



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ROSANA CELESTINO DE JESUS

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL
DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS EM
AMOSTRAS DE PÁPRICA (*Capsicum annum L.*) POR ICP OES**

Salvador

2022

ROSANA CELESTINO DE JESUS

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL
DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS EM
AMOSTRAS DE PÁPRICA (*Capsicum annum L.*) POR ICP OES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Daniele Cristina M. B. dos Santos

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Laís Araújo Souza

Salvador

2022



TERMO DE APROVAÇÃO

ROSANA CELESTINO DE JESUS

ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE PÁPRICA (*Capsicum annum L.*) POR ICP OES

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre(a) em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Laís Araújo Souza _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. João Batista Pereira Junior _____
Doutorado em Química, Universidade Federal do Pará (UFPA)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Jacira Teixeira Castro _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Salvador, 25 de março de 2022.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências
e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI – UFBA.

Jesus, Rosana Celestino de

Estratégias analíticas para determinação do teor total de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de páprica (*Capsicum annum* L.) por ICP OES / Rosana Celestino de Jesus – Salvador, 2022.
99 f.

Orientadora: Profa. Dra. Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos
Coorientadora: Profa. Dra. Laís Araújo Souza

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2022.

1. Páprica. 2. Minerais. 3. Preparo de amostra. 4. ICP OES. I. Santos, Daniele Cristina M. B. II. Souza, Laís Araújo. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDU 543

DEDICATÓRIA

A quem me ensinou as coisas mais sublimes e simples da vida, e por quem tenho muito amor e saudade; à senhora, minha mãe Raimunda (*In memoriam*) dedico. Obrigada por ter me amado!

“Apesar de você ter ido embora, não houve um dia em que eu tenha te esquecido. Honestamente, eu sinto a sua falta.”

Spring Day - BTS

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter estado comigo em todo o tempo, conduzindo todas as coisas, animando-me e fortalecendo-me sempre que precisei. Obrigada, Senhor!

A minha família, em especial, as minhas irmãs Beatriz e Damares por sempre terem as melhores palavras de incentivo, por sempre torcerem por mim e estarem por perto. Eu amo vocês!

À Prof^a Dr^a. Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos, por ter me concedido uma orientação completa e rica de aprendizados. Eu tenho imensa admiração e respeito por sua pessoa e sou imensamente grata por tudo!

A minha coorientadora Prof^a Dr^a. Laís Araújo Souza, por todas as contribuições, auxílio e disposição sempre que eu precisei.

Ao Prof. Dr. Rennan Geovanny, por toda ajuda concedida para que este trabalho fosse possível, inclusive nas análises. Muito obrigada por toda disposição!

Ao Prof. Dr. Aníbal Freitas, por ter concedido a estrutura de seu laboratório de pesquisa em Biofarmácia e medicamentos na UNEB, tornando possível a realização da parte experimental deste trabalho, por ter me recebido de maneira cordial, assim como os seus alunos.

À Thaís Luz, por toda a ajuda na parte experimental deste trabalho, tornando também possível que esta parte fosse finalizada. Sou muito grata!

À Fundação Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela bolsa concedida para o desenvolvimento da pesquisa.

À Paranapanema, pela realização das análises das amostras desse trabalho por ICP OES, especificamente, à Lorena Lobo e Laila Conceição.

À Prof^a Dra. Maria das Graças Korn pelas contribuições desde a Graduação em Química.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA, por toda contribuição à minha formação.

Aos meus colegas de laboratório - GPQA pela convivência, em especial à Leilane por esclarecer minhas dúvidas sempre que precisei e Allana pelas palavras de incentivo, momentos compartilhados, risadas.

As minhas amigas mais que especiais Akácia, Iana e Nadja por toda torcida e por caminharem comigo até aqui.

À Ingrid Bispo, pela amizade de longa data e por todo incentivo.

Muito obrigada!!!

RESUMO

As especiarias, que no passado tiveram muita relevância em termos econômicos, são atualmente muito utilizadas pela população para diferentes fins, considerando a sua ampla variedade. A páprica (*Capsicum annuum* L.)  uma dessas especiarias, a qual é adicionada aos alimentos com o intuito de lhes trazer sabor, aroma e a sua coloração vermelha característica. Sendo tão utilizada nas cozinhas de todo o mundo, é importante o conhecimento referente a sua composição química inorgânica, de modo a garantir a confiabilidade de tal condimento. Nesse sentido, o presente trabalho consistiu no emprego de estratégias analíticas para a determinação do teor total dos analitos Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, P, Sr, V e Zn em amostras de páprica doce, picante e defumada pelo emprego da técnica espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para tal finalidade, foram adquiridas 24 amostras (doce, defumada e picante) em estabelecimentos comerciais da cidade de Salvador-Ba e empregou-se a amostra em maior quantidade duas condições (C₁ e C₂) de preparo de amostra por via úmida (C₁: 1 mL HNO₃ + 1 mL H₂O₂ + 6 mL H₂O e C₂: 2 mL HNO₃ 4 mol L⁻¹ + 2 mL H₂O₂ + 4 mL H₂O) em bloco digestor em sistema fechado. Para ambas as condições, fixou-se uma massa de aproximadamente 0,25 g, temperatura em 180 ° C e tempo de digestão de 2 horas, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram um menor valor de carbono orgânico dissolvido (DOC) e melhor aspecto visual dos digeridos para a condição 2 frente a condição 1. Assim, a C₂ foi a escolhida para aplicação nas amostras. Para a avaliação da exatidão, utilizou-se três materiais de referência certificado: (CRM Agro C1003a – Folha de tomate, CRM Agro C1005a – Folhas de cana de açúcar e CRM NIST 1547 – Folha de pêssego) obtendo-se percentuais de recuperação de 80 a 120 %. Testes de adição e recuperação tmbm foram aplicados cujos percentuais variaram de 101 a 115 %. A precisão foi avaliada em termos de desvio padrão relativo (RSD) obtendo-se valores < 10% para todos os analitos. Após a aplicação do método validado nas amostras de páprica, notou-se que o K foi o elemento predominante nas mesmas, seguido do P, Ca e Mg e que o Mn foi o microelemento de maior concentração nas amostras, seguido do Zn, Sr, Cu, Ba e V. Para algumas amostras, o Mg e o Zn ficaram abaixo do limite de quantificação (LOQ) do método proposto. As faixas de concentração obtidas, em µg g⁻¹, foram: páprica doce Ca (379 – 4257); K (5675 – 33720); Mg (<607 – 3283); Na (60 – 727); P (1224 – 3621); Ba (0,67 – 5,48); Cu (2,474 – 7,80); Mn (6,4 – 18,3); Sr (1,02 – 29,3); V(0,11 – 1,114) e Zn (<10,6 – 15,2), para as amostras de páprica picante: Ca (120 – 9190); K (1953 – 10426); Mg (<607 – 1347); Na (98 – 16489); P (487 - 2110); Ba (0,66 – 4,96); Cu (1,15 – 5,0); Mn (3,31 – 23,1); Sr (1,3 – 6,2); V(0,029 – 0,46) e Zn (<10,6 – 16,2) e nas amostras de páprica defumada: Ca (141 – 715); K (1682 – 8271); Mg (<607 – 944); Na (6712 – 81423); P (456,4 – 5943); Ba (0,64 – 3,29); Cu (1,1 – 3,4); Mn (3,4 – 18,4); Sr (1,31 – 5,91); V (0,023 – 0,4) e Zn (<10,6 – 13,36). A utilização da análise multivariada por meio da aplicação dos métodos PCA e HCA não indicou uma tendência geral de similaridade nos grupos formados, considerando uma separação específica apenas para os tipos de páprica utilizados no presente estudo, mas sim uma mistura entre as variedades (em sua maioria) com relação  concentração dos elementos químicos determinados.

Palavras – chaves: Páprica, Minerais, Preparo de amostra, ICP OES.

ABSTRACT

Spices, which in the past were very important in economic terms, are currently widely used by the population for different purposes, considering their wide variety. Paprika (*Capsicum annum L.*) is one of these spices, which is added to foods in order to bring them flavor, aroma and their characteristic red color. Being so used in kitchens around the world, it is important to know about its inorganic chemical composition, in order to guarantee the reliability of such a condiment. In this sense, the present work consisted of the use of analytical strategies for the determination of the total content of Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, P, Sr, V and Zn analytes in samples of sweet, spicy and smoked paprika using the technique inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). For this purpose, 24 samples (sweet, smoked and spicy) were acquired in commercial establishments in the city of Salvador-Ba and one of them was used in two conditions of sample preparation by wet method (C₁: 7 mL HNO₃ 2 mol L⁻¹ + 1 mL H₂O₂ and C₂: 7 mL HNO₃ 4 mol L⁻¹ + 1 mL H₂O₂) in a closed system digester block. For both conditions, a mass of approximately 0.25 g, temperature at 180 °C and digestion time of 2 hours were set, respectively. The results obtained indicated a lower value of dissolved organic carbon (DOC) and better visual appearance of the digests for condition 2 compared to condition 1. Thus, condition 2 was chosen for application in the samples. For the evaluation of accuracy, three certified reference materials were used: (CRM Agro C1003a - Tomato leaf, CRM Agro C1005a - Sugar cane leaves and CRM NIST 1547 - Peach leaf) obtaining recovery percentages of 80 to 120%. Addition and recovery tests were also applied and the recovery percentage ranged from 101 to 115%. Precision was evaluated in terms of relative standard deviation (RSD) obtaining values < 10% for the analytes. After applying the validated method in the paprika samples, it was noted that K was the predominant element in them, followed by P, Ca and Mg and that Mn was the microelement with the highest concentration in the samples, followed by Zn, Sr, Cu, Ba and V. For some samples, Mg and Zn were below the LOQ of the proposed method. The concentration ranges obtained, in µg g⁻¹, were: sweet paprika Ca (379 – 4257); K (5675 – 33720); Mg (<607 – 3283); Na (60 – 727); P (1224 – 3621); Ba (0,67 – 5,48); Cu (2,474 – 7,80); Mn (6,4 – 18,3); Sr (1,02 – 29,3); V(0,11 – 1,114) e Zn (<10,6 – 15,2), For the hot paprika samples: Ca (120 – 9190); K (1953 – 10426); Mg (<607 – 1347); Na (98 – 16489); P (487 - 2110); Ba (0,66 – 4,96); Cu (1,15 – 5,0); Mn (3,31 – 23,1); Sr (1,3 – 6,2); V(0,029 – 0,46) e Zn (<10,6 – 16,2) and smoked paprika samples Ca (141 – 715); K (1682 – 8271); Mg (<607 – 944); Na (6712 – 81423); P (456,4 – 5943); Ba (0,64 – 3,29); Cu (1,1 – 3,4); Mn (3,4 – 18,4); Sr (1,31 – 5,91); V (0,023 – 0,4) e Zn (<10,6 – 13,36). The use of multivariate analysis through the application of the PCA and HCA methods did not indicate a general trend of similarity in the groups formed, considering a specific separation only for the types of paprika used in the present study, but a mixture between the varieties (in its majority) in relation to the concentration of the chemical elements determined.

Keywords: Paprika, Minerals, Sample preparation, ICP OES.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Fórmula estrutural do eugenol (composto fenólico presente no cravo), curcumina (composto fenólico presente na cúrcuma) e da capsantina (carotenóide presente na composição química da páprica)..... | 19 |
| Figura 2 - Aparência dos frutos utilizados (pimentão e pimentas) para a obtenção da páprica. | 24 |
| Figura 3 - Coloração de amostras de páprica em unidades de cor ASTA..... | 25 |
| Figura 4 - Coloração de duas amostras de páprica para avaliação de suas qualidades. | 26 |
| Figura 5 - Processos reacionais que ocorrem dentro do frasco de digestão em sistemas fechados. | 30 |
| Figura 6 - Aspecto visual dos digeridos para as condições C ₁ (1 mL HNO ₃ + 1 mL H ₂ O ₂ + 6 mL H ₂ O) e C ₂ (2 mL HNO ₃ + 2 mL H ₂ O ₂ + 4 mL H ₂ O) empregadas..... | 49 |
| Figura 7 - Teor de DOC na amostra de páprica defumada para as condições C ₁ e C ₂ | 51 |
| Figura 8 - Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtida para os microelementos nos três tipos de páprica avaliados. | 67 |
| Figura 9 - Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtida para os macroelementos nos três tipos de páprica avaliados. | 69 |
| Figura 10 - Comparação entre a concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtida para os macroelementos considerando as formas de aquisição das amostras de páprica. | 72 |
| Figura 11 - Comparação entre a concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtida para os microelementos considerando as formas de aquisição das amostras de páprica. | 73 |
| Figura12 – Gráfico de escores PC1 x PC2 referente às amostras de páprica..... | 79 |
| Figura13 – Gráfico de escores PC1 x PC3 referente às amostras de páprica..... | 80 |
| Figura14 – Dendograma obtido para a classificação das 24 amostras de páprica após aplicação da HCA..... | 82 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Composição química da páprica em termos inorgânicos e orgânicos por 100 g de parte comestível. | 24 |
| Tabela 2 - Procedimentos de preparo de amostra e técnicas analíticas empregadas para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de páprica. | 42 |
| Tabela 3 - Identificação das amostras de páprica adquiridas. | 44 |
| Tabela 4 - Parâmetros operacionais do ICP OES. | 47 |
| Tabela 5 - Condições empregadas para a otimização do método. | 48 |
| Tabela 6 - Teores de DOC para as amostras de páprica avaliadas pelo emprego do método proposto. | 53 |
| Tabela 7 - Valores obtidos para os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para a determinação dos analitos nas amostras de páprica por ICP OES. | 55 |
| Tabela 8 - Curvas analíticas de calibração, coeficientes de correlação e faixa linear de trabalho obtidas para a amostra de páprica após digestão ácida e determinação por ICP OES. | 56 |
| Tabela 9 - Resultados obtidos para os CRM's após digestão ácida por bloco digestor em sistema fechado (média \pm desvio padrão, n=3) para os CRM's Agro C100a e Agro C1005a e (média \pm IC, n=3) para o CRM NIST 1515. | 57 |
| Tabela 10 - Equações da reta e coeficientes de correlação obtidos da análise de regressão linear para os CRM's avaliados. | 58 |
| Tabela 11 - Resultados obtidos para o teste de adição e recuperação para os microelementos avaliados. | 62 |
| Tabela 13 - Concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtida para os microelementos nas amostras de páprica após decomposição ácida por bloco digestor em sistema fechado e determinação por ICP OES. | 65 |
| Tabela 14 - Intervalo de concentração para os macro e microelementos considerando a páprica doce, picante e defumada. | 71 |
| Tabela 15 - Composição química em termos inorgânicos de frutos que podem ser utilizados na produção da páprica mg 100 g ⁻¹ de parte comestível. | 72 |
| Tabela 1 - Comparação entre os valores de concentração (mg 100 g ⁻¹) obtidos para as amostras de páprica doce e valores relatados na literatura | 73 |

| | |
|---|----|
| Tabela 17 - Comparação entre os valores de concentração ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$) obtidos para as amostras de páprica picante e valores relatados na literatura..... | 74 |
| Tabela 18 - Faixa de contribuição baseado no IDR para os minerais considerando uma porção de 5g de páprica..... | 76 |
| Tabela 19 – Valores de pesos, variância total e acumulada das variáveis para as três primeiras PCs..... | 78 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTA - Associação Americana de Comércio de Especiarias, do inglês “*American Spice Trade Association*”

CCD - Dispositivo de Carga Acoplada

CRM - Material de Referência Certificado do inglês: “*Certified Reference Material*”

DOC - Carbono Orgânico Dissolvido, do inglês: “*Dissolved Organic Carbon*”

ED-XRF - Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, do inglês: “*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*”

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com chama, do inglês: “*Flame Atomic Absorption Spectrometry*”

FAO - Organização para a Alimentação e Agricultura, do inglês: “*Food and Agriculture Organization*”

GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite do inglês: “*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*”

HCA - Análise de Agrupamento Hierárquico, do inglês: “*Hierarchical Cluster analysis*”

HR-CS GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua e Atomização em Forno de Grafite do Inglês: “*High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*”

ICP- MS - Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado do inglês: “*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”

ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica Com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês: “*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*”

IDR - Ingestão Diária Recomendada

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês: “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”

LOD - Limite de Detecção, do inglês: “*Limit of detection*”

LOQ - Limite de Quantificação, do inglês: “*Limit of quantification*”

MDIC - Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços

PCA - Análise de Componentes Principais, do inglês: "*Principal component analysis*"

PDO - Denominação de Origem Protegida, do inglês: "*Protected Designation Origin*"

PTFE - Politetrafluoretileno

RDC - Resolução da Diretoria Colegiada

TBCA - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos

TXRF - Fluorescência de Raio X com Reflexão Total, do inglês: "*X-ray fluorescence with total reflection*"

XRF - Fluorescência de Raio X, do inglês: "*X-ray fluorescence*"

