

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE  
PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO  
DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM  
ALIMENTOS INFANTIS POR ICP-MS**

**Daniela de Assis Bócoli\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

**Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega**

**\* Química de Pesquisa e Desenvolvimento (Hoff & Brait Ltda.)**

**São Carlos - SP  
2020**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Daniela de Assis Bócoli, realizada em 27/07/2020.

**Comissão Julgadora:**

  
Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira (EMBRAPA)

Prof. Dr. Carlos Henrique Hoff Brait (Labexata)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Dedico este trabalho à  
minha mãe, Izabel, pois tudo  
que sou hoje devo a ela.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me dado saúde e energia para mais etapa da minha vida e por toda a proteção em tantas horas de viagem.

Agradeço ao meu orientador Professor Joaquim, pela oportunidade em trabalharmos em conjunto, por todo conhecimento compartilhado durante nossas discussões, pela confiança em meu trabalho e por estar sempre disponível me atendendo da maneira mais atenciosa possível.

Meus agradecimentos também ao Laboratório Exata, em especial ao Carlos Brait, por me darem a oportunidade e todo o apoio necessário para realização desse projeto e por confiarem em meu trabalho. E a todos os meus colegas que de forma direta ou indireta contribuíram para conclusão deste trabalho.

Aos colegas do GAIA que sempre foram muito solícitos me recebendo de braços abertos e me ajudando sempre quando precisei, em especial à Caroline, Daniel, Fernanda e Jeyne.

Agradeço muito aos meus pais, Izabel e José, por todos os esforços que sempre fizeram por mim, por todo o carinho, amor e educação que me deram. Sem vocês nada disso seria possível.

Às minhas irmãs, Flávia e Giulia, pela nossa amizade, companheirismo, carinho e por toda a alegria que me proporcionam.

A todos os meus amigos, em especial à Lenyanne, por sempre me apoiarem, escutarem, aconselharem e dividirem comigo minhas alegrias e tristezas, tornando os meus dias mais leves.

Agradeço a todos os meus familiares, avó, tias e primos, que mesmo distantes fisicamente de alguma forma sempre se fizeram presentes com palavras de apoio e carinho.

À Secretaria do PPGQ UFSCar por todo apoio e a todos que contribuíram de alguma forma, deixo aqui o meu muito obrigada.

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

## Lista de Tabelas

Tabela 2. 1. Limites para arsênio inorgânico em alimentos infantis .....	10
Tabela 2. 2. Limites para cádmio total em alimentos infantis .....	11
Tabela 2. 3. Limites para chumbo total em alimentos infantis .....	11
Tabela 2. 4. Limites para estanho inorgânico em alimentos infantis .....	11
Tabela 4. 1. Programa de aquecimento para digestão de amostras .....	35
Tabela 4. 2. Condições de operação do ICP-MS .....	36
Tabela 4. 3. Isótopos determinados durante as análises.....	37
Tabela 4. 4. Composição das amostras estudadas.....	38
Tabela 4. 5. Critérios de aceitação para avaliação da precisão .....	47
Tabela 4. 6. Critérios de aceitação para avaliação da Exatidão .....	48
Tabela 5. 1. Carbono dissolvido nas amostras digeridas .....	54
Tabela 5. 2. Testes iniciais de recuperação .....	57
Tabela 5. 3. Resultados das amostras de alimentos .....	60
Tabela 5. 4. Resultados teóricos de LD e LQ.....	61
Tabela 5. 5. Comprovação experimental do LQ .....	62
Tabela 5. 6. Dados para linearidade – Arsênio.....	63
Tabela 5. 7. Testes estatísticos para Linearidade do As .....	64
Tabela 5. 8. Dados para linearidade – Cádmio .....	66
Tabela 5. 9. Testes estatísticos para Linearidade do Cd.....	66
Tabela 5. 10. Dados para linearidade – Cobre.....	67
Tabela 5. 11. Testes estatísticos para Linearidade do Cu.....	68
Tabela 5. 12. Dados para linearidade – Crômio .....	69
Tabela 5. 13. Testes estatísticos para Linearidade do Cr.....	70
Tabela 5. 14. Dados para linearidade – Mercúrio.....	71
Tabela 5. 15. Testes estatísticos para Linearidade do Hg.....	71
Tabela 5. 16. Dados para linearidade – Níquel. ....	72
Tabela 5. 17. Testes estatísticos para Linearidade do Ni.....	73
Tabela 5. 18. Dados para linearidade – Chumbo .....	74
Tabela 5. 19. Testes estatísticos para Linearidade do Pb.....	74
Tabela 5. 20. Dados para linearidade – Selênio.....	75
Tabela 5. 21. Testes estatísticos para Linearidade do Se.....	76

Tabela 5. 22. Dados para linearidade – Estanho.....	77
Tabela 5. 23. Testes estatísticos para Linearidade do Sn .....	77
Tabela 5. 24. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para As.....	79
Tabela 5. 25. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Se.....	79
Tabela 5. 26. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Cd .....	80
Tabela 5. 27. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Pb.....	80
Tabela 5. 28. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Hg .....	81
Tabela 5. 29. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Cu .....	81
Tabela 5. 30. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Cr .....	82
Tabela 5. 31. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Ni.....	82
Tabela 5. 32. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Sn.....	83
Tabela 5. 33. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para As .....	84
Tabela 5. 34. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Se.....	84
Tabela 5. 35. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Cd.....	85
Tabela 5. 36. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Pb.....	85
Tabela 5. 37. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Hg.....	86
Tabela 5. 38. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Cu.....	86
Tabela 5. 39. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Cr .....	87
Tabela 5. 40. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Ni.....	87
Tabela 5. 41. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Sn.....	88
Tabela 5. 42. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para As .....	89
Tabela 5. 43. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Se .....	89
Tabela 5. 44. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Cd .....	90
Tabela 5. 45. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Pb .....	90
Tabela 5. 46. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Hg.....	91
Tabela 5. 47. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Cu .....	91
Tabela 5. 48. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Cr.....	92
Tabela 5. 49. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Ni .....	92
Tabela 5. 50. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Sn .....	93
Tabela 5. 51. Repetibilidade para Leite em pó .....	94
Tabela 5. 52. Repetibilidade para Cereal infantil Multicereais.....	95
Tabela 5. 53. Repetibilidade para Papinha A+L+F .....	96
Tabela 5. 54. Precisão intermediária para Leite em Pó .....	98
Tabela 5. 55. Precisão intermediária para Cereal Infantil Multicereais .....	100

Tabela 5. 56. Precisão intermediária para Papinha A+L+F .....	101
Tabela 5. 57. Exatidão para Leite em Pó.....	104
Tabela 5. 58. Exatidão para Cereal infantil Multicereais.....	105
Tabela 5. 59. Exatidão para Papinha A+L+F.....	106
Tabela 5. 60. Incerteza de medição – Leite em pó – As.....	108
Tabela 5. 61. Incerteza de medição – Leite em pó – Se.....	109
Tabela 5. 62. Incerteza de medição – Leite em pó – Cd .....	109
Tabela 5. 63. Incerteza de medição – Leite em pó – Pb.....	110
Tabela 5. 64. Incerteza de medição – Leite em pó – Hg .....	111
Tabela 5. 65. Incerteza de medição – Leite em pó – Cu .....	111
Tabela 5. 66. Incerteza de medição – Leite em pó – Cr .....	112
Tabela 5. 67. Incerteza de medição – Leite em pó – Ni.....	113
Tabela 5. 68. Incerteza de medição – Leite em pó – Sn.....	113
Tabela 5. 69. Incerteza de medição – Cereal multicereais – As .....	115
Tabela 5. 70. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Se.....	116
Tabela 5. 71. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Cd .....	116
Tabela 5. 72. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Pb.....	117
Tabela 5. 73. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Hg .....	118
Tabela 5. 74. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Cu .....	118
Tabela 5. 75. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Cr .....	119
Tabela 5. 76. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Ni.....	120
Tabela 5. 77. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Sn.....	120
Tabela 5. 78. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – As.....	122
Tabela 5. 79. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Se .....	122
Tabela 5. 80. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Cd .....	123
Tabela 5. 81. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Pb .....	124
Tabela 5. 82. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Hg .....	124
Tabela 5. 83. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Cu .....	125
Tabela 5. 84. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Cr.....	126
Tabela 5. 85. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Ni .....	126
Tabela 5. 86. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Sn .....	127
Tabela 5. 87. Incerteza expandida para demais matrizes .....	128

## Lista de Figuras

Figura 2. 1. Diagrama de uma sequência analítica [42,43].....	12
Figura 2. 2. A: Esquema de aquecimento convencional; B: Esquema de aquecimento por micro-ondas [46].....	14
Figura 2. 3. Esquema de um equipamento de digestão assistida por micro-ondas [47] .....	14
Figura 2. 4. Esquema de componentes de um ICP-MS [55].....	18
Figura 2. 5. Esquema de um nebulizador [57] .....	18
Figura 2. 6. Esquema de uma tocha de ICP [60] .....	20
Figura 2. 7. Representação de uma curva analítica e seus componentes [13] .....	25
Figura 2. 8. Diagrama de causa e efeito.....	30
Figura 4. 1. Amostras de leites e cereais.....	40
Figura 4. 2. A: Amostras de alimentos de transição de frutas e batata-baroa; B: Amostra de alimento de transição a base de arroz, frango e legumes.....	40
Figura 5. 1. Amostra de leite em pó + HNO <sub>3</sub> 2 mol/L .....	52
Figura 5. 2. Digeridos de leite em pó com diferentes concentrações de HNO <sub>3</sub> .....	53
Figura 5. 3. Esquema do sistema AMS .....	58
Figura 5. 4. Regressão linear para a curva analítica de Arsênio .....	63
Figura 5. 5. Resíduos da regressão linear do As.....	65
Figura 5. 6. Resíduos da regressão linear do Cd .....	67
Figura 5. 7. Resíduos da regressão linear do Cu .....	68
Figura 5. 8. Resíduos da regressão linear do Cr .....	70
Figura 5. 9. Resíduos da regressão linear do Hg .....	72
Figura 5. 10. Resíduos da regressão linear do Ni .....	73
Figura 5. 11. Resíduos da regressão linear do Pb .....	75
Figura 5. 12. Resíduos da regressão linear do Se .....	76
Figura 5. 13. Resíduos da regressão linear do Sn .....	78
Figura 5. 14. Fontes de incerteza .....	107
Figura 5. 15. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – As.....	108
Figura 5. 16. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Se.....	109
Figura 5. 17. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Cd.....	110
Figura 5. 18. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Pb.....	110

Figura 5. 19. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Hg.....	111
Figura 5. 20. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Cu.....	112
Figura 5. 21. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Cr .....	112
Figura 5. 22. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Ni.....	113
Figura 5. 23. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Sn.....	114
Figura 5. 24. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – As.....	115
Figura 5. 25. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Se .....	116
Figura 5. 26. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Cd .....	117
Figura 5. 27. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Pb .....	117
Figura 5. 28. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Hg .....	118
Figura 5. 29. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Cu .....	119
Figura 5. 30. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Cr .....	119
Figura 5. 31. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Ni .....	120
Figura 5. 32. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Sn .....	121
Figura 5. 33. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – As .....	122
Figura 5. 34. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Se.....	123
Figura 5. 35. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Cd.....	123
Figura 5. 36. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Pb.....	124
Figura 5. 37. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Hg.....	125
Figura 5. 38. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Cu.....	125
Figura 5. 39. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Cr.....	126
Figura 5. 40. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Ni.....	127
Figura 5. 41. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Sn.....	127

## RESUMO

### DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ALIMENTOS INFANTIS POR ICP-MS

A alimentação é um dos pilares da saúde humana e é um assunto de extrema importância, principalmente quando se trata da fase da infância. Durante as etapas de processamento dos alimentos, esses podem ser expostos a contaminações, tanto orgânicas como inorgânicas. As contaminações inorgânicas podem ser causadas por elementos químicos que apresentam potencial toxicidade aos seres humanos. Tendo em vista esse possível risco e importância, diversas organizações mundiais estabelecem legislações que trazem os limites para esses elementos potencialmente tóxicos nos alimentos. No Brasil, a ANVISA publicou em 2017 uma resolução (RDC nº 193) que trata especificamente de limites de As, Cd, Pb e Sn para alimentos infantis. Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e validar um procedimento analítico único para a determinação de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Se e Sn em amostras de leite em pó, fórmulas infantis, cereais infantis, alimentos de transição à base de frutas, legumes, carnes. O procedimento de preparo de amostra em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas se mostrou eficiente para digestão das amostras estudadas com uso de um volume de 3 mL de HNO<sub>3</sub> destilado concentrado. Tal eficiência foi avaliada determinando-se o carbono dissolvido no digerido. A opção pelo uso do HNO<sub>3</sub> concentrado também se baseou no risco de contaminações quando adicionando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à solução de ácido nítrico diluído. Para as medidas por ICP-MS foi desenvolvido um procedimento único para a determinação de todos os analitos de forma adequada. Para isso, foi necessário utilizar gás argônio como diluidor no sistema AMS (*All Matrix Solutions*). Esse recurso minimizou erros positivos observados para As e Se. O modo de operação aplicando discriminação por energia cinética foi utilizado para as determinações. Na etapa de validação do procedimento os LQ's foram calculados e atenderam aos limites estabelecidos na RDC nº 193. A linearidade das curvas analíticas se mostrou adequada por estudos estatísticos tais como, determinação dos coeficientes  $r$  e  $r^2$ , avaliação de resíduos, homocedasticidade, entre outros. O estudo de seletividade para avaliação do efeito matricial apresentou resultados satisfatórios para todas as amostras, elementos e níveis de concentração estudados. A avaliação da precisão, que se dividiu em repetibilidade e precisão intermediária, foi considerada satisfatória

apresentando em ambos os testes valores de CV menores que 15 %. Para repetibilidade os CV's variaram de 0,51 % (leite em pó, Pb, nível alto) a 14,8 % (Cu, fórmula infantil, nível baixo). Os CV's da precisão intermediária foram de 0,8 % (Sn, nível alto, complemento vitamínico) a 14,4 % (Cu, nível baixo, fórmula infantil). A recuperação das amostras variou de 77,3 % (Hg, nível baixo, papinha de frutas) a 114,7 % (As, nível médio, fórmula infantil) comprovando a exatidão do método por estarem dentro da faixa limite de 60 a 115 %. Por fim, a incerteza de medição foi calculada para todas as amostras estando na faixa de 7,22 % para Hg em fórmula infantil e 29,67 % para Se em leite em pó, sendo a precisão a maior contribuinte para a incerteza combinada. O procedimento desenvolvido será implementado em trabalhos de rotina e possibilitará atender a demanda atual do Laboratório Exata.

## ABSTRACT

### DEVELOPMENT AND VALIDATION OF ANALYTICAL PROCEDURE FOR DETERMINATION OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN INFANT FOOD BY ICP-MS

Feeding is one of the pillars of human health and is an extremely important issue, especially when it comes to childhood feeding. During food processing stages, these can be exposed to contaminants, both organic and inorganic. Inorganic contamination can be caused by chemical elements that present potential toxicity to human beings. Taking into account this possible risk and importance, several world organizations establish laws that define the limits to these potentially toxic elements in food. In Brazil, ANVISA published in 2017 a resolution (RDC Nr. 193) that specifically defines limits for As, Cd, Pb and Sn in infant food. Given this context, the purpose of this work was developing and validating a single analytical procedure for the determination of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Se e Sn in powder milk, infant formulas, child cereals, and transition foods made of fruits, vegetables, and meat. A microwave-assisted sample preparation procedure in closed vessels was developed to digest the studied samples using 3 mL of concentrated distilled HNO<sub>3</sub>. Such efficiency was evaluated by determining the dissolved carbon in the digests. The choice of using concentrated HNO<sub>3</sub> was also based on the risk of contaminations when using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combined with diluted nitric acid solution. For ICP-MS measurements it was possible to establish a single procedure to determine all analytes. It was necessary to use argon gas as a diluter in AMS (All Matrix Solution) System. This resource minimized positive errors presented for As and Se. The kinetic energy discrimination mode of operation was used for determination. For procedure validation, the LOQ's were calculated and they complied with the limits established in RDC nr. 193. The linearity of the analytical curves proved to be adequate by statistical studies such as determination of the coefficients  $r$  and  $r^2$ , residue evaluation, homoscedasticity, among others. Selectivity study for the evaluation of matrix effect showed satisfactory results for all samples, elements and concentration levels. Precision evaluation, which was divided into repeatability and intermediate precision, was considered satisfactory, presenting CV values below 15 % for both tests. CV's values in repeatability ranged from 0.51 % (powdered milk, Pb, high level) to 14.8 % (Cu, infant formula, low level). CV's for intermediate precision were from 0.8 % (Sn, high level, vitamin supplement) to 14.4 % (Cu, low level, infant formula).

Samples recoveries ranged from 77.3 % (Hg, low level, fruit baby food) to 114.7 % (As, medium level, infant formula) proving the accuracy of the developed procedure by providing results between the limit range of 60 to 115 %. Finally, the measurement uncertainty was calculated for all samples and ranged from 7.22 % for Hg in infant formula to 29.67 % for Se in powdered milk, with precision parameter being the major contributor source to the combined uncertainty. The developed procedure will be implemented in routine work and it will make possible to meet the current demand of the Laboratório Exata.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Elementos potencialmente tóxicos .....	7
2.2. Preparo de amostras assistido por radiação micro-ondas.....	12
2.3. Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente .....	17
2.4. Validação de métodos de ensaio.....	23
3. OBJETIVOS.....	33
3.1. OBJETIVO GERAL.....	33
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
4.1. Instrumentação.....	35
4.2. Reagentes e Soluções .....	37
4.3. Amostras .....	38
4.4. Procedimentos de preparo de amostras e medidas por ICP-MS.....	41
4.5. Procedimento de validação de método .....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1. Preparo de amostras .....	52
5.2. Determinações elementares por ICP-MS.....	55
5.3. Validação do procedimento analítico.....	61
6. CONCLUSÕES.....	130
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133
APÊNDICE A	
APÊNDICE B	
APÊNDICE C	
APÊNDICE D	
APÊNDICE E	

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

# 1. INTRODUÇÃO

A alimentação é um dos pilares da qualidade de vida e está diretamente ligada às condições da saúde humana. Tendo em vista essa importância, no Brasil, em 1999, foi aprovada a Política Nacional de Alimentação e Nutrição (PNAN). A PNAN traz em seu texto um conjunto de políticas públicas que propõe “respeitar, proteger, promover e prover os direitos humanos à saúde e à alimentação.” [1]. Essa política possui algumas diretrizes como: promoção da alimentação adequada e saudável, vigilância alimentar e nutricional, participação e controle social, controle e regulação dos alimentos, entre outros. [1]

Quanto à alimentação de crianças e bebês, existe uma preocupação maior acerca desse assunto, uma vez que essa é de suma importância para o desenvolvimento e crescimento infantil normal e saudável [2, 3]. A alimentação nessa fase da vida começa a definir os primeiros hábitos alimentares dos seres humanos, portanto a inserção correta dos alimentos gerará hábitos saudáveis que estarão ligados à boa saúde da fase adulta. A alimentação saudável na infância evita algumas doenças crônicas nos adultos, como, por exemplo, o colesterol e as doenças cardíacas [1, 4].

Nesse âmbito, o Ministro de Estado da Saúde e o Ministro de Estado da Educação, aprovaram uma Portaria Interministerial em 8 de maio de 2006 de número 1010 que instituiu as diretrizes para a promoção da alimentação saudável em escolas. Essa portaria teve suas diretrizes desenvolvidas em considerações como a possível prevenção de doenças crônicas baseada em mudanças no padrão de alimentação infantil [5].

Cada vez mais os alimentos industrializados têm entrado nos hábitos alimentares. O estilo de vida contemporâneo vem favorecendo a rapidez e praticidade no consumo de alimentos. Esse consumo, então, acaba se compondo de alimentos ricos em calorias, açúcares, gorduras e com teor baixo de nutrientes e fibras. Além dessa necessidade de praticidade, fatores como preços acessíveis contribuem ainda mais para o consumo desses alimentos industrializados [1, 5, 6].

A diretiva de Controle e Regulação dos alimentos da PNAN explicita a necessidade de controle da qualidade dos alimentos principalmente devido a atual complexidade da produção desses que traz consigo novos riscos à saúde humana com a presença de diferentes contaminantes. Esses contaminantes podem ser compostos por micro-organismos e por elementos químicos [1].

A contaminação química dos alimentos pode ocorrer de forma natural ou ser introduzida por humanos. Os alimentos estão sujeitos a contaminações durante toda a cadeia produtiva, desde a produção da matéria-prima até o armazenamento do alimento processado final. Os alimentos industrializados, portanto, possuem mais riscos de contaminação por esses elementos uma vez que esses alimentos sofrem mais etapas de processamento até chegarem ao consumidor final e cada etapa é uma potencial fonte de contaminação [7].

Durante o cultivo da matéria-prima dos alimentos, esses podem ser contaminados, por exemplo, com o uso de fertilizantes e pesticidas. A qualidade do solo, ar e água de irrigação também pode comprometer os alimentos, já que a presença de contaminantes em algum desses meios pode prejudicar o alimento que está sendo cultivado [7].

Já na etapa de limpeza, produção e/ou processamento desses alimentos, etapa normalmente realizada em indústrias, a matéria-prima que se tornará o produto final pode sofrer contaminações ao entrar em contato com resíduos de agentes de limpeza utilizados nos equipamentos que serão utilizados para processar os alimentos [7]. O contato com partes metálicas da planta de produção também pode trazer o risco de contaminação dos alimentos por esses elementos químicos [8]. As embalagens também podem ser potenciais fontes de contaminação, pois pode haver migração de algum elemento químico presente no material para o alimento [7].

Há risco de contaminação por elementos químicos também durante o transporte dos alimentos. Contaminações essas que podem ser provenientes, por exemplo, de gases de exaustão dos veículos de transporte. O armazenamento dos alimentos também pode causar contaminação por alguns tipos de toxinas, principalmente se essa etapa for realizada em local de condições precárias. Nessa

etapa, pode haver, por exemplo, exposição à luz solar em excesso, o que pode levar à liberação de substâncias indesejadas nos alimentos [7].

Como forma de garantir a qualidade desses alimentos para crianças e bebês, portanto, é necessário que esses elementos químicos indesejados sejam detectados e quantificados. Para determinar esses contaminantes, é necessário que seja feito o preparo das amostras para disponibilização dos elementos de interesse para posterior quantificação usando instrumento adequado.

Para determinar esses elementos considerados potencialmente tóxicos, normalmente utiliza-se como técnica de preparo de amostra a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, que consiste em digerir as amostras em frasco fechado com adição de ácidos apropriados e aquecimento por radiação de micro-ondas. Essa digestão é escolhida para análises desse tipo, pois, como se trata de um sistema fechado, são evitadas possíveis perdas de analitos voláteis [9, 10].

Após a etapa de preparo da amostra, a determinação de elementos químicos, principalmente de metais, é comumente feita por técnicas de espectrometria atômica [11]. Para determinação de elementos traço, a técnica de espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é bastante empregada, pois pode atingir limites de quantificação para alguns elementos na ordem de grandeza de partes por trilhão (ppt ou  $\text{ng L}^{-1}$ ) [12].

Pode-se dizer que o desenvolvimento do procedimento analítico é estabelecido quando são definidos os métodos de preparo de amostra e análise mais apropriados para uma determinada aplicação. Após esse desenvolvimento, como forma de garantir a confiabilidade dos resultados, é possível efetuar a validação do procedimento de análise. Validação pode ser definida como a confirmação, com evidências objetivas, de que os requisitos específicos do procedimento desenvolvido são atendidos para um determinado uso [13,14].

Além de demonstrar a qualidade dos resultados emitidos pelo procedimento analítico desenvolvido, a validação de métodos de ensaio é um dos requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, a qual é uma norma para sistema de gestão da qualidade em laboratórios [15].

Como a validação de métodos de ensaio é um de seus requisitos, os laboratórios que já possuem um sistema de gestão da qualidade baseado na ISO/IEC 17025 implementado ou que pretendem começar a fazê-lo devem garantir que os procedimentos utilizados para emissão de seus resultados sejam devidamente validados [13,16].

# **CAPÍTULO 2**

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Elementos potencialmente tóxicos**

Alguns elementos, como cálcio, ferro, magnésio, potássio, entre outros, são considerados elementos essenciais para o corpo humano, pois participam ativamente de processos metabólicos e funções fisiológicas vitais e a falta desses causaria um distúrbio na vida ou desenvolvimento normal. Esses elementos são inclusive consumidos pelos humanos pela ingestão de alimentos [8, 17].

Porém, a maioria dos elementos químicos podem ser extremamente tóxicos aos seres humanos [18], sendo menos de 30 elementos os considerados essenciais [18, 19]. Alguns desses, essenciais ou não, podem apresentar-se tóxicos aos organismos vivos em determinadas condições [19].

Apenas a presença desses elementos não confere a toxicidade para os seres vivos, pois essa geralmente depende de fatores como a concentração em que esses se encontram, a forma química que o elemento está disponível, a afinidade de interação com o organismo ou com processos biológicos, bem como a capacidade de bioacumulação no organismo. Como a toxicidade de tais elementos é dependente de diversos fatores, esses podem ser denominados elementos potencialmente tóxicos [20].

Apesar de todos os elementos passarem a ser tóxicos quando presentes em concentrações elevadas [21], alguns elementos apresentam toxicidade sob baixas concentrações, como arsênio e mercúrio [20]. Já outros apresentam uma relação entre essencialidade e toxicidade, tais como o selênio, o crômio e o cobre, sendo o limite dessa relação geralmente estreito [8].

Esses elementos potencialmente tóxicos são conhecidos, em sua maioria, por possuírem efeito bioacumulativo e serem prejudiciais e nocivos aos processos biológicos [22]. Mesmo não possuindo um papel biológico definido no organismo, esses elementos podem afetar o funcionamento correto do corpo humano podendo, por exemplo, interferir nas atividades metabólicas atuando como um pseudoelemento nesses processos [23].

Os elementos crômio e arsênio, entre outros danos à saúde, causam doenças dermatológicas, o primeiro traz problemas como irritações na pele e o segundo pode causar câncer de pele além de doenças associadas ao sistema circulatório, sendo sua forma inorgânica a mais tóxica [24, 25]. O cádmio ingerido pode se acumular nos rins e trazer danos a esse órgão [24, 25]

A toxicidade do chumbo está correlacionada com a sua capacidade de se ligar a várias biomoléculas importantes [26]. A contaminação por esse elemento, também conhecida como saturnismo ou plumbismo [27], pode afetar o sistema nervoso e funções cognitivas assim como trazer danos aos rins e ao sistema gastrointestinal [24 - 27].

A contaminação pelo elemento mercúrio, o qual é o elemento bioacumulativo, apresenta danos ao sistema nervoso podendo também afetar os rins, músculos bem como trazer problemas respiratórios [23-25]. O envenenamento por esse elemento é conhecido por doença de Minamata, devido ao desastre ocorrido na década de 50 na cidade de Minamata, localizada no Japão, onde houve a ingestão em grandes quantidades de peixes e mariscos contaminados por metilmercúrio [28].

Quanto ao estanho, algumas de suas formas orgânicas são tóxicas quando comparadas às formas inorgânicas. O composto butilestanho, por exemplo, pode causar deficiências na glândula tireoide [29].

Já o cobre é um elemento essencial, auxiliando na produção de hemoglobina, mas seu excesso pode trazer consequências como anemia e danos aos rins e intestino. O níquel, assim como cobre, apresenta essencialidade ao corpo humano, em baixas doses, e a superação do seu limite de ingestão pode causar até cânceres em diversas áreas do organismo [25].

Outro elemento traço também considerado essencial é o selênio, uma vez que esse elemento é indispensável para algumas funções vitais, como o bom funcionamento da tireoide. A falta desse elemento no corpo humano pode causar disfunções como a doença de Keshan, que provoca problemas cardíacos. Porém, em altas doses esse elemento pode ser tóxico, podendo afetar e causar doenças relacionadas à pele, cabelo ou unhas [17, 24, 30, 31].

Como esses elementos apresentam riscos à saúde humana por sua ingestão, órgãos responsáveis por saúde e alimentação de vários países se preocupam em estudar e definir limites para esses contaminantes nos alimentos consumidos. O Food and Drug Administration (FDA), por exemplo, que é uma agência federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos, possui alguns estudos sobre a presença desses elementos em alimentos comumente consumidos, tais como arsênio no arroz e em produtos derivados do arroz, arsênio em sucos de maçã, mercúrio e metilmercúrio em peixes [32-35].

Inclusive, devido relatos da mídia dos Estados Unidos sobre a contaminação de suco de maçã com arsênio, Pinheiro et. al. desenvolveram um procedimento analítico capaz de determinar As em sucos de frutas, produzidos e comercializados no Brasil, por ICP-MS/MS. Esse procedimento, no qual o preparo de amostra foi feito em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas, se mostrou eficiente para a determinação desse analito em sucos de frutas [36].

Além disso, o FDA também realiza um estudo sobre a dieta total dos americanos, analisando trimestralmente cerca de 800 contaminantes e nutrientes em vários alimentos, para estimar a quantidade de contaminantes e nutrientes que vêm sendo ingeridos pela população [37].

Na Europa, a Comissão Europeia definiu em sua regulação de número 1881, de 19 de dezembro de 2006, os limites para chumbo, cádmio, mercúrio e estanho (inorgânico) em diversos tipos de alimentos, como carnes, leites, vegetais, frutas, alimentos enlatados, entre outros [38].

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no Brasil, em sua Resolução RDC nº 42 de 29 de agosto de 2013, estabeleceu os limites para os contaminantes inorgânicos em alimentos. Nessa resolução, foram estabelecidos os limites máximos para arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio e estanho em alimentos como óleos e gorduras, doces, bebidas (alcoólicas ou não), leites e derivados, carnes, entre outros [39]. A RDC nº 42 estabelece os limites desses contaminantes inorgânicos em geral e não especifica o limite para alimentos infantis.

Tendo em vista a importância da alimentação nessa fase da vida, uma nova resolução da ANVISA foi publicada em 12 de dezembro de 2017, RDC nº 193. Essa resolução, que complementa a RDC nº 42, estabelece os limites dos

contaminantes arsênio inorgânico, cádmio total, chumbo total e estanho inorgânico em alimentos infantis [39, 40].

Essa resolução se aplica aos seguintes alimentos [40]:

- Alimentos à base de cereais para crianças;
- Alimentos de transição para lactentes e crianças de primeira infância;
- Fórmulas infantis e fórmulas pediátricas para nutrição enteral;
- Fórmulas de nutrientes para recém-nascidos;
- Outros alimentos formulados para lactentes e crianças de primeira infância.

Os limites para os contaminantes variam de concentrações mais baixas, como 0,01 mg/kg de chumbo e cádmio em alguns alimentos, até valores mais altos, como o caso da concentração de 50 mg/kg de estanho em alimentos enlatados [40]. Os limites para cada contaminante são apresentados nas Tabelas 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4.

Tabela 2. 1. Limites para arsênio inorgânico em alimentos infantis

<b>Categorias</b>	<b>LMT<sup>1</sup> (mg/kg)</b>
Alimentos à base de cereais para alimentação infantil	0,15
Alimentos de transição para lactentes e crianças de primeira infância	0,15
Fórmulas infantis para lactentes	0,02
Fórmulas infantis de seguimento para lactentes e crianças de primeira infância	0,02
Fórmulas infantis destinadas a necessidades dietoterápicas específicas	0,02
Fórmula pediátrica para nutrição enteral	0,02
Fórmulas de nutrientes apresentadas ou indicadas para recém-nascidos de alto risco	0,02
Outros alimentos especialmente formulados para lactentes e crianças de primeira infância	0,02

<sup>1</sup> LMT: Limites Máximos Tolerados

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC N° 193, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2017.

Tabela 2. 2. Limites para cádmio total em alimentos infantis

<b>Categorias</b>	<b>LMT (mg/kg)</b>
Alimentos à base de cereais para alimentação infantil	0,05
Alimentos de transição para lactentes e crianças de primeira infância	0,1
Fórmulas infantis para lactentes	0,01
Fórmulas infantis de seguimento para lactentes e crianças de primeira infância	0,01
Fórmulas infantis destinadas a necessidades dietoterápicas específicas	0,01
Fórmula pediátrica para nutrição enteral	0,01
Fórmulas de nutrientes apresentadas ou indicadas para recém-nascidos de alto risco	0,01
Outros alimentos especialmente formulados para lactentes e crianças de primeira infância	0,01

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC Nº 193, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2017.

Tabela 2. 3. Limites para chumbo total em alimentos infantis

<b>Categorias</b>	<b>LMT (mg/kg)</b>
Alimentos à base de cereais para alimentação infantil	0,05
Alimentos de transição para lactentes e crianças de primeira infância	0,15
Fórmulas infantis para lactentes	0,01
Fórmulas infantis de seguimento para lactentes e crianças de primeira infância	0,01
Fórmulas infantis destinadas a necessidades dietoterápicas específicas	0,01
Fórmula pediátrica para nutrição enteral	0,01
Fórmulas de nutrientes apresentadas ou indicadas para recém-nascidos de alto risco	0,01
Outros alimentos especialmente formulados para lactentes e crianças de primeira infância	0,01

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC Nº 193, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2017.

Tabela 2. 4. Limites para estanho inorgânico em alimentos infantis

<b>Categorias</b>	<b>LMT (mg/kg)</b>
Alimentos infantis enlatados	50

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC Nº 193, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2017.

## 2.2. Preparo de amostras assistido por radiação micro-ondas

O objetivo de uma análise química é obter informações sobre a composição, ou parte da composição, de algum material, sendo esse sólido, líquido ou gasoso. [41]. Existe uma sequência de etapas que, normalmente, descrevem o processo de uma análise química, das quais nem todas necessariamente devem ser seguidas, conforme apresentado no diagrama da Figura 2.1 [42, 43].

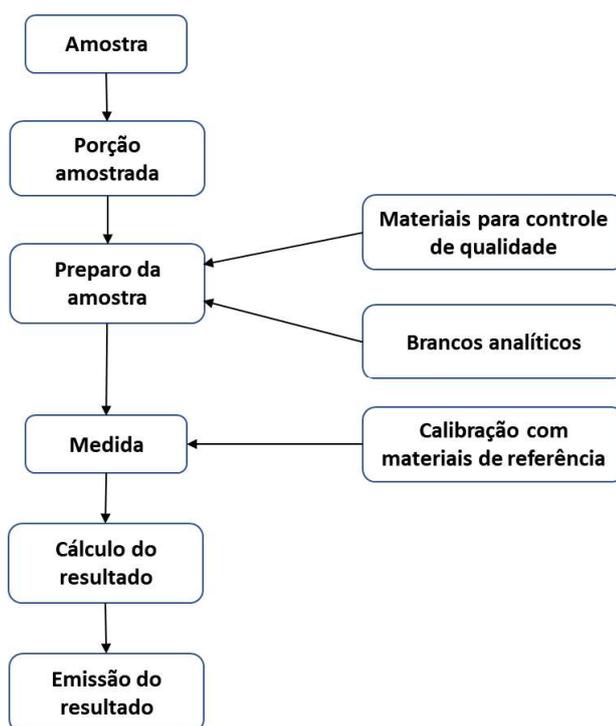


Figura 2. 1. Diagrama de uma sequência analítica [42,43]

Como a maioria das amostras não está pronta para análise direta nas técnicas e/ou equipamentos mais comumente usados, a etapa que antecede a medida dos elementos ou compostos de interesse é o preparo da amostra. Nessa etapa, uma porção da amostra passa por um tratamento, normalmente combinando-se o uso de reagentes e aquecimento, cujo principal objetivo é disponibilizar de forma adequada as espécies químicas que se deseja determinar em uma solução [41, 43].

Durante essa etapa deve-se atuar para que ao final obtenha-se uma solução representativa, contendo os elementos de interesse disponíveis em solução.

Também deve-se atentar a possíveis contaminações durante o preparo, oriundas do ambiente ou até mesmo dos reagentes utilizados, bem como perdas tanto por volatilização como por adsorção dos elementos no frasco ou recipiente utilizado [41, 43].

Na etapa de preparo de amostra alguns possíveis interferentes para a determinação dos analitos também podem ser eliminados, ou minimizados. Como por exemplo, o carbono, muitas vezes presentes nas amostras em compostos orgânicos, que é um interferente para algumas técnicas espectroanalíticas. Sendo, inclusive a determinação de carbono dissolvido uma das formas de avaliar a eficácia da digestão [43, 44].

Como forma de preparo de amostras de alimentos podem ser utilizadas técnicas como digestão por via seca (normalmente calcinando a amostra em mufla aquecedora) e procedimentos de digestão ácida em sistemas abertos. Essas são técnicas conhecidas e, se devidamente executadas, confiáveis, porém possuem algumas desvantagens. Por exemplo, no caso de digestão por via seca, demora no preparo da amostra e, no segundo caso, potencial exposição do analista a ácidos perigosos [45].

Para a determinação de elementos traços, faz-se necessário o uso de uma técnica de preparo mais limpa, menos sujeita a contaminações e com menores chances de perdas de elementos químicos durante o processo. Usando-se o preparo de amostras assistido por radiação micro-ondas é possível atender a essa demanda [43].

Um esquema do aquecimento convencional (A) e do aquecimento por micro-ondas (B) são apresentados na Figura 2.2. No aquecimento convencional uma fonte externa de energia aquece o frasco o qual, por condução, aquece a amostra mais mistura-ácida no seu interior formando correntes de convecção para distribuição da energia. Diferente do aquecimento por micro-ondas, onde o frasco é transparente a essa radiação e o aquecimento se inicia na mistura ácido-amostra [43, 46].

