

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA

THAYNARA RODRIGUES VIEIRA

**DETERMINAÇÃO DE TEORES DE METAIS EM CASCA DE ACEROLA
(*MALPIGHIA EMARGINATA*) USANDO DOIS MÉTODOS DE PREPARO DE
AMOSTRAS**

São Luís
2022

THAYNARA RODRIGUES VIEIRA

**DETERMINAÇÃO DE TEORES DE METAIS EM CASCA DE ACEROLA
(*MALPIGHIA EMARGINATA*) USANDO DOIS MÉTODOS DE PREPARO DE
AMOSTRAS**

Monografia apresentada ao Curso de Química Licenciatura da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do grau de Licenciatura em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Janyeid Karla Castro Sousa

São Luís
2022

VIEIRA, THAYNARA RODRIGUES.

DETERMINAÇÃO DE TEORES DE METAIS EM CASCA DE ACEROLA MALPIGHIA EMARGINATA USANDO DOIS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS / THAYNARA RODRIGUES VIEIRA. - 2022.

47 f.

Orientador(a): JANIEYD KARLA CASTRO SOUSA.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUIS, 2022.

1. ACEROLA. 2. DIGESTÃO DAS AMOSTRAS. 3. METAIS. I. SOUSA, JANIEYD KARLA CASTRO. II. Título.

**DETERMINAÇÃO DE TEORES DE METAIS EM CASCA DE ACEROLA
(*MALPIGHIA EMARGINATA*) USANDO DOIS MÉTODOS DE PREPARO DE
AMOSTRAS**

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Janyeid Karla Castro Sousa (orientadora)
BICT – UFMA

Prof^a.Dra Helilma de Andrea Pinheiro
Ciência Exatas - UEMA

Prof. Dr Dionney Andrade de Sousa
BICT – UFMA

*“Só existe uma força mais poderosa que a
eletricidade, o vapor e a energia atômica: a
vontade” .*

Albert Einstein

RESUMO

Os metais pesados estão entre as classes de substâncias que podem contaminar de forma significativa os alimentos. Esses tipos de metais destacam-se pelo seu potencial tóxico, constituindo-se como a maior fonte poluidora inorgânica de solos e águas. A importância de sua identificação em alimentos, como no caso das frutas, reside no fato da possibilidade de causar vários efeitos à saúde se absorvido pelo organismo. Para a identificação de metais, as técnicas espectroscópicas são amplamente utilizadas, sendo consolidadas como as técnicas padrão para análise de metais, porém o pré-tratamento de amostras é uma etapa fundamental que implica diretamente na quantificação desses metais. Dessa forma, esta proposta tem por objetivo determinar metais em cascas de acerolas comparativamente por dois métodos de digestão de amostras. Primeiramente, as amostras coletadas na zona industrial de São Luís foram submetidas a quatro processos de secagem em estufa, sendo a temperatura de 80°C por 20 minutos a que desidratou completamente a amostra sem chegar a queima. Testou-se então dois processos de pré-tratamento de amostra: sistema aberto por chapa aquecedora com HNO₃, sistema fechado por microondas com HNO₃/H₂O₂. Após tratamento das amostras determinou-se os metais Mn, Fe, Ca, Cu, Al, Zn, Mg, Pb, K, Na e Cr por ICP-OES e fez-se determinação de limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) para cada procedimento. Os resultados mostraram que os dois procedimentos de tratamento conseguiram digerir as amostras, deixando-as límpidas, homogêneas e sem resíduos. Com a calibração realizada observou forte correlação para todas as curvas de todos os metais (entre 0,993 – 0,999) e foi possível identificar os treze elementos nas amostras. Em termos de LD os métodos mostraram concentrações em pequenas ordens, sendo as ordens para os metais Al, Fe, Cr, Mg mais baixas para digestão por chapa aquecedora. Foi possível identificar concentração de vários metais pesados, incluindo chumbo (10⁻³mgL⁻¹) e alumínio (10⁻¹mgL⁻¹) nas amostras analisadas. Considerando que a amostra escolhida para estudo neste trabalho tenha sido coletada em área próxima ao Distrito Industrial de São Luís, acredita-se em possíveis influências de partículas oriundas do manejo de minérios, dando indícios de possíveis contaminações pela presença de metais pesados em amostras de acerolas.

Palavra- chave: Metais. Acerola. Digestão de amostras

ABSTRACT

Heavy metals are among the classes of substances that can significantly contaminate food. These types of metals stand out for their toxic potential, constituting themselves as the biggest source of inorganic pollutants of soils and waters. The importance of its identification in foods, as in the case of fruits, lies in the fact that it can cause various health effects if absorbed by the body. For the identification of metals, spectroscopic techniques are widely used, being consolidated as the standard techniques for metal analysis, but the pre-treatment of samples is a fundamental step that directly implies the quantification of these metals. Thus, this proposal aims to determine metals in acerola peels comparatively by two sample digestion methods. First, the samples collected in the industrial zone of São Luís were submitted to four drying processes in an oven, at a temperature of 80°C for 20 minutes, which completely dehydrated the sample without reaching the burning. Two sample pretreatment processes were then tested: open system by hot plate with HNO₃, closed system by microwave with HNO₃/H₂O₂. After treatment of the samples, the metals Mn, Fe, Ca, Cu, Al, Zn, Mg, Pb, K, Na and Cr were determined by ICP-OES and the detection limit (LD) and quantification (LQ) were determined for each procedure. The results showed that the two treatment procedures managed to digest the samples, leaving them clean, homogeneous and without residues. With the calibration performed, a strong correlation was observed for all curves for all metals (between 0.993 – 0.999) and it was possible to identify the thirteen elements in the samples. In terms of LD, the methods showed concentrations in small orders, with the orders for the metals Al, Fe, Cr, Mg being lower for hot plate digestion. It was possible to identify concentrations of several heavy metals, including lead (10⁻³mgL⁻¹) and aluminum (10⁻¹mgL⁻¹) in the analyzed samples. Considering that the sample chosen for the study in this work was collected in an area close to the Industrial District of São Luís, it is believed in possible influences of particles from the handling of ores, giving indications of possible contamination by the presence of heavy metals in samples of acerola.

Keyword: Metals. Acerola. sample digestion

LISTA DE TABELAS

		Pag.
Tabela 1	Parâmetros operacionais para análise por ICP-OES	24
Tabela 2	Comprimentos de onda e configuração instrumental (axial) do ICP-OES	24
Tabela 3	Números de experimentos com suas respectivas temperaturas/tempo	29
Tabela 4	Limite de Detecção e Quantificação	34
Tabela 5	Resultados da determinação dos parâmetros analíticos	35
Tabela 6	Concentração de metais em amostras com diferentes tipos de digestão	36
Tabela 7	Teste t: Duas amostras presumindo variâncias diferentes	37

LISTA DE FIGURAS

		Pag.
Figura 1	Localização do Ponto de Coleta – Vila Maranhão.	18
Figura 2	Digestão da Amostra em Sistema Aberto – Chapa Aquecedora	21
Figura 3	Digestão da Amostra Por Via Úmida – Sistema Fechado	22
Figura 4	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado	22
Figura 5	Aspecto da Amostra	28
Figura 6	Amostra após a Secagem na Temperatura Ideal	30
Figura 7	Diferença entre Secagem de Amostra	31
Figura 8	Processo de Decomposição da Amostra em Chapa Aquecedora	32
Figura 9	Processo de Decomposição da Amostra Por Sistema Fechado	33
Figura 10	Valor da estatística t para distribuição com 6 graus de liberdade e nível de significância de 95%	38