WDXRF - Fluorescência de Raio X por Dispersão com Comprimento de Onda, do inglês: "*X-ray fluorescence with wavelength dispersion*"

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 ESPECIARIAS OU CONDIMENTOS..... | 14 |
| 1.2. ABORDAGEM HISTÓRICA: ESPECIARIAS OU CONDIMENTOS..... | 15 |
| 1.3. PROPRIEDADES DAS ESPECIARIAS OU CONDIMENTOS..... | 17 |
| 1.3.1 Ação antioxidante | 17 |
| 1.3.2 Ação antimicrobiana | 19 |
| 1.3.3 Contaminação e adulteração de especiarias..... | 20 |
| 1.4 PÁPRICA (<i>Capsicum annuum</i> L.)..... | 22 |
| 1.4.2 Composição química da páprica..... | 23 |
| 1.4.3 Qualidade e mercado da páprica | 25 |
| 1.5 PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS | 27 |
| 1.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM ALIMENTOS..... | 32 |
| 1.6.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)..... | 32 |
| 1.7 ANÁLISE MULTIVARIADA | 34 |
| 1.8 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS | 35 |
| 1.8.1 Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)..... | 36 |
| 1.8.2 Linearidade e faixa linear de trabalho | 36 |
| 1.8.3 Exatidão..... | 37 |
| 1.8.4 Precisão..... | 38 |
| 1.9 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM ESPECIARIAS | 38 |
| 2. OBJETIVOS | 43 |
| 2.1. OBJETIVO GERAL..... | 43 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 43 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 44 |
| 3.1 Aquisição das amostras e materiais de referência certificado..... | 44 |
| 3.2 Reagentes e soluções | 45 |
| 3.3 Instrumentação..... | 46 |
| 3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 48 |
| 3.4.1 Digestão ácida em bloco digestor em sistema fechado e otimização do método proposto. | 48 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 49 |
| 4.1 Otimização do procedimento de digestão ácida da amostra de páprica em bloco digestor em sistema fechado..... | 49 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2 Teores de DOC nas amostras de páprica avaliadas..... | 51 |
| 4.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO..... | 53 |
| 4.3.1 Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)..... | 53 |
| 4.3.2 Linearidade e faixa linear de trabalho | 55 |
| 4.3.3 Exatidão..... | 55 |
| 4.3.4 Precisão..... | 60 |
| 4.4 APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO NAS AMOSTRAS DE PÁPRICA DOCE, PICANTE E DEFUMADA..... | 61 |
| 5. CONSIDERAÇÃO E FINAIS | 84 |
| 6. REFERÊNCIAS | 85 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 ESPECIARIAS OU CONDIMENTOS

De acordo com Virgilio et al. (2015) as especiarias podem ser definidas como substâncias que apresentam pungência, as quais são obtidas de sementes secas, raízes, cascas, frutas e vegetais e que possuem a finalidade de fornecer sabor, coloração e conservação dos alimentos em que tais especiarias são adicionadas. A adição dessas especiarias aos alimentos pode se dar de diferentes maneiras, como por exemplo, inteiras, moídas, por meio de óleos essenciais e infusões.

Essa definição para as especiarias é semelhante a que é dada pela Resolução nº 276 de 2005 da Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2005), na qual as especiarias são definidas como sendo produtos constituídos de partes (raízes, rizomas, bulbos, cascas, folhas, flores, frutos, sementes, talos) de uma ou mais espécies vegetais, as quais são utilizadas para agregar sabor ou aroma aos alimentos. Enquanto que os temperos consistem da mistura entre essas especiarias com outros ingredientes; assim sendo, as especiarias são condimentos simples enquanto que os temperos podem ser designados como condimentos preparados (BRASIL, 2005).

Ainda é possível citar outras definições para o termo especiaria, como a definição dada por Germano e Germano (1998) em que as especiarias, segundo estes autores, consistem em substâncias vegetais que possuem origem indígena ou exótica, ou seja, aromáticas, de sabor predominante, às quais apresentam princípios estimulantes e, que são adicionadas aos alimentos com a finalidade de elevar o gosto dos mesmos. De uma forma geral, os relatos da literatura com relação a definição do termo especiaria se assemelham aos que foram expostos aqui neste trabalho (ALMEIDA, 2006; DA SILVA et al, 2013; XIXI, 2017; BIELICKA-GIÉLDON; RYLKO, 2013; SHIM et al., 2018).

As especiarias apresentam efeitos benéficos para a saúde humana, podendo atuar como estimulante no processo de digestão dos alimentos, exercendo ação anti-inflamatória, antimicrobiana e anticarcinogênica (POTORTÍ et al, 2020; BUA et al., 2016; SEDDIGI et al., 2013). Além disso, possui em sua composição química, nutrientes, tais como, carboidratos, vitaminas e minerais, os quais muitos destes

últimos são indispensáveis para que se tenha o bom funcionamento do organismo humano, os chamados elementos essenciais à vida (BHATTI et al., 2019). No entanto, se tratando das especiarias, é comum a presença de elementos potencialmente tóxicos, os quais não são essenciais à vida, podendo, portanto, comprometer a saúde daqueles que consomem esse tipo de produto (DIVRIKLI et al., 2006; TAKALIOGLU; DOKAN; KOPRU, 2019).

Diante disto, considerando a ampla utilização das especiarias pela população, nota-se que estudos voltados à análise de especiarias são essenciais para que se tenha um controle de qualidade associado a esses produtos, de modo que, os consumidores apreciem esses condimentos com a confiabilidade das propriedades pertencentes aos mesmos.

1.2. ABORDAGEM HISTÓRICA: ESPECIARIAS OU CONDIMENTOS

As especiarias vêm sendo utilizadas desde a Pré-história. Durante o período das Grandes Navegações, no século XV, tiveram uma importância muito significativa no que diz respeito ao comércio, bem como na acumulação de riquezas. Neste último caso, eram tão valorizadas que serviam como moeda de troca, isto implica em que, apenas famílias ricas tinham acesso a tais especiarias (BEDIN; GUTKOSKI; WIEST, 1999; McKEE, 1995).

O que motivava o valor econômico associado às especiarias era o fato destas não serem facilmente encontradas/produzidas aliado às diferentes possibilidades de usos que tais condimentos apresentavam. Se tratando dos alimentos, nesse tempo correspondente a Expansão Marítima ainda não era sabido sobre a maneira adequada de conservação dos alimentos (até então a geladeira ainda não havia sido criada, a mesma só veio a ser desenvolvida no século XIX, chegando ao mercado como eletrodoméstico apenas no século XX), assim sendo, uma das formas de promover essa conservação era por meio da adição de especiarias, às quais tinham justamente este objetivo de melhorar o sabor e esconder o odor dos alimentos; aqui pode-se citar principalmente, à adição dessas especiarias às carnes (BEDIN; GUTKOSKI; WIEST, 1999; XIXI, 2017).

Além de serem utilizadas com o intuito de conservar os alimentos, as especiarias apresentavam outras finalidades, como por exemplo, eram utilizadas no antigo Egito para embalsamar cadáveres e, para tal finalidade, misturava-se especiarias como açafrão, alho, alho-poró, cardamomo, cássia, coentro, erva-doce, gergelim, mostarda, papoula, pimenta, tomilho (condimentos simples). De acordo com os escritos de Gregos antigos, Romanos e Chineses, as especiarias eram também utilizadas para finalidades medicinais (sendo que até os tempos atuais, muitas especiarias são utilizadas para tal finalidade), perfumes, cosméticos, bem como afrodisíacos (CARRIJO, 2012; BOUHENNI et al., 2019).

Nota-se que as especiarias ou condimentos apresentam grande importância no aspecto histórico referente a alimentação dos seres humanos, visto que, sempre houve a busca de algo além do próprio alimento e, é isso que vem expandindo a arte do comer e beber (DE ABREU et al., 2001).

O processo de disseminação das especiarias se deu por meio das antigas civilizações do Mediterrâneo; estes produtos sendo utilizados em pequena quantidade possibilitou que os preços aplicados pagassem o transporte para os lugares mais distantes de produção e, conseqüentemente, gerou um negócio lucrativo para todos os envolvidos. O domínio das especiarias era exclusivo dos italianos, de modo que, isso afetava negativamente os demais povos europeus em termos de interesses econômicos. Portanto, esses demais povos passaram a se empenhar em buscar as especiarias na própria fonte de produção, isto é, nas Índias. Considerando essa grande expansão das especiarias, não seria algo tão fácil, visto que, seria necessário encontrar uma rota marítima que possibilitasse chegar às Índias pelo Atlântico (ALMEIDA, 2006).

Nesse sentido, Portugal deu a largada na frente dos demais povos europeus, sendo o primeiro a encontrar a rota para as Índias, visto que, já se encontrava na linha de frente das descobertas marítimas e, além disso, se encontrava entusiasmado com a possibilidade de lucro que essas especiarias poderiam lhe trazer. Logo, o processo da busca por especiarias por esses povos (tempo este em que tais produtos apresentavam grande valor) tiveram uma participação no processo da chegada dos portugueses ao Brasil (STEURER, 2008).

A circulação de especiarias por conta do seu valor econômico foi o que possibilitou o conhecimento com relação as suas propriedades e, conseqüentemente,

o aumento de sua utilização para diferentes fins (CARRIJO, 2012). Atualmente, o consumo de especiarias é amplo, em decorrência da produção em larga escala e, portanto, a facilidade de encontrá-las, implicando em um menor valor de mercado associado às mesmas (XIXI, 2017).

1.3. PROPRIEDADES DAS ESPECIARIAS OU CONDIMENTOS

1.3.1 Ação antioxidante

Uma reação química que ocorre constantemente nos alimentos é a oxidação lipídica, a qual confere aos alimentos odores, bem como sabores desagradáveis; implicando diretamente na qualidade desses produtos e, conseqüentemente, no alvo ao qual é destinado, neste caso, os seres vivos. Nesse sentido, uma das propriedades mais importantes das especiarias é a sua ação antioxidante; esta propriedade acaba por conferir benefícios à saúde daqueles que as consomem (DEL RÊ; JORGE, 2012; STEURER, 2008).

Um antioxidante consiste de qualquer substância química que seja capaz de possibilitar o retardamento ou impedimento de danos ocasionados pela oxidação. Assim sendo, as especiarias acabam por ser uma fonte exógena dessas substâncias, já que apresentam em sua composição química compostos fenólicos e carotenoides, os quais fazem com que seja possível a ocorrência dessa atividade antioxidante. Diante disto, a adição das especiarias aos alimentos pode possibilitar a preservação dos mesmos em termos de deterioração, possibilitando que esses alimentos não estraguem rapidamente e, conseqüentemente, contribuir para a saúde humana (STEURER, 2008; SILVA et al., 2010)

Estruturalmente um composto fenólico consiste de um anel aromático, tendo como substituintes desse anel um ou mais grupos hidroxilas (-OH). Estes compostos podem ser classificados em diferentes categorias, dependendo do número de anéis aromáticos, bem como dos substituintes ligados a estes anéis. Podem, portanto, ser divididos em grupos como os flavonoides (polifenóis) e não-flavonoides (fenóis simples ou ácidos), sendo os flavonoides o maior grupo dentro dos compostos fenólicos (DA SILVA, 2020). Os compostos fenólicos englobam desde moléculas

simples até moléculas que apresentam elevado grau de polimerização, atuando tanto na etapa de iniciação quanto na etapa de propagação do processo oxidativo (STEURER, 2008).

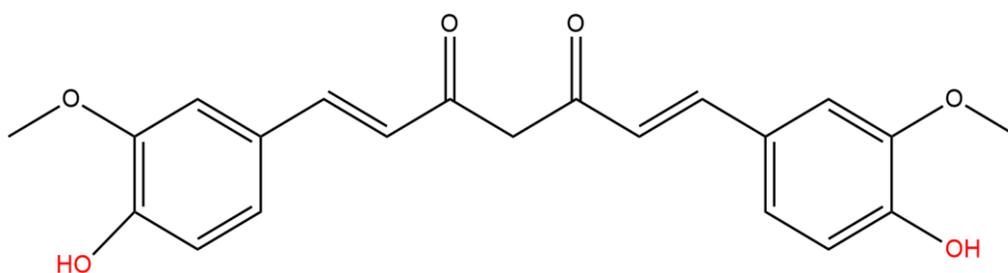
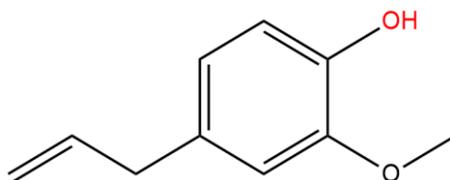
Os carotenoides, que também se encontram presentes em muitas especiarias, são pigmentos naturais lipossolúveis, os quais são responsáveis pela coloração de uma variedade de frutas, folhas e flores, sendo considerado um dos maiores grupos de pigmentos naturais em virtude de sua larga distribuição e inúmeras funções. Este grupo é responsável pelas cores laranja, amarelo e vermelho. Com relação a estrutura química os carotenoides podem ser classificados como tetraterpenóides, isto é, hidrocarbonetos de origem natural e seus derivados, com um sistema de duplas ligações conjugadas as quais são as responsáveis pela coloração, bem como pela ação antioxidante dos carotenoides (DE MORAIS, 2006). Na Figura 1 se encontram as fórmulas estruturais de compostos fenólicos e carotenoides de algumas especiarias, evidenciando a presença dos mesmos nessas matrizes.

Geralmente, para que se tenha a preservação dos alimentos, a indústria de alimentos emprega antioxidantes sintéticos, no entanto, apesar de serem uma alternativa na prevenção com relação a deterioração oxidativa dos alimentos, bem como na minimização de danos oxidativos aos seres vivos, existe a possibilidade destes antioxidantes sintéticos apresentarem certa toxidez. A vista disto, pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de encontrar compostos que possam atuar como antioxidantes naturais, isto é, que apresentem propriedades funcionais que lhes permitam atuar como um antioxidante sintético, de modo a poder substituí-los (BAUER et al., 2001).

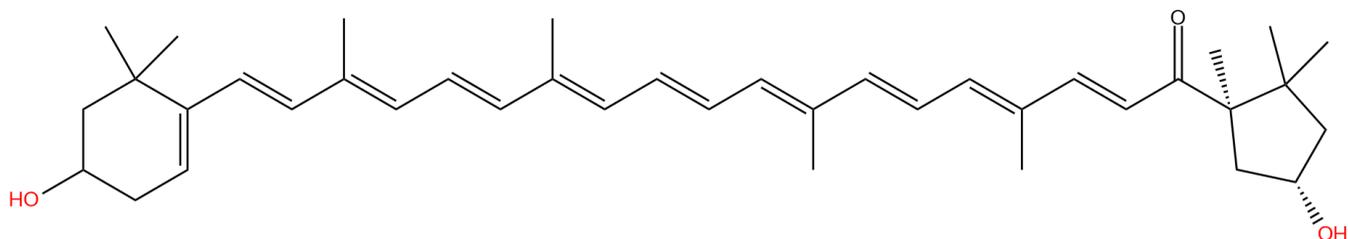
Assim sendo, considerando tal propriedade das especiarias, nota-se que estas podem ser empregadas como uma alternativa para cumprir essas finalidades, atuando como um antioxidante natural e, além disto, podem agir também trazendo benefícios à saúde, como o estímulo do apetite, aumento do fluxo gástrico, auxílio na redução do colesterol, melhoramento do processo de digestão (agindo no processo de degradação dos alimentos até a fase final), prevenção contra o envelhecimento dentre outros (OTUNOLA et al., 2010).

Figura 1 - Fórmula estrutural do eugenol (composto fenólico presente no cravo), curcumina (composto fenólico presente na cúrcuma) e da capsantina (carotenoide presente na composição química da páprica).

Eugenol



Curcumina



Capsantina

Fonte: Autoria própria

1.3.2 Ação antimicrobiana

Os alimentos podem transmitir doenças para os seres humanos, o que representa uma grande preocupação tanto para estes, quanto para as autoridades de segurança alimentar. Existe também a preocupação com relação aos conservantes de origem sintética que são utilizados para atender a essa necessidade de preservação dos alimentos. Nesse sentido, há uma procura por antimicrobianos

naturais que possibilitem a inibição do crescimento de bactérias e fungos nos alimentos, para que assim haja uma melhora na qualidade e prazo de validade dos mesmos. As especiarias apresentam importância para esta preocupação recorrente, pois sendo de origem natural, podem atender a demanda relacionada a preservação dos alimentos, como já dito anteriormente (GYAWALI; IBRAHIM, 2014).

Então, outra propriedade que as especiarias apresentam é a ação antimicrobiana, a qual se dá por meio dos óleos essenciais presentes nestas especiarias. A composição dos óleos essenciais apresenta compostos que atuam com a finalidade de inibir, seja de forma direta ou indireta, os sistemas enzimáticos bacterianos, ainda que, a maior parte dos microrganismos seja de origem desconhecida. Esse comportamento dos óleos essenciais pode ser comparado ao dos antibióticos, os quais são substâncias químicas que apresentam a capacidade de matar ou inibir o desenvolvimento de bactérias ou outros microrganismos. Destes diferentes compostos que fazem parte da composição dos óleos essenciais, os compostos fenólicos são os principais responsáveis por essa ação antimicrobiana, isto é, estes compostos são os principais responsáveis pelas propriedades antioxidante e antimicrobiana das especiarias (STEURER, 2008).