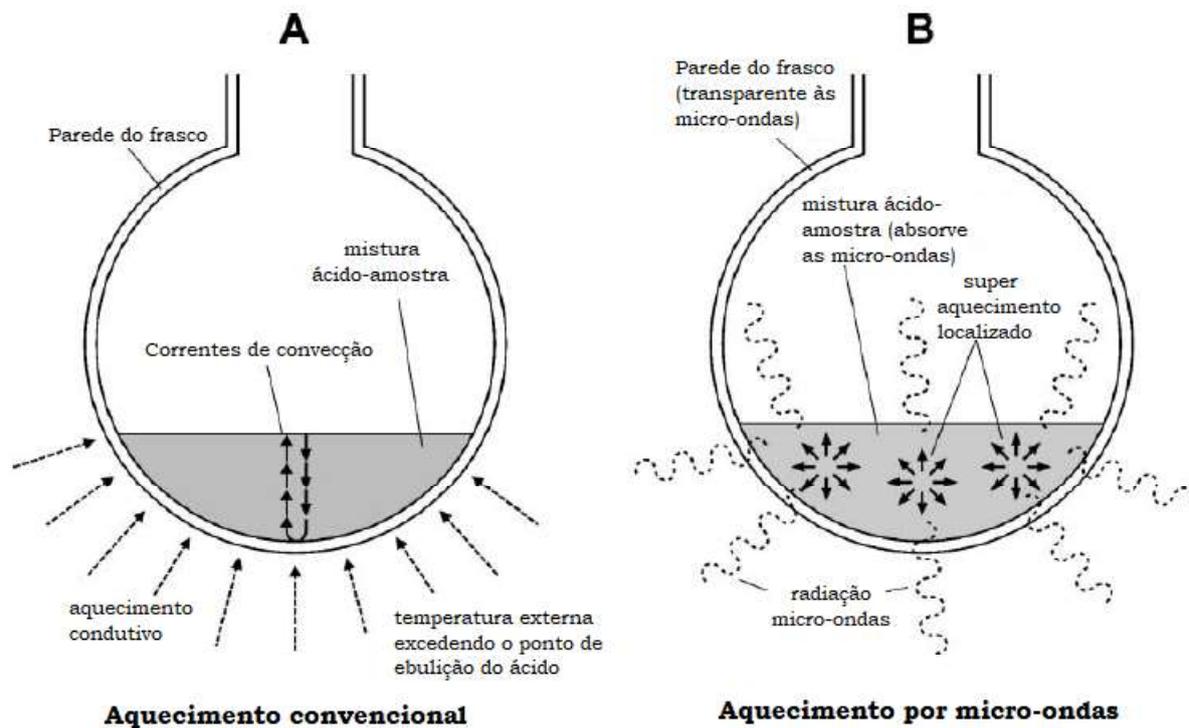


Figura 2. 2. A: Esquema de aquecimento convencional; B: Esquema de aquecimento por micro-ondas [46]

Os componentes que normalmente compõem os equipamentos utilizados em laboratório para essa técnica de preparo são apresentados na Figura 2.3.

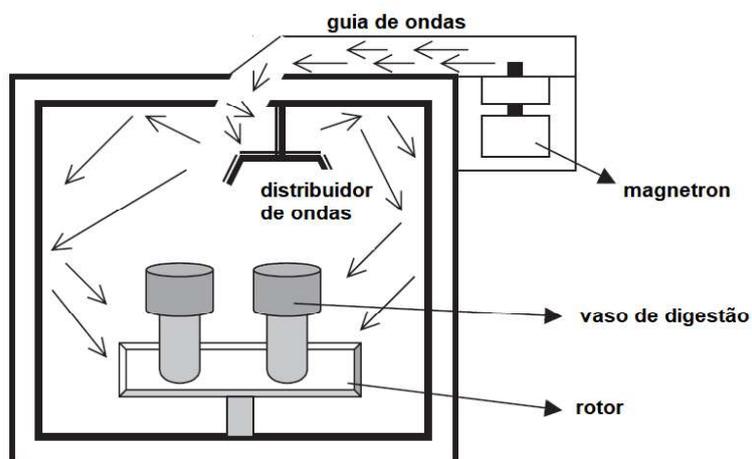


Figura 2. 3. Esquema de um equipamento de digestão assistida por micro-ondas [47]

Cada um dos componentes apresenta funções específicas para o bom desempenho da técnica:

- a) Magnetron: é um diodo cilíndrico composto por um cátodo e um ânodo onde é gerada a radiação micro-ondas. Seu funcionamento é baseado no movimento de elétrons sob a influência de campos elétricos e magnéticos. Atualmente é um dos componentes mais simples e tem custo relativamente baixo [43, 46].
- b) Guia de ondas: gabinete metálico que guia as ondas geradas pelo magnetron para a cavidade do micro-ondas [43, 46].
- c) Distribuidor de ondas: um refletor rotatório que distribui a radiação de forma direcionada na cavidade do digestor [43].
- d) Cavidade: formada por material refletor a cavidade do digestor irá receber as ondas que irão ser refletidas em um certo padrão, até que toda a energia seja dissipada, fazendo com que as amostras colocadas em seu interior aqueçam a partir da interação com essa radiação [43].
- e) Frascos de decomposição: devem ser compostos por materiais poliméricos, transparente à radiação micro-ondas, como TFM e PFA. Esses materiais além de serem transparentes e não interagirem com a radiação micro-ondas, também possuem razoável resistência mecânica (suportando a pressão gerada), resistência química (para os reagentes que serão utilizados) e resistência térmica (alguns materiais chegando a suportar 260 °C) [43, 46].
- f) Rotor: é uma bandeja rotatória, também feita de material transparente à radiação micro-ondas, que permite que as amostras sejam expostas à radiação de maneira mais homogênea, evitando pontos de superaquecimento [43].

Nos digestores de micro-ondas os frascos normalmente possuem um sistema de alívio de pressão (ventilação) que atua como um fator de segurança sempre que a pressão máxima permitida é excedida evitando, assim, que ocorram explosões. Estudos comprovam que se essa ventilação ocorrer em condições controladas não há riscos de perdas de elementos, mesmo os mais voláteis como mercúrio [48, 46].

Como o aquecimento nos frascos de digestão se dá a partir do interior desses (com o aquecimento inicial da mistura amostra + reagentes), um gradiente de temperatura acaba se formando no tubo de digestão. Sendo a parte superior do tubo uma região de menor temperatura, pois as micro-ondas interagem apenas com a fase líquida e não com os vapores formados. Dessa forma, um processo de evaporação e condensação está constantemente ocorrendo durante a digestão. Acredita-se que por esse motivo não há perdas dos analitos mesmo durante a ventilação controlada para alívio de pressão [9, 48, 49].

Relacionado a esse gradiente de temperatura também está a possibilidade de uso de ácido nítrico diluído caso haja uma fonte de oxigênio na atmosfera de digestão. A reação do  $\text{HNO}_3$  com a matéria-orgânica presente na amostra libera  $\text{NO}$  na fase gasosa e o oxigênio reage com esse composto formando  $\text{NO}_2$ . O gradiente de temperatura e a condensação dos reagentes permite que o  $\text{NO}_2$  seja regenerado na forma de  $\text{HNO}_3$  pela fase líquida, sendo esse utilizado novamente para oxidação do restante de matéria-orgânica presente. A regeneração do ácido acontece enquanto houver  $\text{O}_2$  disponível na atmosfera do frasco [48, 43].

Claramente essa técnica possui vantagens quando comparada a outros métodos de preparo com aquecimento condutivo e/ou em sistemas abertos. Uma dessas é o menor tempo de preparo. Também não há a necessidade de uso de reagentes mais agressivos, pois com o aumento da temperatura de ebulição dos ácidos em sistema fechado, as digestões ocorrem de forma mais eficiente. Além de não possuir riscos de perdas de elementos voláteis e menores riscos de contaminação durante o processo de preparo [9, 50, 51].

Apesar de possuir riscos associados ao aumento de pressão e limitações quanto a quantidade de amostras e reagentes utilizados, como em qualquer sistema fechado de preparo, os equipamentos mais modernos trazem sensores para controle dessas variáveis que precisam ser monitoradas. Dessa forma, esse preparo acaba se tornando seguro e bem aplicável a rotinas de laboratório [41, 46].

Várias organizações internacionais têm aceitado métodos de preparação de amostras por digestão assistida por radiação micro-ondas [9]. Para determinação de alguns elementos em fórmulas infantis o Codex Alimentarius

recomenda o método AOAC 2011.19, em caso de análise por ICP-MS. Nesse método, por exemplo, as amostras podem ser preparadas para análise em sistema fechado com digestão por radiação micro-ondas [12].

O U.S. FDA possui métodos de análise de alimentos, tanto para determinação de elementos tóxicos como para nutrientes, documentados em um Manual de Análises Elementares (EAM - *Elemental Analysis Manual*). O capítulo 4.7 desse manual apresenta o procedimento de análise de alimentos utilizando digestão assistida por micro-ondas e ICP-MS. Esse procedimento é recomendado para análise de 11 elementos, sendo eles: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Zn [52].

### **2.3. Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente**

A determinação de elementos químicos, principalmente de metais, é comumente feita por técnicas de espectrometria atômica [11]. Na espectrometria atômica estão inclusos métodos como: espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) [53].

Os métodos de ICP-OES e ICP-MS são bastante utilizados para a determinação de elementos traço. Ambos os métodos possuem um plasma de argônio como fonte de atomização, são multielementares e, dependendo da instrumentação, podem determinar vários elementos simultaneamente [44, 53]. Porém, a primeira pode possuir limitações em sua sensibilidade, dependendo das configurações e do tipo do equipamento utilizado nas análises [54]. Já o ICP-MS pode atingir limites de quantificação para alguns elementos na ordem de grandeza de partes por trilhão (ppt ou  $\text{ng L}^{-1}$ ) [12].

O ICP-MS é composto, normalmente, por um sistema de introdução de amostras, a fonte de atomização (o plasma de argônio), uma interface, um sistema

de lentes iônicas, um sistema de separação de massas (usualmente um quadrupolo) e um detector. Um esquema é apresentado na Figura 2.4.

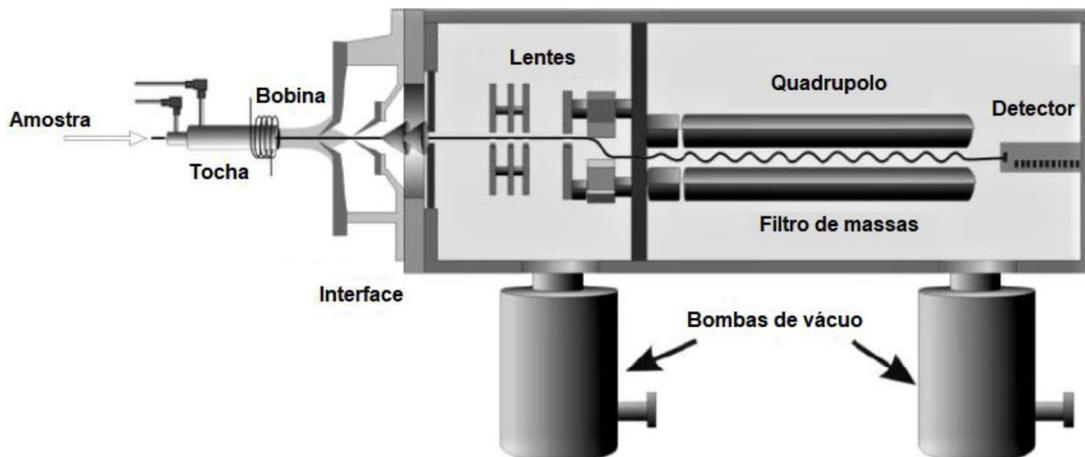


Figura 2. 4. Esquema de componentes de um ICP-MS [55]

Para introdução de amostras líquidas é bastante comum que se utilize o nebulizador concêntrico (Figura 2.5). Esse dispositivo possui um capilar em seu centro cujo pequeno diâmetro (cerca de 8  $\mu\text{m}$ ) auxilia na conversão da amostra líquida em um aerossol de gotículas finas que são transportadas até a fonte de atomização por um fluxo de argônio. A amostra chega até o nebulizador com o auxílio de uma bomba peristáltica [56, 57].

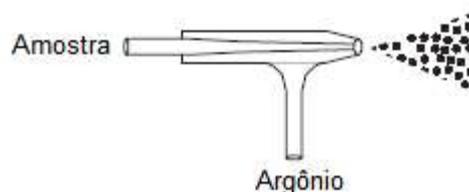


Figura 2. 5. Esquema de um nebulizador [57]

O aerossol formado no nebulizador atinge a câmara de nebulização, que separa as gotículas formadas por tamanho permitindo que apenas as gotículas menores cheguem até o plasma e as maiores sejam drenadas. A modelagem da câmara permite essa separação entre as gotículas sendo a câmara ciclônica um dos modelos mais utilizados [53, 57, 58].

Com a chegada da amostra no plasma ocorrem os processos de vaporização, atomização, excitação e ionização. Para a determinação dos elementos por esse método é necessário que os elementos estejam em sua forma iônica e em meio gasoso. Portanto, essa etapa é crítica para a análise [53, 59].

O plasma de argônio atinge temperaturas de cerca de 7000 K, dessa forma fornecendo energia de ionização necessária para diversos elementos da tabela periódica [59]. Esse plasma é gerado em uma tocha de quartzo formada por três tubos concêntricos, por onde passa gás argônio em diferentes vazões. Na Figura 2.6 é apresentado um esquema de uma tocha, onde se pode observar seus tubos externos, intermediário e o injetor de amostra. Esse último possui o menor diâmetro dos 3, sendo que a variação dos diâmetros pode ir de 9 a 27 mm, do tubo interno para o externo [57, 58].

Um fluxo de argônio da ordem de 12 a 17 L/min passa entre os tubos externo e intermediário, outro de aproximadamente 1mL/min passa entre o tubo intermediário e o injetor, para dar suporte ao plasma, e outro também de 1mL/min injeta a amostra no plasma através do tubo injetor [53, 58].

Na parte superior da tocha encontra-se uma bobina resfriada de indução de radiofrequência que está conectada com o gerador de radiofrequência [53, 58].

Para a formação do plasma de argônio uma potência de radiofrequência é aplicada à bobina a qual forma um campo eletromagnético oscilante. O argônio é então ionizado com uma centelha provocada por uma bobina de Tesla. Esses elétrons livres são acelerados pelo campo oscilante formado e colidem com outros átomos de argônio, causando mais ionização e formando então o plasma [53, 57, 58].

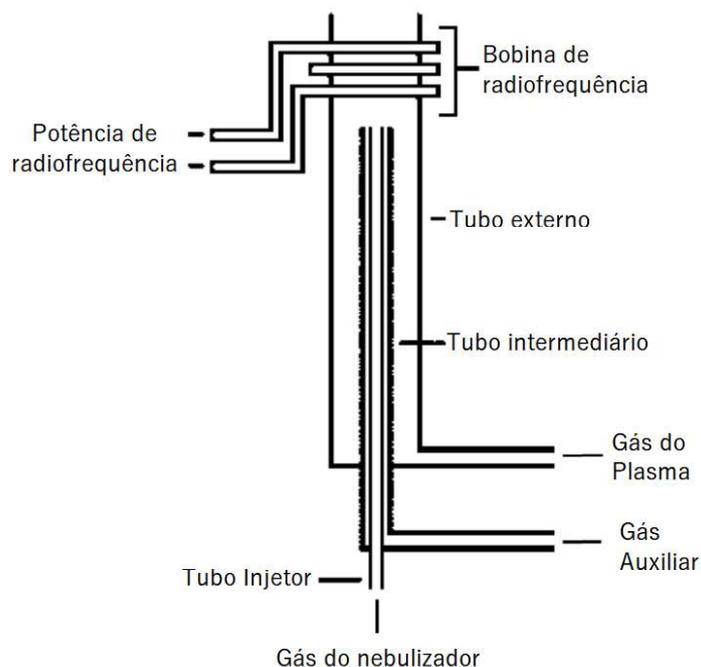


Figura 2. 6. Esquema de uma tocha de ICP [60]

Após os íons se formarem no plasma de argônio, eles atravessam uma interface que os leva para a região de vácuo do equipamento. Essa interface é formada por cones metálicos, normalmente feitos de níquel ou platina, que possuem pequenos orifícios, com 0,8 a 1,2 mm de diâmetro, que permitem a passagem dos íons sem que o vácuo formado na outra região do equipamento se perca [53, 55].

O cone mais próximo ao plasma é chamado de *sampler* e, em seguida, está posicionado o cone denominado *skimmer*. É importante que seja feita uma amostragem representativa na interface, pelos pequenos orifícios dos cones, dos íons que foram introduzidos no equipamento, ao mesmo tempo que é importante manter o diâmetro adequado desses orifícios para que o vácuo seja mantido [58, 55].

No vácuo os íons conseguem ser transportados com mais eficiência pelas lentes iônicas, região posterior à interface, que focalizam e guiam os íons em direção ao analisador de massas. Essas lentes são placas metálicas colocadas em série e em cada uma delas aplica-se uma voltagem diferente. Nesse sistema de

lentes também são retirados fótons, particulados e espécies neutras para que essas não atinjam o analisador de massas [58, 55, 61].

As massas são então separadas em um analisador de massas. O analisador mais comum é o quadrupolo, que consiste em quatro cilindros metálicos dispostos em uma matriz quadrada. Um potencial de corrente alternada e corrente contínua é aplicado a esses cilindros formando um campo elétrico que pode variar e se ajustar de tal forma que só uma razão massa/carga tenha uma trajetória estável quando passa por ele. Dessa forma, o quadrupolo promove a separação das massas de interesse [55-59, 61].

Após a separação das massas os íons atingem o detector, mais comumente um eletromultiplicador. Os elétrons atingem a superfície do detector e promovem a ejeção de outros elétrons. A partir dessa emissão secundária outros elétrons vão sendo emitidos formando uma emissão em cascata, o que produz um sinal que pode ser medido em um sinal de pulso elétrico [53, 55-59, 61].

Nesse método instrumental, como a separação é feita em função da razão massa/carga, isótopos do elemento de interesse e combinação de mais de um átomo podem ocorrer na mesma massa/carga que está sendo medida, causando interferências na determinação. Uma das formas mais comuns de minimizar essas interferências é através do uso de células de reação e colisão [62, 63].

Essas células são dispositivos multipolos (quadru, hexa ou octapolos) contidos em uma câmara, dispostas antes do analisador de massas, a qual é pressurizada com um gás. Os gases normalmente utilizados são amônia, hélio, oxigênio ou hidrogênio. O multipolo, nesse caso, não tem o objetivo de separar massas, mas sim de focalizar os íons no interior dessa célula [58, 55].

Na célula de colisão, normalmente é utilizado um gás inerte, como o gás hélio, e a minimização das interferências se dá por discriminação por energia cinética (KED, do termo em inglês *Kinetic Energy Discrimination*). Esse processo se baseia na separação dos íons pelas suas energias cinéticas. O gás de colisão se choca com os íons presentes no multipolo e faz com que suas energias cinéticas diminuam. Como os interferentes são poliatômicos, normalmente, são maiores que o íon de interesse, e acabam colidindo mais frequentemente com o gás. Assim, perdem mais energia cinética. Essas colisões não são seletivas e o analito também

acaba sofrendo colisões, porém em escalas significativamente menores que os interferentes. O KED é eficiente apenas para interferências poliatômicas, não podendo resolver interferências isobáricas, por exemplo [58, 55].

Por outro lado, as células de reação conseguem solucionar interferências isobáricas além daquelas causadas por espécies poliatômicas. Nesse sistema, um gás altamente reativo é utilizado para pressurizar a câmara e agir conforme os seguintes mecanismos: reação com o íon de interesse para quantificação desse numa razão massa/carga diferente; reação com o interferente, que terá nova massa e, portanto, já não influenciará mais na quantificação do analito; neutralizando o interferente com reação de troca de cargas [55, 58].

Nas medidas usando ICP-MS, uma possível interferência é a presença de carbono (matrizes orgânicas) na amostra a ser analisada. As amostras de alimento apresentam matriz com quantidade considerável de carbono, por isso é importante que a amostra seja adequadamente preparada antes de ser introduzida no equipamento [44, 64].

Nardi et al. desenvolveram um procedimento para determinação de elementos traço em vários tipos de alimentos, como farinha, carnes, arroz, ovos, leite em pó, chocolate, entre outros, por ICP-MS. O preparo dessas amostras foi feito por digestão assistida por radiação micro-ondas e a determinação de 16 elementos por essa técnica se mostrou confiável. A exatidão foi demonstrada usando vários materiais de referência certificados [64].

Para amostras de leite em pó, fórmulas infantis e preparados para bebês, tal desempenho também foi obtido tal como apresentado por Guérin et al.. Chumbo foi determinado nessas amostras após digestão assistida por radiação micro-ondas seguida de determinação por ICP-MS [65].

Ainda para matrizes de leite e fórmulas, Pacquette e Thompson (2018) apresentaram a conclusão de um estudo colaborativo para determinação de minerais e elementos traços realizado para o desenvolvimento de norma para a Organização Internacional de Padronização (International Organization for Standardization – ISO) ISO 21424:2018. Nesse estudo, as análises também foram conduzidas por determinação dos analitos usando ICP-MS antecedida da digestão assistida por radiação micro-ondas [66].

## 2.4. Validação de métodos de ensaio

A validação de métodos de análise, segundo a norma ABNT NBR ISO:IEC 17025 (2017) é definida como “a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos [15].

Além de ser uma forma de garantir a confiabilidade de um procedimento analítico, a validação de métodos é um dos requisitos da norma ABNT NBR ISO:IEC 17025 Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Laboratórios de ensaio que desejarem se acreditar nessa norma, devem realizar a validação de seus procedimentos analíticos. Mesmo que a implementação dessa norma não seja obrigatória para o funcionamento dos laboratórios de ensaio, tem havido uma demanda mercadológica, principalmente para algumas áreas específicas, para que esses a implementem [15, 67].

As características de desempenho mais comumente estudadas durante a validação de ensaios quantitativos são: limites de detecção e de quantificação, seletividade, precisão, exatidão, linearidade, faixa de trabalho. A escolha e avaliação desses podem ser tão abrangentes quanto necessário para o propósito do método de análise. A incerteza de medição do procedimento também pode ser avaliada após a etapa de validação [13, 68].

- **Seletividade**

Seletividade é a capacidade do método em medir os elementos ou compostos de interesse mesmo na presença de possíveis interferentes. Como, em geral, o elemento de interesse não é completamente isolado da matriz da amostra podem existir nesse meio outros compostos que agem como interferentes na medida do sinal analítico [13, 68].

Não garantir a seletividade de um método significa afetar outros parâmetros tais como precisão e exatidão. Para avaliar a seletividade existem algumas estratégias que podem ser seguidas. Um meio de estudar esse parâmetro

é quantificando o analito em seu meio matricial, composto por todos os possíveis interferentes, e sem a presença desses interferentes (apenas nos solventes utilizados no preparo, por exemplo). Comparando-se estatisticamente os resultados obtidos pelos dois meios é possível avaliar se o método é seletivo. Como teste estatístico testes de comparação de médias, como o teste t, podem ser aplicados [13, 68-69].

Geralmente estudos desse tipo são conduzidos, pois não é possível avaliar de modo individual cada interferente que possa comprometer os resultados emitidos por um procedimento [13, 68].

- **Linearidade e Faixa de trabalho**

A calibração dos equipamentos de medição pode ser estudada e avaliada através do parâmetro de linearidade. A linearidade pode ser definida como a capacidade de um método em obter respostas proporcionais às concentrações do elemento de interesse presentes nas amostras [13, 70].

A faixa de trabalho de um método é o intervalo entre a concentração mais baixa e a concentração mais alta para o qual foi demonstrada a linearidade e a capacidade de emissão de resultados precisos e exatos (de acordo os critérios estabelecidos para esse método) [13, 70]. Já a faixa linear de trabalho é a faixa na qual a resposta do analito é proporcional a resposta do equipamento [13]. A sensibilidade, representada pela inclinação da curva, demonstra o grau de variação na intensidade obtida a partir da variação das concentrações analisadas [13, 68].

Normalmente uma curva analítica de calibração é obtida pela aplicação do método dos mínimos quadrados (MMQ) nos dados obtidos e essa pode ser descrita conforme a equação 1 abaixo [13]:

$$y = ax + b \quad (\text{eq. 1})$$

em que:  $y$  é o sinal do instrumento;  $a$  é o coeficiente angular (inclinação da reta, sensibilidade);  $x$  é a concentração dos padrões utilizados para a calibração;  $b$  é o coeficiente linear (interseção de  $x$  com o eixo  $y$ ).

Os parâmetros mencionados relacionados à linearidade são representados na Figura 2.7.

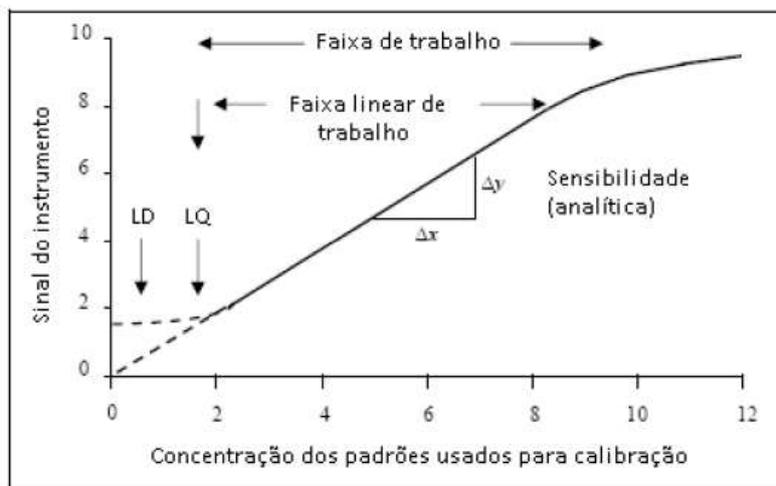


Figura 2. 7. Representação de uma curva analítica e seus componentes [13]

No estudo de validação alguns outros parâmetros resultantes do método dos mínimos quadrados podem ser avaliados, como os coeficientes angulares e lineares, o coeficiente de correlação linear e os resíduos da regressão. Outros fatores também são avaliados durante esses estudos estatísticos como a presença de valores discrepantes (termo em inglês: *outliers*) e a homocedasticidade, que avalia a homogeneidade das variâncias dos dados [13, 70, 71].

- **Limites de detecção e quantificação**

O limite de detecção (LD) de um método é a menor concentração do elemento de interesse que pode ser detectada, nas condições específicas do procedimento analítico, mas não necessariamente quantificada [13, 71]. Já o limite de quantificação (LQ) pode ser definido como a menor concentração do analito que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis e, portanto, reportada como um resultado quantitativo [13, 72].

O LD e LQ podem ser estimados por diferentes abordagens e uma dessas é o a avaliação do resultado de análises replicadas de brancos analíticos, utilizando as equações 2 e 3 a seguir [13, 70]:

$$LD = \bar{X} + 3 s \quad (\text{eq. 2})$$

$$LQ = \bar{X} + 10 s \quad (\text{eq. 3})$$

em que:  $\bar{X}$  é a média dos resultados dos brancos analíticos e  $s$  é o desvio-padrão desses resultados.

- **Exatidão**

Segundo o Vocabulário Internacional de metrologia [14], exatidão pode ser definida como “Grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro dum mensurando”. [13, 14]. Já que a exatidão não é uma grandeza e não é possível atribuir um valor diretamente a ela, normalmente estuda-se esse parâmetro através de cálculos de recuperação [14, 70].

A recuperação é a razão entre um valor observado e um valor esperado (tido como verdadeiro). Essa recuperação pode ser calculada pela análise de materiais de referência certificados (MRC) de mesma matriz da amostra do escopo analítico do procedimento validado, ou também amostras dessas matrizes fortificadas com o analito [13].

Os critérios de aceitação para a recuperação normalmente estão relacionados à faixa de concentração do analito presente na amostra. Estão relacionados também com a aplicação do método, normalmente existindo critérios em guias específicos para cada finalidade analítica [13].

- **Precisão**

A precisão é o parâmetro associado a quão próximos os resultados de medidas repetidas se encontram. Como, de forma semelhante à exatidão, a precisão não pode ter um valor associado a ela, geralmente utiliza-se o desvio-padrão relativo (DPR) para quantificá-la e avaliá-la. Essa medida estatística, a qual também é conhecida como coeficiente de variação (CV) é calculada conforme apresentado na equação 4 [13, 69, 72].

$$DPR = CV = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{eq. 4})$$

em que:  $s$  é o desvio-padrão das medidas realizadas;  $\bar{X}$  é a média das medidas realizadas.

Para expressar a precisão é comum avaliar os parâmetros de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade:

*a) Repetibilidade*

Avalia o DPR de medidas cujas repetições foram obtidas em um curto período de tempo e sob as mesmas condições analíticas: mesmo analista, mesmos reagentes, mesmos equipamentos e instrumento [69, 70].

*b) Precisão intermediária*

A precisão intermediária expressa a variação de um método dentro do laboratório, avaliando também o DPR de resultados obtidos a partir do mesmo método de ensaio, porém variando-se algum dos parâmetros do mesmo como: dias diferentes de análise, analistas diferentes ou equipamentos diferentes [13, 70].

### c) Reprodutibilidade

Enquanto a repetibilidade e a precisão intermediária são aplicadas para avaliar as variações nos resultados de um método dentro do mesmo laboratório, a reprodutibilidade expressa a variação interlaboratorial de resultados. É utilizada, por exemplo, em estudos colaborativos, e é útil para que o laboratório possa avaliar seu desempenho comparando com os resultados obtidos por outros. Para esse parâmetro também é avaliado o DPR [13, 70].

#### • Incerteza de medição

O VIM define incerteza de medição como um “parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas” [14]. Essa dispersão existe devido a variações inerentes ao processo de análise, como variações dos equipamentos, reagentes, da própria precisão ou exatidão do método de análise, entre outros fatores. Esses fatores compõem a incerteza de medição e são chamados de fontes de incerteza [68].

Alguns conceitos são importantes para o cálculo da incerteza de medição, tais como: [73]

- Mensurando: “grandeza que se pretende medir” [14];
- Incerteza-padrão: incerteza expressa na forma de um desvio-padrão [14];
- Incertezas do tipo A: incerteza obtida a partir da análise estatística de uma série de observações experimentais [14,74];
- Incertezas do tipo B: incertezas obtidas de qualquer outra fonte que não por observações experimentais [14, 73];
- Incerteza expandida: incerteza obtida a partir da combinação de incertezas-padrão e multiplicada por um fator de abrangência [14, 73];
- Fator de abrangência: fator utilizado para converter, através de multiplicação, uma incerteza padrão em incerteza expandida. Seu valor costuma estar entre 2 e 3 [14, 73].

O Guia Eurachem/Citac para quantificação de incerteza de medição sugere que esse processo da estimativa de incerteza pode ser dividido em 4 etapas [74]:

#### Etapa 1 – Definição do mensurando

Primeiramente deve-se conhecer bem o que está sendo medido, incluindo quais são os fatores necessários para chegar ao valor final desse mensurando [73, 74].

#### Etapa 2 – Identificação das fontes de incerteza

Após definido o mensurando, as possíveis fontes de incerteza devem ser listadas, incluindo as associadas aos fatores que compõe o mensurando (levantados na primeira etapa) e geralmente estão presentes na equação que leva ao cálculo final do resultado. Além dessas, outras fontes também podem contribuir para a incerteza de um método [73, 74].

A incerteza final será influenciada pelas maiores fontes, por isso, deve-se cuidar para que o foco esteja nessas fontes, podendo-se até desconsiderar fontes que não terão tanto impacto na composição final. Algumas das fontes mais comuns podem ser: amostragem, instrumentos, purezas de reagentes, condições de medidas, contribuições do analista, curvas de calibração dos equipamentos, entre outras [74].

Como podem existir diversas fontes, uma das maneiras de organizá-las e ter uma avaliação visual dessas é usando o diagrama de causa e efeito, assim como apresentado na Figura 2.8. As fontes de incerteza compõem as “causas” do diagrama as quais levam a um “efeito” que é a incerteza final de medição [74].

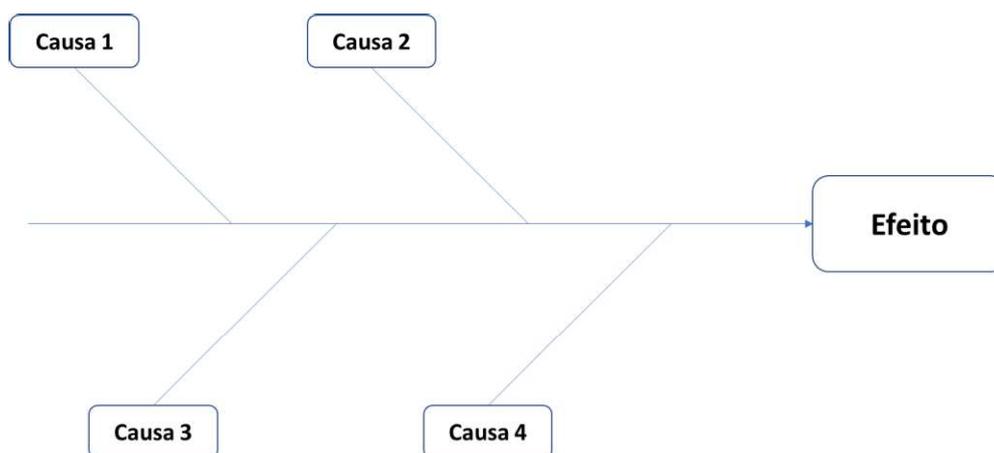


Figura 2. 8. Diagrama de causa e efeito

### Etapa 3 – Quantificação dos componentes de incerteza

Nessa etapa, valores devem ser atribuídos às fontes listadas na etapa anterior. É possível quantificar essas fontes utilizando, por exemplo, dados obtidos na etapa de validação do método, como os dados da precisão, para quantificar as incertezas do tipo A. Já as incertezas do tipo B, podem ser quantificadas obtendo-se os valores, por exemplo, em certificados de calibração de equipamentos, certificados de materiais de referência, variações aceitáveis em medidas de volumes e de massa [14, 74].

As incertezas do tipo A normalmente são quantificadas em termos dos desvios-padrão das observações experimentais [74, 73]. E as incertezas do tipo B, como estão em sua forma expandida normalmente, devem ser convertidas para incertezas padrão através da divisão por um fator de abrangência [73].

### Etapa 4 – Cálculo da incerteza combinada

Por fim, todas as fontes levantadas devem ser combinadas, de maneira apropriada, para compor a incerteza final associada ao mensurando. Assim como já mencionado, para esse cálculo todas as incertezas devem estar expressas em desvios-padrão [74]. Essa combinação se dá pelo resultado da raiz quadrada da soma quadrática de cada um dos componentes de incerteza [73, 74].

Como as incertezas foram combinadas em sua forma padrão, agora a incerteza final deve ser multiplicada por um fator de abrangência para ser convertida em sua forma expandida. A incerteza deve ser expandida para que o intervalo descrito por ela para o mensurando seja razoavelmente abrangente. Considerando-se um nível de confiança seguro, o fator mais recomendável para expansão da incerteza de medição é o valor 2. Dessa forma a incerteza de medição fica na mesma unidade da concentração a qual está associada [74].

A incerteza de medição ( $U$ ) é então expressa associada a um resultado na forma:

$$\textit{Resultado} \pm U (\textit{unidade})$$

# **CAPÍTULO 3**

## **OBJETIVOS**

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GERAL**

Desenvolver e validar um procedimento analítico quantitativo para a determinação dos teores totais de arsênio, cádmio, chumbo, cobre, crômio, mercúrio, selênio, níquel e estanho, em alimentos industrializados consumidos por crianças usando espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Desenvolver procedimento de digestão de amostras para alimentos infantis como leites em pó, complementos alimentares infantis, fórmulas infantis, alimentos sólidos de transição (à base de frutas e legumes) e alimentos infantis à base de cereais;
- Desenvolver procedimento de análise para as referidas amostras em espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente;
- Validar o procedimento analítico desenvolvido avaliando os parâmetros de limites de detecção, limites de quantificação, linearidade, seletividade, exatidão e precisão;
- Realizar o cálculo de incerteza do procedimento desenvolvido.

# **CAPÍTULO 4**

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Instrumentação

As amostras foram preparadas em um forno de micro-ondas da marca Milestone, modelo Ethos UP. Utilizou-se um rotor de média pressão, MAXI-44, que comporta 44 frascos em única batelada de uma digestão. Os frascos são de PTFE e possuem um volume de 100 mL. A temperatura dos frascos durante a digestão é controlada por um sensor externo de infravermelho.

Para digestão das amostras, foi utilizado o programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Programa de aquecimento para digestão de amostras

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Potência (W)
Rampa de aquecimento	35	200*	1800
Patamar	15	200*	1800
Resfriamento	10	0	0

\* 200°C é a temperatura máxima suportada pelos frascos do rotor MAXI-44

A potência máxima do digestor foi programada para essas digestões, porém nesse equipamento a potência vai sendo alterada conforme necessário para que a temperatura programada seja atingida. A primeira etapa é um aquecimento gradual das soluções ácidas e amostras até uma temperatura de 200 °C, que é mantida por 15 min na segunda etapa. Em seguida, é reservado um intervalo de tempo para o resfriamento dos frascos antes deles serem removidos do digestor.

Todas as amostras foram analisadas no ICP-MS Nexlon 2000 da Perkin Elmer, equipado com célula de colisão e reação. Um amostrador automático SC4 DX da ESI foi utilizado para coleta das soluções dos digeridos que foram

introduzidas no equipamento por um nebulizador *MicroFlow* PFA ST3-64, em uma câmara de nebulização ciclônica.

A câmara de nebulização é resfriada a 2 °C por um *Peltier Cooler* (PC3 – Perkin Elmer) que auxilia na redução de formação de óxidos e reduz a quantidade de água ou solvente que chega até o plasma. A interface desse equipamento é formada por 3 cones de níquel: o *sampler*; o *skimmer*; e o *hyper skimmer*. A tocha e o tubo central são de quartzo e esse último possui uma abertura de 2 mm de diâmetro.

As condições iniciais de operação são apresentadas na Tabela 4.2, porém, algumas condições de operação do equipamento foram otimizadas durante o desenvolvimento do método de análise.

Tabela 4. 2. Condições de operação do ICP-MS

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Vazão do gás do nebulizador	0,98 mL/min
Vazão do gás auxiliar	1,2 L/min
Vazão do gás do plasma	15 L/min
Potência de radiofrequência	1600 W
Voltagem Defletor Iônico	-11,75V
Tempo de integração	1,5 s
Número de replicatas	3
Temperatura da câmara de nebulização	2°C
Modo de operação	Hélio (KED)
Vazão de gás hélio	5 mL/min
Parâmetro RPq	0,45
Parâmetro RPa	0

Para cada elemento foram escolhidos alguns isótopos para análise, conforme apresentado na Tabela 4.3, para que fosse avaliado na etapa de desenvolvimento do método qual seria o isótopo mais adequado para reportar os resultados emitidos pelo método. Nessa tabela também são apresentados os elementos utilizados como padrão interno para esses elementos [52].

Tabela 4. 3. Isótopos determinados durante as análises

Elemento	Isótopo	Padrão interno
Arsênio	<sup>75</sup> As	<sup>74</sup> Ge
Selênio	<sup>78</sup> Se, <sup>82</sup> Se	
Cádmio	<sup>111</sup> Cd, <sup>114</sup> Cd	
Chumbo	<sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb	
Cobre	<sup>65</sup> Cu, <sup>63</sup> Cu	<sup>103</sup> Rh
Crômio	<sup>52</sup> Cr, <sup>53</sup> Cr	
Níquel	<sup>60</sup> Ni, <sup>62</sup> Ni	
Estanho	<sup>118</sup> Sn, <sup>120</sup> Sn	
Mercúrio	<sup>202</sup> Hg, <sup>201</sup> Hg	<sup>193</sup> Ir

Para verificar a eficiência da digestão, o carbono dissolvido nas soluções dos digeridos foi determinado por ICP-OES modelo 5100 da Agilent.