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	OBJETIVO	13
2.1.	Objetivo Geral	13
2.2.	Objetivos Específicos.....	13
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1.	A Poluição Atmosférica Industrial	14
3.2.	Aspectos Gerais Sobre <i>Malpighia emarginata</i>	14
3.3.	Toxicidade dos Metais Pesados.....	15
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
4.1.	Descontaminação e Armazenamento de Materiais	17
4.2.	Reagentes e Soluções.....	17
4.3.	Equipamentos e Materiais.....	17
4.4.	Reconhecimento da Área.....	18
4.5.	Aquisição das Amostras	19
4.6.	Pré-tratamento da Amostra.....	19
4.7.	Secagem em Temperatura Ambiente.....	19
4.8.	Secagem em Estufa	20
4.9.	Digestão das Amostras - Sistema Aberto	20
4.10.	Digestão da Amostra por Via Úmida – Sistema Fechado	21
5.	PARÂMETROS UTILIZADOS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES).....	23
6.	CURVA DE CALIBRAÇÃO	25
7.	LINEARIDADE E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO.....	25
8.	LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	26
9.	TESTE T DE STUDENT	27
10.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
10.1.	Seleção das Amostras	28
10.2.	Secagem em Estufa	29
10.3.	Secagem em Temperatura Ambiente	31
10.4.	Processo de Digestão da Amostra por Via Úmida – Sistema Aberto.....	31
10.5.	Processo de Digestão da Amostra por Via Úmida – Sistema Fechado.....	32
11.	LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	34
12.	LINEARIDADE E CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	35
13.	DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ICP – OES	36
14.	VALIDAÇÃO DO TESTE T DE STUDENT	37
15.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
	REFERENCIAL BIBLIOGRAFICO	40

1. INTRODUÇÃO

O homem tem atuado de forma transformadora e, muitas vezes, predatória sobre a natureza. A partir da descoberta do fogo, aproximadamente 800 mil anos antes de Cristo, o homem passou a contribuir de forma atuante, porém não consciente, para a deterioração da qualidade do ar e a sofrer as consequências desse ato (BRAGA et al., 2002).

Apesar dos efeitos da poluição terem sido descritos desde a antiguidade, somente com o advento da revolução industrial a poluição passou a atingir a população em grandes proporções. A rápida urbanização verificada em todo o planeta trouxe um grande aumento no consumo de energia e também de emissões de poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis por fontes fixas, como as indústrias, e por fontes móveis, como os veículos automotores (ARBEX et al., 2012).

Entre os diversos poluentes do ar, destaca-se o material particulado (PM), que é um parâmetro muito importante da poluição do ar. Eles são definidos como um conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho. As principais fontes de emissão de particulado para a atmosfera são: veículos automotores, processos industriais, queima de biomassa, ressuspensão de poeira do solo, entre outros (JUNIOR et al., 2013).

De forma geral os metais têm contribuído de forma significativa para a poluição do ar, da água e do solo. A presença deles no ambiente pode ser atribuída aos processos naturais, como o intemperismo das rochas, e aos processos artificiais, principalmente aos resíduos das atividades antropogênicas, como emissões de efluente industriais, esgotos domésticos, depósito de lixo e despejos de mineração (CAMPOS, 2002).

O chumbo, cádmio, mercúrio e níquel são capazes de alterar a estrutura das células e das enzimas estão entre os metais que são os responsáveis pelos maiores casos de intoxicação (MINDELL; MUNDIS, 1996). Outros metais, como o cobre e zinco são facilmente encontrados na natureza (água, solo e ar) e podem facilmente ser introduzidos no organismo humano através dos alimentos, entretanto, embora eles sejam considerados elementos essenciais, a presença em excesso desses

elementos pode levar a distúrbios no organismo, e em casos extremos, até a morte (VIRGA et al., 2007).

Nesse contexto, avaliar a presença de teores de metais pesados, provenientes da poluição atmosférica industrial, foram usados frutos da aceroleira (*Malpighia puniceifolia* L.), que foram cultivadas nos quintais da comunidade localizada no Distrito Industrial de São Luís - MA. Sendo as frutas de grande importância na composição da dieta da população das regiões subdesenvolvidas ou em desenvolvimento do Brasil, que apresentam clima e solos favoráveis ao cultivo de uma diversidade de espécies (SANTOS et al., 2007).

O fruto da aceroleira (*Malpighia puniceifolia* L.) foi escolhido para este estudo pelo fato de ser consumido pela maioria das pessoas desta região, além de serem frutos acessíveis e de baixo custo. Serão utilizadas a polpa e a casca da acerola para determinação dos teores dos metais Cu, Pb, Cd e Fe por meio de três procedimentos de pré-tratamento da amostra diferentes. O local de estudo possui um longo histórico de impacto atmosférico por poeira e metais particulados, causado por atividades portuárias e industriais, especialmente do setor de mineração, fertilizantes e carvão.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Determinar concentrações de metais em cascas de acerolas comparando dois processos diferentes de tratamento de amostras

2.2. Objetivos Específicos

- 1 – Testar diferentes formas de pré-tratamento da amostra de casca da fruta (acerola), por sistema aberto e fechado, para identificação dos contaminantes inorgânicos por espectrometria.
- 2 – Quantificar metais Mn, Fe, Ca, Cu, Al, Zn, Mg, Pb, K, Na e Cr por ICP-OES em amostras de casca de acerola.
- 3 – Discutir os resultados de acordo com a legislação vigente.
- 4 – Avaliar ambientalmente possíveis traços dos contaminantes estudados em amostras de frutas cultivadas em áreas localizadas no Distrito Industrial de São Luís, visando identificar possíveis impactos à saúde e ao meio ambiente.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. A Poluição Atmosférica Industrial

Conforma consta na Resolução Conama n.º 3, de 28 de junho de 1990, em seu Artigo 1º, parágrafo único, poluente atmosférico pode ser definido como “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais; à fauna a flora; prejudicial à segurança, ao gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

Dentre os poluentes podemos citar o material particulado em suspensão (MPS), e conseqüentemente, os metais pesados. O Material particulado são partículas que tendem a persistir na atmosfera e podem sofrer diversas reações químicas e serem transportadas para grandes distâncias (FERNANDES e MOREIRA, 2006). Conseqüentemente, o MP apresenta considerável variabilidade elementar em sua composição, podendo ser composto por centenas de diferentes compostos ou produtos químicos, mas as partículas predominantes nesta fração são partículas de origem mineral. Nesse contexto, os efeitos dos metais pesados na saúde humana são muito diversos e profundos, dentre os quais os mais perigosos são o mercúrio, cádmio, cromo e chumbo. (AMBIENTAL SUSTENTÁVEL, 2012).

3.2. Aspectos Gerais Sobre *Malpighia emarginata*

A acerola, também conhecida como cereja-das-Antilhas (*Malpighia emarginata* D.C.), é um fruto avermelhado originário da região das Antilhas, norte da América do Sul e América Central (NETTO, 1986). É uma fruta de alto valor nutritivo, pois possui grande teor em vitamina C, A e do complexo B, seu consumo está em expansão devido ao seu elevado teor de ácido ascórbico (vitamina C), que pode alcançar até 5000 miligramas por 100 gramas de polpa (EMBRAPA, 2021). Além de ser rico em vitaminas, também contém niacina, fósforo, manganês, magnésio, cálcio, ferro, potássio e cobre. A sua fibra dietética contribui para o bom funcionamento do

sistema digestivo e ajuda a eliminar substâncias nocivas ao organismo. (TACO,2011)

A classificação botânica da aceroleira é ainda um assunto bastante controverso. Os nomes *Malpighia glabra* L., *M punieifolia* L. e *M emarginata* D.e. são comumente utilizados para designar a aceroleira. Entretanto, estudos do Herbário de Linnaeus e de outras fontes demonstraram que *M glabra* e *M punieifolia* referem-se a uma mesma espécie, distinta da aceroleira, que produz frutos pequenos, insípidos e sem muito suco (RITZINGER e RITZINGER, 2011).