1.3.3 Contaminação e adulteração de especiarias

As diferentes formas pelas quais as especiarias são comercializadas podem afetar a qualidade das mesmas. Se o cuidado adequado não for tomado, pode implicar em questões de segurança alimentar. Fatores associados a práticas e condições inadequadas durante a colheita, processamento, armazenamento e manuseio podem afetar a qualidade do produto, como por exemplo, sob condições erradas (em fazendas ou casas em má manutenção) visto que isto pode afetar a qualidade das especiarias, pela infestação de insetos e contaminação por fungos. Quando ocorre esses processos, há perda na qualidade do produto, observando-se isso pelo aspecto visual. Essas práticas errôneas podem favorecer a produção de metabólitos secundários, isto é, as micotoxinas, e diante disso, as especiarias sujeitas a tais condições acabam não sendo seguras para o consumo humano (THANUSHREE et al., 2019).

A especiaria na forma de pó tem sido relatada como sendo aquela que apresenta uma grande possibilidade de contaminação, devido, principalmente, ao processo de moagem, decorrente, por exemplo, do desgaste do equipamento de moagem utilizado durante o processo (isto pode aumentar de maneira significativa a concentração de ferro no produto acabado) e também devido a utilização do mesmo moinho para moer diferentes especiarias, podendo ocasionar uma contaminação cruzada (KRAUSE, 2020).

As especiarias desempenham um papel importante no que diz respeito à economia agrária no mundo, tendo um destaque significativo em termos comerciais. Por questões econômicas, as especiarias são adulteradas constantemente, o que corresponde à adulteração intencional, na qual alguns fabricantes acabam adicionando certas substâncias aos condimentos para interferir no sabor, peso e cor, com o intuito de aumentar o lucro através de meios ilícitos (sendo a especiaria na forma em pó mais fácil de se realizar tais adições). As substâncias adicionadas podem conter elementos tóxicos, como por exemplo, o chumbo (KRAUSE, 2020; DE PAULI-YAMADA et al., 2021).

Portanto, um aspecto que deve ser levado em consideração quando se aborda o assunto referente às especiarias é a questão da contaminação e adulteração das mesmas e, como isto pode afetar negativamente a qualidade do produto final que chega aos consumidores (ALMEIDA, 2006).

Os processos atrelados a contaminação e adulteração de especiarias implicam diretamente em sua qualidade, visto que, tais processos podem comprometer os aspectos tidos como sendo necessários para uma especiaria ser considerada como sendo de boa qualidade. Assim sendo, a perda da qualidade das especiarias se dá pela diminuição das suas propriedades sensoriais, tais como cor, odor e sabor; podendo, portanto, afetar as propriedades que as especiarias possuem e, conseqüentemente, a saúde dos consumidores. (STEURER, 2008). Esta preocupação tem feito com que diferentes estudos estejam sendo realizados nesse sentido, os quais têm contribuído para a criação, em diferentes países, de regulamentações de qualidade voltadas para as especiarias (THANUSHREE et al., 2019).

Dentre as inúmeras especiarias existentes, pode-se destacar uma que é muito utilizada nos processos de preparo de alimentos: a páprica, que será o foco de estudo deste trabalho.

1.4 PÁPRICA (*Capsicum annuum* L.)

A páprica é uma especiaria que é obtida por meio da desidratação e moagem de pimentas e pimentões do gênero *Capsicum annuum* L. da família Solanaceae. As pimentas e pimentões dessa família apresentam cores diversas que vão do amarelo-claro ao vermelho intenso, podendo essas cores indicar a presença de diferentes carotenoides na composição destes frutos, tais como capsantina, capsorubina, caroteno, criptoxantina e zeaxantina, e xantofila. Se tratando da páprica, a capsantina (Figura 1) é o carotenoide principal responsável por sua coloração vermelha, correspondendo em torno de 60% dos carotenoides totais. Este condimento é originário da América do Sul e Central, no entanto, é também produzido na Europa, principalmente na Hungria e Espanha (PALLACIOS-MORILLO, 2014; RIBEIRO, 2012).

Existem diferentes tipos de páprica, a doce, isto é, com gosto suave (sem pungência); a picante, que diferentemente da doce, apresenta pungência, estando isto diretamente relacionada a presença da capsaicina, que é um alcaloide encontrado nas sementes e na placenta de pimentas do gênero *capsicum* e que confere tal picância. Por fim, a páprica defumada, que difere da doce e da picante no quesito produção, visto que, enquanto as duas primeiras citadas são desidratadas no calor, a defumada é desidratada na fumaça, podendo ser variedade de frutos doces ou picantes utilizados. A páprica do tipo doce é a mais utilizada pelas indústrias de alimentos com a finalidade de corrigir ou intensificar a cor de um dado alimento; enquanto que o tipo picante é mais utilizado como flavorizante. Essa variedade de sabores faz com que esse condimento seja muito utilizado em diferentes cozinhas de todo o mundo (LEITE, 2021; YASUMURA, 2019).

1.4.1 Minerais e nutrição humana

Para que se tenha o bom funcionamento do organismo humano é necessário que a realização de uma dieta saudável, com a presença de alimentos que possam fornecer as quantidades necessárias dos nutrientes para este fim. (PALERMO, 2008).

Dessa forma, no organismo humano ocorrem diversas reações químicas que contribuem diretamente para o funcionamento do organismo e, para que tais reações aconteçam, além da presença de compostos como carboidratos, lipídios, proteínas e vitaminas (compostos orgânicos), constituintes inorgânicos também são indispensáveis nesse processo reacional. Estes elementos são os minerais, os quais são encontrados no organismo na forma de íons. Apresentam uma variedade de funções, tais como, atuam como cofatores em reações enzimáticas no equilíbrio ácido-base, na atividade muscular, no impulso nervoso, bem como elementos estruturais do corpo (DOS SANTOS, 2018; CORREIA, 2014).

Os minerais são classificados em três grupos, a depender da quantidade que se encontram presentes no organismo: (1) Macroelementos, que correspondem aos minerais que se encontram presentes em maiores quantidades, tais como cálcio, fósforo, enxofre, magnésio, potássio e sódio; (2) Microelementos, são os minerais que se encontram presentes em menores quantidades como o cobre, cobalto, cobre, estanho, ferro, manganês, iodo, molibdênio, níquel, selênio, silício, vanádio e zinco; (3) Traço, são os minerais que se encontram em quantidades ínfimas nos tecidos, como o arsênio, chumbo, cádmio, que não apresentam função conhecida no organismo, isto é, não são elementos essenciais. (CORREIA, 2014; BUTIK et al., 2018).

1.4.2 Composição química da páprica

A páprica sendo um corante natural, é geralmente adicionada aos alimentos com o intuito de lhes fornecer cor (vermelha), sabor e aroma. Essa especiaria é também utilizada em produtos farmacêuticos e cosméticos. Além dessas características, a páprica pode ser uma fonte de pró-vitamina A, vitaminas B, C e E, e minerais tais como potássio, fósforo, ferro e sódio, bem como compostos fenólicos (responsáveis pela ação antioxidante) e carotenoides (responsáveis pela coloração) (ORDOG et al., 2018; PALLACIOS-MORILLO, 2014; MAMEDOV et al., 2015). Na Figura 2 se encontram imagens de pimentão e pimentas da família *Solanaceae* que dão origem a páprica e o aspecto visual da mesma após estes frutos serem secos e moídos, sendo que, é recomendado que a escolha dos frutos leve em consideração a coloração vermelha, que é um indicativo da presença de carotenoides.

Na Tabela 1 se encontram dados referentes à composição química da páprica consumida no Brasil em termos orgânicos e inorgânicos obtidas por meio da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TBCA, 2019). Trabalhos realizados na perspectiva de determinação de minerais nesse tipo de matriz podem contribuir com informações importantes a serem adicionadas a esta tabela, de modo a enriquecer o conhecimento atrelado a tal condimento.

Figura 2 - Aparência dos frutos utilizados (pimentão e pimentas) para a obtenção da páprica.



Fonte: Google imagens

Legenda: (A) – Pimentão vermelho; (B) Pimenta jalapeño; (C) Pimenta cayenne; (D) Pimenta serrano.

Tabela 2 - Composição química da páprica em termos inorgânicos e orgânicos por 100 g de parte comestível.

| Composição inorgânica (minerais) | | | | | | | | | |
|---|------------------|-----------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| Páprica | Ca | Fe | Na | Mg | P | K | Zn | Cu | Se |
| | (mg) | (mg) | (mg) | (mg) | (mg) | (mg) | (mg) | (mg) | (µg) |
| | 229 | 21,1 | 68,0 | 178 | 314 | 2280 | 4,33 | 0,71 | 6,30 |
| Composição orgânica | | | | | | | | | |
| Páprica | Proteínas | Lipídios | Carboidratos | Vitamina A | Vitamina C | Vitamina E | | | |
| | (g) | (g) | (g) | (µg) | (mg) | (mg) | | | |
| | 14,1 | 12,9 | 54,0 | 2463 | 0,90 | 29,1 | | | |

Fonte: TBCA - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TBCA, 2019).

1.4.3 Qualidade e mercado da páprica

A qualidade da páprica está diretamente relacionada à intensidade da sua coloração, a qual é medida em unidades de cor ASTA (Associação Americana de Comércio de Especiarias) e esta unidade de cor se refere a um padrão internacional que mede a cor extraível de frutos de pimenta e pimentão que dão origem a páprica, utilizando um espectrofotmetro para realizar tal medição. Essa unidade de cor ASTA varia de 60 a 180, nesse sentido, a páprica que apresenta a coloração vermelha mais intensa é aquela que apresenta a maior unidade de cor ASTA e, conseqüentemente, possui alta qualidade. Na Figura 3 se encontra uma variedade de coloração de amostras de páprica, considerando a unidade de cor ASTA medida para cada uma, em que é possível notar que a amostra com ASTA 40 é a que apresenta a cor menos intensa enquanto que amostra em ASTA 180, a mais intensa; logo, a primeira apresenta a qualidade mais baixa enquanto que a última, a mais alta qualidade frente as demais (LEMOS, 1999; LASMAR, 2013; RIBEIRO, 2012; YASUMURA, 2019).

Sendo a cor uma característica que confere qualidade a páprica, na Figura 4 se encontra a imagem de uma amostra de páprica com a coloração requerida para este fim e, de outra amostra de páprica, a qual a cor se esvaio, indicando que a qualidade para esta amostra é insatisfatória.

Figura 3 - Coloração de amostras de páprica em unidades de cor ASTA.



Fonte: ASTA, 1985

Figura 4 - Coloração de duas amostras de páprica para avaliação de suas qualidades.



Fonte: Autoria própria.

Com relação ao mercado da páprica, estima-se que o volume de pimentas e pimentões desidratados comercializados no mundo seja em torno de 5.000.000 t o que corresponde a US\$ 9 bilhões, sendo que, Estados Unidos e Malásia são os países que mais importam essa especiaria e a China, Índia e Peru os que mais exportam. O mercado da páprica no Brasil ainda é pouco explorado, restringindo-se às indústrias de temperos, molhos, sopas de preparo instantâneo e de embutidos, tipo salsicha e salame. Existem registros da produção de páprica na Região Sudeste do Brasil, principalmente em Minas Gerais, no entanto, atualmente os dados nacionais referentes a fabricação desse condimento são escassos. Dados provenientes da plataforma do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços entre 2017 e 2018 indicam que o Brasil importou cerca de 2.000 t de pimentas do gênero *capsicum*, trituradas ou em pó, e 1.500 t de pimentas inteiras. A China foi o principal fornecedor nesse sentido, seguido pela Índia (LASMAR, 2013; DE PAULI-YAMADA et al., 2020).

1.5 PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS

A determinação de elementos químicos em uma dada amostra requer, em muitos casos, que esta seja preparada antes do processo propriamente dito da análise. Nesse sentido, o tratamento que a amostra deve ser submetida, depende da técnica analítica que será empregada para a determinação dos analitos; ou seja, a escolha do procedimento de preparo de amostra deve se adequar à técnica de quantificação que será utilizada. As técnicas analíticas que comumente são empregadas para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de alimentos requerem, por exemplo, que a amostra seja introduzida na forma de uma solução aquosa. Assim, se tratando de amostras sólidas, é requerido que estas sejam convertidas a uma solução aquosa, para que seja possível a análise por tais técnicas (BRITO, 2015; SOUZA, 2015; BRANDÃO, 2010).

Então, dificilmente uma amostra é analisada da forma em que chega ao laboratório, necessitando, em muitos casos, desde procedimentos mais simples, como a diluição, até aqueles que possibilitem transformações mais complexas (SZYMCZYCHA-MADEJA, 2013). No que diz respeito às amostras sólidas (que sejam analisadas por essas técnicas, como por exemplo, o ICP OES), geralmente, necessitam ser submetidas a procedimentos de preparo de amostra mais complexos, que possam promover a degradação total ou parcial da matéria orgânica presente na matriz, ou seja, a procedimentos de digestão. Nestes procedimentos, ocorrem transformações químicas e físicas, nas quais, tem-se o emprego de energia para que as mesmas ocorram. A energia envolvida, associada aos processos de transformações que ocorrem está relacionada a quebra de ligações químicas presentes na estrutura do retículo cristalino do sólido, para que assim os analitos a serem determinados se encontrem disponíveis em solução para serem quantificados (KRUG; ROCHA, 2016).

Comumente, se utiliza dois procedimentos quando se trata do preparo de amostras: via seca e via úmida. Nos procedimentos por via úmida a amostra é aquecida na presença de um ácido e/ou mistura de ácidos os quais devem ser fortes agentes oxidantes; geralmente, utiliza-se também um agente oxidante auxiliar, sendo este o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o qual auxilia na degradação da matéria

orgânica. Os procedimentos por via úmida podem ocorrer utilizando-se sistemas abertos (placa aquecedora, banho maria, bloco digestor) e sistemas fechados (frasco de combustão com O₂, bomba de teflon, bloco digestor fechado, forno de micro-ondas) (KORN, 2008; KRUG; ROCHA, 2016; CAVALCANTE, 2014).

Nos procedimentos por via úmida, as amostras podem ser decompostas pelo emprego da radiação micro-ondas, bem como pelo aquecimento condutivo (geralmente, emprega-se o bloco digestor em sistema aberto, placa de aquecimento); sendo que, a literatura relata que o procedimento utilizando a radiação micro-ondas acaba por ser um processo mais rápido, eficiente e seguro frente ao do aquecimento condutivo. Essas características atreladas ao emprego da radiação micro-ondas se dão por conta da mesma ser absorvida diretamente por todas as moléculas presentes na solução a qual esse tipo de radiação é empregada, de modo que, tal absorção promove movimentos rotacionais, implicando no aumento rápido da temperatura do sistema, sem que se tenha o aquecimento do frasco. Já o aquecimento condutivo, acontece por transferência de calor, o que leva a um tempo maior para que se tenha o aquecimento do referido sistema em estudo, isto é, para que a temperatura desejada seja alcançada (TARANTINO, 2012).

No entanto, trabalhos recentes têm relatado uma alternativa de equipamento para a decomposição de amostras em sistema fechado: o bloco digestor em sistema fechado. Àvila et al. (2017) desenvolveram um trabalho empregando este equipamento para decompor amostras de rações de cães e gatos, utilizando uma massa de aproximadamente 0,05 g das amostras; 2,10 mL de HNO₃ 65%; 1,66 mL H₂O₂ (30 % m/m) e 6,24 mL de H₂O deionizada, totalizando um volume final de 10 mL; temperatura igual a 170 ° C e tempo de digestão de 120 minutos. De acordo com os autores, os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, para a determinação de macro e microelementos nesse tipo de matriz. Santana (2020) também empregou o bloco digestor em sistema fechado, para decompor amostras de palma forrageira crua e cozida. A digestão ácida das amostras se deu pela utilização de cerca de 0,5 g das amostras, 5,0 mol L⁻¹ de HNO₃, 2,0 mL de H₂O₂ (30% m/m), temperatura de 180 ° C e tempo de digestão de 2 horas. O método proposto se mostrou exato e preciso para a finalidade que se propôs.