Um destilador de ácidos do tipo *subboiling* – Berghof, modelo Distillacid BSB-939-IR, foi empregado para purificação do ácido nítrico usado no preparo das amostras. A água ultrapura utilizada em todo o experimento foi produzida em um ultrapurificador de água – Gehaka, modelo Master System MS 2000.

## 4.2. Reagentes e Soluções

Durante o desenvolvimento do procedimento analítico, na etapa de preparo da amostra, foi utilizado ácido nítrico purificado por destilação *sub-boiling* e peróxido de hidrogênio P.A. As amostras após preparadas foram avolumadas e armazenadas em tubos de centrifugação de polipropileno de fundo cônico. Para o preparo de todas as amostras e soluções utilizou-se água ultrapura.

Para preparo da curva analítica foram utilizadas soluções estoque monoelementares contendo 1.000 mg L<sup>-1</sup> de cada analito. Todas as soluções utilizadas eram materiais de referência certificados conforme a norma ISO 17034 - Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência. As

soluções de calibração foram preparadas com 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 e 1  $\mu\text{g L}^{-1}$  para As, Cd, Pb e Hg e 0,5; 1; 3; 5 e 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cu, Cr, Ni, Se e Sn.

Como solução de limpeza durante as medidas foi utilizada uma mistura de 5% (v/v) de  $\text{HNO}_3$ , 0,5% (v/v) de HCl e 0,5  $\text{mg L}^{-1}$  de Au. O ácido clorídrico e Au foram adicionados à solução para evitar efeitos de memória para mercúrio durante a análise. Mesmo estando presente em baixas concentrações o mercúrio é um elemento passível de causar tal efeito [75, 76].

As soluções de calibração para determinação de carbono dissolvido nas amostras após digestão foram preparadas utilizando-se ureia P.A. como fonte do elemento. Essas soluções continham de 0,1 a 1 %  $\text{m v}^{-1}$  de carbono e as medidas foram efetuadas por ICP-OES [77].

### 4.3. Amostras

As amostras analisadas foram adquiridas no mercado local de Jataí-GO. As amostras e seus constituintes conforme descritos nos rótulos são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4. 4. Composição das amostras estudadas

<b>Amostra</b>	<b>Composição</b>
<b>Leite em pó</b>	Leite em pó integral, vitaminas (C, A, E e D) e pirofosfato férrico
<b>Fórmula infantil (0-6 meses)</b>	Soro de leite desmineralizado, lactose, leite desnatado, fontes de gordura (como oleína de palma, óleo de canola, óleo de milho), sais minerais (como fonte de macro e micronutrientes, e.g. Ca, Mg, Fe etc.) além de outros compostos que são fontes de vitaminas

Tabela 4.4. Composição das amostras estudadas (continuação)

<b>Amostras</b>	<b>Composição</b>
<b>Complemento vitamínico infantil sabor morango</b>	Sacarose, leite em pó desnatado, maltodextrina, diversos compostos para fornecer os 26 minerais (como fosfato de cálcio, fosfato de magnésio, sulfato de zinco, entre outros) além de aromatizantes e estabilizantes
<b>Farinha Láctea</b>	Farinha de trigo enriquecida com ferro e ácido fólico, açúcar, leite em pó integral, vitaminas e minerais, sal e aromatizante
<b>Cereal infantil multi cereais</b>	Farinha de trigo, açúcar, farinha de milho, farinha de arroz, sais minerais (como fonte de minerais), vitaminas (como A, B, C) e aromatizantes
<b>Cereal infantil de milho</b>	Farinha de milho enriquecida com Fe e ácido fólico, açúcar, sais minerais, vitaminas e aromatizantes
<b>Alimento de transição de frutas sortidas</b>	Água, maçã, suco de maçã, mamão, amido, suco de laranja, farinha de arroz, vitamina C e acidulante ácido cítrico
<b>Alimento de transição de batata baroa (mandioquinha)</b>	Mandioquinha e água
<b>Alimento de transição de arroz, frango e legumes (tipo “refeição completa”)</b>	Água, cenoura, cebola, peito de frango, arroz, leite em pó, óleo de milho, amido, carne de frango, polpa de tomate, sal, óleo de canola, farinha de arroz, alho e lactato de ferro

As amostras são apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2 (A e B).



Figura 4. 1. Amostras de leites e cereais

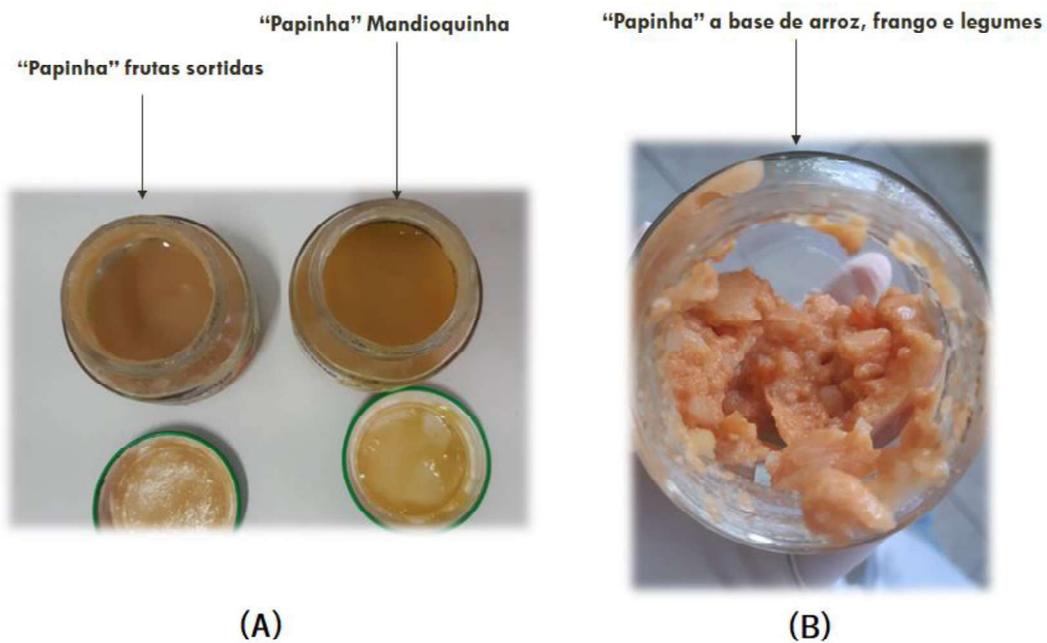


Figura 4. 2. A: Amostras de alimentos de transição de frutas e batata-baroa; B: Amostra de alimento de transição a base de arroz, frango e legumes

#### **4.4. Procedimentos de preparo de amostras e medidas por ICP-MS**

As amostras, em sua maioria puderam ser preparadas tal como adquiridas, pois já se encontravam homogêneas. O leite em pó, fórmula infantil, complemento vitamínico e amostras de cereais estavam em pó, secas e homogêneas. Os alimentos de transição à base de frutas e mandiocinha também eram homogêneos e puderam ser pesados para a digestão sem nenhum preparo anterior. Já a amostra de arroz, legumes e frango, por conter pedaços dos alimentos e ser heterogênea, foi tratada em um processador de alimentos caseiro para homogeneização.

Ácido nítrico diluído em diferentes concentrações, 2, 4, 7 mol L<sup>-1</sup>, ácido nítrico concentrado (14 mol L<sup>-1</sup>) com e sem peróxido de hidrogênio foram utilizados para avaliar qual seria a mistura mais eficiente para digestão das amostras. A massa de amostra a ser digerida foi de 250 mg para um volume final de 50 mL.

Essa diluição da amostra de 200 vezes foi baseada nas concentrações limites dos contaminantes estipuladas na resolução RDC N° 193, de 12 de dezembro de 2017, da ANVISA. A menor concentração apresentada nessa resolução é de 0,01 mg kg<sup>-1</sup> para alguns alimentos para cádmio e chumbo. Considerando essa diluição de 200 vezes feita durante o preparo da amostra, a solução final para essa concentração limite ficaria em torno de 0,05 µg kg<sup>-1</sup>. Esse limite pode ser quantificado por ICP-MS.

As amostras foram fortificadas com soluções padrão dos analitos para testes de recuperação. A partir dos resultados dos testes de recuperação foi possível avaliar e ajustar os parâmetros e condições de operação do método de análise no ICP-MS para obtenção de resultados confiáveis.

#### **4.5. Procedimento de validação de método**

A validação do procedimento analítico foi feita estudando-se os parâmetros de limites de detecção e quantificação do método, linearidade das

curvas analíticas, seletividade, repetibilidade, precisão intermediária e exatidão. Cada um desses parâmetros de desempenho foi avaliado para cada elemento determinado e para cada matriz estudada. Para cálculo dos parâmetros avaliados foi utilizado o Software de validação Conflab que é um software que realiza cálculos de Validação de Métodos, Incerteza de Medição e Controle de Qualidade, podendo ser acessado através do endereço eletrônico: <https://conflab.com.br/>.

## **LD e LQ**

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram obtidos a partir da análise de 7 brancos analíticos (contendo apenas os reagentes utilizados na digestão da amostra). Os resultados desses brancos foram utilizados para calcular os limites de acordo com as equações 4 e 5.

Como o limite de quantificação obtido por essa equação é teórico, deve-se comprovar experimentalmente esse valor [13]. Para comprovação experimental uma amostra fortificada no mesmo nível do LQ foi analisada e teve sua precisão e exatidão avaliadas. Caso os resultados obtidos para esse parâmetro sejam satisfatórios, pode-se considerar o valor obtido experimentalmente como o valor de LQ.

## **Linearidade da curva analítica**

Para estudo da linearidade da curva analítica utilizada, os resultados de 5 pontos de concentração, analisados em triplicata, são avaliados aplicando-se alguns testes estatísticos. Os parâmetros estatísticos mais comumente avaliados para esse estudo são:

- **Homocedasticidade**

Avalia a homogeneidade das variâncias dos dados aplicando o teste estatístico de Cochran. A partir do resultado desse parâmetro é possível definir qual

modelo de equação será utilizado, optando-se pelo Método dos Mínimos Quadrados Ordinário (onde todos os pontos da equação têm o mesmo peso estatístico) ou o Método dos Mínimos Quadrados Ponderados (onde cada ponto da equação tem um peso estatístico diferente).

O valor de  $C_{\text{calculado}}$  é a razão entre a variância máxima dos dados e o somatório das variâncias, conforme apresentado na equação 5 [78]. O valor calculado é comparado com o valor de  $C_{\text{tabelado}}$ . Para esse número de níveis de concentração (cinco) e replicatas avaliadas para cada nível (três) o valor de  $C_{\text{crítico}}$  é de 0,6838 [79]. Para o conjunto de dados ser considerado homocedástico, o valor de  $C_{\text{calculado}}$  deve ser menor que o valor de  $C_{\text{crítico}}$ .

$$C = \frac{S_{y_i, \max}^2}{\sum_{i=1}^p S_{y_i}^2} \quad (\text{eq. 5})$$

em que:  $S_{y_i, \max}^2$  é a variância máxima do conjunto de dados,  $p$  é o número de observações do conjunto de dados e  $S_{y_i}^2$  é a variância das triplicatas de cada nível de concentração.

- **Equação de regressão**

Demonstração matemática de como as concentrações se correlacionam com os sinais analíticos. É descrita, no caso de correlações lineares, pela equação 1. Os coeficientes linear e angular são obtidos pelo método dos mínimos quadrados.

- **Coefficientes de correlação e de determinação**

O coeficiente de correlação ( $r$ ) é calculado a partir da equação 6. O coeficiente de determinação ( $r^2$ ) é o valor do coeficiente de correlação ao quadrado. Esses coeficientes indicam o grau de correlação das variáveis, nesse caso, concentração e sinal analítico [80].

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \times (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{eq. 6})$$

em que:  $n$  é o número total de observações,  $x_i$  é o valor da concentração de um dos pontos,  $\bar{x}$  é a concentração média das concentrações,  $y_i$  é o valor do sinal analítico de um dos pontos e  $\bar{y}$  é o sinal analítico médio.

- **ANOVA – Teste F**

O teste F é realizado para verificar se realmente existe variação significativa da resposta do método em função da variação da concentração. Avalia a significância do coeficiente angular. O valor de  $F_{\text{calculado}}$  é obtido com a equação 7 e seu valor é comparado com o  $F_{\text{crítico}}$ . Para 5 pontos de concentração o valor de  $F_{\text{crítico}}$  será de 17,440 [78].

$$F_{\text{calculado}} = \frac{SS_{\text{regr}}/1}{SS_{\text{resid}}/(n-2)} \quad (\text{eq. 7})$$

em que:  $SS_{\text{regr}}$  é o somatório de  $(y_{\text{teórico}_i} - y_{\text{médio}})$  ao quadrado, sendo  $i$  cada um dos pontos estudados,  $SS_{\text{resid}}$  é o somatório de  $(y_{\text{estimado}_i} - y_{\text{teórico}_i})$  ao quadrado, sendo  $i$  cada um dos pontos estudados e  $n$  o número de pontos estudados na regressão.

- **Teste de significância de intercepto**

Avalia se o valor obtido para o coeficiente linear (b) é significativamente diferente de zero. Para essa avaliação utiliza-se o teste t e o valor de  $t_{\text{calculado}}$  (equação 8) é comparado ao valor de  $t_{\text{tabelado}}$  adotado com três replicatas 4,30 [78].

$$t_{\text{calculado}} = (\bar{x} - \mu) \times \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (\text{eq. 8})$$

em que:  $\bar{x}$  é a média dos valores de interceptos,  $\mu$  é o valor conhecido, nesse caso zero,  $n$  é o número de replicatas de interceptos e  $s$  é o desvio-padrão dos valores de interceptos.

- **Avaliação dos resíduos**

Os resíduos são as diferenças entre os valores experimentais (obtidos pela regressão linear) e os valores teóricos das concentrações. Nos resíduos é avaliada a presença de valores discrepantes, conhecidos como outliers, no conjunto total dos dados e por nível de concentração. Essa avaliação é feita pelo teste de Grubbs, onde se calcula um valor de  $G$  (equação 9), para todos os resíduos, e compara-se com um valor crítico. Caso o valor calculado seja maior que o crítico, o dado é considerado discrepante [78].

$$G = \frac{|valor - \bar{x}|}{s} \quad (\text{eq. 9})$$

em que:  $valor$  é o valor que está sendo avaliado;  $\bar{x}$  é a média do conjunto de dados; e  $s$  é o desvio-padrão do conjunto de dados.

O teste de Shapiro-Wilk pode ser usado para avaliar se os resíduos seguem uma distribuição normal. Assim, um valor  $W$  é calculado, pelas equações 10 e 11, e comparado com um valor crítico, 0,881 para esse conjunto de dados avaliado [81].

$$W = \frac{b^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{eq. 10})$$

$$b = \sum_{i=1}^n \alpha_{n-i+1} (y_{n-i+1} - y_i) \quad (\text{eq. 11})$$

em que:  $x_i$  é a concentração em cada ponto estudado,  $\bar{x}$  é a média das concentrações,  $n$  é o número total de dados e  $\alpha$  é um valor tabelado.

Já o teste de Durbin-Watson é aplicado no conjunto de dados dos resíduos para avaliar a presença de alguma correlação entre esses valores. Assim como nos demais testes, calcula-se um valor,  $DW$  (equação 12), o qual é comparado a um valor crítico, 1,500 para o conjunto de dados estudado neste trabalho [82].

$$DW = \frac{\sum_{t=2}^T (\hat{e}_t - \hat{e}_{t-1})}{\sum_{t=1}^T (\hat{e}_t)^2} \quad (\text{eq. 12})$$

em que:  $\hat{e}$  são os resíduos de cada ponto de concentração e  $T$  é a quantidade total de resíduos.

## Seletividade

O experimento para avaliação da seletividade consistiu em determinar os analitos em meio matricial contendo a amostra e apenas em meio ácido, i.e. contendo a mistura ácida utilizada para preparo da amostra simulando os digeridos diluídos. Essa determinação foi feita fortificando-se as amostras e brancos de digestão em 7 replicatas e em 3 níveis de concentração.

Com os dados obtidos, calculou-se o Fator de Matriz Normalizado (FMN), equação 13, para cada replicata analisada e, posteriormente, o CV para os FMNs de cada nível de concentração. O método é considerado seletivo para os CVs que se encontrem abaixo de 15% [83].

$$FMN = \frac{\frac{\text{Resposta do analito na matriz}}{\text{Resposta do PI na matriz}}}{\frac{\text{Resposta do analito no solvente}}{\text{Resposta do PI no solvente}}} \quad (\text{eq. 13})$$

## Repetibilidade e Precisão Intermediária

As amostras estudadas foram fortificadas utilizando-se solução padrão com os analitos em três níveis de concentração, sete replicatas independentes por nível. Para a repetibilidade essas amostras foram preparadas e analisadas em um único dia.

Já para o estudo de precisão intermediária, o ensaio de repetibilidade foi executado mais uma vez em um outro dia de análise. Para ambos os testes, calculou-se o CV para cada nível de concentração e para que o método fosse considerado preciso, os CVs deveriam estar dentro dos limites apresentados na Tabela 4.5 [13].

Tabela 4. 5. Critérios de aceitação para avaliação da precisão

<b>Analito %</b>	<b>Fração Mássica (C)</b>	<b>Unidade</b>	<b>DPR %</b>
100	1	100%	1,3
10	10-1	10%	1,9
1	10-2	1%	2,7
0,1	10-3	0,1%	3,7
0,01	10-4	100 ppm (mg/kg)	5,3
0,001	10-5	10 ppm (mg/kg)	7,3
0,0001	10-6	1 ppm (mg/kg)	11
0,00001	10-7	100 ppb (µg/kg)	15
0,000001	10-8	10 ppb (µg/kg)	21
0,0000001	10-9	1 ppb (µg/kg)	30

## Exatidão

Os resultados obtidos no ensaio de repetibilidade tiveram sua recuperação avaliada para comprovação da exatidão do procedimento analítico. A recuperação da fortificação feita é obtida conforme apresentado na equação 14.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_{am\ fort} - C_{am\ pura}}{C_{adicionada}} \times 100 \quad (\text{eq. 14})$$

em que:  $C_{am\ fort}$  é a concentração da amostra com fortificação,  $C_{am\ pura}$  é a concentração da amostra sem fortificação e  $C_{adicionada}$  é a concentração adicionada do elemento de interesse.

O procedimento é considerado exato se o valor da recuperação estiver dentro dos critérios apresentados na Tabela 4.6 [13].

Tabela 4. 6. Critérios de aceitação para avaliação da Exatidão

<b>Analito, %</b>	<b>Fração Mássica (C)</b>	<b>Unidade</b>	<b>Recuperação média, %</b>
100	1	100%	98 – 102
10	10-1	10%	98 – 102
1	10-2	1%	97 – 103
0,1	10-3	0,1%	95 – 105
0,01	10-4	100 ppm (mg/kg)	90 – 107
0,001	10-5	10 ppm (mg/kg)	80 – 110
0,0001	10-6	1 ppm (mg/kg)	80 – 110
0,00001	10-7	100 ppb (µg/kg)	80 – 110
0,000001	10-8	10 ppb (µg/kg)	60 – 115
0,0000001	10-9	1 ppb (µg/kg)	40 – 120

### **Incerteza de medição**

As principais fontes de incerteza que compõem a incerteza final do mensurando (concentrações dos elementos) foram levantadas e quantificadas para posterior cálculo de combinação.

As incertezas do tipo B, normalmente obtidas em certificados de calibração de equipamentos, ou certificados de materiais de referência, para serem combinadas e compor a incerteza final, devem ser transformadas em incerteza-padrão utilizando-se a equação 15.

$$u(x_i) = \frac{U}{k} \quad (\text{eq. 15})$$

em que:  $U$  é a incerteza expandida;  $k$  é o fator de abrangência; e  $u(x_i)$  é a incerteza-padrão.

Para cálculo da incerteza da regressão (linearidade) a equação 16 é utilizada [74].

$$u_{linearidade} = \frac{s}{B_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2}} \quad (\text{eq. 16})$$

em que:  $s$  é o desvio padrão residual (equação 15);  $p$  é o número de medições para determinar a concentração dos analitos;  $n$  é o número de medições para calibração;  $C_0$  é o resultado de concentração da amostra analisada; e  $\bar{C}$  é o valor médio dos diferentes padrões de calibração.

Usando-se a equação 17 calcula-se o desvio padrão residual  $S$  [74].

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n-2}} \quad (\text{eq. 16})$$

Para cálculo da incerteza da precisão do procedimento analítico, utilizaram-se os dados da precisão intermediária, pois esse abrange mais de um dia de análise. Portanto, é uma abordagem mais ampla da variação do método. A incerteza-padrão da precisão intermediária é o desvio-padrão (DP) das medidas. A incerteza percentual dessa fonte é a razão do DP pela concentração do nível estudado (equação 17) [73].

$$u_{prec}(\%) = \frac{DP}{c} \quad (\text{eq. 17})$$

A incerteza da exatidão do método é calculada a partir do desvio-padrão das recuperações das replicatas estudadas (equação 18) e sua incerteza percentual é a razão da incerteza padrão pela recuperação média das replicatas estudadas (equação 19) [74].

$$u_{rec} = \frac{DP_{rec}}{n} \quad (\text{eq. 18})$$

em que:  $u_{rec}$  é a incerteza-padrão da recuperação,  $DP_{rec}$  é o desvio-padrão das recuperações de cada replicata avaliada e  $n$  é o número de replicatas estudadas.

$$u_{rec}(\%) = \frac{u_{rec}}{Rec_{média}} \quad (\text{eq. 19})$$

em que:  $u_{rec}(\%)$  é a incerteza percentual da recuperação e  $Rec_{média}$  é a recuperação média das replicatas.

A combinação de todas as fontes de incerteza levantadas e quantificadas é obtida com a raiz quadrada das somas quadráticas de cada componente (equação 20). Para essa combinação todas as fontes devem estar em sua forma padrão [74].

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (\text{eq. 20})$$

em que:  $u_c$  é a incerteza-padrão combinada,  $u(p)$  é a incerteza da fonte p e  $u(q)$  é a incerteza da fonte q.

Após o cálculo da incerteza-padrão combinada, deve-se calcular a incerteza expandida. Esse cálculo é feito multiplicando-se essa primeira por um fator de abrangência K. O fator de abrangência utilizado foi igual a 2.

# **CAPÍTULO 5**

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Preparo de amostras

O estabelecimento do procedimento de preparo de amostras foi feito utilizando-se a amostra de leite em pó. Essa amostra foi a considerada mais complexa, dentro do conjunto de amostras trabalhadas, por conter o maior teor de gordura, com cerca de 27% de sua composição.

As primeiras digestões foram feitas utilizando ácido nítrico destilado na concentração de 2 mol/L. Porém, visivelmente percebia-se que a amostra não teve uma digestão completa, pois era possível observar gotículas de gordura separadas na solução (Figura 5.1).

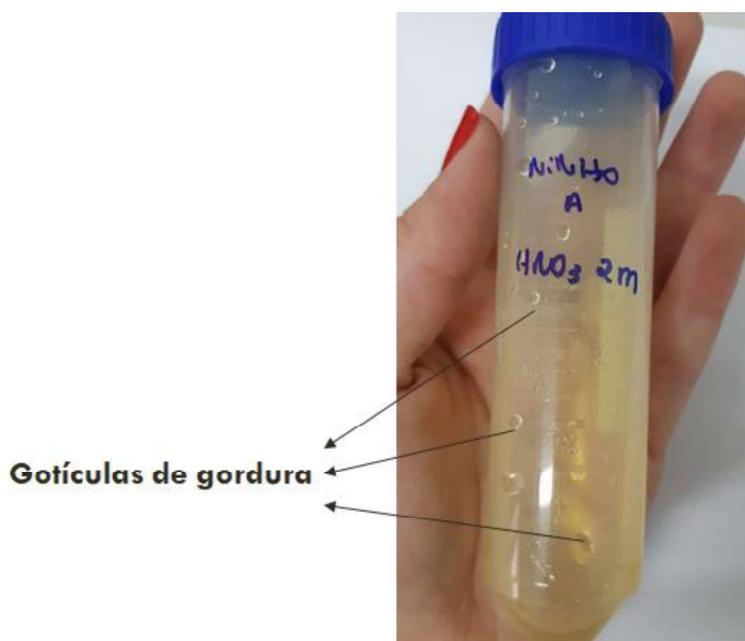


Figura 5. 1. Amostra de leite em pó + HNO<sub>3</sub> 2 mol/L

As digestões dessa amostra também foram conduzidas com o uso do ácido nítrico nas concentrações de 4, 7 e 14 mol/L (concentrado). Foi utilizado um volume de 8 mL, no caso dos ácidos na concentração de 4 e 7 mol/L e para esses

ácidos diluídos as digestões foram feitas com e sem o uso de peróxido de hidrogênio. Utilizou-se 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quando esse foi aplicado. Já para o ácido concentrado (14 mol/L) foram utilizados volumes de 3 e 6 mL do reagente. Os digeridos obtidos são apresentados na Figura 5.2.

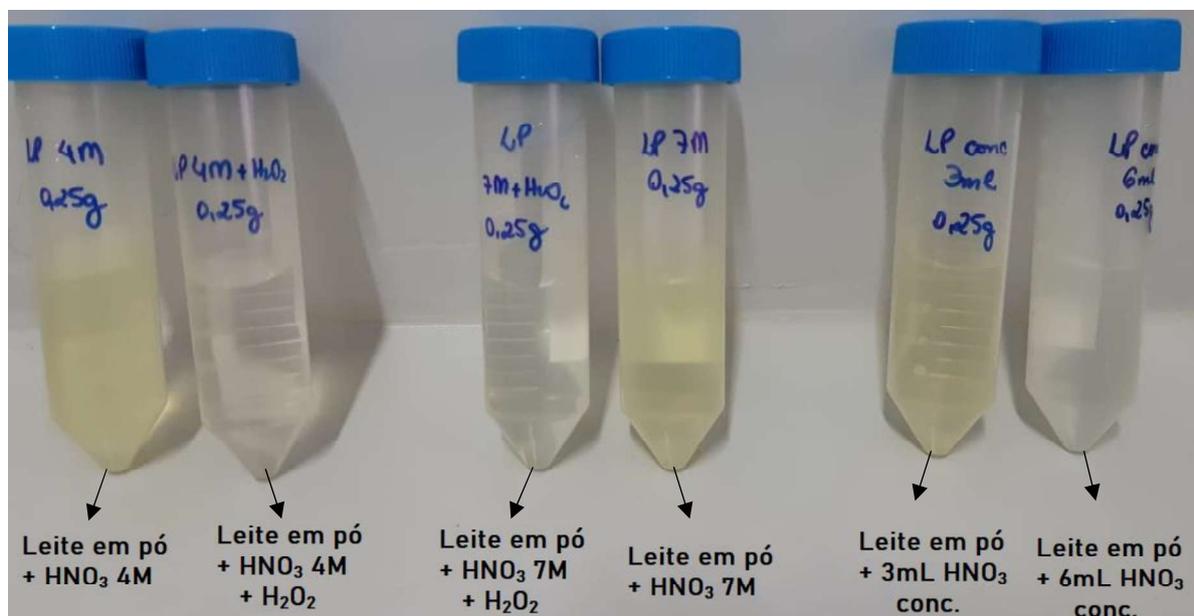


Figura 5. 2. Digeridos de leite em pó com diferentes concentrações de  $\text{HNO}_3$

Todas as digestões foram feitas utilizando-se uma massa de 250 mg de amostra. Na Figura 5.2, da esquerda para a direita, o primeiro frasco é a digestão realizada apenas com  $\text{HNO}_3$  4 mol/L, o segundo contém esse mesmo ácido mais a adição de 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os terceiro e quarto frascos mostram a digestão com  $\text{HNO}_3$  7 mol/L, com e sem a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nos quinto e sexto frascos foram utilizados 3 e 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado.

Em todas essas digestões a presença de gordura não foi notável como aconteceu com a digestão que utilizou apenas a solução de ácido nítrico 2 mol/L. Porém, é possível notar a diferença na coloração nos digeridos, percebendo que na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a solução se apresenta mais límpida, bem como na presença de 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado.

O uso de 6 mL de ácido concentrado para um volume final de 50 mL resultaria em uma acidez de aproximadamente 12 % (v/v) ou 1,68 mol/L. Essa concentração é considerada alta para introdução direta no ICP-MS, que, segundo

recomendações do fabricante deveria ser de aproximadamente 5%. Altos teores de acidez também podem prejudicar a análise no ICP-MS tanto por questões físicas, como o transporte e nebulização da amostra, como também por questões como alterações em processos de ionização para alguns elementos [84]. Portanto, uma diluição dos digeridos de pelo menos duas vezes seria recomendada antes da análise. Porém, essa diluição faria com que o limite de quantificação aumentasse, o que poderia prejudicar a quantificação de alguns elementos e suas concentrações limite conforme estabelecido na resolução RDC nº 193 da ANVISA [40].

Já para o uso de  $H_2O_2$ , no qual a digestão também se mostrou eficiente, pode-se observar durante a análise de brancos de digestão, a presença de contaminantes como o cromo. Para uma concentração de 4% (v/v) de  $H_2O_2$ , foram encontrados 20  $\mu\text{g/L}$  de Cr. A presença de contaminantes poderia elevar o limite de quantificação do método e, da mesma forma, afetar a quantificação dos limites estabelecidos pela normativa citada.

Como forma de verificar a eficiência da digestão, determinou-se a concentração de carbono dissolvido nas soluções. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.1. Assim, pode-se observar que os menores teores de carbono residual foram determinados para as amostras digeridas com 3 mL e 6 mL de  $HNO_3$  concentrado. Como esses resultados foram similares, é mais vantajoso a utilização de um menor volume de ácido nítrico para a digestão das amostras.

Tabela 5. 1. Carbono dissolvido nas amostras digeridas

Reagentes usados na digestão	Carbono (%)
$HNO_3$ 4 mol/L	0,31
$HNO_3$ 4 mol/L+ $H_2O_2$	0,25
$HNO_3$ 7 mol/L	0,25
$HNO_3$ 7 mol/L+ $H_2O_2$	0,22
$HNO_3$ conc. (3 mL)	0,14
$HNO_3$ conc. (6 mL)	0,15

Assim como já mencionado, o carbono é uma fonte de interferências para alguns elementos em ICP-MS e, por isso, é desejável que se tenha a menor concentração possível de carbono presente no digerido. O carbono pode causar interferências espectrais, como as poliatômicas, e interferências matriciais, causando, por exemplo, efeitos de transferência de carga que aumentam as intensidades de sinal para alguns elementos [44, 64, 85].

Como o uso de ácido nítrico concentrado além de obter-se um menor teor de carbono dissolvido, o que demonstra sua eficiência para a digestão da amostra mais complexa dentre as analisadas, a ausência do uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eliminou a contaminação por Cr apresentada nos brancos analíticos quando esse reagente foi utilizado. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizado foi o de pureza analítica e detectou-se a presença de contaminantes em sua composição. Porém, peróxido de hidrogênio com grau de pureza mais elevado poderia aumentar expressivamente o custo da análise. Ainda, o ácido nítrico é um reagente de fácil purificação, por destilação *sub-boiling*, o que o torna, inclusive, mais puro que reagentes ultrapuros comercializados, além do custo ser reduzido [43].

Além disso, a acidez final desse digerido foi em torno de 6% (v/v) ou 0,84 mol/L o que é compatível com a introdução dessa solução por nebulização pneumática no ICP-MS sem necessidade de realizar alguma diluição. Assim, optou-se por realizar a digestão com 3 mL de ácido nítrico concentrado em uma massa de 250 mg de amostra para um volume final de 50 mL.

## **5.2. Determinações elementares por ICP-MS**

As medidas realizadas por ICP-MS foram conduzidas no modo de análise KED, utilizando gás hélio, para minimizar interferências. As condições do equipamento utilizadas para análise são apresentadas na Tabela 4.2.

Pelo menos dois isótopos de cada elemento, quando aplicável, foram selecionados para as medidas por ICP-MS e essas massas foram baseadas no Manual de Análises Elementares do FDA [52]. Nesse manual não consta o elemento

estanho, mas para esse optou-se por determinar os dois isótopos mais abundantes:  $^{120}\text{Sn}$  e  $^{118}\text{Sn}$ .

Mais de uma razão  $m/z$  pode ser determinada por elemento como forma de monitoramento e comparação entre os isótopos, porém apenas uma deve ser utilizada para reportar os resultados obtidos. Preferencialmente opta-se por selecionar a massa mais abundante, porém em algumas vezes essas massas contêm interferentes comuns e estrategicamente é melhor que se escolha outra massa para reportar os resultados. Para esse método escolheram-se os seguintes isótopos para serem reportados:

- $^{75}\text{As}$ : esse elemento possui abundância de 100% nessa massa;
- $^{111}\text{Cd}$ : é a segunda massa mais abundante, porém a primeira ( $^{112}\text{Cd}$ ) possui interferências de mais fácil ocorrência como  $^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2$ ;
- $^{52}\text{Cr}$ : isótopo mais abundante;
- $^{65}\text{Cu}$ : segundo mais abundante, sendo o primeiro o  $^{63}\text{Cu}$ , cujas possíveis interferências são  $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}$  e  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ ;
- $^{202}\text{Hg}$ : isótopo mais abundante;
- $^{206,207,208}\text{Pb}$ : optou-se por reportar a soma dos isótopos, conforme apresentado no Manual de Análises Elementares do FDA [52];
- $^{60}\text{Ni}$ : segunda massa mais abundante, sendo a primeira  $^{58}\text{Ni}$  que possui interferências como  $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$ ;
- $^{78}\text{Se}$ : segundo mais abundante, porém o primeiro  $^{80}\text{Se}$ , possui a interferência  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ ;
- $^{120}\text{Sn}$ : massa mais abundante, possuindo interferências não muito comuns, como  $^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}$ .

Optou-se por realizar as determinações dos elementos todos no modo KED, utilizando gás hélio, para correção das interferências. Esse é um modo bem eficaz para minimizar as interferências espectrais (formação de poliátomos), até mesmo quando essas não são muito bem conhecidas ou definidas. Alguns elementos que não possuem interferências espectrais, como o mercúrio, poderiam ser determinados pelo modo *Standard*, no qual nenhum gás é usado para minimizar interferências. Porém, como todos os elementos podem ser quantificados no modo

KED, mesmo que haja perdas de sensibilidade, decidiu-se por mantê-los nesse método.

Determinar todos os elementos no mesmo modo de análise é vantajoso, pois reduz-se o tempo de medida. Os processos de pressurização e despressurização da célula de reação/colisão com o gás hélio levam cerca de 1 min cada um deles para ocorrer, devido à configuração do equipamento utilizado. Portanto, se houver mais de um modo de análise no mesmo procedimento, haverá a perda de 2 min por amostra apenas para injetar e remover o gás da célula. Removendo essa etapa e realizando todas as medidas em um único modo, uma redução de tempo é gerada e, conseqüentemente, economiza-se gás argônio considerando-se a diminuição do tempo de operação do equipamento.

Para verificar a eficácia do procedimento de determinação, as amostras foram preparadas com fortificação usando soluções padrão contendo os analitos. A recuperação dessas adições foi avaliada.

A primeira amostra analisada foi a de leite em pó integral. Para essa matriz os resultados de recuperação da maioria dos elementos mostraram-se satisfatórios, exceto para As e Se. Para esses dois analitos, as concentrações determinadas foram superestimadas conforme apresentado na Tabela 5.2. Para Se as recuperações ficaram em torno de 140 % enquanto para As chegaram até a mais de 150 %. As concentrações do nível baixo são de 0,05 µg/L, médio 0,3 µg/L e alto 1,0 µg/L para As, Cd, Hg e Pb. Para os demais elementos as concentrações desses níveis são 0,5, 3 e 10 µg/L, respectivamente.

Tabela 5. 2. Testes iniciais de recuperação

Nível de concentração	Recuperação (%)								
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Sn
Baixo	155	104	100	104	83	95	96	140	104
Médio	137	97	105	106	81	102	90	137	103
Alto	138	99	109	99	82	103	91	140	98

Uma das possíveis causas que justificam esses erros positivos para tais elementos seriam interferências que não estavam sendo suficientemente

corrigidas. A quantificação de ambos os elementos pode ser afetada quando há presença de cloro, pois esse pode se combinar com outros íons formando interferências poliatômicas de mesma razão massa/carga ( $m/z$ ) dos elementos de interesse, e. g.  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{40}\text{Ar}$  se combinando na  $m/z$  75, equivalente ao isótopo  $^{75}\text{As}$ , ou  $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2$  na  $m/z$  82, um dos isótopos do Se [62].

Partindo-se da ideia de que a vazão do gás hélio utilizado inicialmente, 4,5 mL/min, podia não ser suficiente, foi realizada a otimização dessa vazão. Para tal otimização, soluções dos analito com e sem a presença do interferente cloreto (adicionado com ácido clorídrico) foram analisadas. A otimização evidenciou que os valores ótimos para esse gás estariam entre 4,5 e 5 mL/min. A vazão foi então, aumentada para 5 mL/min nas análises, mas ainda assim os resultados continuavam superestimados.

Uma interferência matricial que também poderia afetar a quantificação de As e Se é o efeito de transferência de carga causado pela presença de carbono no plasma, o qual aumenta o sinal analítico desses elementos [85].

Supondo que uma interferência matricial como essa pudesse eventualmente estar causando esse desvio positivo, propôs-se uma diluição do aerossol feita com o gás argônio utilizando o sistema AMS (*All Matrix Solution*) como tentativa de minimizar e contornar esses efeitos. Para essa diluição, o gás argônio é introduzido em um ponto na câmara de nebulização, diminuindo a quantidade de matriz que atinge o plasma em cada instante devido à diluição feita ao aerossol antes do mesmo ser introduzido no plasma (um esquema do sistema AMS é apresentado na figura 5.3) [86].



Figura 5. 3. Esquema do sistema AMS

Para utilizar essa diluição, a vazão do gás de diluição deve ser alterada juntamente com a vazão do gás de nebulização, pois o somatório dessas não deve ser maior que o valor otimizado desse último. Esse valor otimizado é obtido em uma calibração diária realizada no equipamento com uma solução multielementar. Essa vazão de nebulização otimizada foi de 0,98 mL/min. Portanto, as vazões do gás de diluição e de nebulização foram sendo manualmente ajustadas de forma que o somatório dessas não fosse diferente de 0,98 mL/min. Primeiramente a vazão do AMS foi ajustada para 0,05 mL/min e a vazão do nebulizador, conseqüentemente, foi ajustada para 0,93 mL/min. Nesse primeiro ajuste observou-se melhora nos resultados recuperados, porém ainda havia um erro positivo. A vazão foi sendo ajustada até que os valores de 0,13 mL/min e 0,85 mL/min para os gases de diluição e de nebulização, respectivamente, se mostraram suficientes para obtenção de resultados adequados.