A acerola apresenta propriedades antioxidantes, além de estimular a síntese de colágeno, componente fundamental para manter a saúde dos ossos e tecidos conectivos. Também combate à fadiga, esgotamento nervoso e estresse, além de contar com propriedades anti-infecciosas, que ajudam a estimular as defesas do organismo. Devido a sua riqueza em minerais a acerola é um bom remineralizante (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006). Isso porque sua alta concentração em flavonoides e antocianinas lhe conferem propriedades antioxidantes, tornando-a eficaz na prevenção de doenças cardíacas e câncer. É indicada para auxiliar em casos de infecções pulmonares, tratamento de disenterias, cicatrização de feridas, gripes, hemorragias nasais e gengivais, dores musculares, reumatismo, anemia, doenças do fígado e dietas para pessoas em recuperação de desgastes físicos e desnutridas, por exemplo.

3.3. Toxicidade dos Metais Pesados

Alguns metais são definidos como metais pesados devido ao seu alto peso atômico, ou devido à sua alta densidade. Hoje em dia, a palavra 'metal pesado' tem sido usada para descrever elementos químicos metálicos e metalóides tóxicos para o meio ambiente e para os seres humanos. Alguns metalóides e também metais mais leves como selênio, arsênio e alumínio são tóxicos. Eles foram chamados de metais pesados, enquanto alguns metais pesados normalmente não são tóxicos, como o elemento ouro (PANDEY e MADHURI, 2014).

São encontrados naturalmente na crosta terrestre desde a formação da Terra. Devido ao aumento surpreendente do uso de metais pesados, resultou em um aumento iminente de substâncias metálicas no ambiente terrestre e no ambiente aquático (GAUTAM et al.,2016).

Os metalóides tendem a formar ligações covalentes, fazendo com que apresentem propriedades toxicológicas. As duas consequências mais importantes dessa propriedade são que eles podem se ligar covalentemente a grupos orgânicos. Portanto, eles formam íons e compostos lipofílicos e podem gerar efeitos tóxicos quando se ligam a elementos não metálicos de macromoléculas celulares. Por se tornarem lipofílicos, a distribuição dos metalóides na biosfera e sua resposta tóxica variam desde a ação de formas iônicas simples de um mesmo elemento (BRIFFA et al., 2020).

Os metais não podem ser decompostos e não são biodegradáveis. Os organismos podem desintoxicar os íons metálicos ocultando o elemento ativo em uma proteína ou depositando-os em grânulos intracelulares em uma forma insolúvel para serem excretados nas fezes do organismo ou para armazenamento a longo prazo. Quando os metais pesados são engolidos ou inalados em nosso corpo, eles se bioacumulam em nosso sistema. Portanto, eles são classificados como perigosos. Essa bioacumulação causa complicações biológicas e fisiológicas (BRIFFA et al., 2020).

A toxicidade do metal causa a formação de radicais livres que causam danos ao DNA, alteração da homeostase da sulfidril e peroxidação lipídica. Também foram observadas alterações na homeostase do cálcio mediada por metais, devido ao dano da membrana que faz com que uma variedade de sistemas dependentes do cálcio seja ativada, incluindo endonucleases. A formação de radicais livres tem sido investigada principalmente para ferro, cobre, níquel, cromo e cádmio. Os três últimos metais são reconhecidos pelas propriedades cancerígenas (VALKO et al., 2005)

Os seres vivos necessitam de um quantitativo pequeno de alguns desses metais, incluindo cobalto, cobre, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio e zinco para a realização de funções vitais no organismo. Entretanto, níveis excessivos desses elementos podem ser extremamente tóxicos. Outros metais pesados como o mercúrio, chumbo e cádmio não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças (CORREA et al., 2014).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Descontaminação e Armazenamento de Materiais

Todos os materiais incluindo, as vidrarias utilizados nos experimentos, passaram por uma descontaminação, onde foram previamente deixados imersos em banho ácido (HNO_3 10% v/v) durante aproximadamente 12 horas. Após esse período foram lavados com água destilada.

4.2. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e usados sem purificação adicional. As soluções usadas na solução foram o ácido nítrico e o peróxido de oxigênio. Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultra-pura (resistência $18\text{M}\Omega$ cm), purificada através de um sistema Mili-Q (Milipore Inc., EUA).

4.3. Equipamentos e Materiais

Para a digestão da amostra da casca da acerola foram utilizados: béquer, placa de Petri, espátula, estufa balança com precisão de 0,0001 mg da marca Marte do modelo AD200 e chapa aquecedora. Todo o procedimento na realização do preparo de amostra conta com o apoio do laboratório - Multidisciplinar em Ciência e Tecnologia (BICT), situado na UFMA.

4.4. Reconhecimento da Área

A escolha do local da coleta foi realizada nas proximidades do Distrito Industrial de São Luís. Primeiro foram feitas visitas nessa região, com o propósito de encontrar casas que tivessem plantações de árvores frutíferas, como acerolas ou caju e fossem mais próximas possíveis de algumas empresas do Distrito. Foi encontrada uma residência na Vila Maranhão que cultivava aceroleiras, cuja família aceitou nos ceder algumas amostras para pesquisa.

Figura 1 - Localização do ponto de coleta da amostra na Vila Maranhão – Distrito Industrial



Fonte: <https://portogente.com.br/areas-portuarias/107962-sitio-bacuri-terreno-a-venda-proximo-ao-porto-do-itaqui-e-do-distrito-industrial-de-sao-luis>

Na figura 1, mostra a correlação com os níveis de poluição urbana, a região de São Luís, onde possui empresas próxima à área de coleta, podendo justificar a presença desses contaminantes presentes nas amostras de cascas de acerola. Outro fator a ser considerado para a presença desses contaminantes, é uso de fertilizantes e inseticidas em solos e plantas, para o controle de insetos em áreas próximas ao local de coleta. (SIEDE et al, 2013; VALDOVINO-FLORES et al, 2016).

4.5. Aquisição das Amostras

As amostras de acerola (*Malpighia puniceifolia* L.) após coletadas, seguindo o padrão para a escolha da fruta em que levou-se em consideração o bom estado e o grau de maturação das frutas, foram conduzidas ao laboratório para início dos trabalhos experimentais.

4.6. Pré-tratamento da Amostra

Antes de passar para o processo de secagem (desidratação), as acerolas foram lavadas com água corrente e depois com água ultra-pura. Após retirada do excesso de água com um papel absorvente, as amostras foram levadas para o processo de pré-tratamento. Após processo de lavagem, a polpa foi separada das cascas manualmente com auxílio de espátulas. Em seguida, essas porções, separadamente, foram levadas para secagem tanto em estufa quanto em temperatura ambiente. Ao término da secagem foram adicionadas em sacos de polietileno até o momento da digestão.