Apesar deste equipamento ter como fonte de energia o aquecimento condutivo, o que confere um tempo maior de digestão frente ao sistema envolvendo a radiação micro-ondas, apresenta um baixo custo quando comparado aos fornos de

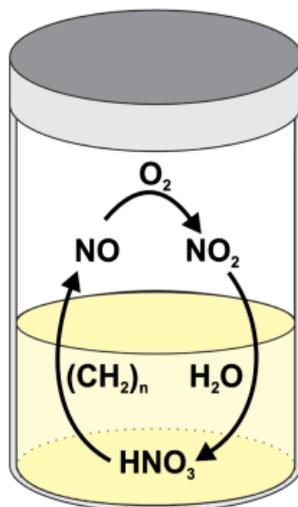
micro-ondas, possibilitando a execução de procedimentos de preparo de amostra simples e satisfatórios; inclusive com resultados equivalentes àqueles obtidos pelo emprego de sistemas assistidos pela radiação micro-ondas. Por ser um sistema não sofisticado (o que explica o baixo custo atrelado ao mesmo) sua aquisição torna-se mais fácil, podendo ser adquiridos, por exemplo, por laboratórios que apresentam poucos recursos (ÀVILA et al., 2017).

O ácido que mais é utilizado nos procedimentos de preparo de amostra é o HNO_3 (ácido nítrico), e sua ampla utilização em tais procedimentos se dá pelo alto poder oxidante que o mesmo apresenta; além disto, é de fácil purificação e todos os nitratos formados pelo mesmo são solúveis. O HNO_3 apresenta uma limitação em sistemas abertos por conta do seu ponto de ebulição ser cerca de 120°C à pressão atmosférica. Por este motivo, quando empregado em sistemas desse tipo, geralmente é misturado com outros ácidos como por exemplo o H_2SO_4 com o intuito de possibilitar o aumento da temperatura do sistema e também em conjunto com o H_2O_2 para aumentar o poder oxidante. No entanto, o emprego do HNO_3 em sistemas fechados possibilita que este ácido atue com uma temperatura maior, o que implica no aumento da eficiência de seu emprego na digestão (SOUZA, 2015).

Em complemento a isto, uma característica importante quando se utiliza HNO_3 diluído em sistemas fechados é a possibilidade de regeneração deste ácido dentro dos frascos utilizados em tais sistemas.

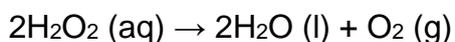
Na Figura 5 se encontra uma demonstração do que ocorre a nível microscópico dentro dos frascos utilizados na digestão das amostras, de forma mais detalhada.

Figura 5 - Processos reacionais que ocorrem dentro do frasco de digestão em sistemas fechados.



Fonte: Krug; Rocha, 2019.

O peróxido de hidrogênio, quando adicionado ao sistema, atua como uma fonte adicional de O₂, como pode ser observado a partir da equação química 1 (KRUG; ROCHA, 2016).



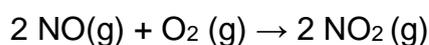
Equação 1

Por meio da Figura 5, nota-se que quando o HNO₃ reage com a matéria orgânica presente na matriz, ocorre a formação do NO, como pode ser representado por meio da Equação química 2.



Equação 2

O NO formado reage, na fase gasosa, com o oxigênio presente no meio, produzindo o NO₂, como expresso pela Equação química 3 (KRUG; ROCHA, 2019; GARITTA et al., 2021).

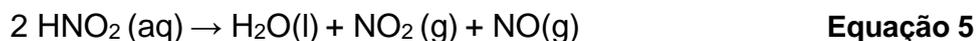


Equação 3

Assim sendo, o NO₂ formado, então, é absorvido na fase líquida, reage com as moléculas de água, formando as espécies HNO₃ e HNO₂, como pode ser observado pela Equação química 4 (KRUG; ROCHA, 2019; GARITTA et al., 2021).



Por fim, o HNO₂ formado, se decompõe em NO₂ e NO, de acordo com a Equação química 5. Assim, o HNO₃ produzido, é disponibilizado no meio, e o ciclo é então reiniciado, necessitando para tal, de O₂ e matéria orgânica disponível (KRUG; ROCHA 2019; GARITTA et al., 2021).



O emprego de HNO₃ diluído em sistemas fechados possibilita que se tenha a redução de volume de ácido nos processos de preparo de amostra, podendo estes serem realizados sem que se tenha perda da eficiência da digestão, com geração de menores volumes de resíduos, além de diminuir o fator de diluição antes da análise e a acidez residual, o que é bastante atrativo, considerando as técnicas que comumente são utilizadas para a determinação dos analitos. Nestes procedimentos, é comum a utilização de ácidos concentrados para promover a degradação da matéria orgânica, no entanto, estudos realizados nessa perspectiva têm mostrado que a utilização de ácido diluído tal como o HNO₃ tem se mostrado eficiente também em tais procedimentos (NOGUEIRA et al., 2002).

Para realizar a avaliação da eficiência da digestão de uma amostra, emprega-se o teor de Carbono Orgânico Dissolvido (DOC), o qual consiste na estimativa, em termos percentuais, da concentração de carbono na solução final do digerido. Considera-se que quanto menores forem os teores obtidos para o DOC, isto implica em que, mais eficiente terá sido a digestão. O DOC juntamente com a acidez residual, são fatores muito importantes quando a análise de amostras é realizada em técnicas espectroanalíticas (KRUG; ROCHA, 2016; RODRIGUES, 2020).

1.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM ALIMENTOS

Diferentes técnicas analíticas podem ser empregadas com o intuito de determinar constituintes inorgânicos em amostras sólidas de alimentos, tais como: Espectrometria de Absorção Atômica (AAS); Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES); Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS); Fluorescência de Raios X (XRF), dentre outras. Dentre as técnicas mencionadas, uma que tem sido bastante utilizada nesse sentido, é o ICP OES.

1.6.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

A palavra Espectroscopia é derivada da palavra latina 'spectrum', palavra esta utilizada por Isaac Newton com o intuito de reportar-se à imagem (GINÉ, 1998). Assim sendo, as técnicas espectroanalíticas se baseiam nos processos atrelados a radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético, a qual é emitida ou absorvida pelos átomos no estado fundamental ou íons excitados (SKOOG et al., 2006; BRITO, 2011).

Nesse sentido, quando um átomo, no estado fundamental, é submetido a certa quantidade de energia, o mesmo pode ser excitado, de modo que, absorve radiação de um determinado comprimento de onda, implicando na promoção do elétron mais externo à uma configuração menos estável; sendo esse o processo da absorção atômica. Considerando que o estado excitado é instável, então o átomo após absorver a radiação, retorna ao estado de menor energia, sendo que, nesse retorno acaba por liberar a energia adquirida sob a forma de luz, sendo esta característica do átomo; este processo é denominado de emissão atômica (GUIMARÃES-SILVA, 2012; PETRY, 2005

A técnica ICP OES se baseia no fenômeno da emissão atômica; obtendo-se, a partir da mesma, informações produzidas a partir do espectro eletromagnético. A fonte de energia do ICP OES é o plasma, o qual é um gás parcialmente ionizado, onde coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento. Este plasma é produzido quando um gás inerte (argônio) se desloca por uma tocha de quartzo, fazendo com que a descarga elétrica de uma bobina de Tesla inicie a ionização do gás. Assim sendo, os elétrons livres são acelerados por meio de um campo eletromagnético alternado de rádio frequência, acabam por colidir com átomos e, conseqüentemente, transferem sua energia para o gás (TREVIZAN, 2007).

Comercialmente, encontram-se disponíveis instrumentos que operam com frequência de radiofrequência de 27 e 40 MHz. O plasma apresenta uma elevada temperatura, podendo atingir 8000 – 10000 K, bem como elevada densidade eletrônica. Logo, possui energia suficiente para ocasionar a excitação e ionização da maioria dos elementos, bem como pode promover a dissociação de compostos que apresentam elevada energia de dissociação. O argônio acaba por ser o gás mais empregado na geração do plasma, em virtude de alguns aspectos, tais como apresentar um elevado potencial de ionização (15,68 eV) e apresentar, como já dito, elevada densidade eletrônica ($2 - 6 \times 10^{15} \text{ e}^{-} \text{ cm}^3$), o que acaba por favorecer a diminuição das ocorrências atreladas a interferências de ionização, além de apresentar o melhor custo benefício frente a outros gases inertes (GUIMARÃES - SILVA, 2012; TREVIZAN, 2007).

A técnica ICP OES é bastante utilizada em decorrência de suas características, tais como a sua capacidade multielementar e simultânea, ampla faixa linear (pode alcançar de 4-6 ordens de grandeza), baixos limites de detecção, estabilidade em longo prazo, bem como alta sensibilidade e precisão. A depender do elemento, bem como da linha de emissão escolhida, é possível determinar concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ até g L^{-1} (DE CARVALHO, 2015; GUIMARÃES-SILVA, 2012). Apresenta alta frequência analítica, isto é, tem a capacidade de determinar mais de 70 elementos químicos, considerando diferentes linhas espectrais, em apenas um minuto (SKOOG et al., 2006).

No entanto, apesar dessas vantagens mencionadas, quando se trabalha com tal técnica, tem-se a desvantagem associada às possíveis interferências, as quais podem ser do tipo espectral e não-espectral. As interferências do tipo espectral

acontecem quando há a sobreposição entre linhas as quais apresentam comprimentos de ondas próximos ou coincidentes com aquela do elemento químico a ser determinado. Isso pode ocasionar erros nas medições realizadas por meio do ICP OES. Tal problema pode ser solucionado através da escolha de uma linha de emissão apropriada durante a análise (TREVIZAN, 2007; DE CARVALHO, 2015).

O surgimento das interferências não-espectrais acontece em decorrência das propriedades físicas da solução da amostra, tais como viscosidade, densidade e tensão superficial, as quais acabam por interferir na transferência de amostra para o plasma. Esse tipo de interferência pode influenciar no sinal do analito a ser determinado, podendo ocasionar medições errôneas para o mesmo. Tais interferências podem ser solucionadas, por exemplo, por meio de uma padronização interna, diluindo-se a amostra, realizando-se uma calibração por adição de analito ou ainda por meio da simulação da matriz (PETRY, 2005; DE CARVALHO, 2015).

1.7 ANÁLISE MULTIVARIADA

A análise multivariada de dados consiste de uma ferramenta estatística que vem sendo muito utilizada para avaliar/interpretar um conjunto de dados gerados. Pode-se destacar, como métodos importantes que fazem parte da análise multivariada, a Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) as quais são utilizadas para avaliar tanto semelhanças quanto diferenças envolvendo amostras de um dado grupo de dados (FERREIRA, 2012; DOS SANTOS et al., 2013).

A aplicação da PCA possibilita a extração de novas variáveis, que são chamadas de PCs, considerando que haja correlações significativas entre as variáveis que fazem parte do conjunto de dados, possibilitando a descrição da informação requerida em um número menor de variáveis, levando em consideração o que se tinha a princípio. Para tanto, ocorre a combinação linear entre as variáveis iniciais, obtendo-se, a partir disso, gráficos representando as amostras através de coordenadas cartesianas (KUULIALA et al., 2018; SMOLINSKI et al., 2016).

Já a HCA é aplicada para identificar os grupos que foram formados por meio de similaridades ou não entre as amostras, avaliando-se a distância média que há

entre as mesmas e, o resultado dessa aplicação se dá através de um dendrograma que consiste em um diagrama bidimensional (ANJOS, 2009; OLIVEIRA et al., 2014).

Tokalioglu, Kiliç e Kopru (2019) realizaram a aplicação da análise multivariada com as metodologias PCA e HCA para determinar a origem de flocos de pimenta vermelha de três regiões diferentes da Turquia. Três PCs foram obtidas e, de acordo com os autores, conseguiram explicar 71 % da variância dos dados, sendo que a PC1 indicou uma relação existente entre V, Pb, Zn, Cu, Cr e Cd; a PC2 para Fe e Al e na PC3 para Ni, As e Mn, havendo portanto a formação de três agrupamentos envolvendo os analitos. O dendrograma obtido evidenciou o que foi observado através da Análise de Componentes Principais, em que foi observado a separação de três grupos considerando a similaridade entre as amostras envolvidas.

Krause et al. (2020) utilizaram a PCA para avaliar se o processamento de amostras de pimenta do reino influenciava ou não na concentração dos analitos presentes nessa especiaria. Os autores, ao aplicarem a PCA, observaram que os resultados se tornaram mais evidentes, isto é, concluíram que o processamento da pimenta não influenciou de maneira significativa nas concentrações dos elementos para as amostras de alguns fabricantes, enquanto que para outros, tal influência foi observada, de modo que isso irá depender, portanto, de cada fabricante especificamente.

Como pode ser observado, a análise multivariada como ferramenta no processo de avaliação de dados gerados acaba por ser muito empregada para análise de especiarias, se mostrando eficaz e colaborativa.

1.8 VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO

A validação de métodos analíticos é uma etapa importante e necessária nos processos de propostas de tais métodos, tendo como objetivo demonstrar que os resultados gerados pelos mesmos são confiáveis e adequados para a finalidade a qual se propõe, isto é, a sua eficiência (BRASIL, 2017). No Brasil, existem dois órgãos que regulamentam essa etapa de validação, os quais indicam os critérios que devem ser empregados nesse processo; sendo estes a Agência de Vigilância Sanitária

(ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Dentre os critérios avaliativos dispostos por esses dois órgãos, também chamados de parâmetros de desempenho ou figuras de mérito, tem-se a avaliação do limite de detecção e limite de quantificação; linearidade e faixa linear de trabalho; precisão e exatidão; efeito de matriz, dentre outros.

1.8.1 Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)

O limite de detecção (LOD) corresponde a menor concentração do analito em uma amostra que pode ser detectada, no entanto, não necessariamente quantificada, considerando as condições experimentais que foram estabelecidas para tal. Já o limite de quantificação (LOQ) se refere a menor concentração do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis, levando-se em consideração as condições experimentais que foram estabelecidas (BRASIL 2017; BRASIL 2020).

1.8.2 Linearidade e faixa linear de trabalho

A linearidade de um dado método analítico consiste no fornecimento de resultados, os quais sejam diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra em análise, considerando uma faixa específica de aplicação (BRASIL 2017; BRASIL 2020). Nesse sentido, a correlação entre o sinal medido e a concentração da espécie a ser determinada, dificilmente se é conhecida a priori. Assim sendo, geralmente a relação matemática entre o sinal e a concentração da espécie de interesse deve ser determinada experimentalmente; essa relação matemática pode ser expressa como uma equação da reta, denominada de curva analítica de calibração (RIBANI et al.; 2004).

Para o estabelecimento da linearidade tanto a ANVISA (BRASIL, 2017) quanto o INMETRO (BRASIL, 2020) recomendam a utilização de no mínimo 5 concentrações

distintas para a construção da curva analítica de calibração e um coeficiente correlação (R) acima de 0,990 (ANVISA) e acima de 0,90 (INMETRO).

A faixa de trabalho de um procedimento analítico consiste do intervalo entre a menor e a maior concentração do analito na amostra, levando-se em consideração que o procedimento analítico proposto tenha demonstrado ser preciso, exato e linear. Nessa faixa, o limite inferior consiste do LOQ e o limite superior a concentração em que o sinal analítico se desvia da linearidade (BRASIL 2017; BRASIL 2020).

1.8.3 Exatidão

A exatidão de um método analítico deve evidenciar o grau de concordância entre os resultados individuais obtidos pelo método proposto frente a um valor tido como verdadeiro. Esse parâmetro pode ser avaliado por meio de materiais de referência certificado (CRM's), comparação entre métodos, ensaios de recuperação e adição de padrão (BRASIL, 2020).

Os CRM's são materiais de referência que portam de um certificado, o qual possui o valor de concentração de uma dada substância com uma incerteza associada (RIBANI et al., 2004). Dessa forma, os valores obtidos em laboratório para o método desenvolvido, devem ser comparados, quando disponíveis, com um material de referência que apresente similaridade com a matriz em análise, como uma forma de verificar a exatidão do método. Uma das formas de expressar a exatidão nessa avaliação, é através da expressão 10, que considera a concordância entre o valor obtido experimentalmente e o valor esperado, isto é, aquele que consta no material de referência certificado para os analitos (BRASIL, 2020; CORREIA, 2014).

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{(\text{Valor obtido})}{(\text{Valor esperado})} \times 100$$

Equação 1

1.8.4 Precisão

De acordo com a ANVISA (BRASIL, 2020) a precisão consiste de uma avaliação entre a proximidade dos resultados obtidos, mediante ensaios com as amostras preparadas, de acordo com o descrito no método analítico a ser validado. Tal avaliação pode ser representada em termos de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade, sendo expressa, geralmente por meio do desvio padrão relativo (RSD), o qual pode ser calculado, segundo o INMETRO (BRASIL, 2020), a partir da seguinte expressão:

$$RSD (\%) = \frac{s}{m} \times 100$$

Equação 2

Em que,

s: corresponde ao desvio padrão;

m: corresponde a concentração média determinada.