Essa correção nas determinações a partir do uso do AMS pode ter ocorrido, porque como a matriz sofre uma diluição antes de ser introduzida no plasma de argônio, por consequência, os efeitos matriciais são atenuados. Dessa forma, não irão influenciar a quantificação do As e do Se a ponto de existirem erros positivos acima dos considerados aceitáveis dentro da variação inerente ao processo analítico.

A diluição feita reduziu em torno de 2 vezes as intensidades de sinal dos analitos. Vale ressaltar que os demais analitos foram quantificados nessas mesmas condições, ou seja, todos sendo diluídos pelo gás argônio, e nenhuma recuperação foi prejudicada com o uso desse sistema. Além disso, conforme será discutido os parâmetros de desempenho resultantes foram adequados para atender a legislação em questão.

Os resultados obtidos para análise das amostras são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5. 3. Resultados das amostras de alimentos

Amostras	Resultados (mg/kg)								
	As	Cd	Pb	Sn	Cr	Cu	Se	Ni	Hg
Leite em pó integral	0,005	<LQ	0,027	0,109	0,248	0,431	0,135	0,151	<LQ
Fórmula infantil	0,005	0,001	<LQ	0,118	0,114	3,772	0,155	<LQ	<LQ
Complemento vitamínico	0,011	0,006	<LQ	0,039	0,143	7,002	<LQ	0,103	<LQ
Farinha Láctea	0,004	0,005	<LQ	<LQ	0,099	1,589	0,043	<LQ	<LQ
Cereal multocereais	0,011	0,004	<LQ	<LQ	0,125	1,532	<LQ	<LQ	<LQ
Cereal Milho	0,005	0,001	<LQ	<LQ	0,104	0,574	<LQ	<LQ	<LQ
Papinha - Mandioquinha	<LQ	<LQ	<LQ	0,391	<LQ	0,337	<LQ	<LQ	<LQ
Papinha - Frutas	0,005	<LQ	<LQ	0,523	<LQ	0,254	<LQ	<LQ	<LQ
Papinha - Arroz+frango+legumes	0,009	0,001	<LQ	0,092	<LQ	0,323	<LQ	<LQ	<LQ
<b>LQ (mg/kg)*</b>	0,002	0,0004	0,010	0,004	0,046	0,052	0,025	0,055	0,005

\*O cálculo do LQ será reportado durante a apresentação dos resultados de validação.

Para os elementos constantes na resolução RDC nº 193 da ANVISA (As, Cd, Pb e Sn), as concentrações das amostras não ultrapassaram os limites estabelecidos nessa normativa para todos os alimentos abordados. O Sn, por exemplo, só possui limite de concentração, nessa resolução, para alimentos enlatados, os quais seriam: o leite em pó, a fórmula infantil, o complemento vitamínico e as amostras de cereais. Já para o chumbo, o único alimento que ficou acima dos limites estabelecidos na norma foi o leite em pó, mas que não consta nos alimentos listados para esse elemento na normativa [40].

Como alguns desses elementos possuem uma essencialidade para o organismo humano, alguns desses estão presentes nos alimentos analisados sendo até reportados nas tabelas nutricionais em seus rótulos. Para a fórmula infantil, por exemplo, é informada a presença de 4 mg/kg de Cu e 0,14 mg/kg de Se. Para o complemento vitamínico a tabela nutricional traz as informações da concentração de Cu igual a 7,7 mg/kg, Se 0,07 mg/kg e Cr 0,22 mg/kg.

### 5.3. Validação do procedimento analítico

Na etapa de validação do procedimento desenvolvido alguns parâmetros foram comuns para as amostras, como os limites de detecção e quantificação e a linearidade. Enquanto os outros foram avaliados para cada matriz.

#### 5.3.1. Limites de detecção e quantificação

Como os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) são calculados a partir dos brancos de digestão, esses foram calculados para todos os elementos e puderam se estender a todas as matrizes. Os resultados obtidos para as sete replicatas dos brancos de digestão e o LD e LQ calculado para cada elemento são apresentados na Tabela 5.4. Nessa tabela também são apresentados os valores de média e desvio-padrão (s) os quais foram utilizados para o cálculo do LD e do LQ. Para apresentação dos valores dos limites em mg/kg, após calculado com as equações 2 e 3 da revisão bibliográfica, os resultados foram multiplicados pela diluição feita às amostras de 200 vezes (0,25 g de amostra para volume final de 50 mL).

Tabela 5. 4. Resultados teóricos de LD e LQ

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Se	Sn
<b>Resultado das replicatas (µg/L)</b>	0,003	0,0005	0,037	0,052	-0,003	0,007	0,147	-0,031	0,010
	0,002	0,0002	0,035	0,032	-0,002	0,010	0,152	-0,026	0,005
	0,003	0,0001	0,057	0,013	-0,003	0,006	0,178	-0,059	0,004
	0,003	0,0000	0,042	0,028	-0,003	0,011	0,156	-0,024	0,006
	0,001	0,0000	0,040	0,073	-0,003	0,018	0,167	-0,056	0,005
	0,003	0,0002	0,060	-0,009	-0,003	0,011	0,161	-0,039	0,002
	0,002	0,0005	0,048	0,028	-0,003	0,012	0,146	-0,023	0,009
<b>média (µg/L)</b>	0,003	0,0002	0,045	0,031	-0,003	0,011	0,158	-0,037	0,006
<b>s (µg/L)</b>	0,001	0,0002	0,010	0,026	0,001	0,004	0,011	0,015	0,003
<b>LD (µg/kg)</b>	1,03	0,16	21,43	14,91	4,78	5,06	35,66	15,75	1,07
<b>LQ (µg/kg)</b>	2,33	0,43	45,77	52,38	5,15	10,17	55,21	25,20	3,52

Esses limites apresentados na Tabela 5.4 são considerados limites teóricos, pois foram obtidos apenas a partir do cálculo com os resultados dos brancos de digestão. Para comprovação experimental, foram analisadas soluções fortificadas nas concentrações encontradas experimentalmente. Esses resultados da comprovação experimental do LD e LQ são apresentados na Tabela 5.5 juntamente com os resultados de CV e Recuperação utilizados para avaliar se os resultados estavam adequados [13].

Tabela 5. 5. Comprovação experimental do LQ

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Se</b>	<b>Sn</b>
	0,0024	0,0005	0,059	0,056	0,006	0,010	0,058	0,026	0,003
	0,0021	0,0004	0,039	0,054	0,004	0,011	0,064	0,026	0,002
<b>Resultado das replicatas (mg/kg)</b>	0,0020	0,0005	0,047	0,052	0,006	0,011	0,057	0,024	0,004
	0,0026	0,0004	0,054	0,061	0,004	0,011	0,054	0,025	0,002
	0,0022	0,0006	0,057	0,066	0,004	0,010	0,056	0,024	0,004
	0,0023	0,0003	0,032	0,051	0,003	0,010	0,065	0,024	0,004
	0,0025	0,0004	0,052	0,053	0,005	0,011	0,053	0,024	0,004
<b>média (mg/kg)</b>	0,0023	0,0005	0,049	0,056	0,004	0,011	0,058	0,025	0,003
<b>Rec (%)</b>	98	105	106	107	87	104	105	98	92
<b>CV (%)</b>	9	18	21	10	21	5	8	5	20

Para essas faixas de concentração, conforme apresentado na Tabela 4.6, a recuperação pode variar entre 60 e 115 % e o CV pode ser no máximo 21 %. Portanto, todos os limites obtidos teoricamente puderam ser comprovados experimentalmente e por isso eles podem ser adotados para o procedimento desenvolvido. Adicionalmente, os LQs obtidos abrangem os limites para os contaminantes estabelecidos na RDC nº 193.

### 5.3.2. Linearidade

Como as concentrações das soluções para as curvas analíticas de todas as matrizes possuem a mesma faixa de concentração, esse parâmetro é comum para as amostras estudadas. A linearidade foi estudada para todos os elementos, mas, assim como para o LD e LQ, se aplicou a todas as matrizes.

Na sequência serão apresentados os resultados e testes estatísticos realizados para avaliação da linearidade para cada analito.

## Arsênio

Na Tabela 5.6 são apresentados os dados para avaliação da linearidade do elemento arsênio, a equação da reta formada com os dados além dos coeficientes de correlação ( $r$ ) e de determinação ( $r^2$ ). Na Figura 5.4 está a representação gráfica da curva analítica de Arsênio plotada a partir dos dados da Tabela 5.6.

Tabela 5. 6. Dados para linearidade – Arsênio

<b>Arsênio</b>			
<b>Concentração (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b>Intensidade (cps)</b>		
0,05	96,2	84,7	88,4
0,1	158,9	155,3	160,0
0,3	514,9	460,2	504,9
0,5	795,4	761,1	826,7
1	1575,0	1524,3	1586,3
<b>Equação</b>	$y=1552,977x +13,825$		
<b>Coefficiente de Correlação (<math>r</math>)</b>	0,9999		
<b>Coefficiente de Determinação (<math>r^2</math>)</b>	0,9998		

Regressão dos Minimos Quadrados Ordinários (MMQO)



Figura 5. 4. Regressão linear para a curva analítica de Arsênio

A regressão foi considerada linear, pois o coeficiente  $r$  está acima de 0,990 [87]. O modelo utilizado para obtenção da equação da curva analítica foi o Método dos Mínimos Quadrados Ordinários (MMQO), pois, segundo o teste de Cochran, o conjunto de dados é homocedástico. Como as variâncias são homogêneas, pode-se dizer que não há necessidade de ponderar cada ponto da curva com um peso diferente baseado na variância do mesmo. O resultado do teste de Cochran, bem como os demais cálculos estatísticos realizados, são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5. 7. Testes estatísticos para Linearidade do As

<b>Avaliação da Homocedasticidade (Teste Cochran)</b>				
C. Calculado	0,357	C. Tabelado	0,684	Homocedástico
<b>Teste de Normalidade para Resíduos (Shapiro-wilk)</b>				
W Calculado	0,974	W Tabelado	0,881	Os resíduos possuem distribuição normal.
<b>Teste de Independência para Resíduos (Durbin-Watson)</b>				
D Calculado	2,83	D Tabelado	1,5	Independente
<b>Teste Anova</b>				
F Calculado	12182,79	F Tabelado	17,44	Y efetivamente varia em função de X.
<b>Teste de Significância para Intercepto (teste t)</b>				
t Calculado	3,157	t Tabelado	4,3	Não existe diferença entre o valor médio b experimental e o valor 0.

Com relação à regressão, o teste ANOVA comprovou que Y varia efetivamente em função da variação de X, o que demonstra que o método tem uma boa resposta em questão de variação de intensidade proporcionalmente à alteração dos valores de concentração. O teste de significância para o Intercepto certificou que não existe diferença significativa entre o valor do coeficiente linear e o valor zero.

Com o teste de Shapiro-Wilk foi possível observar que os resíduos da regressão possuem distribuição normal, o que demonstra que não há tendências nesses resíduos. Sendo que tendências nos resíduos podem indicar algum erro (positivo ou negativo) nas medições. Esses resíduos podem ser avaliados graficamente pela Figura 5.5. Ainda, o teste de Grubbs realizado nesses valores não

indicou a presença de nenhum valor discrepante (*outlier*). O teste de Durbin-Watson comprovou que não dependência entre os resíduos.



Figura 5. 5. Resíduos da regressão linear do As

Após os testes aplicados terem apresentado resultados estatisticamente satisfatórios, foi possível comprovar a linearidade do elemento As determinado nas condições estipuladas pelo procedimento na faixa de 0,05 a 1 µg/L.

## Cádmio

Com comportamento semelhante ao arsênio, os dados para avaliação da linearidade de cádmio são apresentados na Tabela 5.8, juntamente com a equação da reta e os coeficientes  $r$  e  $r^2$ . O gráfico dos dados também foi similar ao do elemento As, assim como para os demais elementos. Os testes estatísticos aplicados são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5. 8. Dados para linearidade – Cádmi

<b>Cádmi</b>			
<b>Concentração (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b>Intensidade (cps)</b>		
0,05	75,3	64,7	70,4
0,1	137,1	119,3	127,6
0,3	421,3	410,7	420,2
0,5	676,9	630,5	666,0
1	1335,4	1303,2	1345,0
<b>Equação</b>	$y=1324,029x + 3,869$		
<b>Coefficiente de Correlação (r)</b>	0,9998		
<b>Coefficiente de Determinação (<math>r^2</math>)</b>	0,9996		

Tabela 5. 9. Testes estatísticos para Linearidade do Cd

<b>Avaliação da Homocedasticidade (Teste Cochran)</b>				
C. Calculado	0,487	C. Tabelado	0,684	Homocedástico
<b>Teste de Normalidade para Resíduos (Shapiro-wilk)</b>				
W Calculado	0,936	W Tabelado	0,881	Os resíduos possuem distribuição normal.
<b>Teste de Independência para Resíduos (Durbin-Watson)</b>				
D Calculado	2,179	D Tabelado	1,5	Independente
<b>Teste Anova</b>				
F Calculado	7779,9	F Tabelado	17,44	Y efetivamente varia em função de X.
<b>Teste de Significância para Intercepto (teste t)</b>				
t Calculado	0,961	t Tabelado	4,3	Não existe diferença entre o valor médio b experimental e o valor 0.

Todos os testes realizados para a regressão desse elemento também se mostraram satisfatórios. A equação da regressão foi calculada com uso do MMQO. Os resíduos, apresentados na figura 5.6, não apresentaram nenhum outlier, dependência ou tendência.

Gráficos de Resíduos

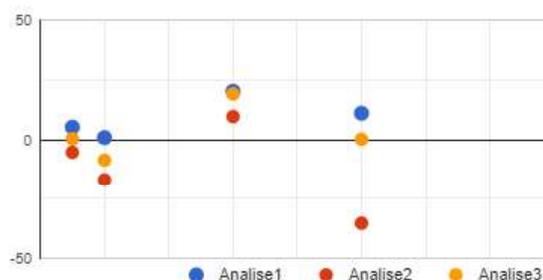


Figura 5. 6. Resíduos da regressão linear do Cd

A regressão para o elemento Cd também foi considerada satisfatória para a faixa de concentração de 0,05 a 1 µg/L.

### Cobre

Os dados da linearidade de cobre são apresentados na Tabela 5.10, juntamente com a equação da reta e os coeficientes  $r$  e  $r^2$ . Essa equação também foi calculada utilizando-se o MMQO.

Tabela 5. 10. Dados para linearidade – Cobre

Cobre			
Concentração (µg/L)	Intensidade (cps)		
0,5	2574,9	2792,5	3219,3
1	4832,4	5260,3	6029,5
3	14348,3	15319,1	17118,9
5	23057,9	25007,4	26919,8
10	48994,1	50442,2	54471,7
<b>Equação</b>	$y=5085,955x +190,663$		
<b>Coefficiente de Correlação (r)</b>	0,9998		
<b>Coefficiente de Determinação (r<sup>2</sup>)</b>	0,9997		

Os resultados dos testes estatísticos são apresentados na Tabela 5.11. Todos os testes comprovaram a linearidade do método.

Tabela 5. 11. Testes estatísticos para Linearidade do Cu

<b>Avaliação da Homocedasticidade (Teste Cochran)</b>				
C. Calculado	0,566	C. Tabelado	0,684	Homocedastico
<b>Teste de Normalidade para Resíduos (Shapiro-wilk)</b>				
W Calculado	0,961	W Tabelado	0,881	Os residuos possuem distribuição normal.
<b>Teste de Independência para Resíduos (Durbin-Watson)</b>				
D Calculado	2,15	D Tabelado	1,5	Independente
<b>Teste Anova</b>				
F Calculado	9142,6	F Tabelado	17,44	Y efetivamente varia em função de X.
<b>Teste de Significância para Intercepto (teste t)</b>				
t Calculado	0,779	t Tabelado	4,3	Não existe diferença entre o valor médio b experimental e o valor 0.

Quanto aos resíduos dessa correlação, os quais são graficamente apresentados na Figura 5.7, esses se mostraram independentes além de não apresentarem tendência em sua distribuição e nenhum valor discrepante.

Gráficos de Resíduos

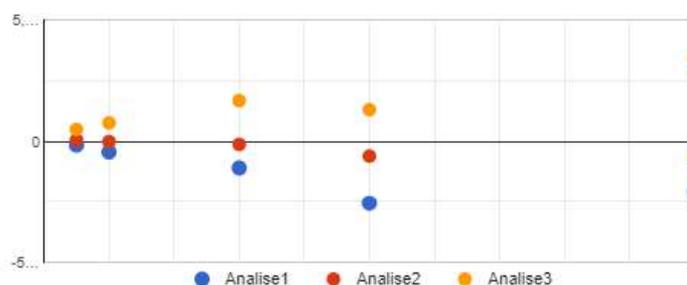


Figura 5. 7. Resíduos da regressão linear do Cu

## Crômio

A Tabela 5.12 apresenta os dados da linearidade de crômio e a equação da reta, a qual foi calculada pelo método do MMQO, além dos coeficientes  $r$  e  $r^2$ .

Tabela 5. 12. Dados para linearidade – Crômio

<b>Crômio</b>			
<b>Concentração (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b>Intensidade (cps)</b>		
0,5	7116,0	6842,3	6551,9
1	10104,0	9719,5	9297,2
3	21955,7	21291,4	20510,3
5	33231,9	32492,2	31122,8
10	62211,2	61170,5	59150,2
<b>Equação</b>	$y=5677,983x +4040,339$		
<b>Coefficiente de Correlação (<math>r</math>)</b>	1		
<b>Coefficiente de Determinação (<math>r^2</math>)</b>	1		

Os testes estatísticos realizados (Tabela 5.13) comprovaram a homocedasticidade dos dados e a efetiva variação de  $Y$  em função de  $X$ . Os testes também mostraram a independência dos resíduos, os quais são apresentados na Figura 5.8, e sua distribuição normal.

Contudo, para crômio houve diferença significativa entre o valor do intercepto e o valor zero (a reta não passa pela origem). Assim como indicado pelo Guia nº 10 da ANVISA [87], espera-se que essa diferença não exista, mas caso ocorra, recomenda-se avaliar o impacto da mesma na linearidade do método. Como os demais parâmetros estatísticos se mostraram satisfatórios, é possível afirmar que a linearidade não é afetada por esse valor. Além disso, também como recomendado pelo Guia nº 10, em toda rotina de análise será utilizada uma curva de calibração para realização das medidas.

Tabela 5. 13. Testes estatísticos para Linearidade do Cr

<b>Avaliação da Homocedasticidade (Teste Cochran)</b>				
C. Calculado	0,559	C. Tabelado	0,684	Homocedastico
<b>Teste de Normalidade para Resíduos (Shapiro-wilk)</b>				
W Calculado	0,963	W Tabelado	0,881	Os residuos possuem distribuição normal.
<b>Teste de Independência para Resíduos (Durbin-Watson)</b>				
D Calculado	2,318	D Tabelado	1,5	Independente
<b>Teste Anova</b>				
F Calculado	101973	F Tabelado	17,44	Y efetivamente varia em função de X.
<b>Teste de Significância para Intercepto (teste t)</b>				
t Calculado	24,058	t Tabelado	4,3	Existe diferença entre o valor médio b experimental e o valor 0.



Figura 5. 8. Resíduos da regressão linear do Cr

## Mercúrio

Os dados da linearidade do elemento Hg são apresentados na Tabela 5.14. A equação da reta também foi calculada pelo método do MMQO e o coeficiente  $r$  acima de 0,990 [87] comprovam a correlação da curva analítica.

Tabela 5. 14. Dados para linearidade – Mercúrio

<b>Mercúrio</b>			
<b>Concentração (µg/L)</b>		<b>Intensidade (cps)</b>	
0,05		381,3	355,3 395,8
0,1		766,7	645,6 729,4
0,3		1791,2	1661,2 1657,4
0,5		2674,7	2663,4 2579,6
1		4779,9	4795,0 5282,1
<b>Equação</b>		$y=4529,997x +286,134$	
<b>Coefficiente de Correlação (r)</b>		0,9989	
<b>Coefficiente de Determinação (r<sup>2</sup>)</b>		0,9978	

Os testes estatísticos (Tabela 5.15) demonstraram comportamento semelhante à linearidade do Cr. Os resíduos (Figura 5.9) se apresentaram independentes, sem presença de *outliers* e com distribuição normal.

Tabela 5. 15. Testes estatísticos para Linearidade do Hg

<b>Avaliação da Homocedasticidade (Teste Cochran)</b>				
C. Calculado	0,29	C. Tabelado	0,684	Homocedastico
<b>teste de Normalidade para Resíduos (Shapiro-wilk)</b>				
W Calculado	0,957	W Tabelado	0,881	Os residuos possuem distribuição normal.
<b>Teste de Independência para Resíduos (Durbin-Watson)</b>				
D Calculado	0,895	D Tabelado	1,5	Não Independente
<b>Teste Anova</b>				
F Calculado	1343,6	F Tabelado	17,44	Y efetivamente varia em função de X.
<b>Teste de Significância para Intercepto (teste t)</b>				
t Calculado	6,712	t Tabelado	4,3	Existe diferença entre o valor médio b experimental e o valor 0.



Figura 5. 9. Resíduos da regressão linear do Hg

## Níquel

A Tabela 5.16 traz as informações sobre a linearidade do elemento níquel. Para esse elemento a equação da reta também foi calculada pelo método dos MMQO e o  $r$  e  $r^2$  se apresentaram satisfatórios.

Tabela 5. 16. Dados para linearidade – Níquel.

<b>Níquel</b>			
<b>Concentração (µg/L)</b>	<b>Intensidade (cps)</b>		
0,5	3187,5	3821,2	6021,5
1	4848,2	5918,6	8407,8
3	12341,3	13796,0	17075,1
5	19118,3	21437,2	24911,5
10	38542,1	41646,4	46429,3
<b>Equação</b>	$y=3879,294x +2206,587$		
<b>Coefficiente de Correlação (r)</b>	1		
<b>Coefficiente de Determinação (r<sup>2</sup>)</b>	0,9999		

Na Tabela 5.17 são apresentados os testes estatísticos os quais foram semelhantes aos testes de Cr e Hg. Os resíduos, que também apresentaram comportamento semelhante aos demais elementos, são apresentados na Figura 5.10.

Tabela 5. 17. Testes estatísticos para Linearidade do Ni

<b>Avaliação da Homocedasticidade (Teste Cochran)</b>				
C. Calculado	0,369	C. Tabelado	0,684	Homocedastico
<b>Teste de Normalidade para Resíduos (Shapiro-wilk)</b>				
W Calculado	0,971	W Tabelado	0,881	Os resíduos possuem distribuição normal.
<b>Teste de Independência para Resíduos (Durbin-Watson)</b>				
D Calculado	2,481	D Tabelado	1,5	Independente
<b>Teste Anova</b>				
F Calculado	37719,467	F Tabelado	17,44	Y efetivamente varia em função de X.
<b>Teste de Significância para Intercepto (teste t)</b>				
t Calculado	20,638	t Tabelado	4,3	Existe diferença entre o valor médio b experimental e o valor 0.



Figura 5. 10. Resíduos da regressão linear do Ni

## Chumbo

Para a linearidade do chumbo a equação da reta também pôde ser calculada usando o método do MMQO, e os valores de  $r$  e  $r^2$  também se apresentaram satisfatórios. Os dados utilizados para cálculo desses parâmetros são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5. 18. Dados para linearidade – Chumbo

<b>Chumbo</b>			
<b>Concentração (µg/L)</b>	<b>Intensidade (cps)</b>		
0,05	2231,6	2319,6	2389,0
0,1	4128,0	4151,3	4278,9
0,3	12253,6	12295,2	12372,8
0,5	19643,5	19238,0	20357,1
1	40004,4	38899,5	40364,5
<b>Equação</b>	$y=39383,716x +302,151$		
<b>Coefficiente de Correlação (r)</b>	0,9999		
<b>Coefficiente de Determinação (r<sup>2</sup>)</b>	0,9999		

Os testes estatísticos realizados, os quais tiveram resultados parecidos com os realizados para Cr, Hg e Ni, são apresentados na Tabela 5.19. Os resíduos, que foram considerados estatisticamente independentes e com distribuição normal, são apresentados na Figura 5.11.

Tabela 5. 19. Testes estatísticos para Linearidade do Pb

<b>Avaliação da Homocedasticidade (Teste Cochran)</b>				
C. Calculado	0,633	C. Tabelado	0,684	Homocedastico
<b>Teste de Normalidade para Resíduos (Shapiro-wilk)</b>				
W Calculado	0,927	W Tabelado	0,881	Os residuos possuem distribuição normal.
<b>Teste de Independência para Resíduos (Durbin-Watson)</b>				
D Calculado	2,607	D Tabelado	1,5	Independente
<b>Teste Anova</b>				
F Calculado	25707,4	F Tabelado	17,44	Y efetivamente varia em função de X.
<b>Teste de Significância para Intercepto (teste t)</b>				
t Calculado	4,379	t Tabelado	4,3	Existe diferença entre o valor médio b experimental e o valor 0.

Gráficos de Resíduos

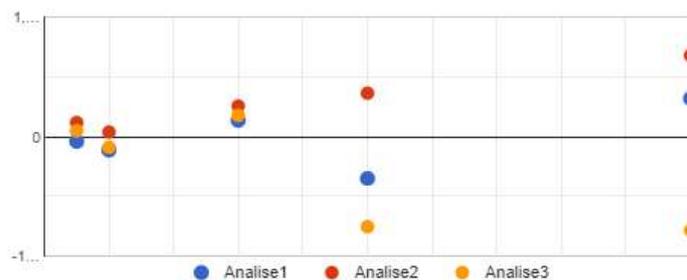


Figura 5. 11. Resíduos da regressão linear do Pb

## Selênio

Os dados para o estudo de linearidade do elemento Selênio são apresentados na Tabela 5.20. Igualmente aos demais elementos, a equação da reta foi calculada no método MMQO e os coeficientes  $r$  e  $r^2$  foram considerados satisfatórios.

Tabela 5. 20. Dados para linearidade – Selênio

Selênio			
Concentração (µg/L)	Intensidade (cps)		
0,5	46,6	43,2	45,3
1	75,5	75,3	77,2
3	203,7	201,7	213,2
5	319,7	317,9	333,0
10	642,4	646,6	645,7
<b>Equação</b>	$y=39383,716x +302,151$		
<b>Coefficiente de Correlação (r)</b>	0,9999		
<b>Coefficiente de Determinação (r<sup>2</sup>)</b>	0,9999		

Os testes estatísticos também se comportaram de forma semelhante aos demais elementos e são apresentados na Tabela 5.21. A representação gráfica dos resíduos pode ser vista na Figura 5.12. Os resíduos dessa regressão

apresentaram distribuição normal, independência e ausência de valores discrepantes.

Tabela 5. 21. Testes estatísticos para Linearidade do Se

<b>Avaliação da Homocedasticidade (Teste Cochran)</b>				
C. Calculado	0,593	C. Tabelado	0,684	Homocedastico
<b>Teste de Normalidade para Resíduos (Shapiro-wilk)</b>				
W Calculado	0,905	W Tabelado	0,881	Os residuos possuem distribuição normal.
<b>Teste de Independência para Resíduos (Durbin-Watson)</b>				
D Calculado	2,341	D Tabelado	1,5	Independente
<b>Teste Anova</b>				
F Calculado	17403,38	F Tabelado	17,44	Y efetivamente varia em função de X.
<b>Teste de Significância para Intercepto (teste t)</b>				
t Calculado	6,879	t Tabelado	4,3	Existe diferença entre o valor médio b experimental e o valor 0.



Figura 5. 12. Resíduos da regressão linear do Se

## Estanho

Na Tabela 5.22 os dados da linearidade do Sn são apresentados. Como para todos os outros elementos o valor de  $r$  e  $r^2$  foram adequados e a equação da reta foi calculada pelo MMQO.

Tabela 5. 22. Dados para linearidade – Estanho

<b>Estanho</b>			
<b>Concentração (µg/L)</b>	<b>Intensidade (cps)</b>		
0,5	1303,8	1293,4	1294,7
1	2552,0	2477,8	2576,0
3	7700,5	7736,5	8014,0
5	12683,9	12911,4	13382,3
10	25539,5	26048,4	26599,4
<b>Equação</b>	$y=2609,362x -35,606$		
<b>Coefficiente de Correlação (r)</b>	1		
<b>Coefficiente de Determinação (r<sup>2</sup>)</b>	1		

Para o estudo de linearidade do estanho, os testes estatísticos aplicados (Tabela 5.23) aos dados também se mostraram semelhantes aos demais elementos.

Tabela 5. 23. Testes estatísticos para Linearidade do Sn

<b>Avaliação da Homocedasticidade (Teste Cochran)</b>				
C. Calculado	0,639	C. Tabelado	0,684	Homocedastico
<b>Teste de Normalidade para Resíduos (Shapiro-wilk)</b>				
W Calculado	0,922	W Tabelado	0,881	Os resíduos possuem distribuição normal.
<b>Teste de Independência para Resíduos (Durbin-Watson)</b>				
D Calculado	2,286	D Tabelado	1,5	Independente
<b>Teste Anova</b>				
F Calculado	372367,11	F Tabelado	17,44	Y efetivamente varia em função de X.
<b>Teste de Significância para Intercepto (teste t)</b>				
t Calculado	1,251	t Tabelado	4,3	Não existe diferença entre o valor médio b experimental e o valor 0.

A plotagem dos resíduos é apresentada na Figura 5.13. Os resíduos não apresentaram tendência, nem valores discrepantes ou correlação entre eles.



Figura 5. 13. Resíduos da regressão linear do Sn

### 5.3.3. Seletividade

Como o teste de seletividade apresentou comportamento semelhante para todas as amostras estudadas, nesse item serão apresentados apenas os resultados das amostras de leite em pó, cereal infantil multicereais e da “papinha” de frango, legumes e arroz. Essas amostras serão apresentadas neste subitem pois são, respectivamente, a matriz de leite mais complexa, a amostra mais complexa de cereais e a amostra mais complexa dos alimentos de transição. Para o teste de seletividade das demais amostras os resultados serão apresentados no Apêndice A.

#### 5.3.3.1. Leite em pó

Os dados para cálculo do FMN, bem como o valor de CV para os FMN's, para a amostra de leite em pó são apresentados por elemento nas Tabelas 5.24 a 5.32. Nas tabelas são apresentadas as concentrações dos analitos tanto na presença de amostra (a qual foi fortificada com solução padrão) quanto apenas na matriz ácida (branco de digestão fortificado). Da mesma forma são apresentadas as respostas do padrão interno dos respectivos elementos, em unidade de cps (contagens por segundo). Esses dados foram coletados em 7 replicatas independentes e em 3 níveis de concentração, sendo para As, Cd, Pb e Hg o nível

baixo 0,05 µg/L, nível médio 0,3 µg/L e nível alto 1,0 µg/L, e para os demais elementos concentrações 10 vezes maiores.

Tabela 5. 24. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para As

		Analito: As (µg/L) / PI: Ge (cps)						CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,05	0,049	0,05	0,05	0,052	0,057	0,048
	Resposta analito solvente	0,046	0,049	0,051	0,05	0,052	0,048	0,051
	Resposta do PI na matriz	13580	13546	13563	13700	13493	13590	13260
	Resposta do PI no solvente	20789	20699	20539	20514	24570	20770	20644
	FMN	1,66	1,53	1,48	1,50	1,82	1,81	1,47
Médio	Resposta analito matriz	0,365	0,305	0,334	0,325	0,306	0,324	0,333
	Resposta analito solvente	0,278	0,289	0,295	0,295	0,292	0,293	0,29
	Resposta do PI na matriz	13176	13194	13219	13391	13417	13120	13373
	Resposta do PI no solvente	20931	20636	20382	20515	20273	20294	20392
	FMN	2,09	1,65	1,75	1,69	1,58	1,71	1,75
Alto	Resposta analito matriz	0,998	1,041	0,993	1,035	0,988	0,99	0,954
	Resposta analito solvente	0,937	0,955	0,948	0,961	0,989	0,977	0,967
	Resposta do PI na matriz	13482	13510	13506	13422	13324	13043	13215
	Resposta do PI no solvente	20327	20696	20501	20259	20411	20342	20286
	FMN	1,61	1,67	1,59	1,63	1,53	1,58	1,51

Tabela 5. 25. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Se

		Analito: Se (µg/L) / PI: Rh (cps)						CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,645	0,503	0,594	0,593	0,613	0,537	0,731
	Resposta analito solvente	0,494	0,534	0,5	0,456	0,584	0,473	0,539
	Resposta do PI na matriz	22519	22178	22324	22082	21567	21609	21189
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639
	FMN	1,41	1,04	1,31	1,45	1,20	1,30	1,58
Médio	Resposta analito matriz	3,32	3,449	3,331	3,494	3,378	3,484	3,735
	Resposta analito solvente	2,884	2,861	2,829	2,896	2,792	2,952	2,919
	Resposta do PI na matriz	20746	20910	20994	21192	21149	20748	21052
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24798	24280	24528	24082	24584
	FMN	1,36	1,41	1,39	1,38	1,40	1,37	1,49
Alto	Resposta analito matriz	11,268	11,333	11,291	11,39	11,05	10,92	11,646
	Resposta analito solvente	9,281	9,224	9,326	9,297	9,343	9,405	9,488
	Resposta do PI na matriz	21228	20981	21115	20731	20684	20717	22316
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24753	24472	24130	24428	24316
	FMN	1,40	1,44	1,42	1,45	1,38	1,37	1,34

Tabela 5. 26. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Cd

		Analito: Cd (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,049	0,052	0,046	0,05	0,052	0,059	0,049	7,07
	Resposta analito solvente	0,049	0,049	0,046	0,047	0,048	0,05	0,049	
	Resposta do PI na matriz	22519	22178	22324	22196	21567	21609	21189	
	Resposta do PI no solvente	24920	24320	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	1,11	1,16	1,10	1,18	1,23	1,35	1,16	
Médio	Resposta analito matriz	0,323	0,302	0,307	0,317	0,315	0,317	0,328	4,73
	Resposta analito solvente	0,287	0,295	0,294	0,302	0,298	0,291	0,287	
	Resposta do PI na matriz	20746	20910	20994	21192	21149	20748	21052	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24798	24528	24082	24437	24584	
	FMN	1,33	1,20	1,23	1,21	1,20	1,28	1,33	
Alto	Resposta analito matriz	1,032	1,055	1,01	1,017	1,055	1,009	1,054	3,9
	Resposta analito solvente	0,978	0,98	0,976	0,978	0,958	0,972	0,996	
	Resposta do PI na matriz	21228	20981	21115	20885	20731	20684	22316	
	Resposta do PI no solvente	24667	24753	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	1,23	1,27	1,20	1,20	1,30	1,23	1,15	

Tabela 5. 27. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Pb

		Analito: Pb (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,044	0,048	0,048	0,047	0,055	0,047	0,05	10,24
	Resposta analito solvente	0,065	0,063	0,061	0,065	0,059	0,057	0,057	
	Resposta do PI na matriz	29906	30490	30501	30721	30829	30809	31390	
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	0,55	0,61	0,64	0,58	0,74	0,66	0,69	
Médio	Resposta analito matriz	0,276	0,267	0,269	0,274	0,282	0,266	0,276	3,33
	Resposta analito solvente	0,295	0,303	0,302	0,301	0,301	0,308	0,301	
	Resposta do PI na matriz	31113	31550	31496	31764	31845	31635	31773	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	0,74	0,68	0,69	0,70	0,71	0,67	0,71	
Alto	Resposta analito matriz	0,909	0,92	0,915	0,923	0,917	0,921	0,916	1,8
	Resposta analito solvente	0,986	0,992	0,992	0,995	1,004	0,982	0,997	
	Resposta do PI na matriz	31853	31849	32218	32140	31836	32482	33003	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	0,71	0,72	0,70	0,70	0,70	0,71	0,68	

Tabela 5. 28. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Hg

		Analito: Hg (µg/L) / PI: Ir (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,048	0,045	0,045	0,049	0,05	0,049	0,044	6,08
	Resposta analito solvente	0,042	0,042	0,043	0,042	0,043	0,042	0,042	
	Resposta do PI na matriz	31745	31611	31417	31133	30253	30106	29619	
	Resposta do PI no solvente	48787	47870	48810	48498	48715	48588	48977	
	FMN	1,76	1,62	1,63	1,82	1,87	1,88	1,73	
Médio	Resposta analito matriz	0,281	0,286	0,292	0,322	0,296	0,297	0,301	4,75
	Resposta analito solvente	0,263	0,25	0,261	0,259	0,256	0,254	0,265	
	Resposta do PI na matriz	29381	28964	29277	29485	29667	29147	29694	
	Resposta do PI no solvente	47915	48738	48755	48119	47993	47761	47704	
	FMN	1,74	1,93	1,86	2,03	1,87	1,92	1,82	
Alto	Resposta analito matriz	0,982	0,932	0,945	0,954	0,937	0,934	0,975	2,88
	Resposta analito solvente	0,846	0,855	0,847	0,857	0,854	0,894	0,846	
	Resposta do PI na matriz	29496	29592	29765	29356	29139	28945	31315	
	Resposta do PI no solvente	48499	48942	48636	47658	47587	48195	48300	
	FMN	1,91	1,80	1,82	1,81	1,79	1,74	1,78	

Tabela 5. 29. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Cu

		Analito: Cu (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,41	0,506	0,537	0,533	0,49	0,519	0,567	12,13
	Resposta analito solvente	0,571	0,601	0,607	0,641	0,558	0,573	0,556	
	Resposta do PI na matriz	22519	22178	22324	22196	22082	21567	21609	
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	0,78	0,93	0,98	0,92	0,98	1,04	1,16	
Médio	Resposta analito matriz	2,62	2,705	3,818	2,725	2,521	3,105	2,983	14,54
	Resposta analito solvente	3,01	3,006	3,055	2,997	3,002	3,077	2,992	
	Resposta do PI na matriz	20910	20994	20930	21192	21149	20748	21052	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	1,02	1,05	1,45	1,05	0,96	1,19	1,16	
Alto	Resposta analito matriz	9,494	9,577	9,651	9,651	9,562	9,302	9,741	2,39
	Resposta analito solvente	9,944	9,851	9,984	9,889	9,805	9,911	9,887	
	Resposta do PI na matriz	21228	20981	21115	20885	20731	20717	22316	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24753	24472	24130	24415	24316	
	FMN	1,10	1,14	1,13	1,14	1,14	1,11	1,07	

Tabela 5. 30. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Cr

		Analito: Cr (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,459	0,561	0,513	0,52	0,46	0,505	0,422	9,22
	Resposta analito solvente	0,501	0,516	0,501	0,488	0,518	0,472	0,468	
	Resposta do PI na matriz	29906	30501	30721	30829	30908	30809	31390	
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	0,75	0,88	0,82	0,85	0,71	0,86	0,71	
Médio	Resposta analito matriz	2,815	3,215	3,032	3,154	3,168	3,201	3,154	4,54
	Resposta analito solvente	2,905	2,904	2,865	2,963	2,867	2,95	2,944	
	Resposta do PI na matriz	31715	31113	31550	31496	31764	31845	31635	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24798	24280	24528	24082	24437	
	FMN	0,75	0,87	0,83	0,82	0,85	0,82	0,83	
Alto	Resposta analito matriz	10,767	10,79	10,95	10,762	10,958	11,039	10,916	2,07
	Resposta analito solvente	9,719	9,802	9,775	9,729	9,74	9,69	9,82	
	Resposta do PI na matriz	31853	31849	32218	32514	31836	32482	33003	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	0,85	0,85	0,85	0,82	0,86	0,86	0,82	

Tabela 5. 31. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Ni

		Analito: Ni (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,455	0,469	0,517	0,464	0,492	0,454	0,454	4,67
	Resposta analito solvente	0,46	0,48	0,481	0,437	0,471	0,47	0,456	
	Resposta do PI na matriz	29906	30490	30501	30721	30721	30809	31390	
	Resposta do PI no solvente	31390	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	0,80	0,79	0,87	0,85	0,83	0,77	0,87	
Médio	Resposta analito matriz	2,755	2,941	2,985	3,144	3,082	2,973	3,073	3,73
	Resposta analito solvente	2,901	3,008	2,958	2,944	2,987	3,008	3,012	
	Resposta do PI na matriz	31715	31113	31550	31496	31845	31635	31773	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	0,74	0,77	0,78	0,83	0,78	0,76	0,79	
Alto	Resposta analito matriz	10,335	10,151	10,407	10,171	10,327	10,442	10,389	2,44
	Resposta analito solvente	9,742	9,846	9,846	9,763	9,826	9,752	9,918	
	Resposta do PI na matriz	31853	31849	32218	32514	32140	31836	33003	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	0,81	0,80	0,81	0,77	0,80	0,82	0,77	

Tabela 5. 32. Estudo de Seletividade de Leite em Pó para Sn

		Analito: Sn ( $\mu\text{g/L}$ ) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,549	0,353	0,447	0,511	0,444	0,545	0,509	
	Resposta analito solvente	0,49	0,486	0,499	0,485	0,502	0,508	0,487	
	Resposta do PI na matriz	32943	33144	33812	33932	33632	33770	34284	
	Resposta do PI no solvente	24920	24320	24586	24586	24570	24654	24639	
	FMN	0,85	0,53	0,65	0,76	0,65	0,78	0,75	14,95
Médio	Resposta analito matriz	2,927	2,783	3,706	3,096	3,085	3,132	2,981	
	Resposta analito solvente	2,916	2,938	2,908	2,901	2,864	2,938	2,97	
	Resposta do PI na matriz	34512	34429	34482	34402	34686	35187	42969	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	0,72	0,67	0,90	0,76	0,75	0,74	0,57	13,36
Alto	Resposta analito matriz	10,081	10,052	9,994	9,542	9,501	9,612	9,547	
	Resposta analito solvente	9,727	9,533	9,569	9,516	9,711	9,579	9,734	
	Resposta do PI na matriz	34703	35309	34626	35468	35386	35799	35679	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	0,73	0,74	0,74	0,68	0,68	0,68	0,67	4,43

Para considerar que não há efeito de matriz e que, portanto o método é seletivo, os CVs calculados para os FMN's devem estar abaixo de 15 % [83]. Para a amostra de leite em pó, o valor de CV variou entre 1,8 %, para o elemento chumbo no nível alto de concentração, e 14,95 % para o nível baixo de concentração do Sn. Portanto, todos os valores ficaram abaixo do critério estabelecido, comprovando-se a seletividade dos elementos determinados na matriz de leite em pó.