4.7. Secagem em Temperatura Ambiente

O primeiro teste de secagem foi em temperatura ambiente. Para este teste, as cascas foram acondicionadas em três folhas de papel e deixadas sobre bancadas de uma sala com pouco uso no Laboratório Multidisciplinar em Ciência e Tecnologia, em temperatura ambiente. O local de acondicionamento das amostras foi em local que não tivesse tanta interferência de poeiras para evitar que a amostra agregasse contaminantes daquele ambiente. Uma semana após serem deixadas para desidratação, as amostras foram pesadas e levadas para o processo de digestão em chapa aquecedora.

4.8. Secagem em Estufa

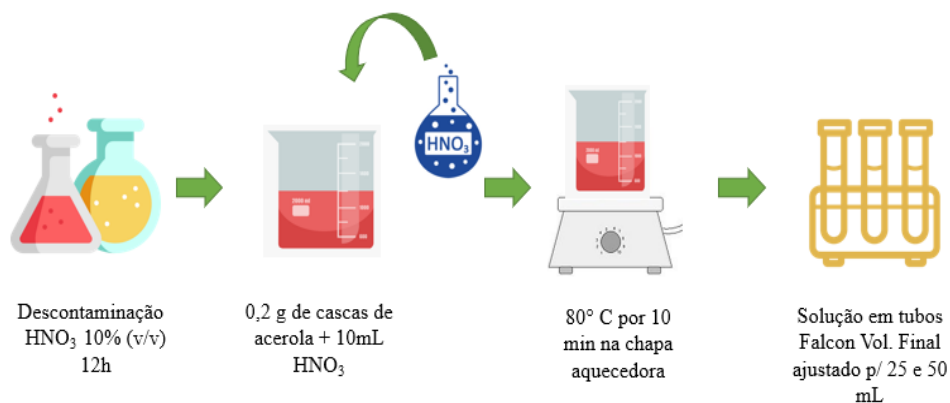
O outro processo de secagem testado foi o da estufa. Para esta etapa testou-se a secagem de uma determinada quantidade de amostra acondicionada em placa de Petri em diferentes relações temperatura/tempo: testou-se a 50°C por 40 minutos; a 60°C por 30 minutos; 70°C por 20 minutos e 80°C a 20 minutos. Todas as secagens foram realizadas num mesmo equipamento e com o monitoramento de um termômetro de mercúrio.

4.9. Digestão das Amostras - Sistema Aberto

Separadas e identificadas, as amostras foram pesadas em duplicatas com massa referente a 0,2 g, depois foram transferidas para os béqueres para a digestão, e adicionados 10 mL de HNO₃, em cada amostra. Esta digestão foi obtida através da chapa aquecedora onde o tempo de digestão foi de 10 minutos numa temperatura estabilizada de 80°C. Após o esfriamento a amostra foi transferida para tubos com o volume da amostra diferentes 25 mL e 50 mL completadas com água ultra-pura. Para o acompanhamento desse processo de digestão foi obtida uma amostra em branco (10 mL de NHO₃).

A preparação das amostras foi realizada pelo método de decomposição em sistema aberto por aquecimento, como pode ser representado na Figura 2.

Figura 2 - Digestão da Amostra em Sistema Aberto – Chapa Aquecedora



Fonte: Autoria Própria (2021)

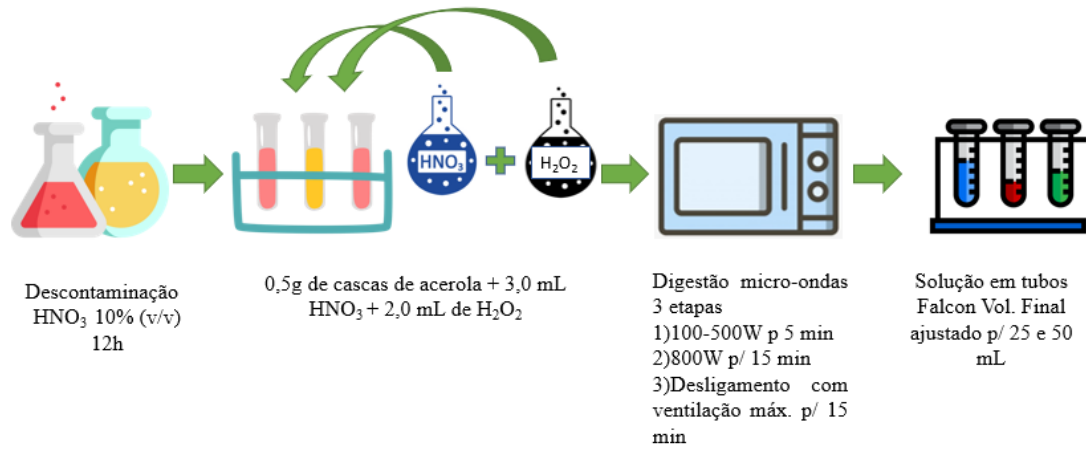
4.10. Digestão da Amostra por Via Úmida – Sistema Fechado

Na digestão assistida por micro-ondas, a amostra foi pesada em duplicata, 0,4045 g e 0,4024 g, e transferida para frascos de tubos digestores, sendo adicionados 2 mL de H₂O₂ e 3,0 mL de HNO₃, em cada amostra e também para o preparo do branco. Os frascos foram fechados e colocados no rotor do micro-ondas (Anton Paar). O programa de aquecimento consistiu em 3 etapas:

- 1) 100-500W de potência por 5 min;
- 2) 800W de potência por 15 minutos;
- 3) Desligamento programado com ventilação máxima por 15 minutos, para resfriamento dos frascos.

Em seguida, as amostras e o branco foram diluídos em 25 mL com água Milli-Q em balões volumétricos. Para as determinações do teor dos metais foi utilizado um Espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo AAnalyst 300, através do método de atomização por chama (C₂H₂ /AR).

Figura 3 – Digestão da Amostra Por Via Úmida – Sistema Fechado



Fonte: Autoria Própria (2021)

5. PARÂMETROS UTILIZADOS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES)

As análises da determinação dos metais, foi utilizado o espectrômetro de emissão óptica, ICP-OES Perkin Elmer, modelo Optima 7000 DV com configuração de tocha axial. A figura 4 representa o modelo do equipamento utilizado nas análises.

Figura 4 – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado



Fonte: Aatoria Propria (2021)

Primeiramente, foram elaborados procedimentos analíticos para todos os elementos de interesse associados a curva analítica feito por meio de uso de solução-padrão multielementares. Os teores dos metais (alumínio, cobre, manganês, sódio, cromo, magnésio, zinco, cálcio e ferro) na amostra foram determinados através de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), de acordo com normas analíticas pré-definidas. Os parâmetros utilizados para execução das análises estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros operacionais para análise por ICP-OES

Parâmetros	
Potência da fonte de radiofrequência	1000 W
Fluxo do plasma	15 Lmin-1
Fluxo do gás auxiliar	1,5 Lmin-1
Fluxo do nebulizador	0,5 Lmin-1
Fluxo do gás da amostra	0,7 Lmin-1
Número de replicatas	2

Fonte: Autoria Própria (2021)

Todas as medidas foram feitas em duplicatas e as áreas dos picos de intensidade foram integradas nos respectivos comprimentos de onda de cada elemento (nm). Os parâmetros utilizados para execução das análises estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Comprimentos de onda e configuração instrumental (axial) do ICP-OES

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Posição
Mn	257	AXIAL
Fe	259	AXIAL
Ca	317	AXIAL
Al	396	AXIAL
K	766	AXIAL
Cr	267	AXIAL
Cu	324	AXIAL
Zn	213	AXIAL
Mg	279	AXIAL
Na	589	AXIAL
V	437	AXIAL

Fonte: Autoria Própria (2021)

6. CURVA DE CALIBRAÇÃO

No preparo da curva analítica, as soluções utilizadas foram o ácido nítrico , água ultrapura e um padrão Multielementar, do qual foi preparado uma solução-estoque que serviu de base para as soluções-padrão.

