 e analisadas por ICP OES. Testes de recuperação ($t = 95 \%$, $n = 4$) forneceram resultados satisfatórios, dentro de um intervalo considerado aceitável neste trabalho (de 90 a 115 %). Visando a validação do método proposto, foram realizados dois testes de recuperação, o primeiro consistiu de calcular a recuperação (R1) em relação à concentração do analito adicionado à amostra (Conostan S-21), o segundo, consistiu em comparar a recuperação (R2) da concentração do analito na amostra original através do método proposto e do método usado como referência, neste caso, o da emulsificação em Triton X-100. As recuperações obtidas para ambas as técnicas estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 4 - Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de elementos-traço nas amostras de óleo de oliva, óleo de soja e margarina por ICP OES.

MÉTODO	ANALITO	ÓLEO DE OLIVA	ÓLEO DE SOJA	MARGARINA
PN-ICP OES	Al	0,06	0,01	< LD
Extração ácida	Ca	0,0018	0,0031	0,0086
	Cd	< LD	0,004	< LD
	Cu	0,091	0,095	0,024
	Cr	< LD	< LD	< LD
	Fe	5,05	4,98	4,92
	Mg	0,0056	0,0068	0,0084
	Mn	0,37	0,055	0,33
	Mo	< LD	< LD	< LD
	Ni	1,64	1,23	1,65
	Ti	< LD	< LD	< LD
	V	0,009	0,005	0,004
	Zn	0,039	0,029	0,38

Tabela 5- Parâmetros analíticos de mérito obtidos para o método de extração ácida em óleo de oliva, óleo de soja e margarina por ICP OES.

ANALITOS	ÓLEO DE OLIVA		ÓLEO DE SOJA		MARGARINA	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2
	(%)		(%)		(%)	
Al	91 ± 9	98 ± 5	96 ± 2	93 ± 5	91 ± 1	93 ± 6
Ca	98 ± 1	91 ± 2	91 ± 5	94 ± 1	95 ± 7	98 ± 6
Cd	104 ± 5	90 ± 4	92 ± 6	93 ± 5	101 ± 3	91 ± 3
Cu	91 ± 8	98 ± 6	91 ± 3	97 ± 5	102 ± 3	94 ± 4
Fe	97 ± 4	99 ± 7	93 ± 2	94 ± 5	96 ± 1	91 ± 2
Mg	106 ± 2	90 ± 4	98 ± 7	97 ± 6	97 ± 2	107 ± 4
Mn	95 ± 4	94 ± 5	94 ± 9	91 ± 4	91 ± 4	111 ± 6
Mo	101 ± 4	90 ± 2	99 ± 5	93 ± 5	97 ± 8	108 ± 3
Ni	99 ± 4	94 ± 9	91 ± 2	93 ± 2	95 ± 5	101 ± 1
Ti	102 ± 8	98 ± 7	98 ± 3	97 ± 5	91 ± 3	98 ± 5
V	100 ± 8	98 ± 1	98 ± 6	95 ± 1	99 ± 8	96 ± 4
Zn	94 ± 4	99 ± 7	99 ± 4	93 ± 3	98 ± 3	108 ± 7

Conclusões

Neste trabalho, uma abordagem para análise de amostras de óleos e gorduras foi estudada visando o desenvolvimento de método analítico baseado em técnica que utiliza o

plasma indutivamente acoplado (ICP), através do qual, os metais-traço foram extraídos em solução de ácido nítrico com a utilização de ultra-som.

A extração ácida assistida por ultra-som aplicada nas amostras de óleos e gorduras comestíveis, utilizando solução diluída de ácido nítrico como agente de extração, favoreceu o uso de padrões aquosos nas curvas de calibração, bem como, o do sistema aquoso de introdução de amostras, sem necessidade de otimizações instrumentais.

A partir das concentrações determinadas de Cu e Fe nas amostras de óleos comestíveis, através do método sugerido neste trabalho, pode-se afirmar que estes óleos encontram-se dentro da faixa considerada de boa qualidade, $0,02 - 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e $2 - 5 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, e, portanto, próprios para o consumo.