1.9 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM ESPECIARIAS

Os condimentos ou especiarias apresentam ampla utilização pela humanidade e, no que diz respeito à culinária, sua utilização se dá em grande escala. Se tratando da composição química de tais matrizes, a literatura traz informações sobre diferentes trabalhos já realizados envolvendo esse tipo de amostra; alguns voltados para avaliação da concentração de carotenoides presentes nas mesmas (ARUNA e BASKARAN, 2010); outros com a finalidade voltada à suas propriedades antioxidantes (DAOOD et al., 2014), ou ainda, aqueles com o intuito de realizar uma avaliação com relação a qualidade de tais condimentos (MODUPALLI et al., 2020), após todos os procedimentos aos quais geralmente tais amostras são submetidas antes de chegarem aos consumidores. Além de todos esses trabalhos que a literatura reporta, há também os voltados para a determinação de minerais nestas amostras.

Assim sendo, a seguir será feito um aparato sobre alguns destes trabalhos na perspectiva da determinação de elementos químicos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de especiarias.

ÖRDÖG et al. (2017) realizaram uma comparação com relação a composição mineral de amostras de especiarias de páprica doce e picante da região do Szeged na Hungria e Sérvia. Estes autores determinaram por meio da técnica ICP-MS os analitos K, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, B, Al, Co, Ni, Se, Mo, As, Pb e Cd. Com o intuito de comparar estes dois tipos de páprica, os autores empregaram PCA com a finalidade de realizar uma classificação geográfica de tais amostras analisadas em termos da concentração de metais presentes nas mesmas. A digestão das amostras se deu utilizando-se 100 g das mesmas, com adição de 6 mL de HNO₃ (65%) e 2 mL de H₂O₂ empregando a radiação micro-ondas para a decomposição das amostras; em que as amostras foram aquecidas à 200° C durante 20 minutos, a uma potência de 1600 W. A PCA indicou que as amostras que continham as maiores concentrações dos analitos K, Mg, Mo e As foram as de páprica picante, enquanto que, as menores quantidades dos metais Mg, B e As foram encontrados nas amostras de páprica doce, sendo que, tais amostras também apresentaram as maiores concentrações de Cu frente às amostras de páprica picante.

MORILLO et al. (2014) propuseram um método analítico para a determinação de Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr e Zn em amostras de páprica da Espanha. O procedimento de preparo de amostra consistiu na pesagem de 1 g da amostra e testou-se três misturas de ácidos: M1 (2 mL de H₂SO₄ + 15 mL de HNO₃); M2 (5 mL de H₂O₂ + 20 mL de HNO₃) e M3 (2 mL de HClO₄ + 20 mL de HNO₃) as quais foram adicionadas a essa massa da amostra. A quantificação dos analitos se deu por meio da técnica ICP OES. Os resultados indicaram que as concentrações para os elementos B, Ca, K, Mn e Ni foram equivalentes para as três condições empregadas enquanto que, para o Sr, notou-se concentrações distintas obtidas para tais condições utilizadas. A escolha da melhor condição a ser empregada nas amostras foi baseada nos ensaios de recuperação, os quais possibilitaram que os autores escolhessem a condição em que se tinha a mistura dos ácidos nítrico e perclórico, isto é, M3. Os autores também aplicaram a PCA para realizar uma diferenciação geográfica considerando três tipos de páprica: doce, picante e defumada.

BRUNNER et al. (2010) realizaram um estudo de caso apresentando um método rápido e confiável para combinar razões isotópicas de estrôncio (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)

com um padrão multielementar contendo os elementos Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Cd, Ba, Pb, Th, U, Mg, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As e elementos terras raras empregando a técnica ICP-MS, com o intuito de estabelecer uma impressão digital autêntica para a páprica (PDO), bem como classificar as amostras de acordo com a origem geográfica (PCA).

AHMED et al. (2017) determinaram os microelementos Cu, Fe, Mn, Zn e metais tóxicos Al, As, Cd, Pb em raízes de cúrcuma longa L. e cúrcuma em pó empregando as técnicas F AAS e ICP OES. O preparo de amostra consistiu na utilização de 0,5 g da amostra, seguido da adição de 10 mL de HNO₃ 25 % (v/v) em frascos de teflon. O programa de aquecimento em que as amostras foram submetidas no forno de micro-ondas a princípio foi de 7 minutos a 250 W, com intervalo de 1 minuto a 0 W; em seguida, 5 minutos em 400 W e mais 5 minutos em 600 W. De acordo com os autores, para todas as amostras analisadas, o analito Fe apresentou concentração abaixo do limite que a FAO estipula como sendo admissível, isto é, 300 mg/kg. As concentrações obtidas para o Zn considerando tanto a amostra em pó quanto a raiz se encontrou abaixo de 25 mg/kg, de modo que, segundo os autores, esse tipo de matriz pode ser uma boa fonte de Zn. Algumas amostras em pó apresentaram concentração de alumínio (elemento não essencial), podendo a presença de tal analito nesse tipo de matriz estar relacionada aos processos de fabricação e embalagem. A concentração de As verificada em algumas amostras pode ser devido ao solo contaminado.

KHAN et al. (2014) quantificaram macroelementos em diferentes especiarias (erva daninha, semente de nigella, funcho, dente de alho, canela, cardamomo verde, açafraão, coentro, cominho e romã) empregando a técnica ICP OES. As amostras foram digeridas pelo emprego da radiação micro-ondas, com as seguintes condições: 0,25-0,50 g das amostras, seguido da adição de 7 mL de HNO₃ (65 %) e 1,0 mL de H₂O₂. O programa de aquecimento utilizado para a decomposição consistiu de três rampas de aquecimento, as quais operaram a uma potência de 1000 W, sendo que, na rampa 1 utilizou-se uma temperatura de 80 ° C por 5 minutos, enquanto que, na rampa 2, o aquecimento se deu a 50 ° C por mais 5 minutos e, por fim, na rampa 3 as amostras foram aquecidas a 190 ° C por 5 minutos e 30 minutos de resfriamento a 0 W. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, os analitos que apresentaram as maiores concentrações para as especiarias estudadas foram Ca e K, seguido do Mg, Na, Fe e P.

KRAUSE et al. (2020) realizaram um estudo na perspectiva de determinar os elementos As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V e Zn em 25 amostras de pimenta preta, com o intuito de verificar como o processamento dessa especiaria afetava a concentração desses analitos. A quantificação de tais elementos se deu pelo emprego das técnicas ICP-MS e F AAS. As condições que os autores utilizaram para decompor as amostras consistiu em 200 mg da amostra, seguido da adição de 1 mL de HNO₃ concentrado, 1 mL de H₂O₂ e 6 mL de H₂O. O procedimento de digestão empregado foi assistido por radiação micro-ondas, com um programa de aquecimento em duas etapas. Os autores empregaram também a PCA, a qual indicou que, Fe, Pb e V foram influenciados pelo processamento. As concentrações de Pb obtidas indicaram que, para duas amostras, excedeu o nível máximo que é estabelecido pela legislação brasileira e europeia para frutos e legumes.

HONDROGIANNIS et al. (2012) estudaram a identificação da composição elementar em amostras de cominho da China, Índia, Síria e Turquia, empregando para a quantificação dos analitos Ca, Mg, K, P, S, Al, Ba, Br, Cl, Fe, Mn, Rb, Sr, Cu, e Zn as técnicas fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e ICP OES. Destes elementos determinados, os autores utilizaram oito para realizar a diferenciação em termos geográficos, de acordo com as amostras de cominho analisadas e os diferentes países de origem desta especiaria; sendo esses elementos Ca, Mg, K, Fe, Na, Mn, Sr, Zn.

Na Tabela 2 se encontra uma abordagem de maneira mais específica com relação aos trabalhos encontrados na literatura voltados à determinação de constituintes inorgânicos em amostras de páprica, abrangendo o período de 2012-2021, considerando os analitos determinados, o preparo de amostra empregado, bem como a técnica analítica utilizada para quantificar os analitos.

Tabela 3 - Procedimentos de preparo de amostra e técnicas analíticas empregadas para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de páprica.

| Amostra | Preparo da amostra | Técnica | Analito | Referência |
|------------------------|----------------------------------|-----------------------|---|--------------------------------|
| Páprica doce e picante | Extração assistida por ultrassom | TXRF | P, K, Ca, Mn, Fe, Cu e Zn | CALLE et al., 2012 |
| Páprica | Via úmida | F AAS | Cu, Ni, Fe, Zn e Mn | BIELICKA-GIELDON e RYLCO, 2013 |
| Páprica | Via úmida: forno de micro-ondas | GF AAS | As, Cd e Pb | SKRBIC et al., 2013 |
| Páprica doce e picante | Via úmida: placa de aquecimento | ICP OES | Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr e Zn | PALACIOS-MORILLO et al., 2014 |
| Páprica | Via úmida: forno de micro-ondas | HR-CS GF AAS e ICP-MS | Cd, Ni e V | VIRGILIO et al., 2015 |
| Páprica | N.E | ICP-MS | As, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, V e Zn | MAMEDOV et al., 2015 |
| Páprica doce e picante | Via seca | F AAS | Cu, Zn, Mn, Co, Pb, Ni e Cr | POPA et al., 2016 |
| Páprica doce e picante | Via úmida: forno de micro-ondas | ICP-MS | K, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, B, Al, Co, Ni, Se, Mo, As, Pb, Cd | ORDOG et al., 2017 |
| Páprica | Via úmida: forno de micro-ondas | F AAS | Pb e Cd | MOLNÁR et al., 2017 |
| Páprica | Análise direta | ED-XRF | Br, Ca, Cr, Cl, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, Rb, S, Sr e Zn | FIAMEGOS et al., 2021 |

N.E – Não Específica.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver estratégias analíticas para determinar o teor total de minerais em amostras de páprica (*Capsicum annuum L.*) doce, picante e defumada comercializadas na cidade de Salvador-Bahia empregando a técnica de ICP OES.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Empregar procedimentos de preparo de amostra para obter as melhores condições de decomposição ácida das amostras de páprica empregando o bloco digestor em sistema fechado;
- Avaliar a eficiência das digestões por meio do carbono orgânico dissolvido (DOC);
- Validar o método proposto através dos parâmetros de desempenho, tais como: precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação e linearidade;
- Aplicar o método validado nas diversas amostras de páprica doce, picante e defumada adquiridas;
- Determinar o teor total dos elementos Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, P, Sr, V e Zn em amostras de páprica empregando a técnica ICP OES;
- Verificar a qualidade alimentar das amostras, com ênfase nos possíveis riscos de contaminação a população.
- Aplicar a análise multivariada através dos métodos PCA e HCA aos dados obtidos para as amostras de páprica;
- Avaliar a contribuição dos analitos com base na Ingestão Diária Recomendada (IDR).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Aquisição das amostras e materiais de referência certificado

As amostras de páprica doce, picante e defumada foram obtidas em estabelecimentos comerciais da cidade de Salvador-Bahia, sendo 12 amostras adquiridas a granel e 12 amostras já embaladas, totalizando 24 amostras. As amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos limpos. Na Tabela 3 a seguir se encontram algumas informações sobre essas amostras, como a codificação estabelecida, o tipo (doce, picante ou defumada) e a forma de aquisição (granel ou embalada).

Tabela 4 - Identificação das amostras de páprica adquiridas.

| Páprica doce | | Páprica picante | | Páprica defumada | |
|------------------------------|-----------|---------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| Código | Aquisição | Código | Aquisição | Código | Aquisição |
| AG | G | JG | G | TG | G |
| BG | G | KG | G | UG | G |
| CE | E | LE | E | VE | G |
| DE | E | ME | E | XE | G |
| EE | G | NG | G | WE | E |
| FE | E | OE | E | | |
| GE | E | PG | G | | |
| HG | G | QG | E | | |
| IE | E | RE | E | | |
| | | SE | E | | |
| Total: 9 amostras | | Total: 10 amostras | | Total: 5 amostras | |
| Total de amostras= 24 | | | | | |

Legenda: A letra **G** na aquisição das amostras corresponde às amostras adquiridas a granel e a letra **E** as amostras previamente embaladas.

Para a avaliação da exatidão do método proposto, empregou-se três materiais de referência certificados (CRM's), os quais apresentavam similaridade com a matriz

em estudo, visto que não havia um CRM específico de páprica. Então, como a páprica é de origem vegetal, utilizou-se os seguintes materiais de referência certificado: Agro – c1005a (Folhas de cana-de-aucucar); Agro – c1003a (Folhas de tomate) e NIST 1515 (Folhas de maça).

3.2 Reagentes e soluções

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas pelo emprego de reagentes de grau analítico e água ultrapura, com resistividade específica de 18,2 M cm⁻¹ obtida a partir de um sistema PURIST (Rephlife, Allcrom, Brasil). As vidrarias utilizadas foram previamente descontaminadas, a princípio lavando-as com detergente neutro e, posteriormente, adicionando-as em banho de HNO₃ 10 % v v⁻¹ por no mínimo 24 horas. No processo de decomposição ácida das amostras de páprica, empregou-se o ácido nítrico - HNO₃ (65 % m m⁻¹) (Merck, Alemanha) e o peróxido de hidrogênio - H₂O₂ (30 % m m⁻¹) (Merck, Alemanha).

A determinação dos elementos químicos nas amostras de páprica foi realizada por meio da preparação de uma solução multielementar de concentração 20 mg L⁻¹ para os analitos Ba, Cu, Mn, Sr, V e Zn (Merck, Alemanha); partindo da retirada de alíquotas de soluções padrões contendo 1000 mg L⁻¹ destes analitos mencionados. Para os analitos presentes em maiores concentrações (Ca, K, Mg, Na e P), retirou-se alíquotas das soluções padrões de concentração 10000 mg L⁻¹ (Merck, Alemanha) destes elementos, adicionando-as diretamente aos recipientes utilizados para a preparação da curva analítica de calibração.

Os teores de carbono orgânico dissolvido (DOC) foram determinados através da preparação de uma solução de carbono na concentração igual a 50000 mg L⁻¹, a partir do ácido cítrico (Merck, Alemanha) monohidratado. Dessa solução, retirou-se alíquotas para a preparação da curva de carbono. A acidez residual das amostras foi verificada através de uma titulação do tipo ácido-base, utilizando como titulante uma solução padronizada de hidróxido de sódio (0,0954 mol L⁻¹) e como indicador, uma solução de fenolftaleína (1,0 % m v⁻¹ em etanol).

3.3 Instrumentação

As amostras de páprica foram pesadas em uma balança analítica (modelo BEL Engineering, Brasil) e decompostas em um bloco digestor em sistema fechado (modelo TE007A, TECNAL, Brasil), com capacidade para 15 tubos de 100 mL de polietrafluoretileno (PTFE) e apresentando um controlador de temperatura digital.

A determinação dos analitos foi realizada usando de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) VISTA PRO (Varian, Mulgrave, Austrália), simultâneo, com arranjo axial, equipado com um detector de estado sólido com arranjo CCD (dispositivo de carga acoplada), operando nos comprimentos de onda que abrangem a faixa de 167 – 785 nm. Apresentando, na parte relacionada ao sistema de introdução da amostra, um nebulizador One-Neb e uma câmara de nebulização de passo simples. No processo de escolha para as linhas espectrais dos analitos foi levado em consideração as intensidades dos sinais de emissão dos analitos, atentando-se a sensibilidade adequada das linhas para a quantificação dos elementos químicos em baixas e altas concentrações e na ausência de interferências. Na Tabela 4 a seguir se encontram os parâmetros operacionais do ICP OES.

Tabela 5 - Parâmetros operacionais do ICP OES.

| Características e parâmetros* | |
|--|--|
| Rádio - frequência do gerador (MHz) | 40 |
| Detector | CCD |
| Diâmetro interno do tubo central da tocha (mm) | 2,3 |
| Policromador | Grade de difração <i>Echelle</i> e prisma de dispersão de CaF ₂ |
| Faixa de comprimento de onda (nm) | 167 – 785 |
| Câmara de nebulização | Ciclônica Tracey |
| Nebulizador | OneNeb |
| Potência de medida (W) | 1300 |
| Tempo de integração do sinal (s) | 3,0 |
| Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹) | 12 |
| Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹) | 0,2 |
| Vazão gás de nebulização (L/ min) | 0,50 |
| Elementos e linhas espectrais de emissão (nm) | Ba II 455,403 C I 193,027 Ca I 317,933 Cu I 324,754 K I 769,897 Mg I 285,213 Mn II 257,610 Na I 588,995 P I 214,914 Sr II 421,552 V II 311,071 Zn I 213,857 |

Legenda: I – Linha atômica; II – Linha iônica

*Condições e parâmetros – ICP OES Paranapanema

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.4.1 Digestão ácida em bloco digestor em sistema fechado e otimização do método proposto.

Para o processo de otimização das condições experimentais do método proposto, duas condições (C₁ e C₂) de decomposição ácida em bloco digestor em sistema fechado foram empregadas. Nessa etapa, utilizou-se a amostra identificada pelo código UG, a qual foi empregada também na etapa de validação do método.