Para cada ponto da curva, foi preparada uma solução-padrão que variaram de 0.001 a 167.47 mg.L⁻¹ onde os volumes finais das soluções foram avolumados em balões de 25 e 50 mL.

7. LINEARIDADE E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

A linearidade do método refere-se a propriedade de apresentar resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do metal a ser analisado. O elemento é determinado em uma faixa específica que considera até que ponto a concentração é aceitável em relação à dinâmica linear, sempre atentando às possíveis interferências nos resultados das análises. A linearidade é adquirida por padronização interna ou externa e através dos dados obtidos, a determinação da concentração na amostra real pode ser obtida por meio da equação da reta de acordo com a Equação 1 (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL, 2011):

$$y = a + bx \text{ (Eq. 1)}$$

Onde:

y = resposta medida (intensidade, absorbância, área, etc);

x = concentração;

a = interseção com eixo y, quando x = 0;

b = inclinação da curva analítica

Essa relação, entre sinal analítico e concentração, é expressa pela equação matemática denominada curva analítica ou curva de calibração. A partir dessa curva e utilizando o método matemático de regressão linear, será possível calcular os coeficientes de regressão (a e b) e coeficiente de correlação, a fim de estimar a qualidade dos dados obtidos (RIBEIRO et al., 2008).

Segundo o INMETRO, quanto mais próximo de 1,0 estiver o coeficiente de correlação, menor a dispersão dos pontos graficamente e maior sua confiabilidade (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL, 2011).

8. LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

O limite de detecção pode ser definido como a menor quantidade do analito presente na amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada. Se tratando de análises a nível traços, por exemplo, é importante definir o menor valor de concentração do analito, já que, mesmo com pré-tratamento e controle ainda é possível que metais tóxicos estejam presentes em boa parte dos alimentos. Por isso, esse procedimento se faz viável em vários tipos de amostras (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL, 2011).

O limite de detecção pode ser calculado através da Equação 2:

$$LD = \frac{3 \times DP}{b} \text{ (Eq. 2)}$$

Onde:

DP = desvio padrão;

b = coeficiente angular da reta.

Para obter o limite de quantificação utilizou-se a menor concentração do analito que pode ser quantificado na amostra, e pode ser estimado por meio da razão sinal/ruído, do desvio padrão e dos processos estatísticos (BRITO et al, 2003). Através da fórmula abaixo, o limite de quantificação pode ser calculado como mostrado na Equação 3, onde estimar-se esses valores:

$$LQ = \frac{10 \times DP}{b} \text{ (Eq. 3)}$$

Onde:

DP = desvio padrão;

b = coeficiente angular da reta.

9. TESTE T DE STUDENT

O teste se baseia em uma estimativa estatisticamente para validação dos métodos estudados. Assumindo que as duas distribuições possuem a mesma variância. Fez-se o calculo isolando t conforme a fórmula:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_{x_1 x_2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \text{ (Eq. 4)}$$

Onde:

\bar{x} = média das amostras

S = desvio padrão

n = quantidade de amostras

$$S_{x_1x_2} = \frac{\sqrt{(n_1-1)S_{x_1}^2 + (n_2-1)S_{x_2}^2}}{n_1 + n_2 - 2} \text{ (Eq. 5)}$$

Onde:

\bar{x} = média das amostras

S = desvio padrão

n = quantidade de amostras

A quantidade de graus de liberdade a ser usado nesse teste é $n_1 + n_2 - 2$.

10.RESULTADOS E DISCUSSÃO

10.1. Seleção das Amostras

A seleção das frutas consistiu no bom aspecto físico e o estado de maturação das amostras. Figura 5 mostra o aspecto das frutas selecionadas para o experimento.

Figura 5 – Aspecto da amostra



Fonte: Autoria Própria (2020)

O aspecto físico (frutas lisas, sem furos e machucados) e o estado de maturação foram levados em consideração para se tenha minimamente uma homogeneidade das amostras, já que estas foram adquiridas em diferentes locais.

O processo de separação das cascas e polpas foi um processo que exigiu bastante cuidado, pois foi necessário tirar as cascas com um máximo de atenção para que viesse o mínimo de polpa possível, pois a presença dela na casca interferiria diretamente da temperatura e no tempo de secagem das cascas.

10.2. Secagem em Estufa

Inicialmente foi realizado um estudo para determinar a temperatura ideal (de secagem) em função do tempo, variando ambos os parâmetros. A tabela 3 mostra todas as temperaturas com respectivo tempo de secagem.

Tabela 3 – Números de experimentos com suas respectivas temperaturas/tempo

Nº de Experimentos	Tempo (min)	Temperatura(°C)	Aspecto da Amostra
1	40 min	50° C	Muito mole e molhada
2	30 min	60°C	Mole e molhada
3	20min	70°C	Parcialmente seca
<u>4</u>	<u>20 min</u>	<u>80°C</u>	<u>Seca quebradiça, porém, não queimada</u>
5	10 min	100°C	Queimada

Fonte: Autoria Própria (2021)

De acordo com os dados da Tabela 3, pode-se notar que a primeira temperatura testada, 50°C, não foi suficiente para a total secagem da amostra, mesmo usando um tempo de 40 minutos, pois a amostra permaneceu mole, indicando presença de água na amostra.

Aumentando a temperatura para 60° C um tempo de 30 minutos, essa amostra ainda se encontrava no mesmo aspecto da anterior, indicando a presença de água na amostra.

A temperatura de 70° C um tempo de 20 minutos, esta ficou parcialmente seca, mas não atingiu o aspecto desejado, pois a amostra deve está inteiramente seca para a ingestão com ácido.

A temperatura de secagem selecionada foi de 80° C por um tempo de 20 minutos (FIGURA 6), pois foi possível realizar a secagem, que consiste em tirar toda hidratação presente na amostra e o aspecto (seco quebradiço, porém não queimada) desejado. Possibilitando a obtenção da solução desejada no processo de ingestão com ácido.

Por último obteve-se a temperatura de 100° C com tempo de 10 minutos, para o término dos testes de secagem/tempo, porém a amostra se queimou inteira impossibilitando o estudo.

A Figura 6 mostra o aspecto da secagem com temperatura selecionada, de 80°C.

Figura 6 – Amostra após a secagem na temperatura ideal

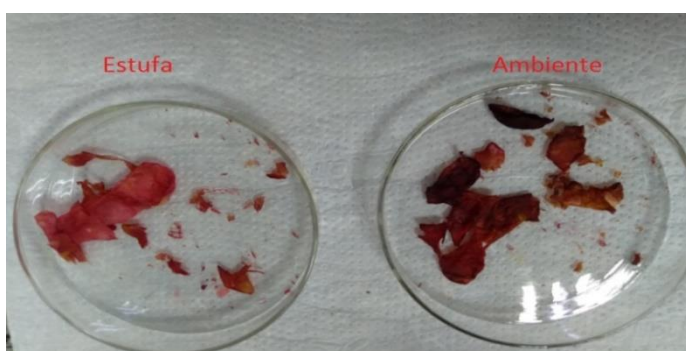


Fonte: Autoria Própria (2021)

10.3. Secagem em Temperatura Ambiente

O estudo da secagem foi realizado em temperatura ambiente e em estufa. Na figura 7 é possível observar as diferenças de cor entre os diferentes tipos de secagem, ambas as amostras tiveram uma secagem eficiente para o procedimento da digestão. Observa-se que cor da secagem da amostra em temperatura ambiente ficou bem escura comparada com a secagem em estufa, devido a mesma ser exposta por 3 dias para sua completa secagem (desidratação).