### 5.3.3.2. Cereal infantil Multicereais

Os resultados do estudo de seletividade da amostra de cereal infantil multicereais são apresentados nas Tabelas 5.33 a 5.41.

Tabela 5. 33. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para As

		Analito: As ( $\mu\text{g/L}$ ) / PI: Ge (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,057	0,053	0,055	0,046	0,055	0,053	0,05	9,77
	Resposta analito solvente	0,046	0,049	0,051	0,05	0,052	0,048	0,051	
	Resposta do PI na matriz	21754	21880	21716	21716	21857	21833	21737	
	Resposta do PI no solvente	20789	20699	20539	20514	24570	20770	20644	
	FMN	1,18	1,02	1,02	0,87	1,00	1,05	0,93	
Médio	Resposta analito matriz	0,316	0,296	0,308	0,309	0,313	0,309	0,312	4,15
	Resposta analito solvente	0,278	0,289	0,295	0,295	0,292	0,293	0,29	
	Resposta do PI na matriz	21731	21671	21692	21854	21756	21718	21778	
	Resposta do PI no solvente	20931	20636	20382	20515	20273	20294	20392	
	FMN	1,09	0,98	0,98	0,98	1,00	0,99	1,01	
Alto	Resposta analito matriz	1,018	0,96	1,039	1,023	1,025	1,034	1,032	2,55
	Resposta analito solvente	0,937	0,955	0,948	0,961	0,989	0,977	0,967	
	Resposta do PI na matriz	21595	21566	21644	21666	21671	21471	21416	
	Resposta do PI no solvente	20327	20696	20501	20259	20411	20342	20286	
	FMN	1,02	0,96	1,04	1,00	0,98	1,00	1,01	

Tabela 5. 34. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Se

		Analito: Se ( $\mu\text{g/L}$ ) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,537	0,552	0,487	0,543	0,52	0,495	0,498	10,07
	Resposta analito solvente	0,494	0,534	0,5	0,456	0,584	0,473	0,539	
	Resposta do PI na matriz	27981	28058	28076	27755	27938	27785	27708	
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	0,94	0,91	0,85	1,06	0,78	0,93	0,82	
Médio	Resposta analito matriz	3,135	3,201	3,124	3,144	3,046	3,146	3,095	2,72
	Resposta analito solvente	2,884	2,861	2,829	2,896	2,792	2,952	2,919	
	Resposta do PI na matriz	28280	28000	27942	28014	27861	28295	27930	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24798	24280	24528	24082	24584	
	FMN	0,95	0,98	0,98	0,94	0,96	0,91	0,93	
Alto	Resposta analito matriz	10,116	10,08	9,39	10,195	10,209	10,051	10,105	2,96
	Resposta analito solvente	9,281	9,224	9,326	9,297	9,343	9,405	9,488	
	Resposta do PI na matriz	27940	27838	28122	28011	27880	28191	28037	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24753	24472	24130	24428	24316	
	FMN	0,95	0,97	0,89	0,96	0,95	0,93	0,92	

Tabela 5. 35. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Cd

		Analito: Cd (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,05	0,043	0,047	0,044	0,048	0,048	0,043	
	Resposta analito solvente	0,049	0,049	0,046	0,047	0,048	0,05	0,049	
	Resposta do PI na matriz	27981	28058	28076	27755	27938	27785	27708	
	Resposta do PI no solvente	24920	24320	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	0,91	0,76	0,90	0,83	0,88	0,85	0,78	6,75
Médio	Resposta analito matriz	0,309	0,29	0,288	0,292	0,286	0,298	0,3	
	Resposta analito solvente	0,287	0,295	0,294	0,302	0,298	0,291	0,287	
	Resposta do PI na matriz	28000	27942	28014	27861	28295	27930	27838	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24798	24528	24082	24437	24584	
	FMN	0,95	0,86	0,87	0,85	0,82	0,90	0,92	5,03
Alto	Resposta analito matriz	0,975	0,954	0,968	0,975	0,975	0,941	0,959	
	Resposta analito solvente	0,978	0,98	0,976	0,978	0,958	0,972	0,996	
	Resposta do PI na matriz	28122	28011	28191	28037	27767	27847	27630	
	Resposta do PI no solvente	24667	24753	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	0,87	0,86	0,86	0,86	0,90	0,85	0,85	1,93

Tabela 5. 36. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Pb

		Analito: Pb (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,056	0,05	0,048	0,057	0,052	0,054	0,053	
	Resposta analito solvente	0,065	0,063	0,061	0,065	0,059	0,057	0,057	
	Resposta do PI na matriz	28054	27555	27534	26340	26902	28345	26198	
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	0,75	0,71	0,70	0,82	0,81	0,82	0,87	8,24
Médio	Resposta analito matriz	0,262	0,25	0,265	0,257	0,255	0,254	0,25	
	Resposta analito solvente	0,295	0,303	0,302	0,301	0,301	0,308	0,301	
	Resposta do PI na matriz	28000	28000	27942	28014	28295	27930	27930	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	0,78	0,72	0,76	0,75	0,72	0,72	0,73	3,16
Alto	Resposta analito matriz	0,909	0,923	0,906	0,929	0,898	0,895	0,892	
	Resposta analito solvente	0,986	0,992	0,992	0,995	1,004	0,982	0,997	
	Resposta do PI na matriz	27838	28122	28122	28191	28037	27767	27847	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	0,81	0,82	0,79	0,80	0,78	0,80	0,78	1,7

Tabela 5. 37. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Hg

		Analito: Hg ( $\mu\text{g/L}$ ) / PI: Ir (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,048	0,049	0,047	0,046	0,047	0,047	0,047	
	Resposta analito solvente	0,042	0,042	0,043	0,042	0,043	0,042	0,042	
	Resposta do PI na matriz	53554	53701	53548	53512	53587	54042	53329	
	Resposta do PI no solvente	48787	47870	48810	48498	48715	48588	48977	
	FMN	1,04	1,04	1,00	0,99	0,99	1,01	1,03	
Médio	Resposta analito matriz	0,273	0,281	0,281	0,274	0,273	0,273	0,274	
	Resposta analito solvente	0,263	0,25	0,261	0,259	0,256	0,254	0,265	
	Resposta do PI na matriz	53833	53450	54406	53771	54144	53832	53454	
	Resposta do PI no solvente	47915	48738	48755	48119	47993	47761	47704	
	FMN	0,92	1,02	0,96	0,95	0,95	0,95	0,92	
Alto	Resposta analito matriz	0,92	0,914	0,919	0,916	0,902	0,881	0,905	
	Resposta analito solvente	0,846	0,855	0,847	0,857	0,854	0,894	0,846	
	Resposta do PI na matriz	53844	53288	53567	53287	53469	53512	53510	
	Resposta do PI no solvente	48499	48942	48636	47658	47587	48195	48300	
	FMN	0,98	0,98	0,99	0,96	0,94	0,89	0,97	

Tabela 5. 38. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Cu

		Analito: Cu ( $\mu\text{g/L}$ ) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,487	0,565	0,477	0,6	0,551	0,531	0,506	
	Resposta analito solvente	0,571	0,601	0,607	0,641	0,558	0,573	0,556	
	Resposta do PI na matriz	27981	28058	28076	27938	27785	27708	28280	
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	0,74	0,82	0,69	0,83	0,87	0,82	0,79	
Médio	Resposta analito matriz	2,88	2,621	2,953	2,703	2,738	2,635	2,685	
	Resposta analito solvente	3,01	3,006	3,055	2,997	3,002	3,077	2,992	
	Resposta do PI na matriz	28000	27942	28014	27861	28295	27940	27838	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	0,84	0,76	0,84	0,79	0,78	0,75	0,79	
Alto	Resposta analito matriz	9,405	9,322	9,226	9,337	9,296	9,245	9,207	
	Resposta analito solvente	9,944	9,851	9,984	9,889	9,805	9,911	9,887	
	Resposta do PI na matriz	28122	28011	28191	28037	27767	27847	27630	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24753	24472	24130	24415	24316	
	FMN	0,83	0,82	0,82	0,83	0,82	0,82	0,81	

Tabela 5. 39. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Cr

		Analito: Cr (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,493	0,527	0,54	0,521	0,508	0,424	0,46	6,17
	Resposta analito solvente	0,501	0,516	0,501	0,488	0,518	0,472	0,468	
	Resposta do PI na matriz	27981	27981	27755	27938	27785	27708	28280	
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	0,86	0,90	0,96	0,94	0,87	0,80	0,86	
Médio	Resposta analito matriz	2,64	2,661	2,749	2,746	2,735	2,716	2,729	1,74
	Resposta analito solvente	2,905	2,904	2,865	2,963	2,867	2,95	2,944	
	Resposta do PI na matriz	27942	28014	27861	28295	27930	27940	27838	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24798	24280	24528	24082	24437	
	FMN	0,80	0,83	0,81	0,81	0,84	0,81	0,81	
Alto	Resposta analito matriz	9,235	9,231	9,246	9,478	9,159	9,019	9,266	0,86
	Resposta analito solvente	9,719	9,802	9,775	9,729	9,74	9,69	9,82	
	Resposta do PI na matriz	28122	28011	28191	28037	27767	27847	27630	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	0,83	0,83	0,82	0,84	0,83	0,82	0,83	

Tabela 5. 40. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Ni

		Analito: Ni (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,58	0,551	0,515	0,524	0,623	0,481	0,443	10,76
	Resposta analito solvente	0,46	0,48	0,481	0,437	0,471	0,47	0,456	
	Resposta do PI na matriz	27981	27981	28076	27755	27938	27785	27708	
	Resposta do PI no solvente	31390	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	1,10	1,01	0,94	1,06	1,16	0,91	0,86	
Médio	Resposta analito matriz	2,887	2,903	2,872	2,876	2,853	2,898	2,925	1,87
	Resposta analito solvente	2,901	3,008	2,958	2,944	2,987	3,008	3,012	
	Resposta do PI na matriz	27942	28014	27861	28295	27930	27940	27838	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	0,88	0,84	0,85	0,85	0,82	0,84	0,86	
Alto	Resposta analito matriz	9,669	9,642	9,638	9,659	9,761	9,433	9,703	0,97
	Resposta analito solvente	9,742	9,846	9,846	9,763	9,826	9,752	9,918	
	Resposta do PI na matriz	28122	28011	28191	28037	27767	27847	27630	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	0,86	0,86	0,86	0,85	0,87	0,85	0,86	

Tabela 5. 41. Estudo de Seletividade de Cereal infantil multicereais para Sn

		Analito: Sn ( $\mu\text{g/L}$ ) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,426	0,435	0,442	0,455	0,458	0,434	0,482	
	Resposta analito solvente	0,49	0,486	0,499	0,485	0,502	0,508	0,487	
	Resposta do PI na matriz	27981	28058	28076	27755	27938	27785	27708	
	Resposta do PI no solvente	24920	24320	24586	24586	24570	24654	24639	
	FMN	0,77	0,78	0,78	0,83	0,80	0,76	0,88	5,37
Médio	Resposta analito matriz	2,625	2,546	2,598	2,584	2,507	2,605	2,563	
	Resposta analito solvente	2,916	2,938	2,908	2,901	2,864	2,938	2,97	
	Resposta do PI na matriz	28000	27942	28014	28295	27930	27940	27838	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	0,79	0,76	0,77	0,77	0,75	0,78	0,76	1,58
Alto	Resposta analito matriz	7,395	7,903	6,078	7,352	7,58	7,429	7,495	
	Resposta analito solvente	9,727	9,533	9,569	9,516	9,711	9,579	9,734	
	Resposta do PI na matriz	28122	28011	28011	28037	27767	27847	27630	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	0,66	0,73	0,66	0,66	0,69	0,68	0,68	3,54

Para a seletividade em Cereal infantil multicereais o menor CV dos FMN's foi de 0,78 % para cobre no nível alto e o maior de 10,07 % no nível baixo de selênio. Todos os CV's, portanto, ficaram abaixo de 15 % e com isso para essa amostra foi comprovada a ausência do efeito de matriz.

### 5.3.3.3. Papinha arroz+legumes+frango (A+L+F)

Para o alimento de transição (papinha) de arroz, legumes e frango, os resultados da seletividade são apresentados nas Tabelas 5.42 a 5.50.

Tabela 5. 42. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para As

		Analito: As (µg/L) / PI: Ge (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,054	0,060	0,059	0,059	0,051	0,053	0,048	8
	Resposta analito solvente	0,046	0,049	0,051	0,050	0,052	0,048	0,051	
	Resposta do PI na matriz	18857	18837	19016	18846	18776	19008	18694	
	Resposta do PI no solvente	20789	20699	20539	20514	24570	20770	20644	
	FMN	1,29	1,35	1,25	1,28	1,28	1,21	1,04	
Médio	Resposta analito matriz	0,308	0,314	0,315	0,305	0,315	0,307	0,306	2,46
	Resposta analito solvente	0,278	0,289	0,295	0,295	0,292	0,293	0,290	
	Resposta do PI na matriz	18911	18475	18626	18250	18388	18590	18297	
	Resposta do PI no solvente	20931	20636	20382	20515	20273	20294	20392	
	FMN	1,23	1,21	1,17	1,16	1,19	1,14	1,18	
Alto	Resposta analito matriz	0,984	0,991	0,989	1,006	1,001	0,984	0,995	1,87
	Resposta analito solvente	0,937	0,955	0,948	0,961	0,989	0,977	0,967	
	Resposta do PI na matriz	18662	18330	18508	18555	18383	18504	18496	
	Resposta do PI no solvente	20327	20696	20501	20259	20411	20342	20286	
	FMN	1,14	1,17	1,16	1,14	1,12	1,11	1,13	

Tabela 5. 43. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Se

		Analito: Se (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,514	0,534	0,544	0,413	0,496	0,460	0,463	8,58
	Resposta analito solvente	0,494	0,534	0,500	0,456	0,584	0,473	0,539	
	Resposta do PI na matriz	22361	22547	22535	21818	22289	22232	21998	
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	1,13	1,09	1,19	1,02	0,94	1,08	0,96	
Médio	Resposta analito matriz	2,988	2,970	3,045	2,880	2,934	2,809	2,988	4,9
	Resposta analito solvente	2,884	2,861	2,829	2,896	2,792	2,952	2,919	
	Resposta do PI na matriz	22324	21988	22291	22242	22456	22319	22482	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24798	24280	24528	24082	24584	
	FMN	1,14	1,16	1,20	1,09	1,15	1,03	1,12	
Alto	Resposta analito matriz	9,867	9,388	9,972	10,088	9,844	9,574	9,666	1,82
	Resposta analito solvente	9,281	9,224	9,326	9,297	9,343	9,405	9,488	
	Resposta do PI na matriz	22680	21816	22368	22622	22339	21522	22089	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24753	24472	24130	24428	24316	
	FMN	1,14	1,15	1,18	1,17	1,14	1,16	1,12	

Tabela 5. 44. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Cd

		Analito: Cd (µg/L) / Pl: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,046	0,057	0,050	0,050	0,052	0,054	0,047	
	Resposta analito solvente	0,049	0,049	0,046	0,047	0,048	0,050	0,049	
	Resposta do Pl na matriz	23133	23444	23009	23206	23117	23913	23049	
	Resposta do Pl no solvente	24920	24320	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	1,01	1,21	1,16	1,13	1,15	1,11	1,03	6,46
Médio	Resposta analito matriz	0,319	0,309	0,299	0,292	0,308	0,295	0,311	
	Resposta analito solvente	0,287	0,295	0,294	0,302	0,298	0,291	0,287	
	Resposta do Pl na matriz	23456	23088	23140	22713	22650	23164	22475	
	Resposta do Pl no solvente	24589	24473	24798	24528	24082	24437	24584	
	FMN	1,17	1,11	1,09	1,04	1,10	1,07	1,19	4,54
Alto	Resposta analito matriz	0,974	1,018	1,017	1,002	1,021	1,009	0,969	
	Resposta analito solvente	0,978	0,980	0,976	0,978	0,958	0,972	0,996	
	Resposta do Pl na matriz	23111	22476	22954	22933	22672	22806	22877	
	Resposta do Pl no solvente	24667	24753	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	1,06	1,14	1,11	1,08	1,15	1,11	1,03	3,84

Tabela 5. 45. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Pb

		Analito: Pb (µg/L) / Pl: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,052	0,045	0,044	0,046	0,053	0,045	0,045	
	Resposta analito solvente	0,065	0,063	0,061	0,065	0,059	0,057	0,057	
	Resposta do Pl na matriz	12706	12830	12711	12883	12883	12847	12889	
	Resposta do Pl no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	1,53	1,37	1,40	1,35	1,71	1,52	1,51	8,44
Médio	Resposta analito matriz	0,312	0,307	0,311	0,306	0,306	0,314	0,302	
	Resposta analito solvente	0,295	0,303	0,302	0,301	0,301	0,308	0,301	
	Resposta do Pl na matriz	13075	12778	12741	13232	12685	12863	12742	
	Resposta do Pl no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	1,99	1,94	1,96	1,88	1,93	1,94	1,94	1,65
Alto	Resposta analito matriz	1,018	1,021	1,043	1,028	1,027	1,069	1,058	
	Resposta analito solvente	0,986	0,992	0,992	0,995	1,004	0,982	0,997	
	Resposta do Pl na matriz	13453	12773	12665	12725	12810	12720	12864	
	Resposta do Pl no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	1,87	1,99	2,03	1,96	1,95	2,09	2,01	3,42

Tabela 5. 46. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Hg

		Analito: Hg (µg/L) / PI: Ir (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,052	0,052	0,051	0,048	0,051	0,051	0,049	
	Resposta analito solvente	0,042	0,042	0,043	0,042	0,043	0,042	0,042	
	Resposta do PI na matriz	46556	47327	47067	45267	46159	46263	45168	
	Resposta do PI no solvente	48787	47870	48810	48498	48715	48588	48977	
	FMN	1,30	1,25	1,23	1,22	1,25	1,28	1,27	2,02
Médio	Resposta analito matriz	0,328	0,329	0,326	0,323	0,335	0,337	0,317	
	Resposta analito solvente	0,263	0,250	0,261	0,259	0,256	0,254	0,265	
	Resposta do PI na matriz	46333	46255	46369	46617	46169	45611	46748	
	Resposta do PI no solvente	47915	48738	48755	48119	47993	47761	47704	
	FMN	1,29	1,39	1,31	1,29	1,36	1,39	1,22	4,66
Alto	Resposta analito matriz	1,074	1,069	1,056	1,066	1,081	1,093	1,091	
	Resposta analito solvente	0,846	0,855	0,847	0,857	0,854	0,894	0,846	
	Resposta do PI na matriz	46878	45455	46795	46859	46443	44877	46293	
	Resposta do PI no solvente	48499	48942	48636	47658	47587	48195	48300	
	FMN	1,31	1,35	1,30	1,27	1,30	1,31	1,35	2,2

Tabela 5. 47. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Cu

		Analito: Cu (µg/L) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,486	0,447	0,505	0,498	0,470	0,491	0,428	
	Resposta analito solvente	0,571	0,601	0,607	0,641	0,558	0,573	0,556	
	Resposta do PI na matriz	23133	23506	23009	23206	23117	23913	23049	
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	0,89	0,78	0,89	0,82	0,90	0,88	0,82	5,48
Médio	Resposta analito matriz	2,893	2,992	2,985	2,960	3,030	2,893	3,035	
	Resposta analito solvente	3,010	3,006	3,055	2,997	3,002	3,077	2,992	
	Resposta do PI na matriz	23456	22972	23088	22713	22650	23164	22475	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	1,01	1,06	1,03	1,07	1,07	0,99	1,11	3,92
Alto	Resposta analito matriz	9,322	9,688	9,543	9,598	9,627	9,487	9,385	
	Resposta analito solvente	9,944	9,851	9,984	9,889	9,805	9,911	9,887	
	Resposta do PI na matriz	23111	22476	22954	22933	22672	22806	22877	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24753	24472	24130	24415	24316	
	FMN	0,99	1,08	1,03	1,04	1,05	1,02	1,01	2,71

Tabela 5. 48. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Cr

		Analito: Cr ( $\mu\text{g/L}$ ) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,524	0,450	0,487	0,452	0,592	0,486	0,382	
	Resposta analito solvente	0,501	0,516	0,501	0,488	0,518	0,472	0,468	
	Resposta do PI na matriz	23133	23444	23506	23009	23206	23117	23049	
	Resposta do PI no solvente	24320	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	1,10	0,91	1,02	0,99	1,21	1,10	0,87	11,33
Médio	Resposta analito matriz	3,083	2,916	2,878	2,924	2,889	2,822	3,109	
	Resposta analito solvente	2,905	2,904	2,865	2,963	2,867	2,950	2,944	
	Resposta do PI na matriz	23456	23088	23140	22713	22650	23164	22475	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24798	24280	24528	24082	24437	
	FMN	1,11	1,06	1,08	1,05	1,09	0,99	1,15	4,48
Alto	Resposta analito matriz	9,621	9,680	9,534	9,717	9,582	9,516	9,449	
	Resposta analito solvente	9,719	9,802	9,775	9,729	9,740	9,690	9,820	
	Resposta do PI na matriz	23111	22476	22954	22933	22672	22806	22877	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	1,05	1,08	1,04	1,05	1,06	1,05	1,02	1,78

Tabela 5. 49. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Ni

		Analito: Ni ( $\mu\text{g/L}$ ) / PI: Rh (cps)							CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,558	0,385	0,427	0,436	0,445	0,439	0,506	
	Resposta analito solvente	0,460	0,480	0,481	0,437	0,471	0,470	0,456	
	Resposta do PI na matriz	23133	23506	23009	23206	23117	23913	23049	
	Resposta do PI no solvente	31390	24586	24640	24627	24570	24654	24639	
	FMN	1,28	0,84	0,95	1,06	1,00	0,96	1,19	14,31
Médio	Resposta analito matriz	2,892	2,915	2,849	2,833	2,857	2,800	2,963	
	Resposta analito solvente	2,901	3,008	2,958	2,944	2,987	3,008	3,012	
	Resposta do PI na matriz	23456	22972	23088	22713	22650	23164	22475	
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584	
	FMN	1,05	1,03	1,01	1,04	1,02	0,98	1,08	2,86
Alto	Resposta analito matriz	9,298	9,716	9,641	9,619	9,750	9,827	9,446	
	Resposta analito solvente	9,742	9,846	9,846	9,763	9,826	9,752	9,918	
	Resposta do PI na matriz	23111	22476	22954	22933	22672	22806	22877	
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316	
	FMN	1,01	1,08	1,06	1,04	1,07	1,08	1,01	2,92

Tabela 5. 50. Estudo de Seletividade de papinha A+L+F para Sn

		Analito: Sn ( $\mu\text{g/L}$ ) / PI: Rh (cps)						CV (%)
Baixo	Resposta analito matriz	0,411	0,418	0,450	0,453	0,382	0,450	0,379
	Resposta analito solvente	0,490	0,486	0,499	0,485	0,502	0,508	0,487
	Resposta do PI na matriz	23133	23444	23009	23206	23117	23913	23049
	Resposta do PI no solvente	24920	24320	24586	24586	24570	24654	24639
	FMN	0,90	0,89	0,96	0,99	0,81	0,91	0,83
Médio	Resposta analito matriz	2,555	2,887	2,578	2,563	2,704	2,781	2,598
	Resposta analito solvente	2,916	2,938	2,908	2,901	2,864	2,938	2,970
	Resposta do PI na matriz	23456	22972	23088	23140	22713	22650	22475
	Resposta do PI no solvente	24589	24473	24280	24528	24082	24437	24584
	FMN	0,92	1,05	0,93	0,94	1,00	1,02	0,96
Alto	Resposta analito matriz	8,200	7,897	8,224	7,191	8,177	7,301	8,328
	Resposta analito solvente	9,727	9,533	9,569	9,516	9,711	9,579	9,734
	Resposta do PI na matriz	23111	22476	22954	22933	22672	22806	22877
	Resposta do PI no solvente	24424	24667	24472	24130	24428	24415	24316
	FMN	0,89	0,91	0,92	0,80	0,91	0,82	0,91

Avaliando-se os CV's dos FMN's calculados pôde-se concluir que não houve efeito de matriz para a amostra de papinha de arroz, legumes e frango, pois todos os CV's ficaram abaixo de 15 %. O menor CV encontrado foi de 0,78 % para chumbo no nível médio de concentração e o maior foi de 14,31 % para níquel no nível baixo.

#### 5.3.4. Repetibilidade

De forma análoga ao item 5.3.3 Seletividade, neste subitem serão apresentados os resultados de Repetibilidade apenas para as matrizes de leite em pó, cereal multocereais e papinha A+L+F. Como para todas as matrizes o teste de repetibilidade apresentou-se semelhante, os resultados das demais amostras serão apresentados no Apêndice B.

### 5.3.4.1. Leite em pó integral

Os resultados das 7 replicatas analisadas para cada nível de concentração e para cada elemento no estudo de repetibilidade da amostra de leite em pó integral são apresentados na Tabela 5.51. Nessa tabela também são apresentados os CV's calculados para cada nível de concentração de cada elemento.

O CV de cada nível é avaliado conforme critérios apresentados na Tabela 4.5 [13]. Para os elementos As, Cd, Pb e Hg, devido às faixas de concentração estudadas (nível de 1 µg/kg), o CV máximo é de 30 %. Já para os demais elementos, que estão na faixa de 10 µg/kg, o CV máximo aceitável é de 21 %.

Na Tabela 5.51 é possível observar que o CV dessa amostra varia de 0,5 % (Pb, nível alto) a 14,6 % (Sn, nível baixo). Portanto, é possível afirmar que o estudo de repetibilidade para essa matriz apresentou resultados adequados para todos os elementos determinados.

Tabela 5. 51. Repetibilidade para Leite em pó

Leite em pó									
Elemento	Nível de concentração	Concentração (µg/L)							CV (%)
As	Baixo	0,050	0,049	0,050	0,055	0,052	0,057	0,048	6,4
	Médio	0,365	0,305	0,334	0,325	0,306	0,324	0,333	6,2
	Alto	0,998	1,041	0,993	1,035	0,988	0,990	0,954	3,0
Se	Baixo	0,557	0,449	0,502	0,502	0,456	0,580	0,662	14,3
	Médio	3,28	3,34	3,42	3,48	3,44	3,57	3,55	3,1
	Alto	10,98	11,40	11,20	11,11	10,74	11,08	11,39	2,1
Cd	Baixo	0,050	0,052	0,051	0,052	0,050	0,054	0,052	2,7
	Médio	0,281	0,308	0,294	0,301	0,287	0,283	0,298	3,4
	Alto	1,002	0,975	0,997	0,977	1,001	1,007	0,998	1,3
Pb	Baixo	0,044	0,048	0,053	0,047	0,055	0,047	0,050	7,7
	Médio	0,276	0,267	0,269	0,274	0,282	0,266	0,276	2,1
	Alto	0,909	0,920	0,915	0,923	0,917	0,921	0,916	0,5
Hg	Baixo	0,043	0,041	0,043	0,041	0,043	0,040	0,043	3,1
	Médio	0,244	0,248	0,245	0,255	0,246	0,243	0,246	1,6
	Alto	0,816	0,826	0,819	0,819	0,829	0,815	0,814	0,7

Tabela 5.51. Repetibilidade para Leite em pó (continuação)

Elemento	Nível de concentração	Concentração (µg/L)							CV (%)
Cu	Baixo	0,410	0,506	0,537	0,533	0,490	0,519	0,567	9,8
	Médio	2,66	2,92	3,85	3,81	2,98	3,11	2,96	14,5
	Alto	9,87	9,87	10,01	9,87	9,93	10,01	9,94	0,6
Cr	Baixo	0,459	0,561	0,513	0,520	0,460	0,505	0,422	9,5
	Médio	2,82	3,22	3,03	3,15	3,17	3,20	3,15	4,5
	Alto	10,77	10,79	10,95	10,76	10,96	11,04	10,92	1,0
Ni	Baixo	0,455	0,469	0,517	0,464	0,492	0,454	0,504	5,2
	Médio	2,76	2,94	2,99	3,14	3,08	2,97	3,07	4,3
	Alto	10,34	10,15	10,41	10,17	10,33	10,44	10,39	1,1
Sn	Baixo	0,549	0,353	0,447	0,511	0,444	0,545	0,509	14,6
	Médio	2,67	3,33	2,92	3,27	3,33	3,05	2,97	8,1
	Alto	9,78	9,66	9,93	9,70	10,01	9,94	9,83	1,3

#### 5.3.4.2. Cereal Infantil multicereais

Na Tabela 5.52 são apresentados os resultados dos testes de repetibilidade da amostra de Cereal Infantil Multicereais, bem como os CV's calculados para todas as replicatas.

Analisando essa tabela é possível observar que o menor CV encontrado foi de 0,8 %, para Cu nível alto e Ni nível médio, e o maior foi de 11,4 %, para Ni níquel nível baixo. Dessa forma, todos os CV's ficaram dentro dos critérios de aceitação para as concentrações estudadas.

Tabela 5. 52. Repetibilidade para Cereal infantil Multicereais

Cereal infantil - Multicereais									
Elemento	Nível de concentração	Concentração (µg/L)							CV (%)
As	Baixo	0,057	0,053	0,055	0,046	0,055	0,053	0,050	7,0
	Médio	0,316	0,296	0,308	0,309	0,313	0,309	0,312	2,1
	Alto	1,018	0,960	1,039	1,023	1,025	1,034	1,032	2,6
Se	Baixo	0,537	0,552	0,487	0,543	0,520	0,495	0,498	5,0
	Médio	3,14	3,20	3,12	3,14	3,05	3,15	3,10	1,5
	Alto	10,12	10,08	9,39	10,20	10,21	10,05	10,11	2,8

Tabela 5.52. Repetibilidade para Cereal infantil Multicereais (continuação)

Elemento	Nível de concentração	Concentração (µg/L)							CV (%)
Cd	Baixo	0,050	0,043	0,047	0,044	0,048	0,048	0,043	6,1
	Médio	0,309	0,290	0,288	0,292	0,286	0,298	0,300	2,7
	Alto	0,975	0,954	0,968	0,975	0,975	0,941	0,959	1,4
Pb	Baixo	0,056	0,050	0,048	0,057	0,052	0,054	0,053	6,0
	Médio	0,262	0,250	0,265	0,257	0,255	0,254	0,250	2,2
	Alto	0,909	0,923	0,906	0,929	0,898	0,895	0,892	1,6
Hg	Baixo	0,048	0,049	0,047	0,046	0,047	0,047	0,047	2,0
	Médio	0,273	0,281	0,281	0,274	0,273	0,273	0,274	1,4
	Alto	0,920	0,914	0,919	0,916	0,902	0,881	0,905	1,5
Cu	Baixo	0,487	0,565	0,477	0,600	0,551	0,531	0,506	8,3
	Médio	2,88	2,62	2,95	2,70	2,74	2,64	2,69	4,6
	Alto	9,41	9,32	9,23	9,34	9,30	9,25	9,21	0,8
Cr	Baixo	0,493	0,527	0,540	0,521	0,508	0,424	0,460	8,3
	Médio	2,64	2,66	2,75	2,75	2,74	2,72	2,73	1,6
	Alto	9,24	9,23	9,25	9,48	9,16	9,02	9,27	1,5
Ni	Baixo	0,580	0,551	0,515	0,524	0,623	0,481	0,443	11,4
	Médio	2,89	2,90	2,87	2,88	2,85	2,90	2,93	0,8
	Alto	9,67	9,64	9,64	9,66	9,76	9,43	9,70	1,1
Sn	Baixo	0,426	0,435	0,442	0,455	0,458	0,434	0,482	4,3
	Médio	2,63	2,55	2,60	2,58	2,51	2,61	2,56	1,6
	Alto	7,40	7,90	6,08	7,35	7,58	7,43	7,50	7,9

#### 5.3.4.3. Papinha Arroz+Legumes+Frango

A papinha de Arroz+Legumes+Frango tem os resultados do seu teste de repetibilidade apresentados na Tabela 5.53.

Tabela 5. 53. Repetibilidade para Papinha A+L+F

Papinha Arroz+Legumes+Frango									
Elemento	Nível de concentração	Concentração (µg/L)							CV (%)
As	Baixo	0,054	0,060	0,059	0,059	0,051	0,053	0,048	8,3
	Médio	0,308	0,314	0,315	0,305	0,315	0,307	0,306	1,4
	Alto	0,984	0,991	0,989	1,006	1,001	0,984	0,995	0,8
Se	Baixo	0,514	0,534	0,544	0,413	0,496	0,460	0,463	9,5
	Médio	2,99	2,97	3,04	2,88	2,93	2,81	2,99	2,7
	Alto	9,87	9,39	9,97	10,09	9,84	9,57	9,67	2,5

Tabela 5.53. Repetibilidade para Papinha A+L+F (continuação)

Elemento	Nível de concentração	Concentração (µg/L)							CV (%)
<b>Cd</b>	Baixo	0,046	0,057	0,050	0,050	0,052	0,054	0,047	7,6
	Médio	0,319	0,309	0,299	0,292	0,308	0,295	0,311	3,2
	Alto	0,974	1,018	1,017	1,002	1,021	1,009	0,969	2,1
<b>Pb</b>	Baixo	0,053	0,048	0,055	0,045	0,051	0,055	0,047	7,9
	Médio	0,310	0,300	0,297	0,299	0,297	0,283	0,293	2,7
	Alto	0,995	1,007	0,996	0,995	1,009	0,995	1,001	0,6
<b>Hg</b>	Baixo	0,052	0,052	0,051	0,048	0,051	0,051	0,049	2,7
	Médio	0,328	0,329	0,326	0,323	0,335	0,337	0,317	2,1
	Alto	1,074	1,069	1,056	1,066	1,081	1,093	1,091	1,3
<b>Cu</b>	Baixo	0,486	0,447	0,505	0,498	0,470	0,491	0,428	6,0
	Médio	2,89	2,99	2,98	2,96	3,03	2,89	3,03	2,0
	Alto	9,32	9,69	9,54	9,60	9,63	9,49	9,39	1,4
<b>Cr</b>	Baixo	0,339	0,422	0,456	0,413	0,449	0,504	0,524	13,8
	Médio	2,78	2,84	2,85	2,74	2,73	2,81	2,76	1,7
	Alto	9,42	9,34	9,27	9,31	9,15	9,25	9,08	1,2
<b>Ni</b>	Baixo	0,558	0,385	0,427	0,436	0,445	0,439	0,506	12,5
	Médio	2,89	2,91	2,85	2,83	2,86	2,80	2,96	1,9
	Alto	9,30	9,72	9,64	9,62	9,75	9,83	9,45	1,9
<b>Sn</b>	Baixo	0,411	0,418	0,450	0,453	0,382	0,450	0,379	7,6
	Médio	2,56	2,89	2,58	2,56	2,70	2,78	2,60	4,8
	Alto	8,20	7,90	8,22	7,19	8,18	7,30	8,33	5,9

A repetibilidade para essa amostra foi considerada satisfatória, pois todos os CV's calculados estão dentro dos critérios de aceitação para essas faixas de concentração, sendo o menor CV encontrado igual a 0,6 % (Pb nível alto) e o maior igual a 13,8 % (Cr nível baixo).

### 5.3.5. Precisão Intermediária

Os resultados desse outro parâmetro de desempenho estudado para avaliação da precisão do procedimento, precisão intermediária, também serão apresentados neste subitem apenas para as amostras de Leite em Pó, Cereal Infantil Multicereais e Papinha de arroz, legumes e frango. Para as demais amostras, os resultados desse parâmetro serão apresentados no Apêndice C.