Para ambas as condições, cerca de 0,25 g da amostra foi pesada em tubos de PTFE, nesse sentido, as condições utilizadas foram: C₁: 1 mL HNO₃ + 1 mL H₂O₂ e 6 mL H₂O C₂: 2 mL HNO₃ + 2 mL H₂O₂ + 4 mL H₂O. As amostras de cada condição foram submetidas ao aquecimento no bloco digestor em sistema fechado a uma temperatura de 180 ° C, com um tempo total de digestão de 2 horas. Após esse tempo, os tubos foram resfriados e as soluções presentes nos mesmos foram transferidas para tubos de polietileno e aferidas com água ultrapura para um volume final de 15 mL em tubos tipo Falcon. Os procedimentos foram realizados em triplicata com a utilização dos brancos analíticos. Na Tabela 5 a seguir se encontra, de forma resumida, a descrição dos dois procedimentos realizados.

Tabela 6 - Condições empregadas para a otimização do método.

| Procedimento | Massa amostra (g) | HNO ₃ (mL) | H ₂ O ₂ (mL) | T _{máx} (°C) | Tempo _{digestão} |
|----------------|-------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| C ₁ | 0,25 | 1,0 | 1,0 | 200 | 2 horas |
| C ₂ | 0,25 | 2,0 | 2,0 | 200 | 2 horas |

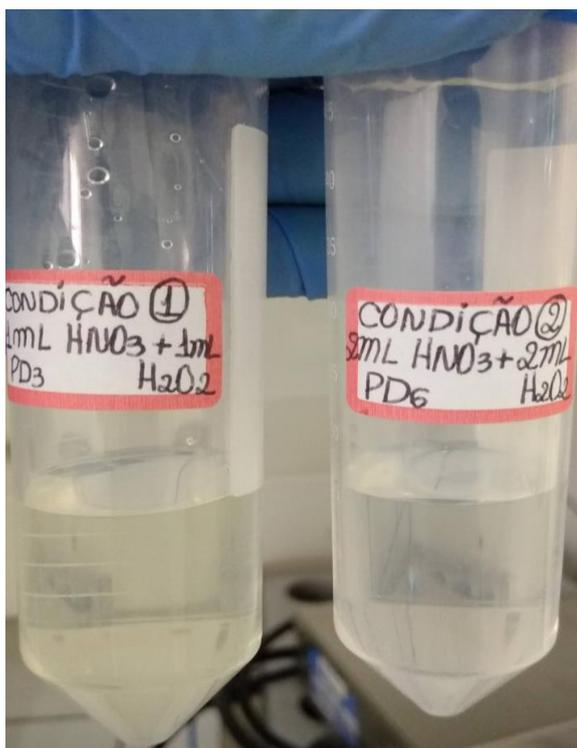
Legenda: C₁: Condição 1; C₂: Condição 2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Otimização do procedimento de digestão ácida da amostra de páprica em bloco digestor em sistema fechado.

Para o processo de otimizaao do método proposto, empregou-se a amostra de páprica defumada codificada como UG, como descrito no tópico 3.4.1. A avaliaçao da eficiência da digestão realizada, considerando as duas condioes empregadas, levou em consideraao o aspecto visual da soluao final obtida, o DOC e a acidez residual dos digeridos. Na Figura 8 se encontra a imagem do aspecto visual dos digeridos para os procedimentos C₁ e C₂, respectivamente.

Figura 6 - Aspecto visual dos digeridos para as condioes C₁: 1 mL HNO₃ + 1 H₂O₂ + 6 mL H₂O C₂: 2 mL HNO₃ + 2 mL H₂O₂ + 4 mL H₂O empregadas.



Fonte: Autoria própria

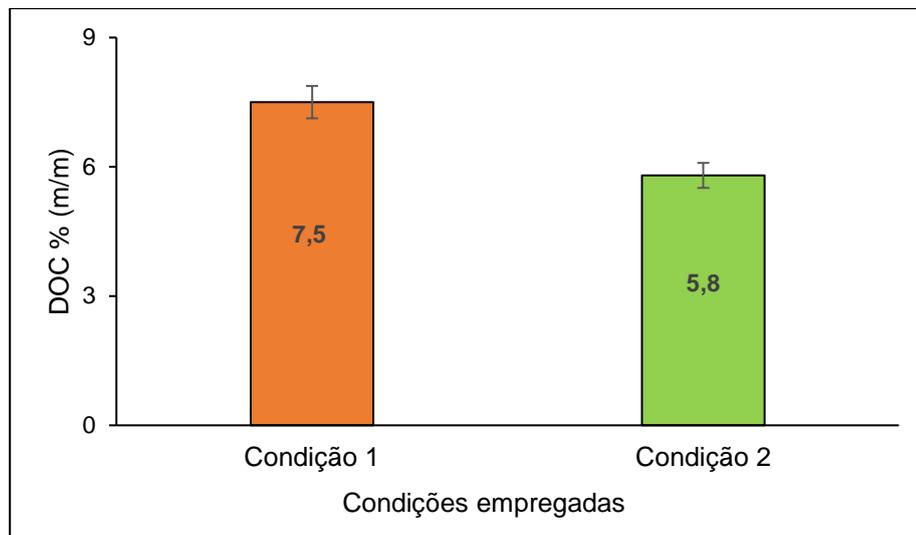
Por meio da Figura 8, nota-se que para ambas as condioes empregadas foram obtidas soluçoes finais sem a presença de partículas dispersas. Observa-se ainda que a soluao obtida para o procedimento C₂ apresentou uma coloraao mais

límpida frente a do procedimento C₁, no qual é possível notar uma cor levemente amarelada.

Avaliando-se a eficiência pelo aspecto visual, infere-se que a concentração do ácido nítrico e volume de peróxido de hidrogênio foram os responsáveis por tal diferença visualizada, visto que, utilizou-se a mesma massa (0,25 g), temperatura (180°C) e tempo de digestão (2 horas) para as duas condições utilizadas. Dessa forma, levando-se em consideração o aspecto visual dos digeridos, a condição 2, ao que aparenta, apresentou a melhor eficiência de digestão, mediante o aumento referente à concentração de HNO₃ e volume de H₂O₂, possibilitando maior oxidação da matéria orgânica e, conseqüentemente, maior disponibilidade dos constituintes inorgânicos em solução para determinação.

Com o intuito de confirmar essa hipótese, realizou-se a avaliação do DOC. O carbono orgânico dissolvido consiste na quantidade de matéria orgânica presente na solução após o procedimento de digestão, isto é, um indicativo do quanto o procedimento proposto possibilitou a quebra das ligações químicas das cadeias carbônicas e formação de novas ligações, ou seja, produção de CO₂, implicando na eficiência da decomposição. Assim sendo, quanto menores forem os teores de DOC na solução final obtida da digestão, considera-se que mais eficiente terá sido a digestão (SOUZA, 2015; DE CARVALHO, 2015). Na Figura 9 a seguir se encontram os resultados obtidos para o teor de DOC na amostra de páprica defumada, considerando as duas condições empregadas: C₁ e C₂.

Figura 7 - Teor de DOC (n=3) na amostra de páprica defumada para as condições C₁ e C₂.



De acordo com NÓBREGA et al. (2002) os teores de DOC são considerados como aceitáveis até 13 \% m m^{-1} , se tratando de amostras de plantas, analisadas por meio da técnica ICP OES. Através da Figura 9, nota-se que os teores de DOC obtidos para as duas condições empregadas foram menores que este valor da literatura, sendo possível tal comparação, tendo em vista que a páprica é de origem vegetal. Nesse sentido, ambos os procedimentos consistem de valores aceitáveis, no entanto, o procedimento C₂ apresentou um menor teor de DOC frente ao procedimento C₁, indicando que o aumento da concentração do HNO₃ e volume do H₂O₂, contribuiu para tal eficiência.

Com o intuito de verificar se havia diferença entre os valores de DOC obtidos para as condições 1 e 2 aplicou-se o teste t pareado, o qual indicou um valor de $t_{\text{cal}} > t_{\text{tabl}}$, isto é, existe diferença significativa entre os valores para os teores de DOC obtidos nas duas condições empregadas.

4.2 Teores de DOC nas amostras de páprica avaliadas

Avaliou-se os teores de DOC considerando as amostras de páprica utilizadas no presente estudo; esses dados se encontram presentes nesta Tabela 6.

Tabela 7 - Teores de DOC, em m m^{-1} , para as amostras de páprica avaliadas pelo emprego do método proposto (média \pm desvio padrão, $n=3$).

| Amostra | Teor ($\% \text{ m m}^{-1}$) |
|----------------|--|
| AG | 5,3 \pm 0,6 |
| BG | 6,8 \pm 0,5 |
| CE | 7,1 \pm 0,3 |
| DE | 6,3 \pm 0,1 |
| EE | 7,6 \pm 1,0 |
| FE | 9,8 \pm 0,1 |
| GE | 10,4 \pm 1,1 |
| HG | 7,0 \pm 0,9 |
| IE | 7,3 \pm 0,1 |
| JG | 6,2 \pm 0,1 |
| KG | 7,6 \pm 0,4 |
| LE | 7,5 \pm 0,6 |
| ME | 10,0 \pm 0,2 |
| NG | 8,6 \pm 0,2 |
| OE | 10,0 \pm 0,8 |
| PG | 9,4 \pm 0,1 |
| QG | 8,0 \pm 0,2 |
| RE | 10,0 \pm 0,6 |
| SE | 5,1 \pm 0,2 |
| TG | 6,3 \pm 0,5 |
| VE | 10,2 \pm 1,2 |
| XE | 9,8 \pm 0,5 |
| WE | 5,0 \pm 0,4 |

Nota-se que para as 23 amostras avaliadas, os teores de DOC foram $< 11\%$ $m\ m^{-1}$, sendo o menor teor para a amostra WE ($5,0 \pm 0,4$) e o maior para a amostra GE ($10,4 \pm 1,1$). Assim sendo, esses resultados indicam boa eficiência para as digestões realizadas mediante a aplicação do método proposto.

A acidez residual é um aspecto importante a ser avaliado nas digestões das amostras quando a determinação se dá por técnicas espectroanalíticas, visto que, uma acidez residual alta pode implicar em danos aos componentes dos instrumentos, além de poder ocasionar interferências na determinação de alguns analitos (DE CARVALHO, 2015). Para o trabalho em questão, a acidez residual obtida para os digeridos da condição 1 foi igual a $0,89 \pm 0,13\ mol\ L^{-1}$ e para os da condição 2 correspondeu a $1,79 \pm 0,43\ mol\ L^{-1}$. Assim sendo, nota-se que a acidez residual para as duas condições empregadas foram aceitáveis para análise através da técnica ICP OES, considerando que foram concentrações de ácido nítrico baixas, o que é requerido para análises nesta técnica (recomendável a introdução de soluções com acidez $< 10\%$ $v\ v^{-1}$) (SOUZA, 2015).

4.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO

4.3.1 Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)

Neste trabalho, os valores de LOD e LOQ foram calculados levando-se em consideração o valor da concentração equivalente (BEC) e a relação sinal/ruído (SBR), de acordo com o que é recomendado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1978), por meio da utilização das equações 5, 6, 7 e 8 dispostas abaixo.

$$SBR = \frac{(I_{\text{padrão}} - I_{\text{branco}})}{(I_{\text{branco}})} \quad \text{Equação 3}$$

$$BEC = \frac{C_{\text{padrão}}}{SBR} \quad \text{Equação 4}$$

$$LOD = \frac{3 \times BEC \times RSD_{branco}}{100} \quad \text{Equação 5}$$

$$LOQ = \frac{10 \times BEC \times RSD_{branco}}{100} \quad \text{Equação 6}$$

Em que,

I_{branco} corresponde a intensidade de emissão da solução do branco analítico empregada na curva analítica de calibração;

$I_{padrão}$ corresponde a intensidade de emissão para a concentração do padrão escolhido para o cálculo;

$C_{padrão}$ consiste na concentração de um dos pontos da curva analítica escolhido para o cálculo;

RSD_{branco} é o desvio padrão relativo calculado mediante a medida de 10 soluções de brancos analíticos utilizadas no método proposto.

Os resultados obtidos, considerando o emprego de tais expressões, se encontram na Tabela 7.

Tabela 8 - Valores obtidos para os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para a determinação dos analitos nas amostras de páprica por ICP OES.

| Analito | LOD (mg L ⁻¹) | LOQ (mg L ⁻¹) | LOD (µg g ⁻¹) | LOQ (µg g ⁻¹) |
|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Ba | 0,0004 | 0,0015 | 0,03 | 0,09 |
| Ca | 0,4 | 1,2 | 21,0 | 70,4 |
| Cu | 0,002 | 0,006 | 0,11 | 0,37 |
| K | 0,3 | 1,1 | 19,8 | 66,1 |
| Mg | 3,0 | 10,1 | 182 | 607 |
| Mn | 0,0003 | 0,0011 | 0,02 | 0,06 |
| Na | 0,27 | 0,90 | 16,3 | 54,5 |
| P | 1,3 | 4,4 | 79 | 263 |
| Sr | 0,002 | 0,007 | 0,12 | 0,40 |
| V | 0,0006 | 0,0021 | 0,04 | 0,13 |
| Zn | 0,05 | 0,18 | 3,2 | 10,6 |

4.2.2 Linearidade e faixa linear de trabalho

Na Tabela 8 se encontram dados referentes a avaliação da linearidade e faixa linear de trabalho.

Tabela 9 - Curvas analíticas de calibração, coeficientes de correlação e faixa linear de trabalho obtidas para a amostra de páprica após digestão ácida e determinação por ICP OES.

| Analito | Equação da reta | R | Faixa linear (mg L⁻¹) |
|----------------|------------------------|----------|---|
| Ba | 2317753x + 29439 | 0,9998 | 0,0015 - 7,0 |
| Ca | 87170x + 103906 | 0,9989 | 1,2 – 500 |
| Cu | 42954x – 540 | 0,9998 | 0,006 - 7,0 |
| K | 30953x + 60713 | 0,9997 | 1,1 - 500 |
| Mg | 18230x + 54155 | 0,9970 | 10,1 – 500 |
| Mn | 134300x – 243 | 0,9998 | 0,0011 - 7,0 |
| Na | 2113309x + 457356 | 0,9965 | 0,90 – 500 |
| P | 519,96x + 979,44 | 0,9997 | 4,4 – 500 |
| Sr | 2106522x + 105479 | 0,9952 | 0,007 - 7,0 |
| V | 58828x – 1437 | 0,9997 | 0,0021 – 7,0 |
| Zn | 12825x + 12825 | 0,9999 | 0,18 - 7,0 |

Por meio da Tabela 8 é possível observar que os valores obtidos para os coeficientes de correlação para cada analito foram superiores aos valores recomendados pela ANVISA (>0,990) e pelo INMETRO (>0,90), indicando, portanto, boa linearidade para o método aqui proposto.

4.3.2 Exatidão

A exatidão do método proposto foi avaliada pelo emprego de três materiais de referência certificado, sendo eles: Agro C1005a (Folhas de cana-de-açúcar); Agro

C1003a (Folhas de tomate) e NIST 1515 (Folhas de maçã). Na Tabela 9 se encontra o valor certificado para os analitos, o valor obtido experimentalmente e o percentual de recuperação para cada elemento químico, considerando os três CRM's utilizados e o RSD% considerando as replicata

Tabela 10 - Resultados obtidos para os CRM's após digestão ácida por bloco digestor em sistema fechado (média \pm desvio padrão, n=3) para os CRM's Agro C100a e Agro C1005a e (média \pm IC, n=3) para o CRM NIST 1515.

| CRM NIST 1515 | | | | |
|------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------|------------------------|
| Analito | Valor certificado | Valor experimental | RSD (%) | Recuperação (%) |
| Ba | 48,8 \pm 2,3 | 47,6 \pm 0,5 | 1,1 | 96 \pm 1 |
| Ca | 15250 \pm 100 | 14021 \pm 123 | 0,9 | 92 \pm 1 |
| Cu | 5,69 \pm 0,13 | 4,91 \pm 0,02 | 0,4 | 86 \pm 1 |
| P | 1593 \pm 68 | 1324 \pm 52 | 3,9 | 83 \pm 1 |
| Sr | 25,1 \pm 1,1 | 22,8 \pm 0,8 | 3,3 | 91 \pm 1 |
| K | 16080 \pm 210 | 13537 \pm 259 | 1,9 | 84 \pm 1 |
| Mn | 54,1 \pm 1,1 | 44,3 \pm 1,1 | 2,6 | 82 \pm 1 |
| Mg | 2710 \pm 120 | 2717 \pm 61 | 2,3 | 100 \pm 1 |
| CRM Agro C1003a | | | | |
| Analito | Valor certificado | Valor experimental | RSD (%) | Recuperação (%) |
| Cu | 1130 \pm 140 | 907 \pm 51 | 5,6 | 80 \pm 1 |
| K | 43300 \pm 3800 | 40849 \pm 3404 | 8,3 | 94 \pm 1 |
| Mg | 4110 \pm 360 | 4052 \pm 179 | 4,4 | 99 \pm 1 |
| Na | 2710 \pm 840 | 2732 \pm 65 | 2,4 | 101 \pm 1 |
| P | 4370 \pm 740 | 4022 \pm 204 | 5,1 | 92 \pm 1 |
| Sr | 154 \pm 49 | 130 \pm 4 | 3,4 | 84 \pm 1 |
| Zn | 37,5 \pm 5,0 | 32,1 \pm 1,3 | 3,9 | 86 \pm 1 |
| CRM Agro C1005a | | | | |
| Analito | Valor certificado | Valor experimental | RSD (%) | Recuperação (%) |
| Ba | 14,8 \pm 4,0 | 14,8 \pm 0,4 | 2,4 | 100 \pm 1 |
| Ca | 4378 \pm 150 | 4281 \pm 121 | 2,8 | 98 \pm 1 |
| Cu | 7,79 \pm 1,02 | 7,68 \pm 0,16 | 2,1 | 99 \pm 1 |
| P | 2220 \pm 98 | 1938 \pm 52 | 2,7 | 87 \pm 1 |
| Sr | 25,7 \pm 1,6 | 23,9 \pm 0,7 | 2,7 | 93 \pm 1 |
| Mn | 126 \pm 6 | 112 \pm 3 | 2,4 | 89 \pm 1 |
| Mg | 1517 \pm 75 | 1591 \pm 41 | 2,6 | 105 \pm 1 |
| Zn | 13,30 \pm 0,87 | 11,23 \pm 0,40 | 3,5 | 84 \pm 1 |

Por meio da Tabela 9 é possível observar que os percentuais de recuperação obtidos para os analitos, empregando a equação 10, se encontraram entre 82 ± 1 para o Mn e 100 ± 1 para o Mg, considerando o CRM NIST 1515; enquanto que para o CRM Agro C1003a os percentuais variaram entre 80 ± 1 para o Cu e 101 ± 1 para o sódio. Já para o CRM Agro C1005a ficaram entre 84 ± 1 para o Zn e 105 ± 1 para o Mg. Tais resultados obtidos, indicam boa exatidão para os analitos, considerando que o valor de recuperação aceitável deve abranger a faixa de 80 a 120 % (BRASIL, 2020).