Figura 7– Diferença entre secagem de amostra

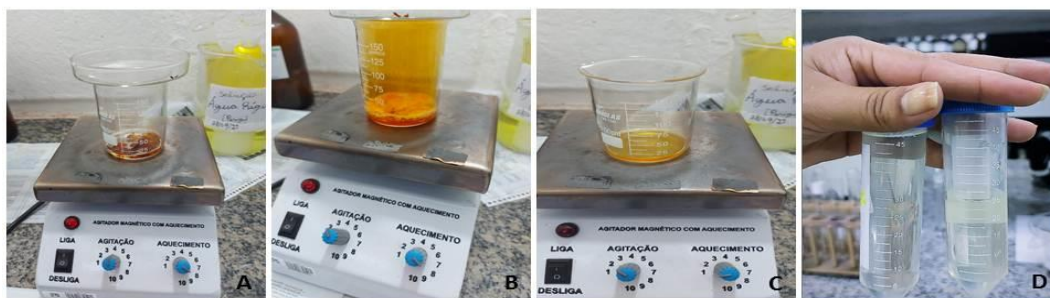


Fonte: Autoria Própria (2021)

10.4. Processo de Digestão da Amostra por Via Úmida – Sistema Aberto

A digestão ácida foi realizada de maneira branda a fim de evitar o superaquecimento das soluções e por consequência, perda das amostras durante o procedimento. A figura 8 mostra o resultado para esse experimento.

Figura 8 – Processo da decomposição da amostra em chapa aquecedora



Fonte: Autoria Própria (2021)

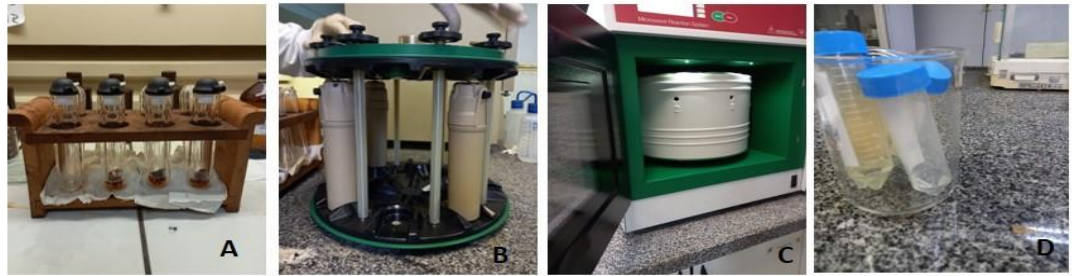
Análise do experimento em sistema aberto foi observada em três momentos: As amostras foram mantidas parcialmente tampadas com auxílio de vidros de relógio a fim de evitar contaminação. Neste tipo de abertura de amostra observou-se uma rápida digestão, com liberação completa dos vapores de nitrosos, fazendo um sistema completamente límpido e transparente, resultado da completa decomposição da amostra.

10.5. Processo de Digestão da Amostra por Via Úmida – Sistema Fechado

Com o processo de digestão em sistema fechado descrito no item 4.10 da Metodologia, observa-se que amostra apresentou um aspecto límpido e completamente sem resíduos o que, visualmente, indica que a decomposição da amostra foi satisfatória, permitindo assim, a determinação do teor total dos metais por ICP – OES.

A Figura 9 mostra as etapas do processo de digestão em sistema fechado por micro-ondas. No qual percebeu-se uma melhora na eficiência da digestão das amostras, obtendo-se uma solução final com aspecto límpida e homogênea.

Figura 9 – Processo da decomposição da amostra por sistema fechado



Fonte: Autoria Própria(2021)

Para observar o comportamento da digestão das amostras, realizou-se uma sequência de etapas em função da decomposição das mesmas, que incluiu principalmente a fase oxidativa da matriz, feita com o uso de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio sob calor. O uso desses dois reagentes tem como finalidade promover a mineralização da amostra, isto é, a destruição da matéria orgânica, minimizando os efeitos de matriz (GARCÍA et al., 2005). Obteve-se a solução final visivelmente transparente e homogênea, como pode-se observar na Figura 9.

11. LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Cada metal teve sua determinação, visando uma sensibilidade diferente estabeleceu a relação aos limites de detecção e quantificação dos elementos químicos na amostra de acerola.

Tabela 4 – Limite de Detecção e Quantificação

Metal	LD do método B1(mg.kg-1)	LD do método M1(mg.kg-1)	LQ do método B1(mg.kg-1)	LQ do método M1 (mg.kg-1)
Alumínio	$1,8 \times 10^{-6}$	$- 3,1 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-6}$	$-1,0 \times 10^{-6}$
Cobre	$4,6 \times 10^{-6}$	$- 1,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$- 5,1 \times 10^{-6}$
Manganês	$1,0 \times 10^{-6}$	<LD	$3,6 \times 10^{-6}$	<LQ
Sódio	$2,6 \times 10^{-6}$	$- 2 \times 10^{-5}$	$8,7 \times 10^{-6}$	$-6,9 \times 10^{-5}$
Vanádio	$3,4 \times 10^{-6}$	$-1,1 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$-5,7 \times 10^{-6}$
Cromo	$9,5 \times 10^{-6}$	$-1,4 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$-4,7 \times 10^{-5}$
Magnésio	$5,6 \times 10^{-7}$	$-9,1 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$	$-3,0 \times 10^{-3}$
Zinco	$3,0 \times 10^{-5}$	$-7,5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$-2,5 \times 10^{-4}$
Cálcio	$1,7 \times 10^{-4}$	$-1,48 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-4}$	$-4,9 \times 10^{-4}$
Ferro	$3,4 \times 10^{-7}$	$-6,81 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$-2,2 \times 10^{-6}$

Legenda: B1 – Chapa e M1 – Microondas

Fonte: Autoria Própria (2021)

12.LINEARIDADE E CURVA DE CALIBRAÇÃO

A linearidade foi comprovada juntamente com os valores dos coeficientes das regressões das curvas analíticas, que foi baseada na adequação do modelo matemático às determinações das concentrações dos elementos químicos nos padrões da curva. Os teores dos minerais encontrados nas amostras foram calculados a partir da construção de curva analítica de calibração específicas para cada elemento com um total de no mínimo 6 pontos.

Os valores do coeficiente de determinação foram considerados satisfatórios para a pesquisa (mostrando forte correção), uma vez que o valor do R^2 de todos os metais se aproximou de 1,000 variando entre 0,993 – 0,999. A única exceção observada foi para o vanádio que apresentou uma correção não tão forte ($R^2 = 0,679$) que apresentou resultado inferior, onde houve insuficiência de padrão durante o ensaio, provendo um coeficiente de regressão linear muito baixo. A Tabela 5 mostra os dados da curva de calibração obtidos pela técnica ICP - OES.

Tabela 5 – Resultados da determinação dos parâmetros analíticos.