### 5.3.5.1. Leite em pó

A Tabela 5.54 apresenta os resultados da precisão intermediária para a amostra de Leite em Pó, os quais são compostos, no primeiro dia de análise, dos resultados da repetibilidade e, no segundo dia, dos resultados de outro ensaio de repetibilidade feito em um dia próximo. Os resultados de CV são calculados para os resultados das 14 replicatas de cada nível (7 de cada dia). Para avaliar esse parâmetro utilizam-se os mesmos critérios da repetibilidade.

Observando os resultados de CV para a amostra de Leite em Pó nota-se que o menor CV encontrado foi de 1,2 % para Ni nível alto e o maior de 12,7 % para Se e Cu nível baixo. Dessa forma, todos os CV's calculados se encontram dentro dos critérios tidos como aceitáveis, para todos os elementos e faixas de concentração estudadas.

Tabela 5. 54. Precisão intermediária para Leite em Pó

Leite em pó										
Elemento	Nível de concentração	Dia	Concentração (µg/L)							CV (%)
As	Baixo	1º	0,05	0,049	0,05	0,055	0,052	0,057	0,048	9,1
		2º	0,053	0,06	0,061	0,057	0,055	0,052	0,065	
	Médio	1º	0,365	0,305	0,334	0,325	0,306	0,324	0,333	6,1
		2º	0,349	0,355	0,333	0,377	0,335	0,353	0,349	
	Alto	1º	0,998	1,041	0,993	1,035	0,988	0,99	0,954	9,7
		2º	1,204	1,247	1,188	1,18	1,181	1,167	1,215	
Se	Baixo	1º	0,557	0,449	0,502	0,502	0,456	0,58	0,662	12,7
		2º	0,499	0,601	0,51	0,574	0,453	0,609	0,624	
	Médio	1º	3,28	3,34	3,42	3,48	3,44	3,57	3,55	2,7
		2º	3,56	3,49	3,49	3,38	3,32	3,50	3,53	
	Alto	1º	10,98	11,40	11,20	11,11	10,74	11,08	11,39	5,3
		2º	11,85	12,64	12,21	12,54	12,38	11,86	11,92	
Cd	Baixo	1º	0,05	0,052	0,051	0,052	0,05	0,054	0,052	6,1
		2º	0,046	0,048	0,047	0,051	0,047	0,044	0,054	
	Médio	1º	0,281	0,308	0,294	0,301	0,287	0,283	0,298	3,1
		2º	0,31	0,308	0,298	0,292	0,297	0,29	0,302	
	Alto	1º	1,002	0,975	0,997	0,977	1,001	1,007	0,998	1,4
		2º	1,013	1,01	0,976	0,974	1,002	0,992	1,007	

Tabela 5. 54. Precisão intermediária para Leite em Pó (continuação)

Elemento	Nível de concentração	Dia	Concentração (µg/L)							CV (%)
Pb	Baixo	1º	0,044	0,048	0,053	0,047	0,055	0,047	0,05	7,0
		2º	0,049	0,046	0,046	0,053	0,053	0,047	0,053	
	Médio	1º	0,276	0,267	0,269	0,274	0,282	0,266	0,276	3,6
		2º	0,278	0,288	0,283	0,287	0,285	0,299	0,297	
	Alto	1º	0,909	0,92	0,915	0,923	0,917	0,921	0,916	2,1
		2º	0,981	0,936	0,946	0,946	0,939	0,932	0,952	
Hg	Baixo	1º	0,043	0,041	0,043	0,041	0,043	0,04	0,043	8,2
		2º	0,047	0,049	0,051	0,048	0,046	0,05	0,049	
	Médio	1º	0,244	0,248	0,245	0,255	0,246	0,243	0,246	10,2
		2º	0,305	0,299	0,299	0,303	0,295	0,302	0,297	
	Alto	1º	0,816	0,826	0,819	0,819	0,829	0,815	0,814	10,9
		2º	1,013	1,022	0,993	1,011	1,007	1,008	1,023	
Cu	Baixo	1º	0,41	0,506	0,537	0,533	0,49	0,519	0,567	12,7
		2º	0,589	0,555	0,627	0,642	0,694	0,577	0,52	
	Médio	1º	2,66	2,92	3,85	3,81	2,98	3,11	2,96	11,4
		2º	2,96	2,83	2,92	3,05	2,82	2,93	2,91	
	Alto	1º	9,87	9,87	10,01	9,87	9,93	10,01	9,94	1,6
		2º	10,07	10,01	10,32	10,37	10,12	10,10	10,16	
Cr	Baixo	1º	0,459	0,561	0,513	0,52	0,46	0,505	0,422	7,3
		2º	0,516	0,516	0,529	0,538	0,482	0,48	0,498	
	Médio	1º	2,82	3,22	3,03	3,15	3,17	3,20	3,15	3,6
		2º	3,19	2,99	3,14	3,14	3,21	3,18	3,22	
	Alto	1º	10,77	10,79	10,95	10,76	10,96	11,04	10,92	1,9
		2º	10,40	10,37	10,94	10,64	10,62	10,68	10,66	
Ni	Baixo	1º	0,455	0,469	0,517	0,464	0,492	0,454	0,504	6,7
		2º	0,521	0,528	0,519	0,525	0,567	0,484	0,475	
	Médio	1º	2,76	2,94	2,99	3,14	3,08	2,97	3,07	4,5
		2º	2,83	2,78	2,80	3,08	2,78	2,90	2,86	
	Alto	1º	10,34	10,15	10,41	10,17	10,33	10,44	10,39	1,2
		2º	10,01	10,21	10,30	10,22	10,16	10,18	10,29	
Sn	Baixo	1º	0,549	0,353	0,447	0,511	0,444	0,545	0,509	12,6
		2º	0,535	0,447	0,501	0,469	0,608	0,538	0,534	
	Médio	1º	2,67	3,33	2,92	3,27	3,33	3,05	2,97	8,5
		2º	2,93	2,78	3,71	3,10	3,09	3,13	2,98	
	Alto	1º	9,78	9,66	9,93	9,70	10,01	9,94	9,83	2,1
		2º	10,08	10,05	9,99	9,54	9,50	9,61	9,55	

### 5.3.5.2. Cereal infantil Multicereais

Para a amostra de Cereal Infantil Multicereais os resultados da precisão intermediária são apresentados na Tabela 5.55. Os CV's calculados ficaram entre 1,1 % (Cu nível alto) e 13,8 % (Pb nível baixo). Assim, todos os CV's

ficaram dentro dos critérios estabelecidos e a precisão intermediária foi considerada aprovada para essa matriz e todos os elementos determinados.

Tabela 5. 55. Precisão intermediária para Cereal Infantil Multicereais

Cereal Infantil Multicereais										
Elemento	Nível de concentração	Dia	Concentração (µg/L)							CV (%)
As	Baixo	1º	0,057	0,053	0,055	0,046	0,055	0,053	0,05	6,0
		2º	0,053	0,053	0,057	0,058	0,057	0,053	0,057	
	Médio	1º	0,316	0,296	0,308	0,309	0,313	0,309	0,312	5,3
		2º	0,341	0,335	0,34	0,349	0,344	0,326	0,341	
	Alto	1º	1,018	0,96	1,039	1,023	1,025	1,034	1,032	5,3
		2º	1,095	1,125	1,135	1,143	1,117	1,122	1,095	
Se	Baixo	1º	0,537	0,552	0,487	0,543	0,52	0,495	0,498	6,0
		2º	0,558	0,549	0,464	0,524	0,496	0,507	0,471	
	Médio	1º	3,14	3,20	3,12	3,14	3,05	3,15	3,10	1,6
		2º	3,09	3,07	3,21	3,12	3,22	3,12	3,13	
	Alto	1º	10,12	10,08	9,39	10,20	10,21	10,05	10,11	2,8
		2º	10,62	10,27	10,39	10,43	10,36	10,38	10,36	
Cd	Baixo	1º	0,05	0,043	0,047	0,044	0,048	0,048	0,043	8,2
		2º	0,05	0,047	0,05	0,054	0,056	0,054	0,049	
	Médio	1º	0,309	0,29	0,288	0,292	0,286	0,298	0,3	2,3
		2º	0,293	0,3	0,299	0,307	0,302	0,291	0,295	
	Alto	1º	0,975	0,954	0,968	0,975	0,975	0,941	0,959	1,7
		2º	0,989	0,977	0,979	0,974	0,986	1,008	0,988	
Pb	Baixo	1º	0,056	0,05	0,048	0,057	0,052	0,054	0,053	13,8
		2º	0,053	0,044	0,042	0,044	0,037	0,041	0,039	
	Médio	1º	0,262	0,25	0,265	0,257	0,255	0,254	0,25	2,9
		2º	0,265	0,267	0,269	0,269	0,274	0,261	0,266	
	Alto	1º	0,909	0,923	0,906	0,929	0,898	0,895	0,892	2,3
		2º	0,903	0,899	0,893	0,96	0,886	0,879	0,89	
Hg	Baixo	1º	0,048	0,049	0,047	0,046	0,047	0,047	0,047	10,4
		2º	0,038	0,039	0,038	0,039	0,04	0,038	0,04	
	Médio	1º	0,273	0,281	0,281	0,274	0,273	0,273	0,274	7,9
		2º	0,24	0,236	0,235	0,237	0,239	0,238	0,233	
	Alto	1º	0,92	0,914	0,919	0,916	0,902	0,881	0,905	8,4
		2º	0,771	0,766	0,771	0,784	0,806	0,762	0,76	
Cu	Baixo	1º	0,487	0,565	0,477	0,6	0,551	0,531	0,506	10,3
		2º	0,549	0,63	0,536	0,641	0,643	0,643	0,602	
	Médio	1º	2,88	2,62	2,95	2,70	2,74	2,64	2,69	4,3
		2º	2,75	2,79	2,84	2,93	2,83	2,61	2,61	
	Alto	1º	9,41	9,32	9,23	9,34	9,30	9,25	9,21	1,1
		2º	9,23	9,28	9,41	9,30	9,09	9,09	9,20	
Cr	Baixo	1º	0,493	0,527	0,54	0,521	0,508	0,424	0,46	9,1
		2º	0,572	0,561	0,458	0,574	0,466	0,503	0,544	
	Médio	1º	2,64	2,66	2,75	2,75	2,74	2,72	2,73	5,2
		2º	2,73	2,81	3,01	2,89	3,18	2,75	2,71	
	Alto	1º	9,24	9,23	9,25	9,48	9,16	9,02	9,27	1,5
		2º	9,09	9,12	9,23	9,23	9,03	8,95	9,04	

Tabela 5.55. Precisão intermediária para Cereal Infantil Multicereais (continuação)

Elemento	Nível de concentração	Dia	Concentração (µg/L)							CV (%)
Ni	Baixo	1º	0,58	0,551	0,515	0,524	0,623	0,481	0,443	9,4
		2º	0,48	0,518	0,503	0,5	0,463	0,477	0,483	
	Médio	1º	2,89	2,90	2,87	2,88	2,85	2,90	2,93	3,1
		2º	3,04	2,72	2,79	2,76	2,76	2,79	2,74	
	Alto	1º	9,67	9,64	9,64	9,66	9,76	9,43	9,70	2,8
		2º	9,15	9,16	9,18	9,23	9,07	9,09	9,20	
Sn	Baixo	1º	0,426	0,435	0,442	0,455	0,458	0,434	0,482	6,0
		2º	0,409	0,413	0,416	0,396	0,403	0,438	0,391	
	Médio	1º	2,63	2,55	2,60	2,58	2,51	2,61	2,56	2,2
		2º	2,57	2,66	2,61	2,68	2,63	2,69	2,52	
	Alto	1º	7,40	7,90	6,08	7,35	7,58	7,43	7,50	8,2
		2º	7,94	8,12	8,13	8,48	7,79	7,86	8,77	

### 5.3.5.3. Papinha arroz, legumes e frango

A Tabela 5.56 informa os dados do estudo da precisão intermediária da amostra de Papinha de arroz, legumes e frango. De forma semelhante às outras matrizes, todos os CV's calculados para esse experimento ficaram dentro da faixa de aceitação para as faixas de concentração. O menor CV calculado foi de 1,3 % para Cu no nível alto e o maior de 13,8 % para Cr nível baixo.

Tabela 5. 56. Precisão intermediária para Papinha A+L+F

Papinha arroz+legumes+frango										
Elemento	Nível de concentração	Dia	Concentração (µg/L)							CV (%)
As	Baixo	1º	0,054	0,060	0,059	0,059	0,051	0,053	0,048	10,5
		2º	0,045	0,057	0,050	0,042	0,050	0,053	0,048	
	Médio	1º	0,308	0,314	0,315	0,305	0,315	0,307	0,306	3,2
		2º	0,311	0,323	0,336	0,310	0,305	0,294	0,304	
	Alto	1º	0,984	0,991	0,989	1,006	1,001	0,984	0,995	3,4
		2º	1,089	1,012	1,029	1,053	1,081	1,039	1,003	
Se	Baixo	1º	0,514	0,534	0,544	0,413	0,496	0,460	0,463	7,6
		2º	0,521	0,526	0,463	0,498	0,466	0,530	0,478	
	Médio	1º	2,99	2,97	3,04	2,88	2,93	2,81	2,99	2,3
		2º	3,06	2,90	2,98	2,98	2,99	3,01	3,03	
	Alto	1º	9,87	9,39	9,97	10,09	9,84	9,57	9,67	2,7
		2º	10,18	10,20	10,18	10,19	10,28	9,93	10,17	

Tabela 5. 56. Precisão intermediária para Papinha A+L+F (continuação)

Elemento	Nível de concentração	Dia	Concentração (µg/L)							CV (%)
Cd	Baixo	1º	0,046	0,057	0,050	0,050	0,052	0,054	0,047	10,2
		2º	0,054	0,055	0,047	0,042	0,041	0,044	0,045	
	Médio	1º	0,319	0,309	0,299	0,292	0,308	0,295	0,311	2,5
		2º	0,307	0,308	0,305	0,296	0,302	0,297	0,297	
	Alto	1º	0,974	1,018	1,017	1,002	1,021	1,009	0,969	2,2
		2º	1,013	1,015	0,974	1,013	1,052	1,004	1,026	
Pb	Baixo	1º	0,038	0,046	0,039	0,052	0,042	0,041	0,041	12,6
		2º	0,053	0,048	0,055	0,045	0,051	0,055	0,047	
	Médio	1º	0,276	0,291	0,291	0,316	0,307	0,277	0,288	4,0
		2º	0,310	0,300	0,297	0,299	0,297	0,283	0,293	
	Alto	1º	0,918	1,001	0,938	0,936	0,972	0,963	0,941	3,2
		2º	0,995	1,007	0,996	0,995	1,009	0,995	1,001	
Hg	Baixo	1º	0,052	0,052	0,051	0,048	0,051	0,051	0,049	12,8
		2º	0,045	0,040	0,041	0,038	0,038	0,040	0,038	
	Médio	1º	0,328	0,329	0,326	0,323	0,335	0,337	0,317	14,1
		2º	0,258	0,253	0,259	0,242	0,242	0,262	0,240	
	Alto	1º	1,074	1,069	1,056	1,066	1,081	1,093	1,091	13,0
		2º	0,826	0,850	0,840	0,826	0,823	0,868	0,836	
Cu	Baixo	1º	0,486	0,447	0,505	0,498	0,470	0,491	0,428	7,6
		2º	0,479	0,460	0,462	0,417	0,394	0,504	0,426	
	Médio	1º	2,89	2,99	2,98	2,96	3,03	2,89	3,03	3,0
		2º	2,92	3,09	2,87	2,83	2,83	2,81	3,00	
	Alto	1º	9,32	9,69	9,54	9,60	9,63	9,49	9,39	1,3
		2º	9,42	9,40	9,45	9,66	9,59	9,43	9,34	
Cr	Baixo	1º	0,339	0,422	0,456	0,413	0,449	0,504	0,524	13,8
		2º	0,524	0,450	0,487	0,452	0,592	0,486	0,382	
	Médio	1º	2,78	2,84	2,85	2,74	2,73	2,81	2,76	4,0
		2º	3,08	2,92	2,88	2,92	2,89	2,82	3,11	
	Alto	1º	9,42	9,34	9,27	9,31	9,15	9,25	9,08	2,1
		2º	9,62	9,68	9,53	9,72	9,58	9,52	9,45	
Ni	Baixo	1º	0,558	0,385	0,427	0,436	0,445	0,439	0,506	13,4
		2º	0,588	0,424	0,459	0,393	0,415	0,528	0,436	
	Médio	1º	2,89	2,91	2,85	2,83	2,86	2,80	2,96	4,2
		2º	3,05	3,11	3,17	2,86	3,02	2,97	2,73	
	Alto	1º	9,30	9,72	9,64	9,62	9,75	9,83	9,45	1,8
		2º	9,55	9,62	9,62	9,50	9,97	9,42	9,51	
Sn	Baixo	1º	0,411	0,418	0,450	0,453	0,382	0,450	0,379	11,3
		2º	0,520	0,460	0,520	0,543	0,523	0,458	0,460	
	Médio	1º	2,56	2,89	2,58	2,56	2,70	2,78	2,60	5,3
		2º	2,50	2,45	2,42	2,59	2,63	2,42	2,46	
	Alto	1º	8,20	7,90	8,22	7,19	8,18	7,30	8,33	5,4
		2º	8,52	8,24	8,24	8,68	8,45	8,21	8,63	

### **5.3.6. Exatidão**

Os resultados do estudo de exatidão neste subitem, de forma semelhante aos outros parâmetros, serão apresentados para as matrizes de leite em pó, cereal infantil multicereais e papinha de arroz, legumes e frango. Os demais resultados serão apresentados no Apêndice D.

#### **5.3.6.1. Leite em pó**

No estudo de exatidão foram avaliadas as recuperações dos resultados dos experimentos de repetibilidade. Para a amostra de Leite em pó os resultados desse parâmetro são apresentados na Tabela 66. Para os níveis de concentração estudados, conforme apresentado na Tabela 4.6, é uma faixa de recuperação de 60 a 115 %.

Na Tabela 5.57 o menor valor apresentado para a recuperação é de 82,0 % para Hg nível alto e o maior é igual a 114,6 % para Se nível médio. Todas as recuperações, portanto, estão dentro dos limites aceitáveis, comprovando a exatidão para todos os elementos determinados na matriz Leite em Pó.

Tabela 5. 57. Exatidão para Leite em Pó

Leite em pó									
Elemento	Nível de concentração	Concentração (µg/L)							Recuperação (%)
<b>As</b>	Baixo	0,050	0,049	0,050	0,055	0,052	0,057	0,048	103,1
	Médio	0,365	0,305	0,334	0,325	0,306	0,324	0,333	109,1
	Alto	0,998	1,041	0,993	1,035	0,988	0,990	0,954	100,0
<b>Se</b>	Baixo	0,557	0,449	0,502	0,502	0,456	0,580	0,662	105,9
	Médio	3,28	3,34	3,42	3,48	3,44	3,57	3,55	114,6
	Alto	10,98	11,40	11,20	11,11	10,74	11,08	11,39	111,3
<b>Cd</b>	Baixo	0,050	0,052	0,051	0,052	0,050	0,054	0,052	103,1
	Médio	0,281	0,308	0,294	0,301	0,287	0,283	0,298	97,7
	Alto	1,002	0,975	0,997	0,977	1,001	1,007	0,998	99,4
<b>Pb</b>	Baixo	0,044	0,048	0,053	0,047	0,055	0,047	0,050	98,3
	Médio	0,276	0,267	0,269	0,274	0,282	0,266	0,276	91,0
	Alto	0,909	0,920	0,915	0,923	0,917	0,921	0,916	91,7
<b>Hg</b>	Baixo	0,043	0,041	0,043	0,041	0,043	0,040	0,043	84,0
	Médio	0,244	0,248	0,245	0,255	0,246	0,243	0,246	82,2
	Alto	0,816	0,826	0,819	0,819	0,829	0,815	0,814	82,0
<b>Cu</b>	Baixo	0,410	0,506	0,537	0,533	0,490	0,519	0,567	101,8
	Médio	2,66	2,92	3,85	3,81	2,98	3,11	2,96	106,1
	Alto	9,87	9,87	10,01	9,87	9,93	10,01	9,94	99,3
<b>Cr</b>	Baixo	0,459	0,561	0,513	0,520	0,460	0,505	0,422	98,3
	Médio	2,82	3,22	3,03	3,15	3,17	3,20	3,15	103,5
	Alto	10,77	10,79	10,95	10,76	10,96	11,04	10,92	108,8
<b>Ni</b>	Baixo	0,455	0,469	0,517	0,464	0,492	0,454	0,504	95,9
	Médio	2,76	2,94	2,99	3,14	3,08	2,97	3,07	99,8
	Alto	10,34	10,15	10,41	10,17	10,33	10,44	10,39	103,2
<b>Sn</b>	Baixo	0,549	0,353	0,447	0,511	0,444	0,545	0,509	95,9
	Médio	2,67	3,33	2,92	3,27	3,33	3,05	2,97	102,5
	Alto	9,78	9,66	9,93	9,70	10,01	9,94	9,83	98,4

### 5.3.6.2. Cereal Infantil Multicereais

A análise da amostra de Cereal Infantil Multicereais também se mostrou exata, pois os valores de recuperação (apresentados na Tabela 5.58) para essa amostra no estudo de exatidão ficaram entre 83,2 % (Sn nível alto) e 106,2 % (Cu e Ni nível baixo).

Tabela 5. 58. Exatidão para Cereal infantil Multicereais

Cereal infantil - Multicereais									
Elemento	Nível de concentração	Concentração (µg/L)							Recuperação (%)
<b>As</b>	Baixo	0,057	0,053	0,055	0,046	0,055	0,053	0,050	105,4
	Médio	0,316	0,296	0,308	0,309	0,313	0,309	0,312	103,0
	Alto	1,018	0,960	1,039	1,023	1,025	1,034	1,032	101,9
<b>Se</b>	Baixo	0,537	0,552	0,487	0,543	0,520	0,495	0,498	103,8
	Médio	3,14	3,20	3,12	3,14	3,05	3,15	3,10	104,2
	Alto	10,12	10,08	9,39	10,20	10,21	10,05	10,11	100,2
<b>Cd</b>	Baixo	0,050	0,043	0,047	0,044	0,048	0,048	0,043	92,3
	Médio	0,309	0,290	0,288	0,292	0,286	0,298	0,300	98,2
	Alto	0,975	0,954	0,968	0,975	0,975	0,941	0,959	96,4
<b>Pb</b>	Baixo	0,056	0,050	0,048	0,057	0,052	0,054	0,053	105,7
	Médio	0,262	0,250	0,265	0,257	0,255	0,254	0,250	85,4
	Alto	0,909	0,923	0,906	0,929	0,898	0,895	0,892	90,7
<b>Hg</b>	Baixo	0,048	0,049	0,047	0,046	0,047	0,047	0,047	94,6
	Médio	0,273	0,281	0,281	0,274	0,273	0,273	0,274	91,9
	Alto	0,920	0,914	0,919	0,916	0,902	0,881	0,905	90,8
<b>Cu</b>	Baixo	0,487	0,565	0,477	0,600	0,551	0,531	0,506	106,2
	Médio	2,88	2,62	2,95	2,70	2,74	2,64	2,69	91,5
	Alto	9,41	9,32	9,23	9,34	9,30	9,25	9,21	92,9
<b>Cr</b>	Baixo	0,493	0,527	0,540	0,521	0,508	0,424	0,460	99,2
	Médio	2,64	2,66	2,75	2,75	2,74	2,72	2,73	90,4
	Alto	9,24	9,23	9,25	9,48	9,16	9,02	9,27	92,3
<b>Ni</b>	Baixo	0,580	0,551	0,515	0,524	0,623	0,481	0,443	106,2
	Médio	2,89	2,90	2,87	2,88	2,85	2,90	2,93	96,3
	Alto	9,67	9,64	9,64	9,66	9,76	9,43	9,70	96,4
<b>Sn</b>	Baixo	0,426	0,435	0,442	0,455	0,458	0,434	0,482	89,5
	Médio	2,63	2,55	2,60	2,58	2,51	2,61	2,56	85,8
	Alto	7,86	8,11	8,32	8,10	7,67	9,15	9,01	83,2

### 5.3.6.3. Papinha arroz, legumes e frango

Como para as outras matrizes, a amostra de papinha de arroz, legumes e frango apresentou resultados satisfatórios para o teste de exatidão. As recuperações calculadas para os elementos dessa matriz, as quais são apresentadas na Tabela 5.59, estão entre 83,2 % para Sn nível médio e 109,4 % para Hg nível médio.

Tabela 5. 59. Exatidão para Papinha A+L+F

<b>"Papinha" arroz+legumes+frango</b>									
<b>Elemento</b>	<b>Nível de concentração</b>	<b>Concentração (µg/L)</b>							<b>Recuperação (%)</b>
<b>As</b>	Baixo	0,054	0,060	0,059	0,059	0,051	0,053	0,048	110,0
	Médio	0,308	0,314	0,315	0,305	0,315	0,307	0,306	103,4
	Alto	0,984	0,991	0,989	1,006	1,001	0,984	0,995	99,3
<b>Se</b>	Baixo	0,514	0,534	0,544	0,413	0,496	0,460	0,463	97,8
	Médio	2,99	2,97	3,04	2,88	2,93	2,81	2,99	98,2
	Alto	9,87	9,39	9,97	10,09	9,84	9,57	9,67	97,7
<b>Cd</b>	Baixo	0,046	0,057	0,050	0,050	0,052	0,054	0,047	101,5
	Médio	0,319	0,309	0,299	0,292	0,308	0,295	0,311	101,6
	Alto	0,974	1,018	1,017	1,002	1,021	1,009	0,969	100,1
<b>Pb</b>	Baixo	0,053	0,048	0,055	0,045	0,051	0,055	0,047	101,2
	Médio	0,310	0,300	0,297	0,299	0,297	0,283	0,293	99,0
	Alto	0,995	1,007	0,996	0,995	1,009	0,995	1,001	100,0
<b>Hg</b>	Baixo	0,052	0,052	0,051	0,048	0,051	0,051	0,049	100,9
	Médio	0,328	0,329	0,326	0,323	0,335	0,337	0,317	109,4
	Alto	1,074	1,069	1,056	1,066	1,081	1,093	1,091	107,6
<b>Cu</b>	Baixo	0,486	0,447	0,505	0,498	0,470	0,491	0,428	95,0
	Médio	2,89	2,99	2,98	2,96	3,03	2,89	3,03	99,0
	Alto	9,32	9,69	9,54	9,60	9,63	9,49	9,39	95,2
<b>Cr</b>	Baixo	0,339	0,422	0,456	0,413	0,449	0,504	0,524	88,8
	Médio	2,78	2,84	2,85	2,74	2,73	2,81	2,76	92,9
	Alto	9,42	9,34	9,27	9,31	9,15	9,25	9,08	92,6
<b>Ni</b>	Baixo	0,558	0,385	0,427	0,436	0,445	0,439	0,506	91,3
	Médio	2,89	2,91	2,85	2,83	2,86	2,80	2,96	95,8
	Alto	9,30	9,72	9,64	9,62	9,75	9,83	9,45	96,1
<b>Sn</b>	Baixo	0,520	0,460	0,520	0,543	0,523	0,458	0,460	99,5
	Médio	2,50	2,45	2,42	2,59	2,63	2,42	2,46	83,2
	Alto	8,52	8,24	8,24	8,68	8,45	8,21	8,63	84,3

### 5.3.7. Incerteza de medição

A incerteza de medição foi estimada para todas as matrizes e para todos os elementos estudados. Para esse cálculo foram consideradas como fontes de incerteza os parâmetros provenientes da validação do método os quais são precisão, exatidão e linearidade (incertezas do tipo A) e, além dessas, foram consideradas também as incertezas de equipamentos e materiais utilizados, sendo a

balança analítica e o tubo de centrífuga (tipo Falcon, utilizado para ajuste de volume das amostras após o preparo). Essas fontes de incerteza são organizadas e apresentadas em um Diagrama de Ishikawa (Figura 5.14).

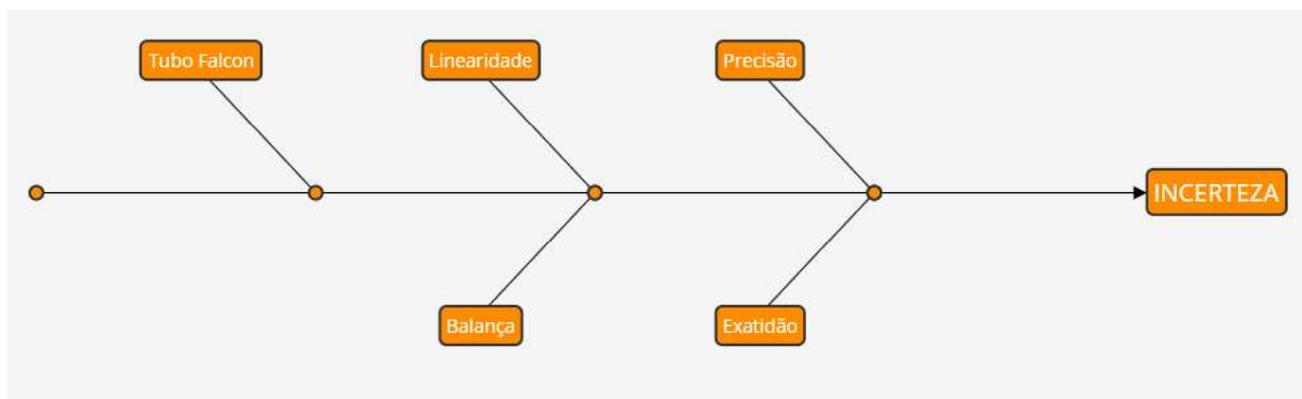


Figura 5. 14. Fontes de incerteza

A incerteza da balança analítica utilizada é proveniente do certificado de calibração da mesma. Já para os tubos de centrífuga, foi considerada a maior variação aceitável no volume do mesmo, de 1% do volume nominal, estipulada pelo laboratório no qual as análises foram realizadas.

Neste subitem serão apresentados os valores de cada fonte de incerteza da componente final para as matrizes de leite em pó, cereal infantil multicereais e papinha de arroz, legumes e frango. Os valores finais das incertezas de medição das demais amostras também serão apresentados, porém os dados e valores detalhados de cada uma de suas componentes serão mostrados no Apêndice E.

#### 5.3.7.1. Leite em pó

As componentes de incerteza para o elemento As determinado em Leite em Pó foram quantificados e esses valores são apresentados na Tabela 5.60. Nessa tabela também é apresentado o valor da incerteza combinada e da incerteza

expandida. Para as fontes de incerteza da precisão e da exatidão, foram utilizados para os cálculos os dados do nível de concentração mais baixo, o qual possui maior variação para que a incerteza seja mais representativa e abrangente o suficiente para o procedimento e para toda a faixa de trabalho.

Tabela 5. 60. Incerteza de medição – Leite em pó – As.

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	9,98	0,05 µg/L	0,005	
Exatidão	2,43	103,14 %	2,51	
Linearidade	1,18	1 µg/L	0,01	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			10,35	20,7

A incerteza de medição para As em leite em pó, portanto, é de 20,7 % da concentração reportada para esse elemento nessa amostra.

A contribuição de cada fonte na componente final de incerteza é graficamente apresentada na Figura 5.15.

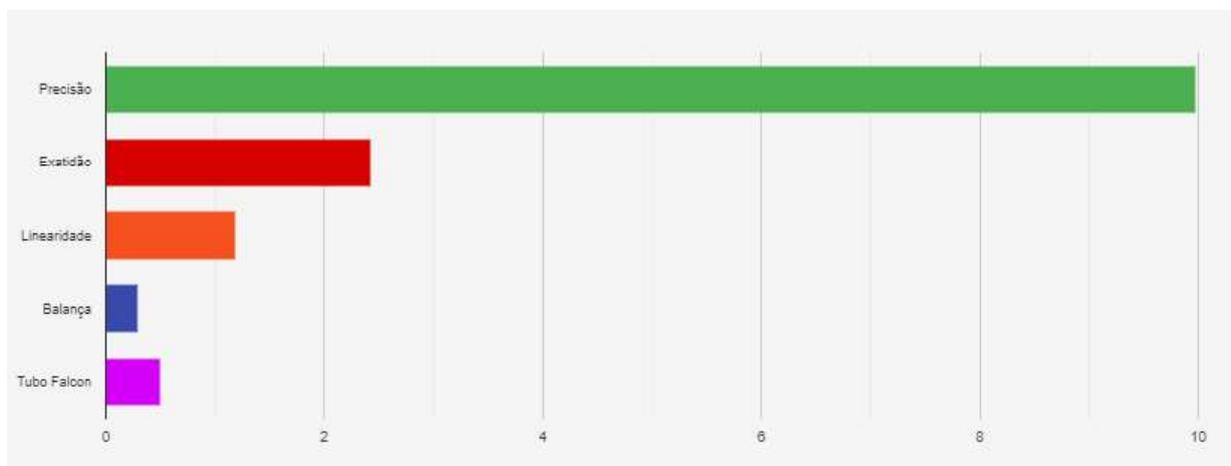


Figura 5. 15. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – As

Para os demais elementos, fez-se da mesma forma: a quantificação das componentes e combinação para estimativa da incerteza final de medição. A contribuição de cada fonte de incerteza também foi representada graficamente.

As componentes de incerteza do elemento Se têm seus valores apresentados na Tabela 5.61 e a contribuição das fontes de incerteza são apresentadas na Figura 5.16.

Tabela 5. 61. Incerteza de medição – Leite em pó – Se

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	13,79	0,5 $\mu\text{g/L}$	0,069	
Exatidão	5,39	105,94 %	5,71	
Linearidade	0,644	10 $\mu\text{g/L}$	0,06	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			10,35	20,7

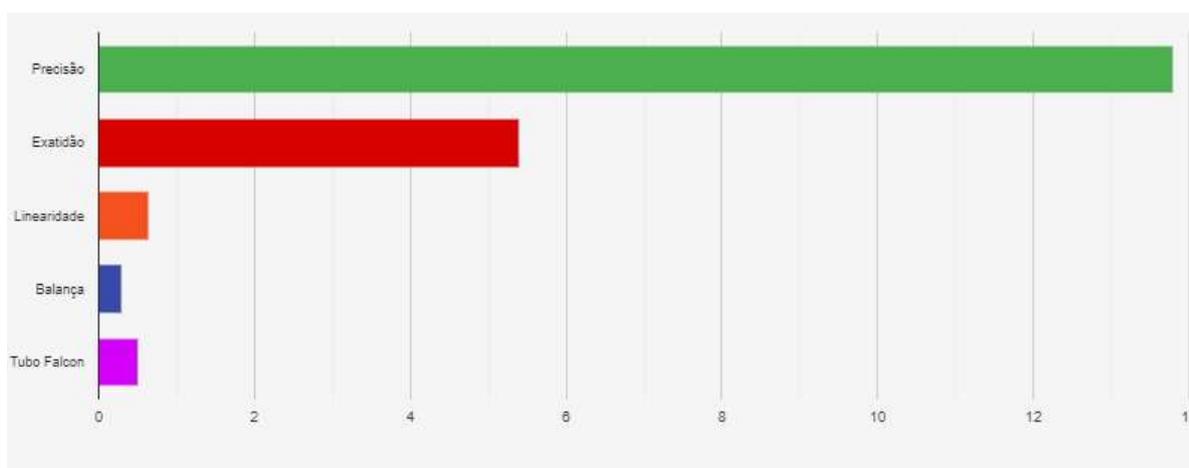


Figura 5. 16. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Se

Para o elemento Cd a apresentação dos dados está na Tabela 5.62 e na Figura 5.17.

Tabela 5. 62. Incerteza de medição – Leite em pó – Cd

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	6,07	0,05 $\mu\text{g/L}$	0,003	
Exatidão	1,02	103,14 %	1,05	
Linearidade	0,984	1 $\mu\text{g/L}$	0,01	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			6,26	12,52

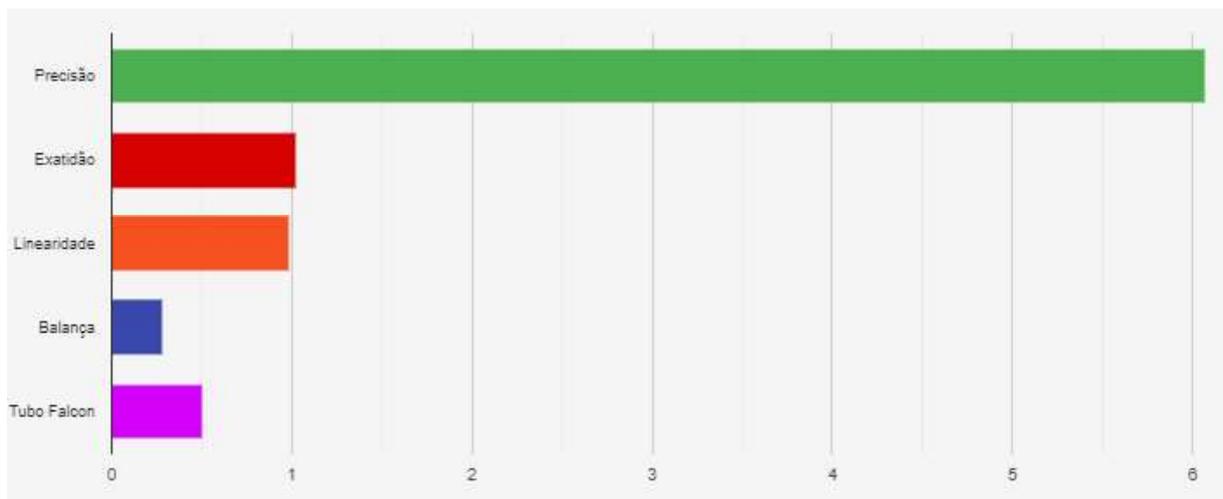


Figura 5. 17. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Cd

As componentes da incerteza de Pb e suas contribuições na incerteza final são apresentados na Tabela 5.63 e Figura 5.18, respectivamente.