A confiabilidade das medidas obtidas para as triplicatas, dos três materiais de referência utilizados, foi evidenciada por meio do emprego da análise de regressão linear. Para isto, três equações lineares foram obtidas, uma para cada CRM avaliado no método, pela comparação entre o logaritmo da concentração dos CRM's *versus* o logaritmo da concentração dos analitos obtida experimentalmente. Foram obtidos também coeficientes de correlação associados a cada equação linear. Na Tabela 10 se encontram essas equações obtidas, bem como os coeficientes de correlação para cada CRM.

Tabela 11 - Equações da reta e coeficientes de correlação obtidos da análise de regressão linear para os CRM's avaliados.

| CRM | Equação da reta | Coefficiente de correlação (r) |
|--------------------|--|--------------------------------|
| Agro-c1005a | $Y = (0,9942 \pm 0,0273)x - (0,0337 \pm 0,0710)$ | 0,9994 |
| Agro-c1003a | $Y = (1,0021 \pm 0,0372)x - (0,0794 \pm 0,1122)$ | 0,9991 |
| NIST 1515 | $Y = (1,0089 \pm 0,0351)x - (0,0840 \pm 0,0975)$ | 0,9992 |

A análise por regressão linear, requer que os valores dos coeficientes linear e angular, bem como do coeficiente de correlação se assemelhem a idealidade, isto é, $a=1$, $b=0$ e $r=1$. Por meio das equações dispostas na Tabela 10, pode-se observar que o valores dos coeficientes angular, linear e correlação se encontram dentro dessa idealidade requerida, sendo isto verificado através dos intervalos de confiança em cada equação, e o valor de r, o qual se aproxima de 1. Desta forma, é possível inferir que existe uma boa correlação entre o logaritmo da concentração dos analitos dos

CRM's e o logaritmo dos valores obtidos experimentalmente, indicando, portanto, que o método proposto é exato (MILLER e MILLER, 2010; FERREIRA, 2015).

Ainda com relação a esse parâmetro da exatidão, realizou-se testes de adição e recuperação para os microelementos. Esses testes consistem da adição de quantidades conhecidas dos elementos químicos à amostra, sendo requerido tal adição em no mínimo três concentrações distintas (baixa, média e alta), considerando a faixa de trabalho do método proposto (BRASIL, 2020). As concentrações utilizadas neste trabalho foram 2,5 e 5,0 mg L⁻¹. A recuperação dos analitos foi verificada por meio da seguinte expressão:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{D1-D2}{D3} \right) \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Em que,

D1: é a concentração do analito na amostra fortificada;

D2: é a concentração do analito na amostra sem fortificação;

D3: é a concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

Na Tabela 11 se encontram os resultados obtidos para o teste de adição e recuperação.

Tabela 12 - Resultados obtidos para o teste de adição e recuperação para os microelementos avaliados.

| Analito | Concentrações adicionadas | |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | Nível 1 2,5 mg L ⁻¹ | Nível 2 5,0 mg L ⁻¹ |
| Ba | 106 ± 1 | 103 ± 1 |
| Cu | 107 ± 1 | 101 ± 1 |
| Mn | 108 ± 1 | 103 ± 3 |
| Sr | 106 ± 1 | 102 ± 1 |
| V | 109 ± 1 | 104 ± 1 |
| Zn | 115 ± 1 | 109 ± 1 |

Através da Tabela 11 é possível observar que os percentuais de recuperação obtidos para os microelementos no teste de adição e recuperação para o método proposto foram adequados, os quais variaram entre 101 ± 1 para o Cu e 109 ± 1 para o Zn (BRASIL, 2020)

4.3.4 Precisão

A avaliação da precisão, neste trabalho, se deu pela utilização dos mesmos materiais de referência certificado, descritos no tópico anterior. Assim sendo, a precisão foi expressa em termos de repetibilidade, isto é, considerando as medidas obtidas para a triplicata de cada CRM analisado; expressando-a sob a forma de desvio padrão relativo (RSD%) para tal avaliação. Os resultados referentes a precisão podem ser observados na Tabela 9.

Através desta tabela é possível observar que os valores de desvio padrão relativo se encontraram entre 2,1 a 3,5 %, considerando o CRM Agroc-1005a, sendo o menor valor para o Cu e o maior para o Zn; enquanto que para o CRM Agroc-1003a

os valores variaram entre 2,4 a 8,3 %, sendo o menor valor para os analitos Na e o maior valor para o analito K. Já para o CRM NIST 1515 os valores obtidos se encontraram entre 0,4 a 3,9 %, com o Ca apresentando o menor valor e o P o maior. Todos os resultados obtidos foram < 10 %, indicando boa precisão para o método proposto.

4.3 APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO NAS AMOSTRAS DE PÁPRICA DOCE, PICANTE E DEFUMADA

O método analítico de digestão ácida, em bloco digestor em sistema fechado, proposto no presente trabalho (isto é, a condição 2), foi aplicado em diferentes amostras de páprica. Variedades de páprica doce (9), picante (10) e defumada (5) foram avaliadas e os analitos Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, Mn, P, V e Zn foram determinados por ICP OES.

As concentrações obtidas para os elementos químicos mencionados se encontram nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 13 – Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtida para Ca, K, Mg, Na e P nas amostras de páprica após decomposição ácida por bloco digestor em sistema fechado e determinação por ICP OES (média \pm desvio padrão, n=3).

| Amostras | Ca | K | Mg | Na | P |
|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| UG | 235 \pm 6 | 3817 \pm 47 | < 607 | 6712 \pm 40 | 1171 \pm 29 |
| JG | 472 \pm 5 | 7383 \pm 99 | 1080 \pm 20 | 1674 \pm 21 | 2089 \pm 8 |
| TG | 546 \pm 33 | 4892 \pm 28 | 607 \pm 1 | 81403 \pm 1322 | 827 \pm 54 |
| AG | 619 \pm 22 | 7014 \pm 15 | 846 \pm 3 | 152 \pm 20 | 1358 \pm 55 |
| KG | 448 \pm 44 | 6353 \pm 3 | 931 \pm 8 | 120 \pm 2 | 1712 \pm 12 |
| BG | 619 \pm 25 | 7041 \pm 152 | 944 \pm 17 | 80 \pm 1 | 1433 \pm 2 |
| CE | 786 \pm 8 | 9272 \pm 222 | 1165 \pm 34 | 92 \pm 1 | 1654 \pm 19 |
| LE | 460 \pm 7 | 6625 \pm 4 | 985 \pm 6 | 98 \pm 3 | 1756 \pm 21 |
| DE | 469 \pm 37 | 6670 \pm 26 | 912 \pm 12 | 91,0 \pm 0,4 | 1517 \pm 42 |
| ME | 762 \pm 25 | 9190 \pm 136 | 1147 \pm 27 | 131,15 \pm 0,04 | 1655 \pm 32 |
| EE | 388 \pm 15 | 5988 \pm 104 | 822 \pm 16 | 79,3 \pm 0,2 | 1385 \pm 24 |
| VE | 715 \pm 37 | 8271 \pm 251 | 923 \pm 28 | 43595 \pm 1137 | 1390 \pm 32 |
| NG | 932 \pm 3 | 10426 \pm 318 | 1347 \pm 47 | 187 \pm 13 | 2091 \pm 35 |
| FE | 4257 \pm 108 | 33720 \pm 467 | 3283 \pm 88 | 727 \pm 11 | 3621 \pm 96 |
| OE | 470 \pm 39 | 6625 \pm 90 | 965,9 \pm 0,3 | 344 \pm 1 | 1783 \pm 33 |
| GE | 379 \pm 15 | 5657 \pm 100 | < 607 | 60 \pm 2 | 1224 \pm 28 |
| HG | 595 \pm 41 | 6708 \pm 619 | 940 \pm 36 | 62 \pm 7 | 1624 \pm 33 |
| PG | 492 \pm 20 | 7180 \pm 136 | 1016 \pm 81 | 122 \pm 3 | 1973 \pm 113 |
| XE | 590 \pm 7 | 7197 \pm 38 | 944 \pm 46 | 49269 \pm 387 | 5943 \pm 343 |
| QG | 826 \pm 1 | 8262 \pm 116 | 1296 \pm 33 | 248 \pm 55 | 2085 \pm 7 |
| IE | 648 \pm 3 | 6192 \pm 54 | 960 \pm 12 | 165,8 \pm 0,2 | 1588 \pm 24 |
| RE | 751 \pm 9 | 7842 \pm 6 | 1205 \pm 20 | 174 \pm 11 | 2110 \pm 71 |
| SE | 120 \pm 4 | 1953 \pm 45 | < 607 | 16489 \pm 600 | 487 \pm 11 |
| WE | 141 \pm 3 | 1682 \pm 6 | < 607 | 26063 \pm 241 | 456,4 \pm 0,1 |
| Faixa de concentração | 120 – 4257 | 1682–33720 | <607–3283 | 60 – 81403 | 456 – 5943 |
| Média de concentração | 697 | 7748 | 930 | 9506 | 1789 |

Defumada

Picante

Doce

Por meio da Tabela 12 é possível observar que os analitos Ca, K, Mg, Na e P apresentaram os maiores valores de concentração nas amostras de páprica avaliadas, sendo o K o elemento predominante nas mesmas, seguido do P, Mg, Ca e Na.

Apesar de algumas amostras (TG, VE, XE, WE – páprica defumada) e (SE – páprica doce) apresentarem altos valores de concentração para o analito sódio, avaliando-se em termos de totalidade, considerando as amostras de forma geral, segue essa ordem mencionada para esses elementos presentes em maiores concentrações, visto que, para as demais amostras as concentrações de sódio apresentaram valores baixos quando comparado aos demais macroelementos estudados. Logo, os altos valores de sódio para essas amostras em específico acabaram por influenciar na concentração média para esse analito (9506) tornando um valor maior que o valor de concentração média para o potássio (7748). Mas, no que se refere a faixa de concentração para as amostras estudadas, percebe-se que o elemento potássio apresentou, de fato, maiores valores de concentração no estudo em questão (1682–33720). Segundo a literatura, as concentrações de K nos alimentos vegetais são muito mais elevadas quando comparadas às de Na (BRODY, 1999).

Uma característica comum às plantas é a presença em maior quantidade de concentrações dos elementos K, P, Ca e Mg, sendo que, o potássio acaba por ser o analito presente em maiores concentrações nas mesmas, ficando atrás apenas do nitrogênio no que diz respeito a necessidade da sua presença nesses vegetais. Isso acontece pois o potássio, mais precisamente o íon desse elemento (K^+), participa de funções consideradas essenciais para que as plantas possam se desenvolver da forma devida, tais como ativação enzimática, crescimento celular, fotossíntese, melhoria na qualidade de flores e frutos dentre outros. Diante disto, o solo em que tais plantas se desenvolvem deve ser manejado levando esse aspecto em consideração, visto que as plantas absorvem os nutrientes do solo (RANGEL et al., 2019).

O K é retirado da chamada solução solo através de células epidérmicas e corticais. Quando o potássio se encontra dentro do simplasto da raiz pode, dessa forma, ser armazenado nos vacúolos, através do qual cumpre funções osmóticas ou é transportado por meio do xilema (PARDO; RUBIO, 2011). Nesse sentido, os frutos que dão origem a páprica são oriundos das plantas da família *Solanaceae*, como

mencionado no item 1.4, sendo por este motivo a presença majoritária da concentração do elemento químico potássio nas amostras avaliadas neste trabalho. Observou-se também que as concentrações do Mg nas amostras UG, GE, SE e WE ficaram abaixo do LOQ.

Tabela 14 – Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtida para Ba, Cu, Mn, sr, Zn e V nas amostras de páprica após decomposição ácida por bloco digestor em sistema fechado e determinação por ICP OES (média \pm desvio padrão, n=3).

| Amostras | Ba | Cu | Mn | Sr | Zn | V |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------|
| UG | 0,66 \pm 0,01 | 1,76 \pm 0,01 | 5,72 \pm 0,05 | 2,1 \pm 0,1 | <10,6 | 0,11 \pm 0,01 |
| JG | 1,06 \pm 0,09 | 3,00 \pm 0,01 | 13,2 \pm 0,1 | 2,81 \pm 0,03 | 15,9 \pm 0,7 | 0,165 \pm 0,004 |
| TG | 0,83 \pm 0,08 | 2,03 \pm 0,07 | 10,4 \pm 0,3 | 5,91 \pm 0,08 | < 10,6 | 0,13 \pm 0,02 |
| AG | 2,57 \pm 0,38 | 2,94 \pm 0,04 | 17,1 \pm 0,1 | 4,3 \pm 0,1 | <10,6 | 0,18 \pm 0,01 |
| KG | 1,0 \pm 0,2 | 3,29 \pm 0,04 | 15,4 \pm 0,1 | 2,00 \pm 0,04 | 12,3 \pm 0,1 | 0,23 \pm 0,01 |
| BG | 1,81 \pm 0,02 | 3,6 \pm 0,2 | 15,6 \pm 0,5 | 4,44 \pm 0,04 | 12,2 \pm 0,4 | 0,14 \pm 0,01 |
| CE | 2,1 \pm 0,2 | 3,6 \pm 0,2 | 18,0 \pm 0,1 | 5,80 \pm 0,05 | 11,0 \pm 0,7 | 0,16 \pm 0,02 |
| LE | 1,12 \pm 0,35 | 3,42 \pm 0,03 | 14,5 \pm 0,5 | 2,18 \pm 0,04 | 11,9 \pm 0,2 | 0,129 \pm 0,004 |
| DE | 1,00 \pm 0,03 | 3,0 \pm 0,1 | 14,2 \pm 0,2 | 2,94 \pm 0,19 | 10,6 \pm 0,3 | 0,12 \pm 0,02 |
| ME | 1,19 \pm 0,05 | 3,6 \pm 0,1 | 16,4 \pm 0,1 | 5,14 \pm 0,07 | < 10,6 | 0,15 \pm 0,01 |
| EE | 0,67 \pm 0,01 | 2,474 \pm 0,003 | 11,3 \pm 0,2 | 2,54 \pm 0,03 | 12,2 \pm 0,6 | 0,11 \pm 0,01 |
| VE | 1,38 \pm 0,01 | 2,8 \pm 0,2 | 18,4 \pm 0,9 | 5,7 \pm 0,1 | < 10,6 | 0,12 \pm 0,01 |
| NG | 1,70 \pm 0,02 | 4,6 \pm 0,2 | 16,6 \pm 0,3 | 6,2 \pm 0,1 | 12,86 \pm 0,01 | 0,24 \pm 0,04 |
| FE | 5,48 \pm 0,13 | 7,80 \pm 0,05 | 18,3 \pm 0,4 | 29,3 \pm 0,5 | 15,2 \pm 0,6 | 1,114 \pm 0,001 |
| OE | 0,68 \pm 0,04 | 3,71 \pm 0,04 | 14,4 \pm 0,1 | 4,3 \pm 0,1 | 11,1 \pm 0,7 | 0,13 \pm 0,03 |
| GE | 0,88 \pm 0,06 | 2,8 \pm 0,1 | 6,4 \pm 0,1 | 1,02 \pm 0,02 | < 10,6 | 0,180 \pm 0,004 |
| HG | 1,48 \pm 0,03 | 2,9 \pm 0,1 | 15,8 \pm 1,0 | 3,65 \pm 0,01 | 12,2 \pm 0,4 | 0,23 \pm 0,04 |
| PG | 1,24 \pm 0,21 | 4,1 \pm 0,2 | 17,2 \pm 0,1 | 2,5 \pm 0,1 | 12,8 \pm 0,1 | 0,256 \pm 0,004 |
| XE | 3,29 \pm 0,11 | 3,4 \pm 0,2 | 17,4 \pm 0,5 | 3,3 \pm 0,3 | 13,36 \pm 0,02 | 0,38 \pm 0,01 |
| QG | 4,96 \pm 0,03 | 5,0 \pm 0,3 | 23,1 \pm 0,5 | 5,7 \pm 0,1 | 16,0 \pm 0,5 | 0,46 \pm 0,03 |
| IE | 3,861 \pm 0,002 | 3,3 \pm 0,1 | 16,5 \pm 0,4 | 3,7 \pm 0,1 | 13,1 \pm 0,4 | 0,27 \pm 0,01 |
| RE | 3,6 \pm 0,1 | 4,1 \pm 0,5 | 20,5 \pm 0,4 | 5,3 \pm 0,1 | 16,2 \pm 0,2 | 0,45 \pm 0,03 |
| SE | 0,52 \pm 0,01 | 1,15 \pm 0,03 | 3,31 \pm 0,05 | 1,3 \pm 0,1 | < 10,6 | 0,029 \pm 0,004 |
| WE | 0,64 \pm 0,01 | 1,1 \pm 0,1 | 3,4 \pm 0,1 | 1,31 \pm 0,04 | < 10,6 | 0,023 \pm 0,004 |
| Faixa de concentração | 0,66 – 5,48 | 1,1 – 7,80 | 3,31 – 23,1 | 1,02 – 29,3 | < 10,6 – 15,9 | 0,023 – 1,114 |
| Média de concentração | 1,73 | 3,21 | 14,29 | 4,73 | 8,71 | 0,25 |