Metal	Equação Linear	R²
Alumínio	$y = 47274x - 6560,7$	0,999
Cobre	$y = 291457x + 192,31$	0,993
Manganês	$y = 433339x - 277,57$	0,995
Sódio	$y = 11566x - 10746$	0,999
Vanádio	$y = 19959x - 11,241$	0,679
Cromo	$y = 40350x - 63$	0,9916
Magnésio	$y = 7977,5x - 27,528$	0,999
Zinco	$y = 21195x - 19,756$	0,999
Cálcio	$y = 2709,4x - 211,56$	0,999
Ferro	$y = 100448x + 3520,2$	0,998

Fonte: Autoria Própria (2021)

13.DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ICP – OES

Fazendo o comparativos dos dois métodos analisados, observamos que 14 elementos químicos foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, como demonstrados na tabela 6. A relevância de se obter esses dados é de grande valia para certificar – se que alimento está hábito para o consumo da comunidade.

Tabela 6 – Concentração de metais em amostras com diferentes tipos de digestão

METAIS	MÉTODO B1	MÉTODO M1	ANVISA
Al	0,018	0,17	-
Ca	<LD	13,706	-
Cd	0,001	<LD	0,50
Cr	<LD	0,001	0,10
Cu	0,023	0,026	30
Fe	0,01	0,452	-
K	13	166,573	-
Mg	1,3	10,722	-
Mn	0,001	0,031	-
Si	<LD	3,286	-
V	<LD	0,001	-
Zn	0,021	0,186	25
Pb	<LD	0,0068	0,50
Na	<LD	2,459	-

Legenda: B1 – Chapa e M1 – Micro-ondas

Fonte: Autória Própria (2021)

De acordo com os resultados na tabela 6 todas as concentrações encontradas estão dentro dos limites estabelecidos para alguns metais. Para outros metais que são considerados pesados, com no caso do alumínio, não se tem valores máximos estabelecidos pela resolução.

Analisando os resultados das curvas construídas junto com os limites de detecção e quantificação dos dois métodos, observa-se todos os métodos

apresentam uma boa linearidade e sensibilidade, pois apresentam uma baixa detecção em mg.L^{-1} aos metais analisados.

Elementos como Pb, Si, Cd, K e As, ficaram abaixo do limite de detecção e do limite de quantificação em todas as amostras, podendo então ressaltar que estes metais podem ter uma presença mínima não detectada pelo equipamento. Os valores dos limites de detecção e quantificação estão representados na Tabela 4.

Santos et al (2007) determinaram as concentrações de Ca, Fe, K, Mg e Zn por ICP-OES em polpa e amêndoa de frutos de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*), usando digestão com HNO_3 e H_2O_2 por microondas. Em seu trabalho também encontraram valores de concentração de 1709,1 a 2453,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ca, 5,51 a 36,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Fe, 684,3 a 1845,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ para K, 448,9 a 511,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Mg e 54,9 a 133,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Zn. Neste trabalho, as maiores concentrações encontradas para todas os métodos também foi para potássio, sódio, cálcio e magnésio.

Adicionalmente, os resultados encontrados neste trabalho corroboram com o trabalho de Sousa (2017), no qual conseguiu identificar concentrações de vários metais em polpa de acerolas coletas na região industrial de São Luís, incluindo concentrações de chumbo.

14. VALIDAÇÃO DO TESTE T DE STUDENT

Para avaliar se o valor da estatística t anteriormente calculada é significativo o mesmo deve ser comparado com um valor de t que pode ser obtido na tabela 7.

Tabela 7 – Teste t: Duas amostras presumindo variâncias diferentes

	Método B1	Método M1
Média	2,053285714	25,44885714
Variância	23,5299199	3888,047325
Observações	7	7
Hipótese da diferença de média	0	
GI	6	
Stat t	-0,989707182	
P(T<=t) uni-caudal	0,180267436	
t crítico uni-caudal	1,943180281	
P(T<=t) bi-caudal	0,360534873	
t crítico bi-caudal	2,446911851	

Legenda: B1 – Chapa e M1 – Micro-ondas

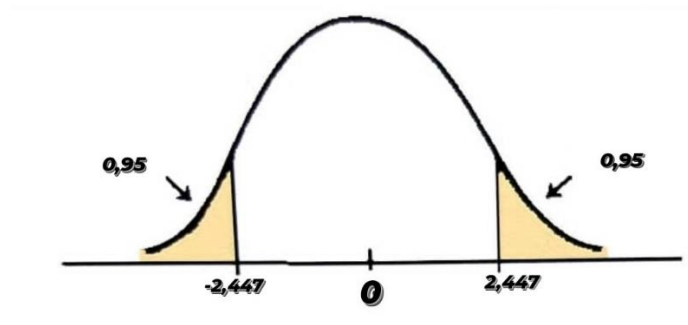
Como o nível de significância a 95%, então, o que nos interessa é o valor t da quarta coluna (0,95).

Para saber a linha que nos interessa, precisamos saber o número de graus de liberdade do teste que é o número de dados usados no teste (7) menos 1, nos interessa o valor de t associado a 6 graus de liberdade (ϕ) apresentado na equação 6.

$$t(95\%) = 2,447(\text{Eq. 6})$$

Analisando na distribuição t que resultou na tabela, temos a situação representada na figura 10.

Figura 10 – Valor da estatística t para distribuição com 6 graus de liberdade e nível de significância de 95%



Fonte: Autoria Própria (2021)

O valor de t ($- 0,9897$) para uma distribuição com 6 graus de liberdade delimita uma região na qual a área à direita e à esquerda desse valor corresponde a 2,447 da área total sob a curva o que somando à área à esquerda $-2,447(4,7\%)$ totaliza 95% da área sob a curva.

Se o t calculado é maior q o t tabelado rejeitamos H_0 pois apesar de não sabermos qual é a área à direita de 0,9897 e à esquerda de $- 0,9897$ sabemos que ela é menor que 95% já que para totalizar 95% é necessaria a área que vai desde $- 2,447$ até + infinito somada à área que vai de $- 2,447$ até $-$ infinito.

15. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As técnicas espectroscópicas estão bem estabelecidas para a determinação de metais em alimentos, mas a escolha de um método de pré-tratamento de amostra apropriado é sempre importante. Este trabalho propõe uma comparação de dois métodos de pré-tratamento: digestão aberta por chapa aquecedora e digestão em sistema fechado por micro-ondas. Ambos os métodos apresentam digestão completa da amostra para fornecer soluções homogêneas e sem resíduos. Em termos de LD, ambos os métodos apresentam concentrações mais baixas, a digestão por chapa aquecedora é menos restritiva para os elementos Al, Fe, Cr, Mg, e é mais simples e menos dispendiosa do que os sistemas de micro-ondas.

A técnica ICP-OES mostrou-se adequada para a determinação de metais em amostras de casca. Nas amostras analisadas, podem ser identificadas determinadas concentrações de metais pesados como Al, Pb, Cr e Cu. Em ambos os tipos de pré-tratamento, podem ser determinadas concentrações de alumínio de cerca de 10^{-1} mgL⁻¹ e concentrações de chumbo de cerca de 10^{-3} mgL⁻¹.

Considerando que as amostras selecionadas para este estudo vieram de uma área muito próxima a uma área industrial onde muitas empresas processam minérios, entende-se que pode haver indícios de que as partículas nas amostras analisadas contendo essas substâncias seriam afetadas por algum tipo de impacto, no entanto, recomenda-se que análises adicionais sejam realizadas com amostras de outros domicílios, mas da mesma área de coleta deste trabalho, para que quaisquer efeitos materiais no ambiente industrial possam ser confirmados ou descartados.

REFERENCIAL BIBLIOGRAFICO

ARBEX, Marcos Abdo et al. **A poluição do ar e o sistema respiratório**. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, v. 38, p. 643-655, 2012.