Tabela 5. 63. Incerteza de medição – Leite em pó – Pb

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	6,91	0,05 $\mu\text{g/L}$	0,003	
Exatidão	2,93	98,29 %	2,88	
Linearidade	0,808	1 $\mu\text{g/L}$	0,01	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			7,57	15,14

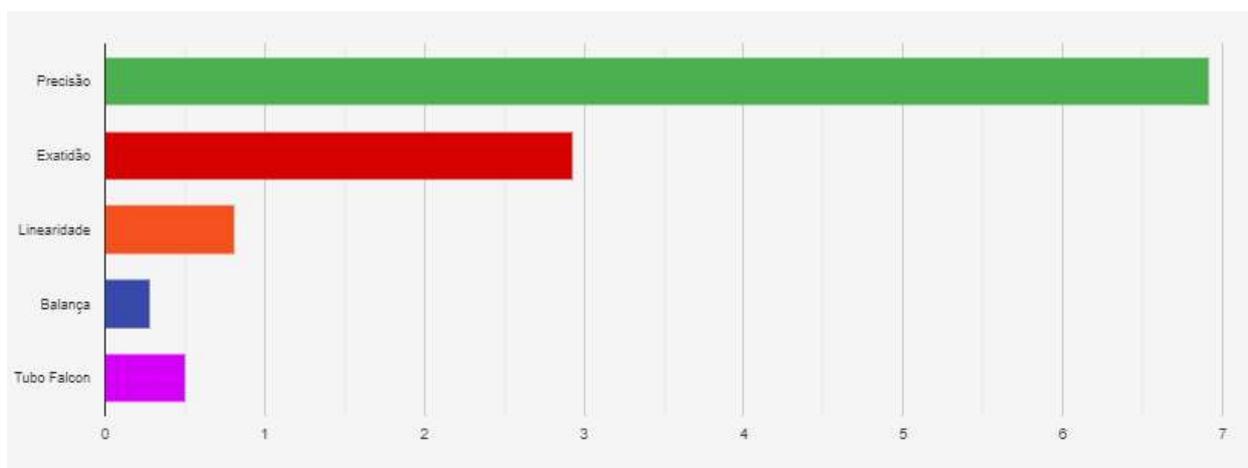


Figura 5. 18. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Pb

Para mercúrio os valores são apresentados na Tabela 5.64 e a contribuição de cada fonte de incerteza na Figura 5.19.

Tabela 5. 64. Incerteza de medição – Leite em pó – Hg

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	7,42	0,05 µg/L	0,004	
Exatidão	1,16	84 %	0,97	
Linearidade	1,709	1 µg/L	0,02	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			7,72	15,44

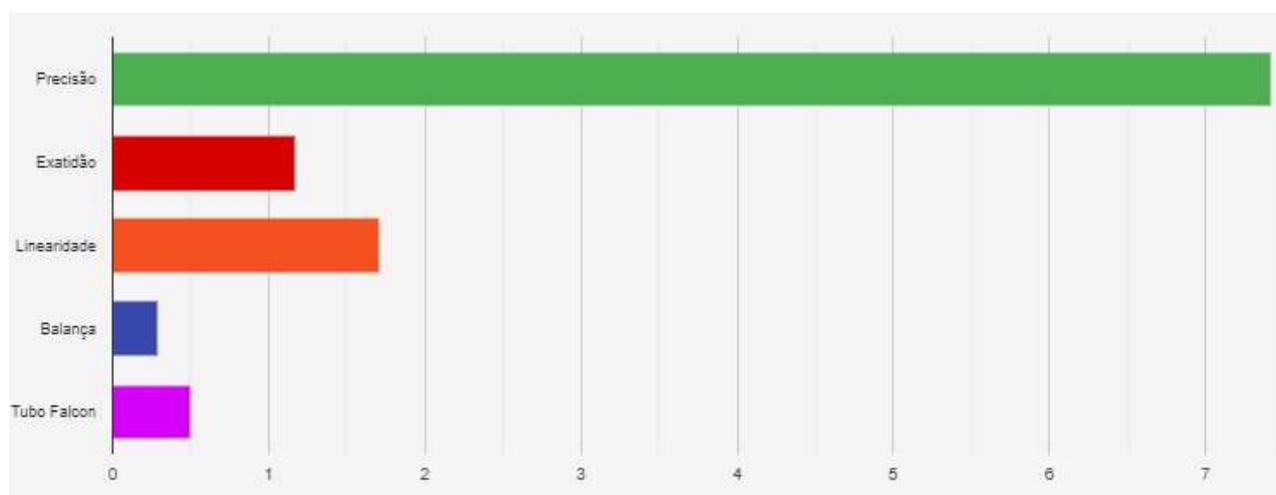


Figura 5. 19. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Hg

Os valores de cobre são apresentados na Tabela 5.65 e a contribuição de cada fonte de incerteza para esse elemento na Figura 5.20.

Tabela 5. 65. Incerteza de medição – Leite em pó – Cu

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	14,12	0,5 µg/L	0,071	
Exatidão	3,71	101,77 %	3,78	
Linearidade	2,331	10 µg/L	0,23	
Balança	0,28	0,25 g	0,001	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			14,80	29,6

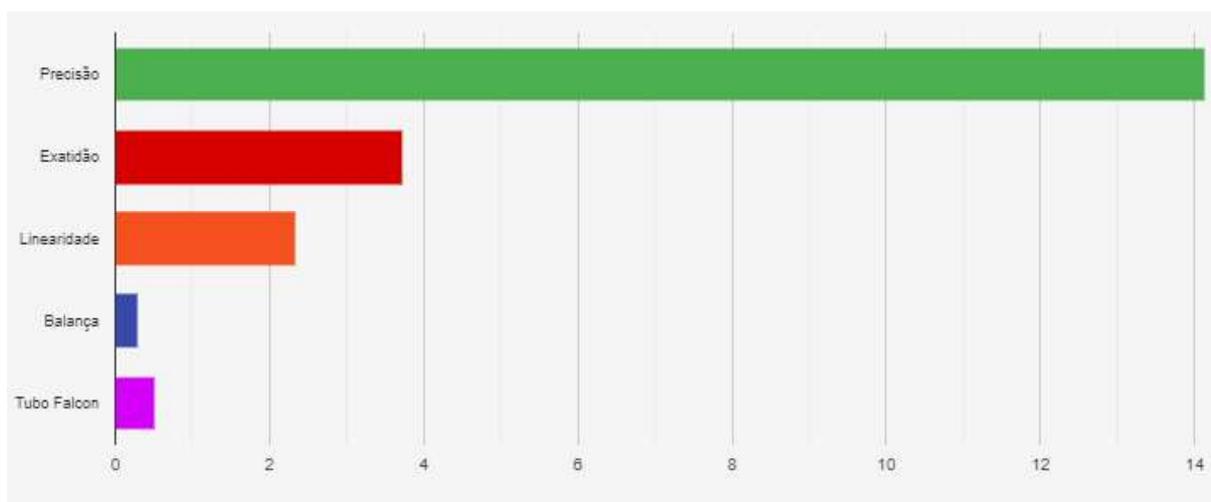


Figura 5. 20. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Cu

Os valores das componentes de incerteza e a contribuição delas para o elemento Cr é apresentado na Tabela 5.66 e Figura 5.21.

Tabela 5. 66. Incerteza de medição – Leite em pó – Cr

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	7,28	0,5 $\mu\text{g/L}$	0,036	
Exatidão	3,6	98,29 %	3,54	
Linearidade	1,134	10 $\mu\text{g/L}$	0,11	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			8,22	16,44

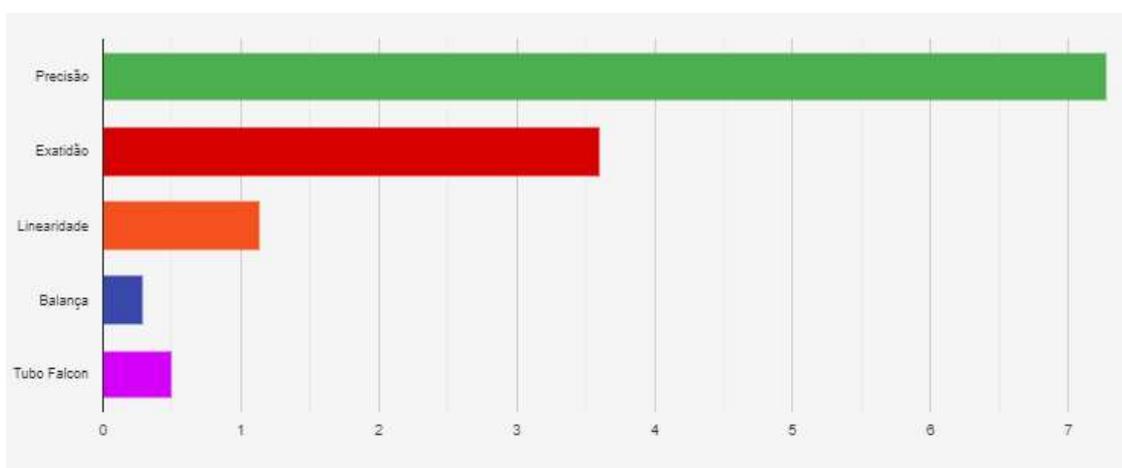


Figura 5. 21. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Cr

Na Tabela 5.67 são apresentados os valores das fontes de incerteza para o elemento Níquel e na Figura 5.22 a contribuição das fontes na incerteza final.

Tabela 5. 67. Incerteza de medição – Leite em pó – Ni

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	6,63	0,5 µg/L	0,033	
Exatidão	1,98	95,86 %	1,90	
Linearidade	0,689	10 µg/L	0,07	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			6,98	13,96

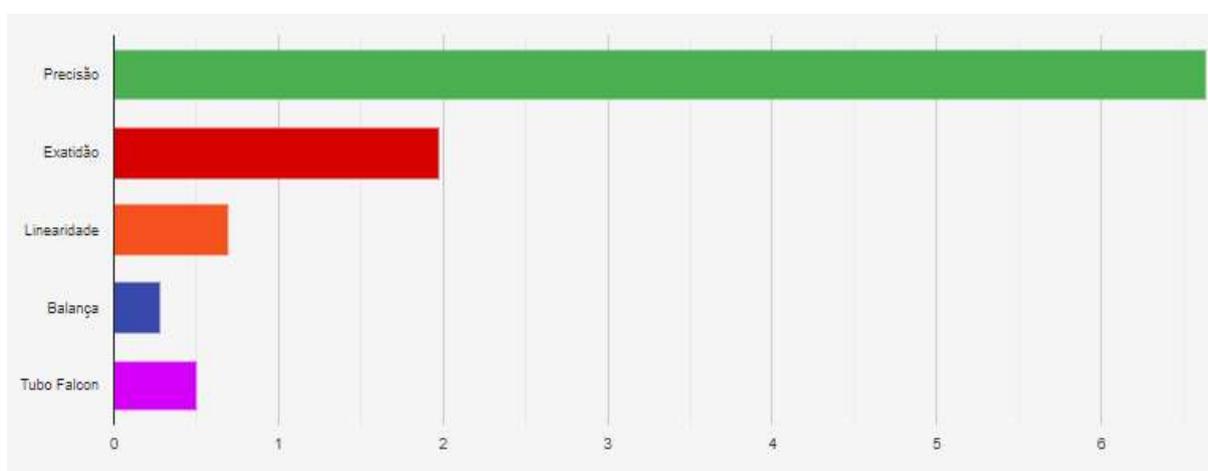


Figura 5. 22. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Ni

Por fim, para o elemento Sn na amostra de leite em pó, os valores das componentes de incerteza são apresentados na Tabela 5.68 e a contribuição de cada uma na Figura 5.23.

Tabela 5. 68. Incerteza de medição – Leite em pó – Sn

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	12,58	0,5 µg/L	0,063	
Exatidão	5,51	95,94 %	5,29	
Linearidade	0,783	10 µg/L	0,08	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			13,77	27,54

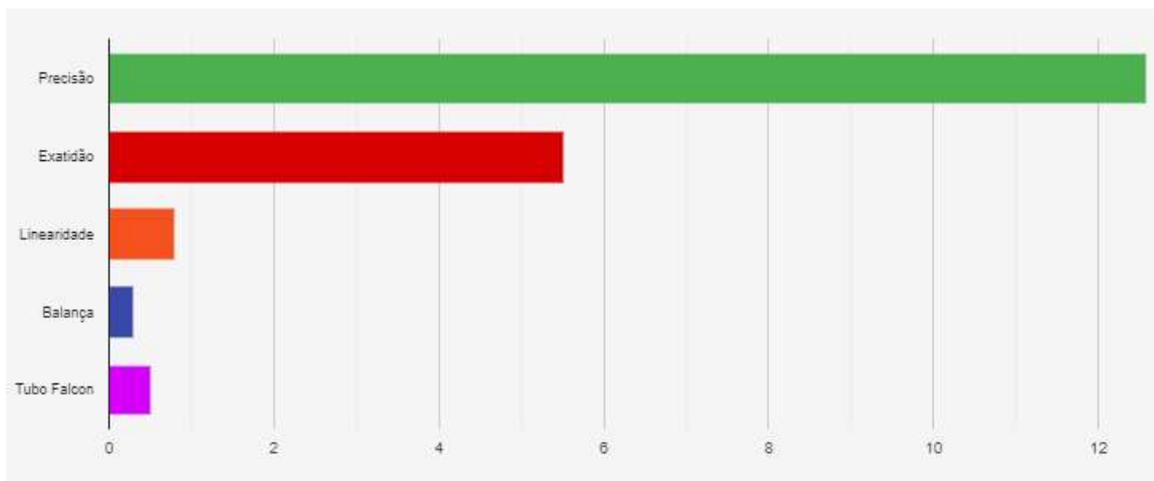


Figura 5. 23. Contribuição fontes de incerteza – Leite em Pó – Sn

Observando-se as Figuras 5.15 a 5.23 pode-se concluir que as maiores contribuições da incerteza de medição são das fontes provenientes da validação do método de ensaio, sendo a maior componente a precisão. Como a precisão avalia a variação dos resultados é coerente que essa fonte seja a maior contribuinte da componente final de incerteza do método.

Para alguns elementos a incerteza de medição teve um valor mais elevado quando comparado a outros, como para Sn e Cu que a incerteza expandida ficou próxima a 30 %. Como já mencionado, a maior influência é proveniente da precisão e esse parâmetro atendeu aos critérios estabelecidos para as faixas avaliadas na etapa de validação do método. Esses critérios de aceitação mostram que quanto menor a concentração mais aceitável uma maior variação na medida. Dessa forma, pode-se dizer que a incerteza está coerente com a faixa de valor.

#### 5.3.7.2. Cereal infantil Multicereais

De maneira semelhante, para a matriz de cereal infantil multicereais são apresentados os valores de cada fonte de incerteza para cada elemento.

As seguintes tabelas e figuras serão apresentadas para cada um dos elementos determinados para essa amostra:

- As: Tabela 5.69 e Figura 5.24;
- Se: Tabela 5.70 e Figura 5.25;
- Cd: Tabela 5.71 e Figura 5.26;
- Pb: Tabela 5.72 e Figura 5.27;
- Hg: Tabela 5.73 e Figura 5.28;
- Cu: Tabela 5.74 e Figura 5.29;
- Cr: Tabela 5.75 e Figura 5.30;
- Ni: Tabela 5.76 e Figura 5.31;
- Sn: Tabela 5.77 e Figura 5.32.

Tabela 5. 69. Incerteza de medição – Cereal multicereais – As

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	6,54	0,05 $\mu\text{g/L}$	0,003	
Exatidão	2,64	105,43 %	2,78	
Linearidade	1,18	1 $\mu\text{g/L}$	0,01	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			7,17	14,34

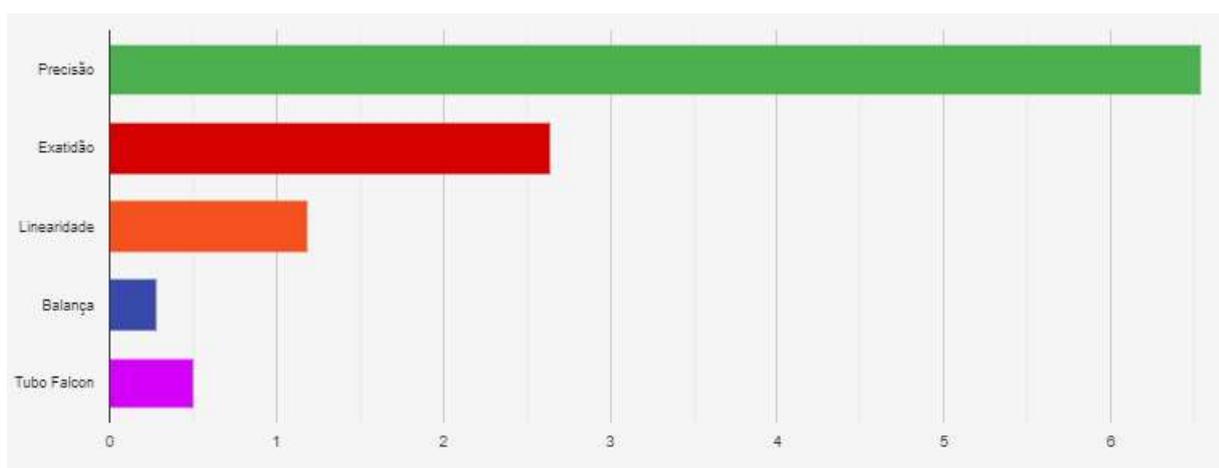


Figura 5. 24. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – As

Tabela 5. 70. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Se

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	6,12	0,5 $\mu\text{g/L}$	0,031	
Exatidão	1,89	103,77 %	1,96	
Linearidade	0,644	10 $\mu\text{g/L}$	0,06	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			6,46	12,92

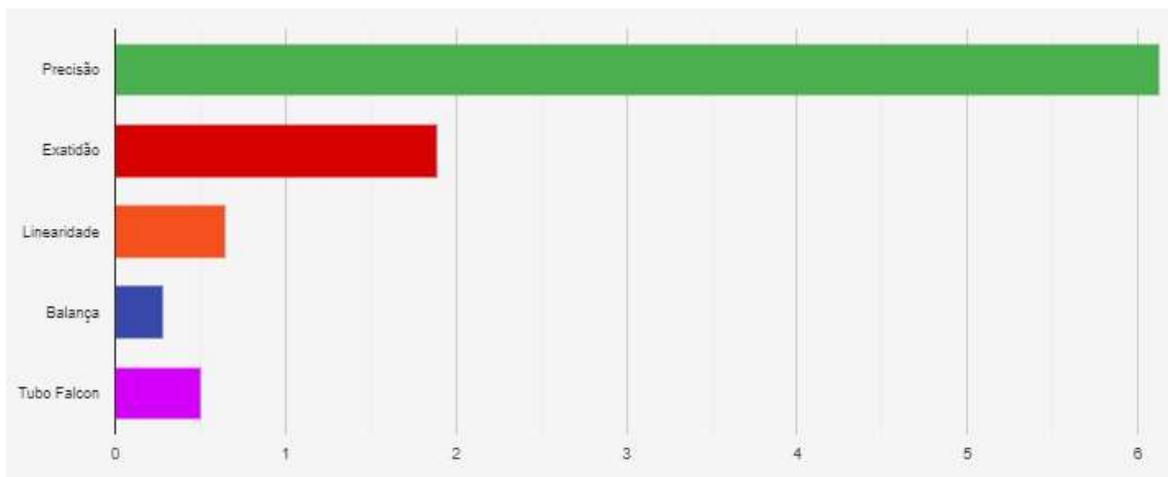


Figura 5. 25. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Se

Tabela 5. 71. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Cd

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	8,01	0,05 $\mu\text{g/L}$	0,004	
Exatidão	2,29	92,29 %	2,11	
Linearidade	2,32	1 $\mu\text{g/L}$	0,02	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			8,66	17,32

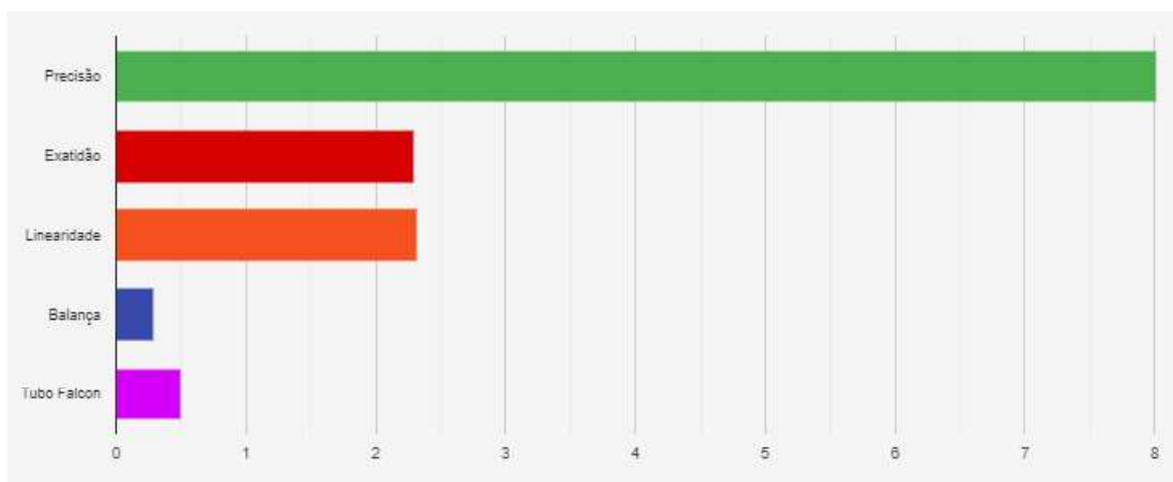


Figura 5. 26. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Cd

Tabela 5. 72. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Pb

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	13,24	0,05 $\mu\text{g/L}$	0,007	
Exatidão	2,28	105,71 %	2,41	
Linearidade	3,518	1 $\mu\text{g/L}$	0,04	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			13,9	27,8

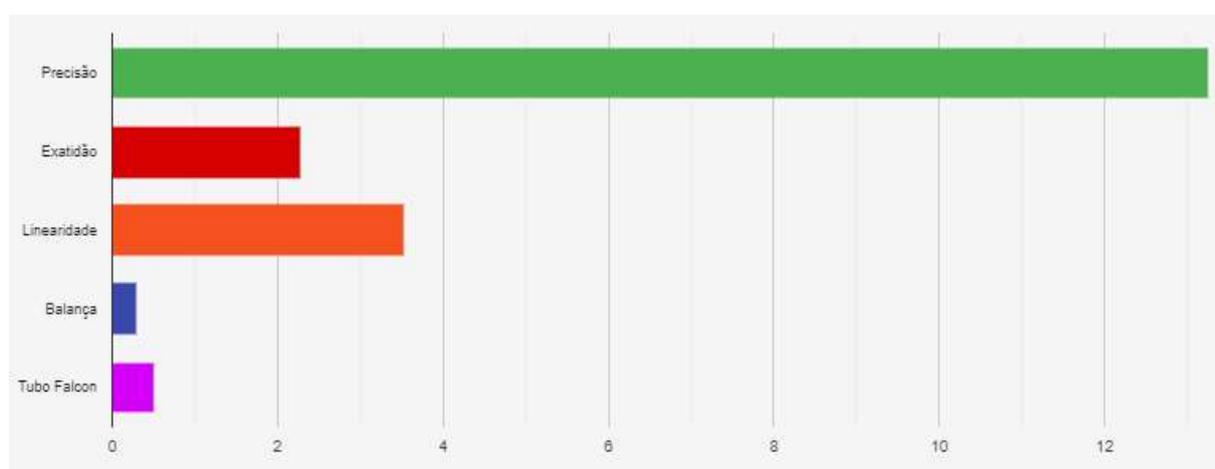


Figura 5. 27. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Pb

Tabela 5. 73. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Hg

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	8,93	0,05 µg/L	0,004	
Exatidão	0,76	94,57 %	0,72	
Linearidade	2,863	1 µg/L	0,03	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			9,42	18,84

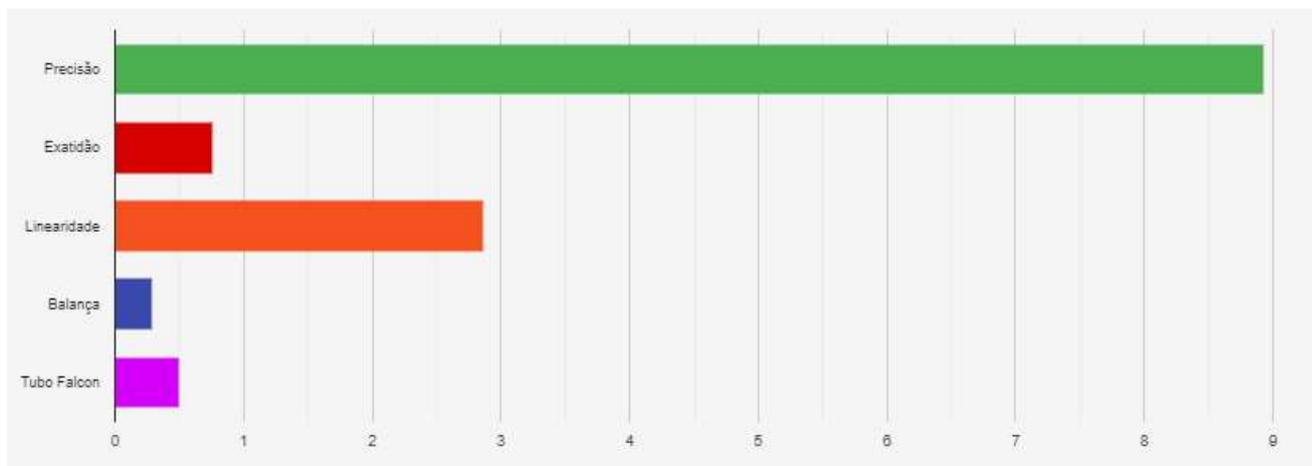


Figura 5. 28. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Hg

Tabela 5. 74. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Cu

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	11,48	0,5 µg/L	0,057	
Exatidão	3,16	106,2 %	3,36	
Linearidade	2,331	10 µg/L	0,23	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			12,14	24,28

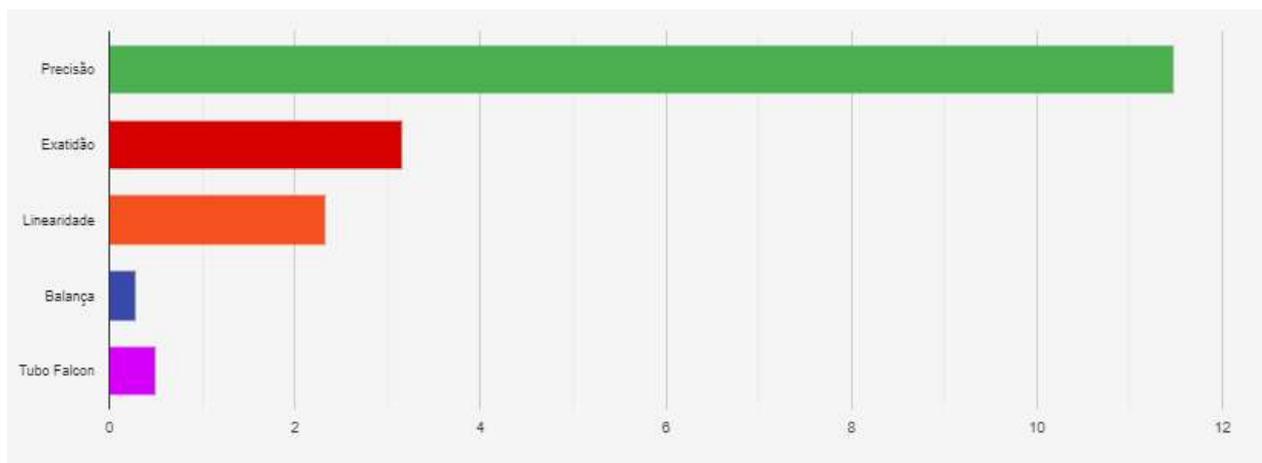


Figura 5. 29. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Cu

Tabela 5. 75. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Cr

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	9,26	0,5 µg/L	0,046	
Exatidão	3,13	99,23 %	3,11	
Linearidade	1,134	10 µg/L	0,11	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
<b>Combinação</b>			<b>9,86</b>	<b>19,72</b>

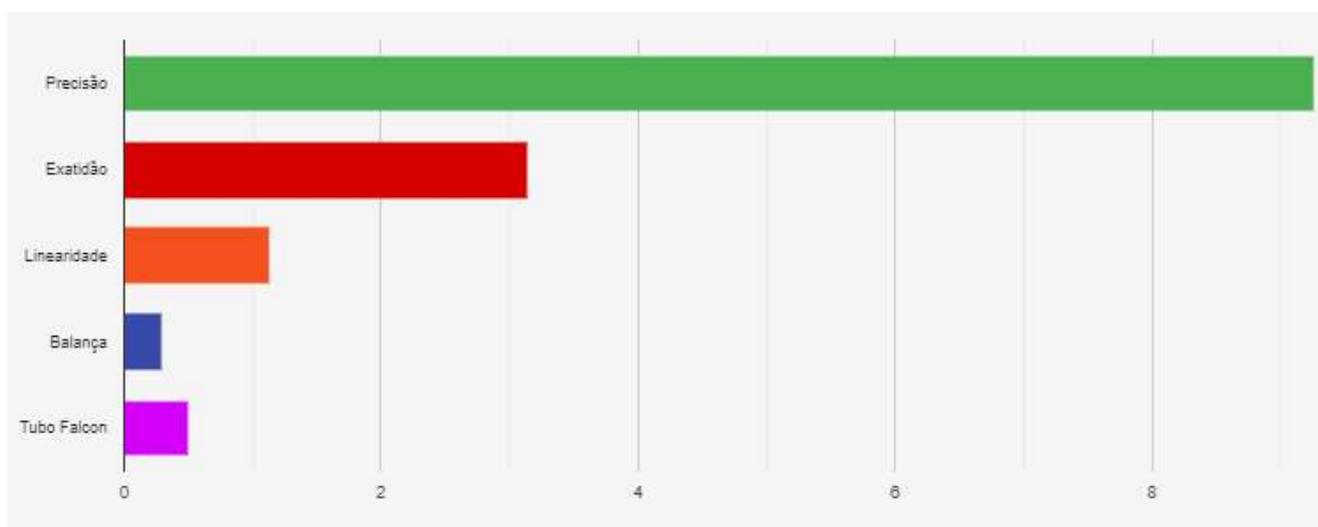


Figura 5. 30. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Cr

Tabela 5. 76. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Ni

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	9,61	0,5 µg/L	0,048	
Exatidão	4,29	106,2 %	4,56	
Linearidade	4,625	10 µg/L	0,46	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			11,51	23,02

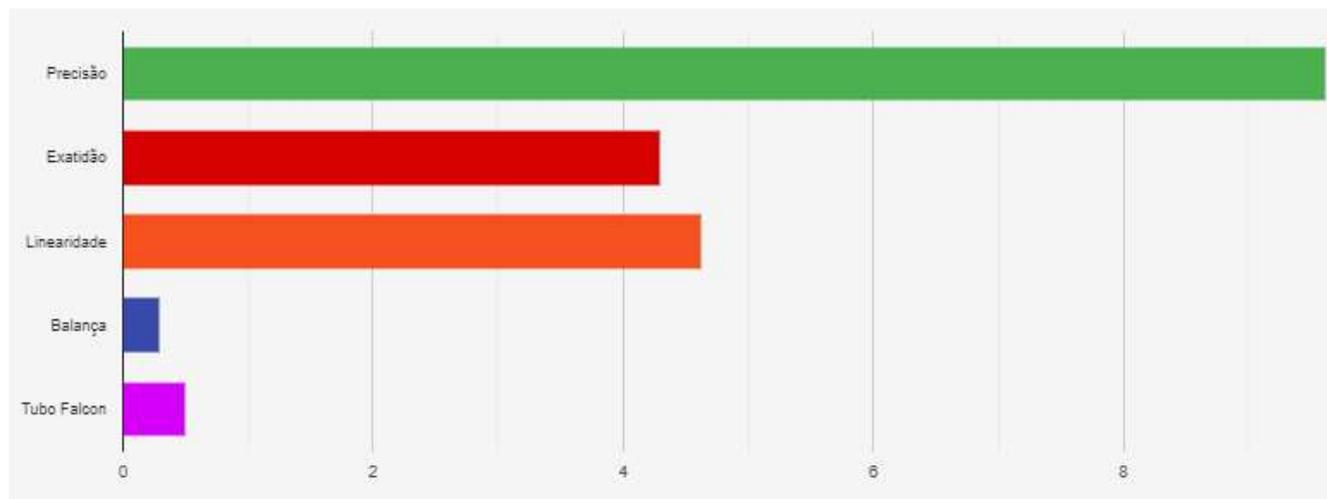


Figura 5. 31. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Ni

Tabela 5. 77. Incerteza de medição – Cereal multicereais – Sn

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	5,17	0,5 µg/L	0,026	
Exatidão	1,43	81,89 %	1,17	
Linearidade	3,05	10 µg/L	0,31	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			6,19	12,38

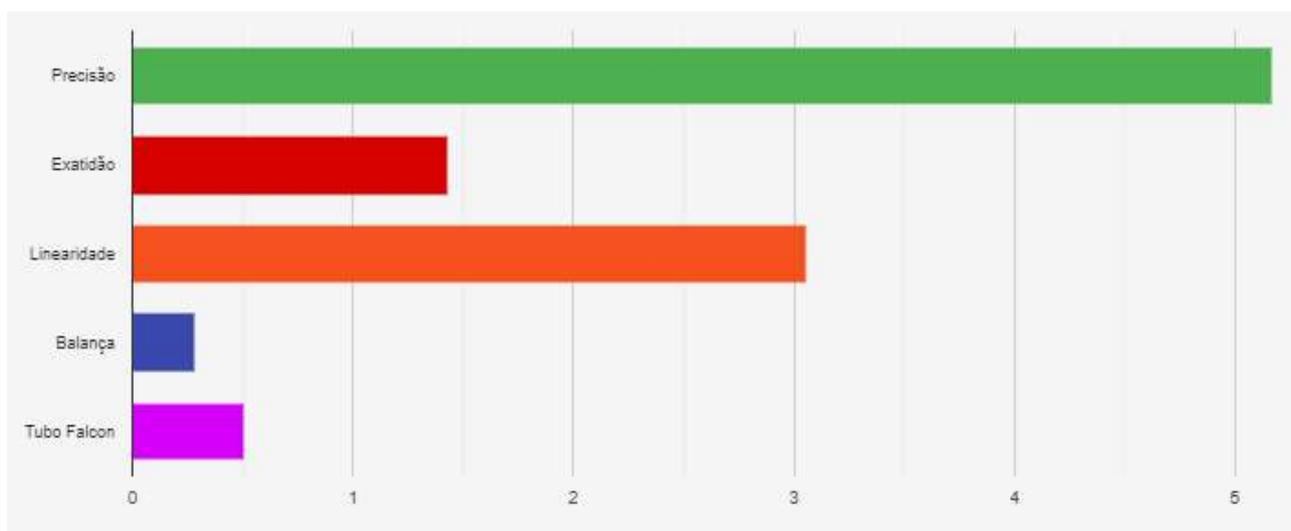


Figura 5. 32. Contribuição fontes de incerteza – Cereal multicereais – Sn

As incertezas para essa amostra variaram de 12,38% para Sn a 27,8% para Pb.

### 5.3.7.3. Papinha arroz, legumes e frango

Para a amostra de papinha de arroz, legumes e frango também são apresentadas Tabelas com os valores das fontes de incerteza e Figuras para apresentação da contribuição de cada fonte, conforme disposto abaixo:

- As: Tabela 5.78 e Figura 5.33;
- Se: Tabela 5.79 e Figura 5.34;
- Cd: Tabela 5.80 e Figura 5.35;
- Pb: Tabela 5.81 e Figura 5.36;
- Hg: Tabela 5.82 e Figura 5.37;
- Cu: Tabela 5.83 e Figura 5.38;
- Cr: Tabela 5.84 e Figura 5.39;
- Ni: Tabela 5.85 e Figura 5.40;
- Sn: Tabela 5.86 e Figura 5.41.