Referências

- 1 - ALLEN, L. B., SIITONEN, P. H., HAROLD, C., THOMPSON, J. **Determination of copper, lead, and nickel in edible oils by plasma and furnace atomic spectroscopies.** JAOCS, 75, 477-481, 1998.
- 2 - MURILLO, M., BENZO, Z., MARCANO, E., GOMEZ, C., GAARABOTO, A., MARIN, C. **Determination of copper, iron and nickel in edible oils using emulsified solutions by ICP-AES.** JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, 14, 815-820, 1999.
- 3 - CHUKHLOVIN, A. B., TOKALOV, S. V., YAGUNOV, A. S., WESTENDORF, J., REINCKE, H., KARBE, L. **In vitro suppression of thymocyte apoptosis by metal-rich complex environmental mixtures: potential role of zinc and cadmium excess.** SCIENCE TOTAL ENVIRONMENTAL, 281, 453-163, 2001.
- 4 - LIMA-HERMES, M., PEREIRA, B., BECHARA, E. J. H. **Are free radicals involved in lead poisoning?** XENOBIOTICA, 21, 1085-1090, 1991.
- 5 - JIMÉNEZ, M. S., VELARTE, R., CASTILLO, J. R. **On-line emulsions of olive oil simples and ICP-MS multi-elemental determination.** JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, 18, 1154-1162, 2003.
- 6 - PIAO, F., YOKOYAMA, K., MA, N., YAMAUCHI, T. **Subacute toxic effects of Zinc on various tissues and organs of rats.** TOXICOLOGIC LETTERS, 145, 28-35, 2003.
- 7 - MONTERIO, H., ABDALLA, D., ARCURI, A., BECHARA, E. **Oxygen toxicity related to exposure to lead.** CLINICAL CHEMISTRY, 31, 1673-1676, 1995.
- 8 - HSU, P. C., GUO, Y. L. **Antioxidant nutrients and lead toxicity.** TOXICOLOGY, 180, 33-44, 2002.
- 9 - NASCENTES, C. C., KORN, M., ARRUDA, M. A. Z. **A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables.** MICROCHEMICAL JOURNAL, 69, 37-43, 2001.
- 10 - ROTOARINORO, F., CONTAMINE, A. M., WILHELM, J., BERLAN, H., DELMAS. **Power measurement in sonochemistry.** ULTRASONIC SONOCHEMISTRY, S43, 2, 1995.

- 11 - CAPELO, J.L., MADURO, C., VILHENA, C. **Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry, an overview.** ULTRAS. SONOCH. 12, 225, 2005.
- 12 - MILLER-IHLI, N. J. **Advances in ultrasonic slurry graphite furnace atomic absorption spectrometry.** FRESENIUS JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY, 345, 482-489, 1993.
- 13 - HUA, I., HOFFMANN, M. R. **Optimization of ultrasonic radiation as an advanced oxidation technology.** ENVIRONMENTAL SCIENCE TECHNOLOGY, 31, 2237-2243, 1997.
- 14 - KLEM, W., BOMBACH, G. **Trace element determination in contaminated sediments and soils by ultrasonic slurry sampling and Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry.** FRESENIUS JOURNAL ANALYTICAL CHEMISTRY, 353, 12-15, 1995.
- 15 - LUQUE-GARCIA, J. L., CASTRO, M. D. L. **Ultrasound: a powerful tool for leaching.** TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, 22, 41-47, 2003.
- 16 - MUNOZ, R. A. A., OLIVEIRA, P. V., ANGNES, L. **Combination of ultrasonic extraction and stripping analysis: An effective and reliable way for the determining of Cu and Pb in lubricating oils.** TALANTA, 68, 850-856, 2006.
- 17 - PELIZZETTI, E. PRAMAURO, E. **Analytical applications of organized molecular assemblies.** ANALYTICA CHIMICA ACTA, 169, 1-29, 1985.
- 18 - SALEH, M. I., JAB, M. S., RHAMAN, I. A., NORASIAH, S. **Aqueous extraction of copper and iron from palm oil by ultrasonic cavitation.** ANALYST, 116, 743-745, 1991.
- 19 - SYCHRA, V., LANG, I., SEBOR, G. **Analysis of petroleum and petroleum products by atomic absorption spectroscopy and related techniques.** PROGRAM ANALYTICAL ATOMIC SPECTROSCOPY, 4, 341-426, 1981.
- 20 - AUCÉLIO, R. Q., CURTIUS, A. J. **Evaluation of electrothermal atomic absorption spectrometry for trace determination of Sb, As and Se in gasoline and kerosene using microemulsion sample introduction and two approaches for chemical modification.** JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, 17, 242-247, 2002.
- 21 - SOUZA, R. M., MELIANDE, A. L. S., DA SILVEIRA, C.L.P., AUCÉLIO, R.Q. **Determination of trace elements in crude oil by ICP OES using ultrasound-assisted acid extraction.** JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, 21 (11), 1345-1349, 2006.
- 22 - WAHDAT, F., HINKEL, S., NEEB, R. **Direct inverse voltammetric determination of Pb, Cu, and Cd in some edible oils after solubilization.** FRESENIUS J, ANALYTICAL CHEMISTRY, 352, 393-394, 1995.