BRAGA, B. et al. **Introdução á engenharia ambiental**. 2. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRASIL. **RESOLUÇÃO CONAMA** n.º 8, de 06 de dezembro de 1990. Publicada no DOU, de 28 de dezembro de 1990, Seção 1, página 25539. Disponível em: <http://mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf> . Acesso em: 28 out. 2021.

BRIFFA, Jessica; SINAGRA, Emmanuel; BLUNDELL, Renald. **Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans**. *Heliyon*, v. 6, n. 9, p. e04691, 2020.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. **Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais**. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 5, 2002.

COLACIOPPO, S. *Higiene e Toxicologia Ocupacional – Metais Pesados*; Universidade de São Paulo; Brasil; 2001.

CORREA, C. L. et al. **Fundamentos de Toxicologia**. 2014

COTTA, J. A. O., REZENDE, M. O. O., PIOVANI, M. R. **Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no parque estadual turístico do alto do ribeira – Petar**. São Paulo: *Química Nova*, Vol. 29, No. 1, 40-45, 2006.

DUARTE, R.P.S. **Avaliação do Cádmi (Cd), Chumbo (Pb), níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas ás margens de uma rodovia de tráfego intenso de veículos**. 2003. 127p. Tese 50 (Doutorado em Agronomia) - faculdade de Ciências agrônômicas do campo de Botucatu – UNESP, Botucatu 2003.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. **Acerola**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/acerola>. Acesso em 21 de março de 2021

FERNANDES, F.; MOREIRA, S. **Avaliação da qualidade do ar: análise de metais pesados no material particulado da região de campinas**. In: XVIII - Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - FEC, UNICAMP 200, São Paulo.

GAUTAM, Pavan Kumar et al. **Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies**. Nova Sci Publishers, v. 60, p. 101-130, 2016.

GARCÍA, J. C. R.; GARCÍA, J. B.; LATORRE, C. H.; MARTÍN, S. G.; CRECENTE, R. M. P. **Direct and combined methods for the determination of chromium, copper, and nickel in honey by electrothermal atomic absorption spectroscopy**. Journal of Agricultural and Food Chemistry. v. 53, p. 6616-6623. 2005b.

GONÇALVES JUNIOR, A.C.; PESSOA, A.C.S. **Fitodisponibilidade de Cádmiio, Chumbo e Crômio, em soja cultivada em argilossolo vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais**. Scientia Agrária, v.3, n.1-2, p.19-23, 2002.

JUNIOR, A. M et al. **Projeto de monitoramento da qualidade do ar em porto alegre**. Porto Alegre:ISBN, 2013.

KAWAI, Bruna; URIAS, Caroline; LEONEL, Ludmila; AMADO, Muriel. **Poluição Ambiental por metais**. Ambiental Sustentável, 2012. Disponível em: <https://ambientalsustentavel.org/2012/poluicao-ambiental-por-metais/>. Acesso em: 27 out. 2021.

LARCHER, W. **Ecofisiologia vegetal**. São Carlos: Rima 2004. 531p.

LOVETT, Gary M. et al. **Effects of air pollution on ecosystems and biological diversity in the eastern United States**. Annals of the New York Academy of Sciences, v. 1162, n. 1, p. 99- 135, 2009.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres, 2006. 638p.

MARANHAO,DESENVOLVIMENTO PRODUTIVO E ESTRATEGIA DE CRESCIMENTO. Disponível em: portogente.com.br/areas-portuarias/107962-sitio-bacuri-terreno-a-venda-proximo-ao-porto-do-itaqui-e-do-distrito-industrial-de-sao-luis. Acesso em 08 de Fevereiro de 2022.

MINDELL, E.; MUNDIS, H. **Vitaminas: guia prático das propriedades e aplicações**. Trad. R. J. Schneider. São Paulo: Melhoramentos. Viver com saúde. 1996.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do solo**.Lavras: Editora UFLA, 2006. 729p.

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C do N.; FERREIRA, Márcia Miguel Castro. **Determinação dos teores de minerais em sucos de frutas por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)**. Ciênc Tecnol Aliment, v. 19, n. 3, p. 344-48, 1999.

NETTO, Luiz Marino. **Acerola: a cereja tropical**. NBL Editora, 1986. 21/03/2021) (EMBRAPA, 2021- <https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/acerola>).

PANDEY, Govind; MADHURI, S. **Metais pesados causando toxicidade em animais e peixes**. Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences, v. 2, n.2, pág.17-23, 2014.

Poluição atmosférica e seus efeitos na saúde humana. Trabalho apresentado no evento de sustentabilidade na geração e uso de energia, UNICAMP, v. 18, 2002.

RITZINGER, Rogério; RITZINGER, Cecília Helena Silvino Prata. **Acerola**. Embrapa Mandioca e Fruticultura-Artigo em periódico indexado (ALICE), 2011.

RUPPENTHAL, J. E. **Toxicologia**. 2013. Disponível em: <http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos_seguranca/sexta_etapa/toxicologia.pdf>. Acesso em: 30 set. 2021

RIBEIRO, F. A. L; FERREIRA, M. M. C; MORANO, S. C; DA SILVA, L. R; SCHNEIDER, R. P. **Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados**. Química Nova, Brasil, v. 31, p. 164-171, 2008.

SANTOS J.C.S.; BENIGNO, A.P.A. SILVA, J.S.; BEZERRA, D.P.; PAZ, M.S.O.; ROCHA, A.V.P.; MAGALHÃES, C.E.C. **Avaliação do teor de metais pesados em cascas e polpas de frutas por espectrometria de absorção atômica**. In: 47º CBQ - Congresso Brasileiro de Química, 2007.

SIEDE, R.; DYRBA, W.; AUGUSTIN, T., WIEGAND, A., & ELLINGHAUS, R. (2013). **Boron fertilizers in rape – a risk for honey bees?** Journal of Applied Entomology, 137 (9), 661–667. doi: 10.1111 /, 2013.

SMITH, F. E; ARSENALT, E. A. **Microwave-assisted sample preparation in analytical Chemistry**. Talanta, v. 43, p.1207-1268, 1996.

TAMAYO, A. I. B; e colaboradores. **Analytical method for heavy metal determination in Algae and turtle eggs from Guanahacabibes Protected Sea Park**. Journal Electrochemical Science and Engineering, v. 4, n. 4, p.145-154, 2014.

VALDOVINO-FLORES, C.; GASPAR-RAMIREZ, O.; HERAS-RAMIREZ, MARIA ELENA.; LARA-ÁLVAREZ, CARLOS.; DORANTES-UGALDE, J. A.; SALDANA-LOZA, L. M. **Boron and Coumaphos Residues in Hive Materials Following Treatments for the Control of *Aethina tumida* Murray.** Plos One, DOI:10.1371, 2016.

VALKO, MMHCM; MORRIS, H.; CRONIN, M. T. D. **Metals, toxicity and oxidative stress.** Current medicinal chemistry, v. 12, n. 10, p. 1161-1208, 2005.

VIRGA , R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS , F. H. dos . **Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis.** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 27(4): 779-785, out.-dez. 2007.

VIRGA, Rossana Helena Pitta; GERALDO, Luiz Paulo; SANTOS, Fabiana Henrique dos. **Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis.** Food Science and Technology, v. 27, p. 779-785, 2007.

Anexo

Curvas de calibrações para os seguintes elementos Al, Cu, Mn, Ca, Fe, Na, K, V, Mg e Zn para as amostras de acerola analisadas.