Tabela 5. 78. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – As

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	10,85	0,05 $\mu\text{g/L}$	0,005	
Exatidão	3,17	109,71 %		3,48
Linearidade	1,18	1 $\mu\text{g/L}$		0,01
Balança	0,28	0,25 g		0,00
Tubo Falcon	0,5	50 mL		0,25
Combinação			11,38	22,76

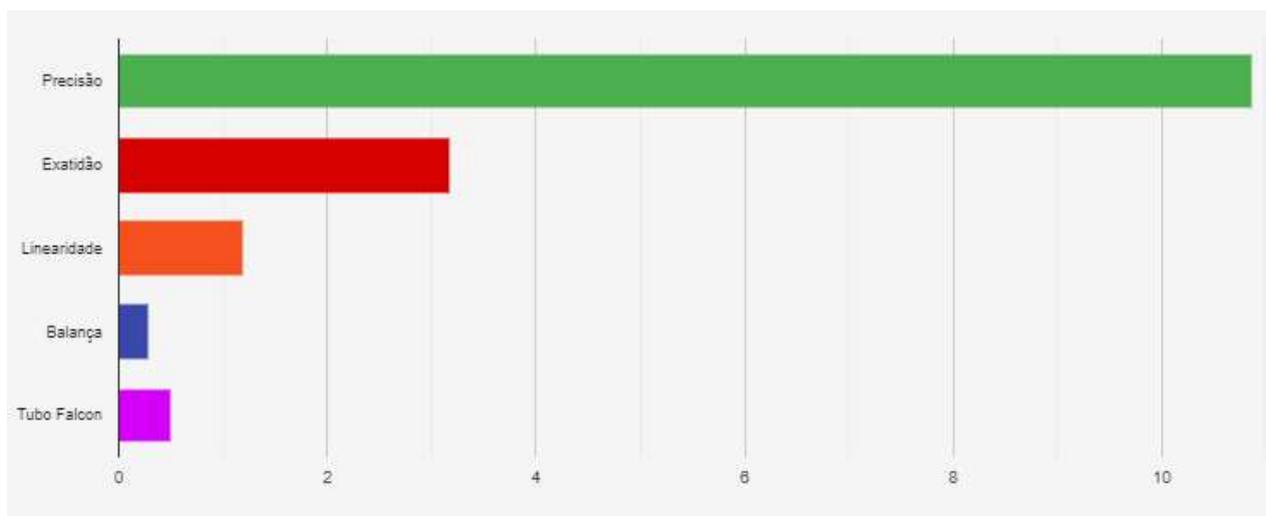


Figura 5. 33. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – As

Tabela 5. 79. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Se

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	7,49	0,5 $\mu\text{g/L}$	0,037	
Exatidão	3,6	97,83 %		3,52
Linearidade	0,644	10 $\mu\text{g/L}$		0,06
Balança	0,28	0,25 g		0,00
Tubo Falcon	0,5	50 mL		0,25
Combinação			8,36	16,72

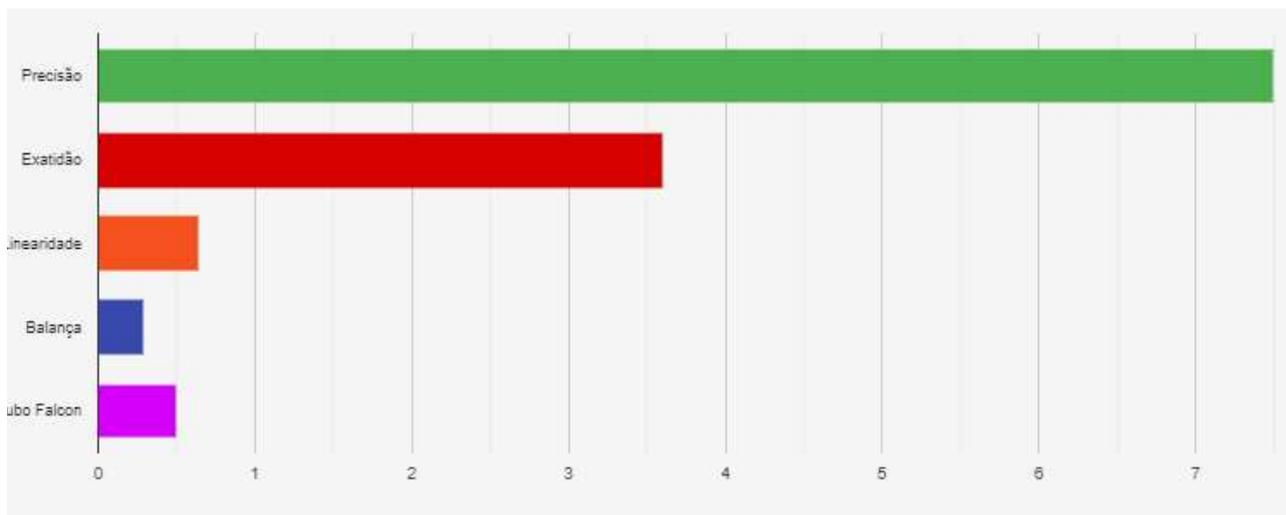


Figura 5. 34. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Se

Tabela 5. 80. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Cd

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	10,1	0,05 $\mu\text{g/L}$	0,005	
Exatidão	2,86	101,71 %	2,91	
Linearidade	0,984	1 $\mu\text{g/L}$	0,01	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
<b>Combinação</b>			<b>10,56</b>	<b>21,12</b>

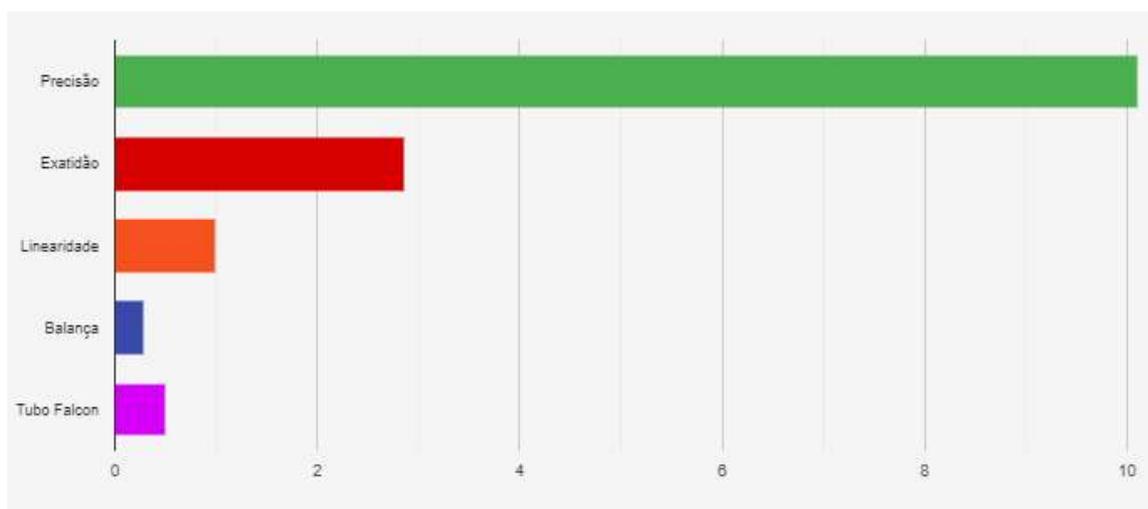


Figura 5. 35. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Cd

Tabela 5. 81. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Pb

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	11,78	0,05 µg/L	0,006	
Exatidão	2,99	101,14 %	3,02	
Linearidade	0,808	1 µg/L	0,01	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			12,20	24,4

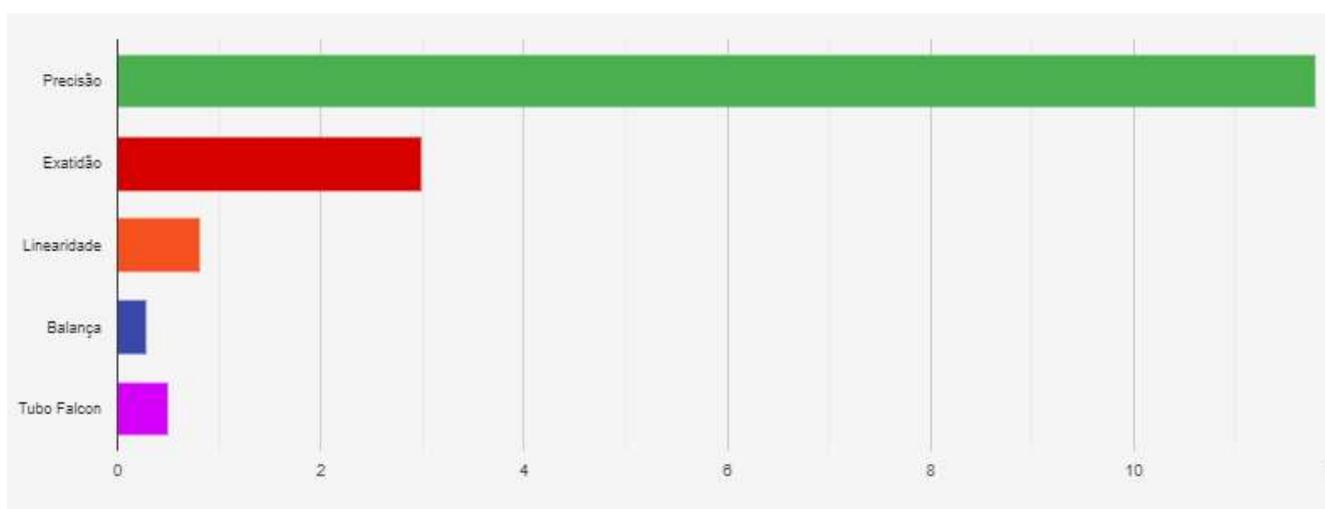


Figura 5. 36. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Pb

Tabela 5. 82. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Hg

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	11,67	0,05 µg/L	0,006	
Exatidão	1,13	101,14 %	1,14	
Linearidade	1,709	1 µg/L	0,02	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			11,87	23,74

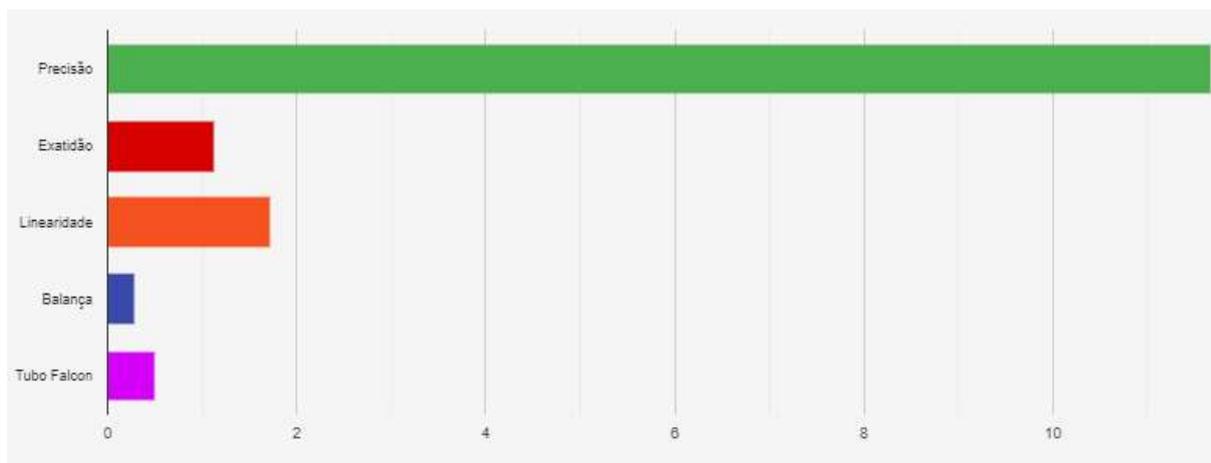


Figura 5. 37. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Hg

Tabela 5. 83. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Cu

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	7,02	0,5 $\mu\text{g/L}$	0,035	
Exatidão	2,26	95 %	2,15	
Linearidade	2,331	10 $\mu\text{g/L}$	0,23	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
<b>Combinação</b>			<b>7,75</b>	<b>15,5</b>

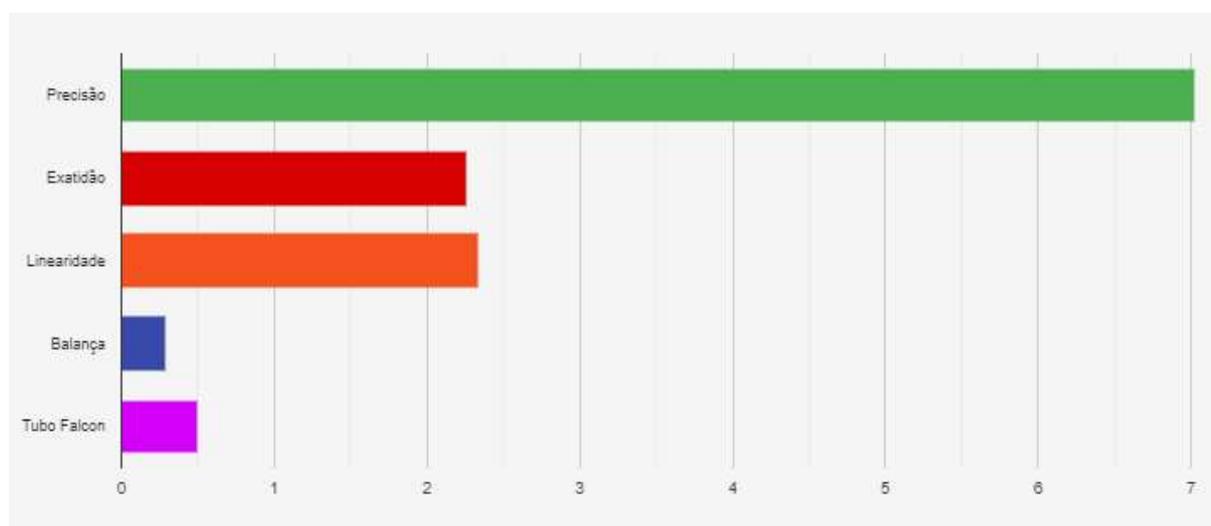


Figura 5. 38. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Cu

Tabela 5. 84. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Cr

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	12,83	0,5 µg/L	0,064	
Exatidão	5,23	88,77 %	4,64	
Linearidade	1,134	10 µg/L	0,11	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			13,92	27,84

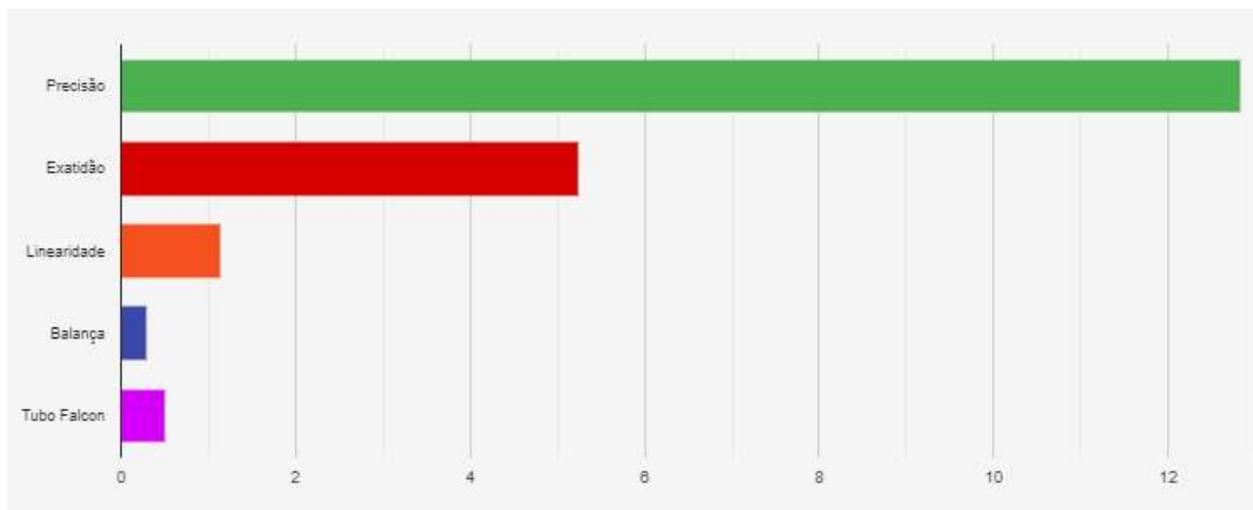


Figura 5. 39. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Cr

Tabela 5. 85. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Ni

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	12,29	0,5 µg/L	0,061	
Exatidão	4,73	91,31 %	4,32	
Linearidade	0,689	10 µg/L	0,07	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
Combinação			13,20	26,4

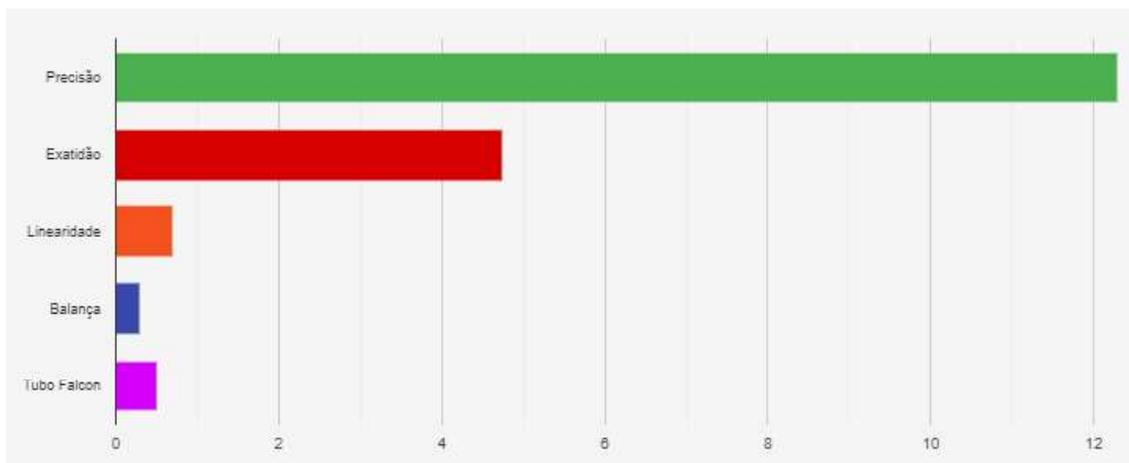


Figura 5. 40. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Ni

Tabela 5. 86. Incerteza de medição – Papinha A+L+F – Sn

Fonte de incerteza	Percentual	Mensurando	Incerteza padrão	Incerteza Expandida (%)
Precisão	10,39	0,5 $\mu\text{g/L}$	0,052	
Exatidão	2,87	84,09 %	2,41	
Linearidade	0,783	10 $\mu\text{g/L}$	0,08	
Balança	0,28	0,25 g	0,00	
Tubo Falcon	0,5	50 mL	0,25	
<b>Combinação</b>			<b>10,83</b>	<b>21,66</b>

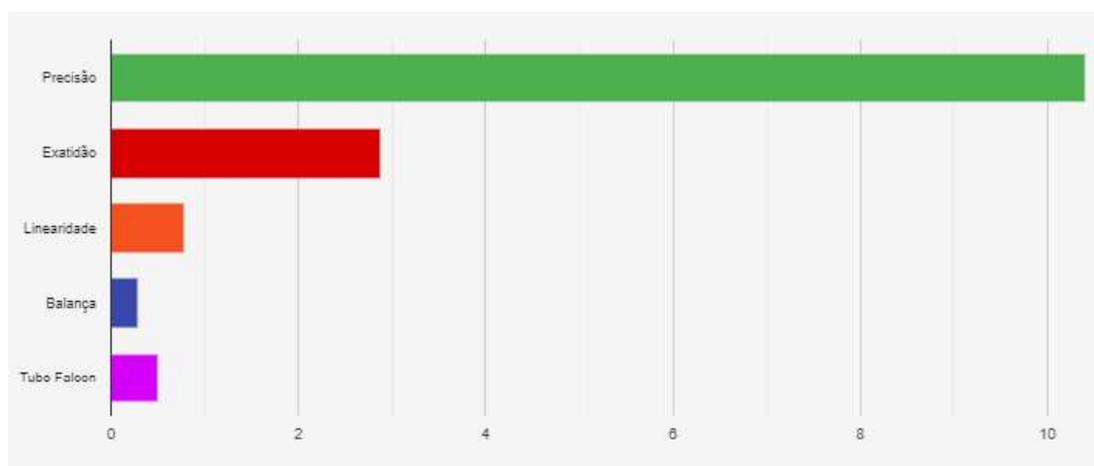


Figura 5. 41. Contribuição fontes de incerteza – Papinha A+L+F – Sn

As incertezas de quase todos os elementos para essa amostra se encontraram acima de 20 %, com exceção de Se e Cu. As incertezas variaram de 15,5 % para Cu a 27,84 % para Cr.

#### 5.3.7.4. Incerteza expandida das demais amostras

A incerteza expandida para as demais amostras, cujos dados de cada componente não foram apresentados neste subitem, são apresentadas na Tabela 5.87. Assim como já mencionado, esses dados detalhados serão apresentados no Apêndice E.

Tabela 5. 87. Incerteza expandida para demais matrizes

Amostra	Incerteza expandida (%)								
	As	Se	Cd	Pb	Hg	Cu	Cr	Ni	Sn
<b>Leite em pó</b>	20,7	29,67	12,52	15,14	15,44	29,6	16,44	13,96	27,53
<b>Cereal Multicereais</b>	14,35	12,93	17,33	27,8	18,84	24,29	19,72	23,03	12,39
<b>Papinha - A+L+F</b>	22,77	16,71	21,12	24,39	23,73	15,51	27,83	26,39	21,65
<b>Fórmula Infantil</b>	15,76	12,75	10,17	18,87	7,22	16,4	12,27	15,49	19,67
<b>Complemento Vitamínico</b>	16,63	20,59	10,08	23,83	12,18	25,11	29,22	21,97	20,52
<b>Farinha Láctea</b>	15,59	7,58	14,94	20,11	13,12	11,2	26,15	24,04	10,78
<b>Cereal Milho</b>	20,65	13,66	14,75	23,88	11,43	27,53	27,39	19,14	20,62
<b>Papinha - Mandioquinha</b>	20,57	10,82	11,87	12,27	16,25	16,46	10,78	19,92	25,64
<b>Papinha - Frutas Sortidas</b>	15,34	21,66	14,27	12,5	9,23	16,46	14,56	20,67	24,83

É possível observar que para todas as matrizes o comportamento da incerteza de medição foi similar, havendo valores mais altos para alguns elementos e mais baixos para outros. Alguns elementos, como Cd, que tiveram menor variação nos resultados dos testes de precisão, apresentaram, conseqüentemente, menor incerteza de medição. Já outros, como Cr, Cu e Ni tenderam a apresentar uma maior variação e, portanto, maior incerteza de medição a eles associada.

# **CAPÍTULO 6**

## **CONCLUSÕES**

## 6. CONCLUSÕES

O procedimento de preparo de amostras em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas se mostrou eficiente para todas as amostras estudadas neste trabalho. Além disso, com o uso de um volume pequeno de ácido nítrico destilado concentrado, a acidez final na solução do digerido foi compatível com as determinações por ICP-MS.

Ainda, o fato de não ter sido necessário uso de peróxido de hidrogênio e do  $\text{HNO}_3$  ser purificado antes de seu uso, faz com que haja menos contaminação na etapa de preparo e, conseqüentemente, os brancos analíticos e os limites de quantificação (LQ) sejam reduzidos.

Nas medidas por ICP-MS, após aplicação do gás argônio para diluição do aerossol no sistema AMS, os resultados se apresentaram adequados em termos de recuperação nos testes de fortificação das amostras. O uso do AMS possibilitou reduzir de forma eficaz as interferências que causavam um erro positivo para arsênio e selênio sem que seu uso prejudicasse a determinação dos demais elementos.

O uso do modo operacional KED se mostrou eficiente para a redução das interferências que poderiam prejudicar as análises. Os elementos que não necessitavam de correção ou redução de interferências também foram analisados nesse modo. A determinação de todos os analitos em um mesmo modo operacional reduziu o tempo de análise, possibilitando que a capacidade analítica fosse maior e/ou poupando insumos que seriam consumidos para medidas em intervalos de tempo mais longos.

Portanto, as condições operacionais do equipamento ICP-MS após os ajustes necessários, se mostraram adequadas para análise das amostras e determinação dos analitos nas amostras de alimentos.

Na validação do procedimento analítico foram calculados e comprovados experimentalmente os limites de detecção e quantificação. Os LQ

encontrados atendem aos limites de contaminantes em alimentos infantis presentes na resolução RDC nº 193 de 2017 da ANVISA.

As demais características de desempenho, i.e. linearidade, seletividade, exatidão e precisão, avaliadas na etapa de validação do procedimento analítico se mostraram satisfatórias tanto para as amostras analisadas quanto para os elementos determinados, cumprindo todos os critérios estabelecidos no Documento Orientativo do INMETRO DOC-CGRCE-08. Além disso, também foi estimada a incerteza de medição do procedimento analítico para cada matriz estudada, para emissão de resultados com ainda mais confiabilidade.

Dessa forma, foi possível desenvolver um procedimento analítico único para a determinação dos teores totais de As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, Se e Sn nas amostras de leite em pó integral, fórmula infantil, complemento vitamínico infantil, cereais infantis e alimentos de transição a base de legumes, frutas, cereais e carne. Tal procedimento se mostrou rápido, seguro e confiável para emissão de resultados. Portanto, o procedimento desenvolvido será adequado para implementação em rotina e atendimento da nova demanda do Laboratório Exata, cumprindo todos os critérios de validação exigidos pela norma de qualidade ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017.

# **CAPÍTULO 7**

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRASIL. Ministério da Saúde. **Política Nacional de Alimentação e Nutrição**. Brasília – DF, 2012.
- [2] AIRES, A. P. P.; SOUZA, C. C. L.; BENEDETTI, F. J.; BLASI, T. C.; KIRSTEN, V. R. **Consumo de alimentos industrializados em pré-escolares**. Revista da AMRIGS, vol. 55 nº 4: 350-355, 2011.
- [3] **Global Strategy for Infant and Young Child Feeding**. Organização Mundial da Saúde. Disponível em: <[http://www.who.int/nutrition/topics/global\\_strategy/en/](http://www.who.int/nutrition/topics/global_strategy/en/)>. Acesso em: 7 mai. 2018.
- [4] FALL, C. H. D. **Relation of infant feeding to adult serum cholesterol concentration and death from ischemic heart disease**. BMJ, vol. 304, 801-805, 1992.
- [5] BRASIL. Portaria Interministerial Nº 1.010 DE 8 DE MAIO DE 2006.
- [6] AQUINO, R. C; PHILIPPI, S. T. **Consumo infantil de alimentos industrializados e renda familiar na cidade de São Paulo**. Rev Saúde Pública, vol. 36, 655-660, 2002.
- [7] RATHER, I. A.; KOH, W. Y; LIM, J. **The Sources of Chemical Contaminants in Food and their Health Implications**. Frontiers in Pharmacology, vol. 8, 2017. DOI: 10.3389/fphar.2017.00830.
- [8] REILLY, C. **Metal Contamination of food: Its Significance for Food Quality and Human Health**. 3ª edição. Oxford: Blackwell Science. 2002.
- [9] AGAZZI, A.; PIROLA, C. **Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation**. Microchemical Journal, vol. 67, 337-341, 2000.
- [10] BULDINI, P. L.; RICCI, L.; SHARMA, J. L. **Recent applications of sample preparation techniques in food analysis**. Journal of Chromatography A, vol. 975, 47–70, 2002.
- [11] PEREIRA, M. G.; ARRUDA, M. A. Z. **Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques**. Microchimica Acta, vol. 141, 115–131, 2003.
- [12] PACQUETTE, L. H.; SZABO, A.; THOMPSON, J. J.; BAUGH, S. **Application of Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry for the Measurement of Chromium, Selenium, and Molybdenum in Infant Formula and Adult Nutritional Products: First Action 2011.19**. Journal of AOAC International, vol. 95, nº 3, 588–598, 2012.

- [13] INMETRO, DOC-CGCRE-008 – **Orientação sobre validação de métodos analíticos**, revisão 8, abril, 2020.
- [14] Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM): **conceitos fundamentais e gerais de termos associados**. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012.
- [15] Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR ISO/IEC 17025 Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. 2017.
- [16] ISO/IEC 17025 testing and calibration laboratories. ISO. Disponível em: <<https://www.iso.org/ISO-IEC-17025-testing-and-calibration-laboratories.html>>. Acesso em: 26 set. 2019.
- [17] SKALNAYA, M. G.; SKALNY, A. V.; **Essential trace elements in human health: A physician's view**. Tomsk: Publishing House of Tomsk State University, 2018, 224 p. ISBN 978-5-94621-683-8.
- [18] SILVA, A. L. O.; BARROCAS, P. R. G.; JACOB, S. C.; MOREIRA, J. C. **Dietary intake and health effects of selected toxic elements**. Brazilian Journal of Plant Physiology, vol. 17(1), p. 79-93, 2005.
- [19] DAVIS, R.D.; BECKETT, P.H.T.; WOLLAN, E. **Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley**. Plant Soil, 49-395, 1978. <https://doi.org/10.1007/BF02149747>.
- [20] BHAT, U. N.; KHAN, A. B. **Heavy Metals: An Ambiguous Category of Inorganic Contaminants, Nutrients and Toxins**. Research Journal of Environmental Sciences, 5: 682-690, 2011. DOI: 10.3923/rjes.2011.682.690
- [21] DUFFUS, J. H. **“Heavy metals”—a meaningless term?**. IUPAC, Pure and Applied Chemistry, vol. 74, p. 793–807, 2002.
- [22] GRANADOS-CHINCHILLA, F.; MENA, S. P.; ARIAS, L. M. **Inorganic contaminants and composition analysis of commercial feed grade mineral compounds available in Costa Rica**. International Journal of Food Contamination, vol. 2, 2-8, 2015.
- [23] JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. **Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals**. Interdisciplinary Toxicology, Índia, vol. 7, 60-72, 2014.
- [24] MUDGAL, V.; MADAAN, N.; MUDGAL, A.; SINGH, R. B.; MISHRA, S. **Effect of Toxic Metals on Human Health**. The Open Nutraceuticals Journal, Moradabad, vol. 3, 94-99, 2010.
- [25] WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. **Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation**. International Scholarly Research Network, vol. 2011, ID do artigo 402647, 2011. DOI: 10.5402/2011/402647.
- [26] BENEFO, E.O.; LUTTERODT, H. E.; OFOSU, I. W.; ANKAR-BREWOO, G. M.; SIAW, M. O. **Health Risks Associated with Lead Exposure in Frequently**

**Consumed Foods.** Journal of Heavy Metal Toxicity and Diseases, vol. 4, n° 2-4, 2019. DOI: 10.21767/2473-6457.10028.

[27] VALENTE, V.; NETTO, L. M.; LA FUENTE, R. N.; RIBEIRO, F. M.; MOTA, T.; PADULA, L. C. K. S.; MASSABKI, P. S. **Saturnismo por retenção de projétil de arma de fogo em articulação: relato de caso.** Revista da Sociedade Brasileira de Clínica Médica, vol. 12, 64-68, 2014.

[28] ETO, K. **Minamata disease.** Neuropathology, vol. 20, S14–S19, 2000.

[29] RÜDEL, H. **Case study: bioavailability of tin and tin compounds.** Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 56, 180–189, 2003.

[30] BINI, C.; WAHSHA, M. **Potentially harmful elements and human health.** Potentially harmful elements in the environment and the impact on human health. Londres, p. 401–463, 2014.

[31] MEHRI, A.; MARJAN, R. F. **Trace Elements in Human Nutrition: A Review.** International Journal of Medical Investigation, vol. 2, p. 115-128, 2013.

[32] Food and Drug Administration. **Arsenic in Rice and Rice Products: Risk Assessment Report.** 2016.

[33] \_\_\_\_\_. **Arsenic in Apple Juice.** 2013. Disponível em: <<https://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/ucm280209.htm>>. Acesso em: 10 mai. 2018.

[34] \_\_\_\_\_. **Mercury Levels in Commercial Fish and Shellfish (1990-2012).** Disponível em: <<https://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/ucm115644.htm>>. Acesso em: 10 mai. 2018.

[35] \_\_\_\_\_. **Mercury Concentrations in Fish: FDA Monitoring Program (1990-2010).** Disponível em: <<https://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/ucm191007.htm>>. Acesso em: 10 mai. 2018.

[36] PINHEIRO, F. C.; AMARAL, C. D. B.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. **Determination of Arsenic in Fruit Juices Using Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry (ICP-MS/MS).** Food Analytical Methods, v. 10, p. 992–998, 2017.

[37] Food and Drug Administration. **Total Diet Study.** Disponível em: <<https://www.fda.gov/Food/FoodScienceResearch/TotalDietStudy/default.htm>>. Acesso em: 11 mai. 2018.

[38] European Commission. COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006.

[39] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RESOLUÇÃO - RDC No- 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013.

[40] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC Nº 193, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2017.

- [41] KEBBEKUS, B. B. Preparation of samples for metals analysis. In: Somenath Mitra, editor. **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003. cap. 5, p. 227-264.
- [42] BARWICK, V. (Ed.). Eurachem/CITAC Guide: **Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation**. 3ª Edição, 2016. ISBN 978-0-948926-32-7.
- [43] KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P (Eds.). **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2016. 572 p.
- [44] BIZZI, C. A.; PEDROTTI, M. F.; SILVA, J. S.; BARIN, J. S.; NÓBREGA, J. A.; FLORES, E. M. M. **Microwave-assisted digestion methods: towards greener approaches for plasma-based analytical techniques**. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 32, 1448–1466, 2017.
- [45] DOLAN, S. P.; CAPAR, S. G. **Multi-element Analysis of Food by Microwave Digestion and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry**. Journal of Food Composition and Analysis, vol. 15, 593–615, 2002.
- [46] KING, E. E.; BARCLAY, D. **Microwave-based extraction**. Comprehensive Analytical Chemistry, v. 41, p. 257-300. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(03\)41008-8](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(03)41008-8)
- [47] OLIVEIRA, E. **Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends**. J. Braz. Chem. Soc., v. 14, nº. 2, p. 174-182, 2003.
- [48] AMARAL, C. D. B.; FIALHO, L. L.; CAMARGO, F. P. R.; PIROLA, C.; NÓBREGA J. A. **Investigation of analyte losses using microwave-assisted sample digestion and closed vessels with venting**. Talanta, vol. 160, 354–359, 2016.
- [49] MATUSIEWICZ, H. **Wet digestion methods**. Comprehensive Analytical Chemistry, v. 41, p. 193-233. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(03\)41006-4](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(03)41006-4)
- [50] EPA. Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual. **Chapter 13: Sample dissolution**. 30 p. 2004. Disponível em: <<https://www.epa.gov/radiation/marlap-manual-and-supporting-documents>>. Acesso em: 22 de mar. 2020.
- [51] KORN, M. G. A.; MORTE, E. L. S. B.; SANTOS, D. C. M. B.; CASTRO, J. C.; BARBOSA, J. T. P.; TEIXEIRA, A. P.; FERNANDES, A. P.; WELZ, B.; SANTOS, W. P. C.; SANTOS, E. B. G. N.; KORN, M. **Sample Preparation for the Determination of Metals in Food Samples Using Spectroanalytical Methods - A Review**. Applied Spectroscopy Reviews, v. 43, p. 67–92, 2008.
- [52] GRAY, P. J.; MINDAK, W. R.; CHENG, J. Food and Drug Administration (FDA). **Chapter 4.7 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Determination of Arsenic, Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, and Other Elements in Food Using Microwave Assisted Digestion**. Elemental Analysis Manual for Food and Related Products, 2015.

- [53] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.
- [54] NAOZUKA, J.; VIEIRA, E. C.; NASCIMENTO, A. N.; OLIVEIRA, P. V.; **Elemental analysis of nuts and seeds by axially viewed ICP OES**. Food Chemistry, vol. 124, 1667–1672, 2011.
- [55] WILSCHEFSKI, S. C.; BAXTER, M. R. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects**. Clinical Biochemist Reviews, v. 40 (3), p. 115-133, 2019.
- [56] BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. PerkinElmer Life and Analytical Sciences, 3ª edição, 2004.
- [57] HOU, X.; AMAIS, R. S.; JONES, B. T.; DONATI, G. L. **INDUCTIVELY Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. **Encyclopedia of Analytical Chemistry, Online**. John Wiley & Sons, Ltd. DOI: 10.1002/9780470027318.a5110.pub3
- [58] THOMAS, R. **Measuring Elemental Impurities in Pharmaceuticals: A Practical Guide**. Boca Raton: CRC Press, 2018.
- [59] GHOSH, S.; PRASANNA, V. L.; SOWJANYA, B.; SRIVANI, P.; ALAGARAJA, M.; BANJI, D. **Inductively Coupled Plasma –Optical Emission Spectroscopy: A Review**. Asian Journal of Pharmaceutical Analysis, v. 3, p. 24-33, 2013.
- [60] WOEST, S. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. Laboratory Medicine, v. 35, p. 73-75, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1309/UKMHB2TD8BKFUYVW>
- [61] LINGE, K. L.; JARVIS, K. E. **Quadrupole ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities**. Geostandards and Geoanalytical Research, v. 33, nº 4, p. 445-467, 2009.
- [62] REED, N. M.; CAIRNS, R. O.; HUTTON, R. C. **Characterization of Polyatomic Ion Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using a High Resolution Mass Spectrometer**. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 9, p. 881-896, 1994.
- [63] AMMANN, A. A. **Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool**. Journal of Mass Spectrometry, v. 42, p. 419-427, 2007. DOI: 10.1002/jms.1206
- [64] NARDI, E. P.; EVANGELISTA, F. S.; TORMEN, L.; SAINT'PIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J.; SOUZA, S. S.; BARBOSA JÚNIOR, F. **The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples**. Food Chemistry, vol. 112, 727–732, 2009.
- [65] GUÉRIN, T.; LE CALVEZ, E.; ZINCK, J.; BEMRAH, N.; SIROT, V.; LEBLANC, J. C.; CHEKRI, R.; HULIN, M.; NOËL, L. Levels of lead in foods from the first French total diet study on infants and toddlers. Food Chemistry, vol. 237, 849–856, 2017.

- [66] PACQUETTE, L. H.; THOMPSON, J. J. **Minerals and Trace Elements in Milk, Milk Products, Infant Formula, and Adult/Pediatric Nutritional Formula, ICP-MS Method**: Collaborative Study, AOAC Final Action 2015.06, ISO/DIS 21424, IDF 243. Journal of AOAC international, vol. 101, nº 2, p. 536-561 2018.
- [67] BONIFÁCIO, R. L.; DIAS, D. C. S.; BÓCOLI, D. A.; TADDEI, M. H. T. T.; SILVA, N. C.; NASCIMENTO, M. R. L. **ISO/IEC 17025 accreditation of radiation measurement tests in the Brazilian National Commission for Nuclear Energy – Laboratory of Poços de Caldas**. Brazilian Journal of Radiation Sciences, vol. 06-03, 01-13, 2018.
- [68] MAGNUSSON, B.; ÖRNEMARK, U. (Eds.) **Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**, 2ª edição, 2014. ISBN 978-91-87461-59-0.
- [69] AOAC (Association of Official Analytical Chemists). AOAC Official methods of analysis. **Appendix D: guidelines for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis**. Washington: AOAC, 2002.
- [70] LAVANYA, G.; SUNIL, M.; ESWARUDU, M. M.; ESWARAIH, M. C.; HARISUDHA, K.; SPANDANA, B. N. **Analytical method validation: an updated review**. IJPSR, v. 4(4), p. 1280-1286, 2013.
- [71] GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. A. **A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles**. Trends in Analytical Chemistry, v. 26, nº 3, p. 227-238, 2007.
- [72] AOAC International. Official methods of analysis of AOAC International: **Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)**. Gaithersburg: AOAC International, 2016.
- [73] GUM. **Guia para a expressão da incerteza de medição – Avaliação de dados de medição**. 1 ed. [SI]. 1 ed (Brasileira). Rio de Janeiro, 2008.
- [74] ELLISON, S. L. R.; WILLIAMS, A (ED.). EURACHEM/CITAC Guide: **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. 3ª Edição, 2012.
- [75] ALLIBONE, J.; FATEMIAN, E.; WALKER, P. J. **Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent**. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 14, p. 235-239, 1999.
- [76] AMARAL, C. D. B.; AMAIS, R. S.; FIALHO, L. L.; SCHIAVO, D.; AMORIM, T.; NOGUEIRA, A. R. A.; ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. **A novel strategy to determine As, Cr, Hg and V in drinking water by ICP-MS/MS**. Analytical Methods, v. 7, p. 1215-1220, 2015.
- [77] GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. **Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations**. Analytica Chimica Acta, v. 445, p. 269–275, 2001.

- [78] MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6ª edição. Pearson Education Limited, 2010.
- [79] KANJI, G. K. **100 Statistical Tests**. 3ª edição. SAGE Publications Ltd., 2006.
- [80] THOMPSON, M.; LOWTHIAN, P. J. **Notes on Statistics and Data Quality for Analytical Chemists**. Imperial College Press, 2011.
- [81] SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. **An analysis of variance test for normality (complete samples)**. *Biometrika*, v. 52, p. 591-611, 1965.
- [82] MEIER, P. C.; ZÜND, R. E. **Statistical Methods in Analytical Chemistry**. 2ª edição. New York: Wiley Intersciences Publications, John Wiley & Sons, 2000, p. 424. ISBN 0-471-29363-6.
- [83] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RESOLUÇÃO - RDC No- 27, de 17 de maio de 2012.
- [84] TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M. **Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction**. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 54, p. 895-929, 1999.
- [85] GRINDLAY, G.; MORA, J.; LOOS-VOLLEBREGT, M.; VANHAECKE, F. **A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry**. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 86, p. 42–49, 2013.
- [86] Perkin Elmer. Technical Note: All Matrix Solution System for NexION ICP-MS Platforms. Disponível em: <[https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/TCH\\_NexION-AMS-System\\_013224\\_01.pdf](https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/TCH_NexION-AMS-System_013224_01.pdf)>. Acesso em: 14 de jun. 2020.
- [87] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia para Tratamento Estatístico da Validação Analítica**. Guia nº 10, versão 1, de 30 de agosto de 2017.