Defumada

Picante

Doce

Com relação aos microelementos nota-se, pelos dados da Tabela 13, que o vanádio foi o analito que apresentou a menor concentração entre as amostras, enquanto que o manganês foi o que apresentou a maior concentração nas mesmas, seguido do Zn. Observa-se que as concentrações médias obtidas para os microelementos Mn, Zn, Sr, Cu, Ba e V foram iguais a 14,29; 8,71; 4,73; 3,21; 1,73 e 0,25, respectivamente. As concentrações de Zn para as amostras UG, TG, AG, ME, VE, GE, SE e WE ficaram abaixo do LOQ para esse analito.

O Mn, Zn e Cu são microelementos essenciais requeridos no solo para que a planta possa se desenvolver, crescer e reproduzir. O Mn, por exemplo, atua como ativador de enzimas que possibilita o crescimento das plantas, sendo dessa forma um elemento essencial que deve estar presente no solo. No entanto, nem sempre o solo atende a presença de macro e microelementos essenciais, necessitando dessa forma ser submetido a processos de fertilização no intuito de repor esses nutrientes essenciais. As plantas obtêm os nutrientes através da absorção destes na forma de íons da matriz do solo, os quais se distribuem entre as partes da planta (Sistema solo-planta) (MENDES, 2007; DALCORSO et al., 2014).

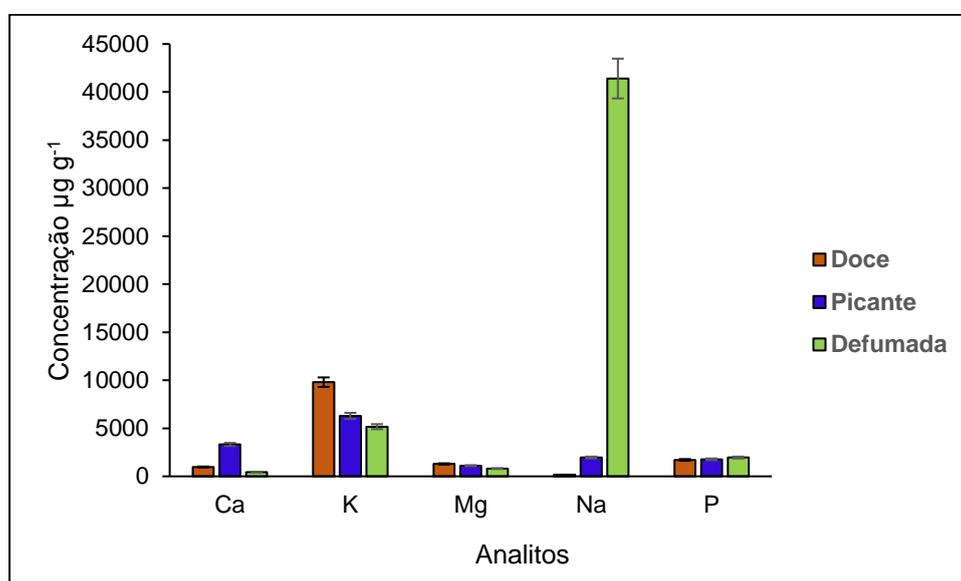
Há ainda aqueles elementos que são considerados benéficos à planta, os quais se encontram presentes em concentrações muito baixas no solo, mas que podem causar algum efeito positivo, como estimular o crescimento da planta em decorrência do aumento da resistência à pragas e doenças ou ainda por favorecerem a absorção de outros elementos essenciais; assim, o vanádio é considerado como um elemento químico benéfico nesse contexto. De acordo com Ambrozini (2007), os solos brasileiros são pobres em vanádio, de modo que, a maioria dos alimentos apresentam baixas concentrações para esse elemento. O sódio também se enquadra como um elemento benéfico, sendo absorvido na sua forma iônica Na^+ . Possui alta mobilidade nos tecidos vegetais e, quando presente no solo, atua no sentido de possibilitar o aumento da produtividade de algumas plantas (MENDES, 2007; INOCENCIO; DE CARVALHO; NETO, 2014).

Apesar dos elementos Ba e Sr não serem considerados como essenciais às plantas, apresentam disponibilidade nestas, visto que a concentração desses elementos no solo é significativa. A explicação para isto se dá na mobilidade que os íons destes elementos apresentam em solução, tornando-os mais suscetíveis a serem absorvidos pela espécie vegetal (SANTANA, 2020). Observou-se ainda que a

amostra codificada como FE foi aquela que apresentou as maiores concentrações para a maioria dos analitos entre as amostras avaliadas neste estudo.

Nas Figuras 8 e 9 se encontra uma comparação das concentrações médias para os macro e microelementos, respectivamente, nas três variedades de páprica estudadas.

Figura 8 - Concentraao média ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtida para os macroelementos nos três tipos de páprica avaliados.



Por meio da Figura 8 nota-se que a páprica do tipo doce foi aquela que apresentou as maiores concentraoes para o analito potássio, seguido da páprica picante e defumada. Já para o cálcio, observa-se a seguinte tendência picante>doce>defumada. Avaliando-se o comportamento das concentraoes médias para o analito Mg nos três tipos estudados percebe-se que houve pouca diferença entre essas variedades, mas ainda assim é possível observar a seguinte ordem de concentraao média doce>picante>defumada.

Com relaao ao elemento fósforo nota-se que não há uma diferença considerável entre a concentraao média para os três tipos de páprica estudados. No que diz respeito ao sódio, a páprica doce é o tipo que apresenta a menor concentraao média para este elemento, quase não é possível observar a sua

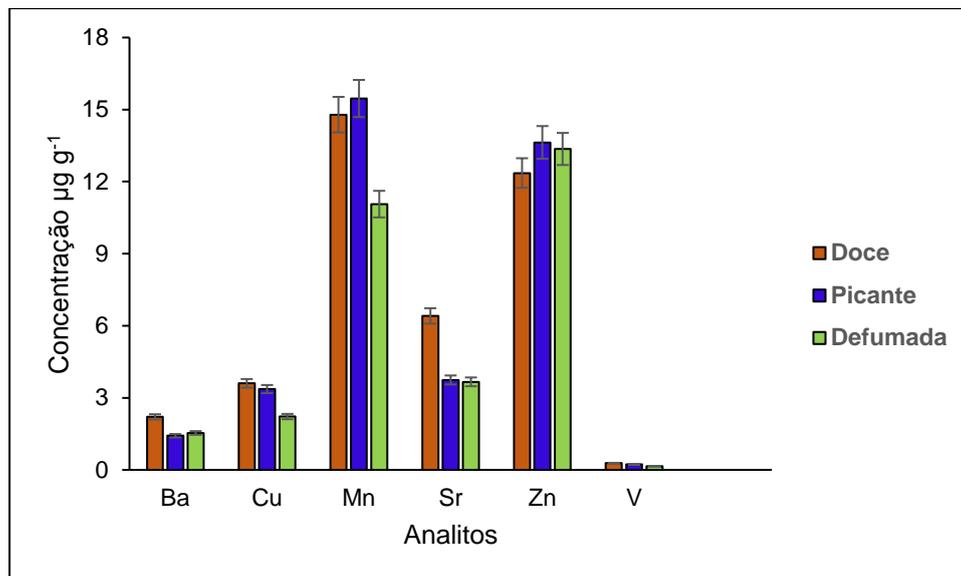
presença no gráfico, seguido pela páprica picante (ordem decrescente). Já a páprica do tipo defumada apresentou a maior concentração para o Na, elevada concentração para este analito. Percebe-se com isso que a páprica defumada foi a variedade que influenciou na alta concentração média para este elemento.

É sabido que atualmente a população tem consumido uma quantidade excessiva de sal, em virtude da utilização de alimentos, como por exemplo, os industrializados, que são ricos em sódio, sendo por esse motivo estipulado pela OMS o valor máximo de 2g/dia para tentar mudar esse cenário (OMS, 2007). Existe a problemática associada às doenças que o alto consumo de sódio pode ocasionar, como a hipertensão arterial e, portanto, trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de informar outras fontes que podem ser utilizadas em substituição ao sal de cozinha (NaCl) de modo a diminuir o seu consumo (GOMES et al., 2017).

Neto, Leite e Aguiar (2020) realizaram um estudo em amostras de açafraão com o intuito de investigar a concentração de sódio nas mesmas. Segundo os autores foi observado alto teor de sódio nas amostras, o que torna, portanto, essencial a especificação no rótulo da quantidade desse elemento presente na composição química de especiarias, visto que geralmente quando as mesmas são vendidas em feiras livres, se encontram em apenas um saco/recipiente, não havendo essa informação para o consumidor.

Com a presença do sódio em especiarias, geralmente é recomendado que a população substitua o sal de cozinha por estas, no intuito de tentar diminuir a dosagem de sal ingerido, considerando as muitas funções positivas que as especiarias podem ocasionar no organismo. No entanto, mesmo diante de propriedades que as especiarias possuem, infelizmente o fato de estarem sujeitas a fraudes (principalmente aquelas na forma de pó) podem comprometer tais propriedades. Nesse sentido, considerando os dados que foram obtidos para as amostras de páprica no presente trabalho, no que diz respeito ao elemento sódio (nas amostras de páprica defumada e em uma amostra de páprica picante), deve-se realizar uma investigação mais apurada, considerando que para essa variedade defumada em específico não há informação com relação ao teor mineral na literatura (BEZERRA, 2008; NETO; LEITE; AGUIAR, 2020).

Figura 9 - Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtida para os microelementos nos três tipos de páprica avaliados.



Através da Figura 9 observa-se que o Mn foi o elemento que apresentou a maior concentração média nas variedades de páprica investigadas, apresentando maior valor para o tipo picante, seguido do tipo doce e defumada, nessa ordem. Percebe-se que o Zn apresentou valores médios de concentração relativamente próximos ao Mn para as variedades de páprica, apresentando também maior valor para o tipo picante, sendo que o tipo defumada apresentou um valor próximo ao tipo picante para este elemento.

Para os analitos Ba, Cu e Sr nota-se um comportamento semelhante no que diz respeito a páprica do tipo doce, isto é, essa variedade apresentou maior valor de concentração média para estes analitos, sendo que para os tipos picante e defumada se encontrou bem próximo para essas duas variedades considerando os analitos Ba e Sr. Assim sendo, o V foi o microelemento com a menor concentração média obtida. A presença desses minerais, tanto os macros quanto os microelementos na páprica, foram discutidos no início deste item 4.3.

Ainda com relação as variedades de páprica estudadas, na Tabela 14 se encontra o intervalo de concentração para os analitos quantificados no estudo realizado, através da qual é possível observar certa semelhança entre as concentraoes nas variedades de páprica, como por exemplo para os elementos P

(no tipo picante e defumada), para o Ba (para os três tipos estudados), Sr e V (para os tipos picante e defumada) , Cu e Zn (para os três tipos estudados).

As três variedades de páprica podem ser obtidas a partir de frutos pertencentes ao gênero *capsicum annuum* e a família *Solanaceae*, como descrito no item 1.4. Assim sendo, na Tabela 15 pode ser observado informações referentes a composição mineral de três frutos que fazem parte dessa família e gênero, dados estes retirados da TBCA. A diferença entre páprica doce ou picante consiste no tipo de fruto utilizado no seu processo de produção, isto é, a páprica doce pode ser fabricada a partir de pimentão vermelho ou pimenta doce, enquanto que a páprica picante pode ser obtida a partir de pimentas do tipo *jalapeño* ou *cayenne*; esses dois tipos de páprica diferem-se, portanto, no quesito pungência ou não. Já a páprica defumada pode ser fabricada utilizando o fruto de pimentão ou pimenta doce e também picante, pois a diferença nessa variedade consiste na etapa de secagem na fumaça (LEITE, 2021; YASUMURA, 2019).

Portanto, percebe-se que o fruto utilizado também pode implicar na concentração dos minerais que constitui a composição química dessa especiaria. Através da Tabela 15 observa-se, por exemplo, que existe certa semelhança para a concentração mineral entre o pimentão vermelho e a pimenta do tipo *jalapeño*, enquanto que há uma diferença considerável na concentração mineral considerando a pimenta do tipo *cayenne*. Dessa maneira, observa-se que a páprica consiste de uma matriz heterogênea, em virtude da possibilidade de utilização de diferentes frutos em seu processo de fabricação.

Além disso, a não semelhança envolvendo a totalidade desses intervalos de concentração obtidos para os analitos, nas variedades de páprica analisadas, pode estar relacionado com o solo que deu origem a planta e, conseqüentemente, ao fruto de pimentão ou pimenta que foram utilizados no processo de obtenção da páprica. Ademais, os processos relacionados a colheita, armazenamento e transporte são fatores que podem interferir na composição química dessa especiaria, visto que, se a qualidade da mesma é comprometida, conseqüentemente a sua composição química também será. (THANUSHREE et al., 2019).

Um estudo realizado por Pauli - Yamada et al. (2021) em 23 amostras de páprica comercializadas na cidade de São Paulo indicou a presença de fraude em 30 % das amostras avaliadas, sendo os ingredientes encontrados com frequência nessas amostras o amido de milho e urucum. Através dessa informação percebe-se

que a páprica pode ser um produto que não necessariamente chegue ao consumidor de forma pura e, diante disso, essas adições intencionais, com objetivos econômicos associados, podem interferir na composição química dessa especiaria, alterando, por exemplo, o teor dos minerais presentes.

Tabela 15 - Intervalo de concentração para os elementos químicos considerando a páprica doce, picante e defumada.

| Faixa de concentração macromelementos ($\mu\text{g g}^{-1}$) | | | |
|--|---------------------|------------------------|-------------------------|
| Analito | Páprica doce | Páprica picante | Páprica defumada |
| Ca | 379 – 4257 | 120 – 9190 | 141 – 715 |
| K | 5675 – 33720 | 1953 – 10426 | 1682 – 8271 |
| Mg | <607 – 3283 | <607 – 1347 | <607 – 944 |
| Na | 60 – 727 | 98 – 16489 | 6712 – 81423 |
| P | 1224 – 3621 | 487 - 2110 | 456 – 5943 |
| Faixa de concentração microelementos ($\mu\text{g g}^{-1}$) | | | |
| Analito | Páprica doce | Páprica picante | Páprica defumada |
| Ba | 0,67 – 5,48 | 0,66 – 4,96 | 0,64 – 3,29 |
| Cu | 2,474 – 7,80 | 1,15 – 5,0 | 1,1 – 3,4 |
| Mn | 6,4 – 18,3 | 3,31 – 23,1 | 3,4 – 18,4 |
| Sr | 1,02 – 29,3 | 1,3 – 6,2 | 1,31 – 5,91 |
| V | 0,11 – 1,1 | 0,03 – 0,46 | 0,02 – 0,4 |
| Zn | <10,6 – 15,2 | <10,6 – 16,2 | <10,6 – 13,36 |

Fonte: Autoria própria

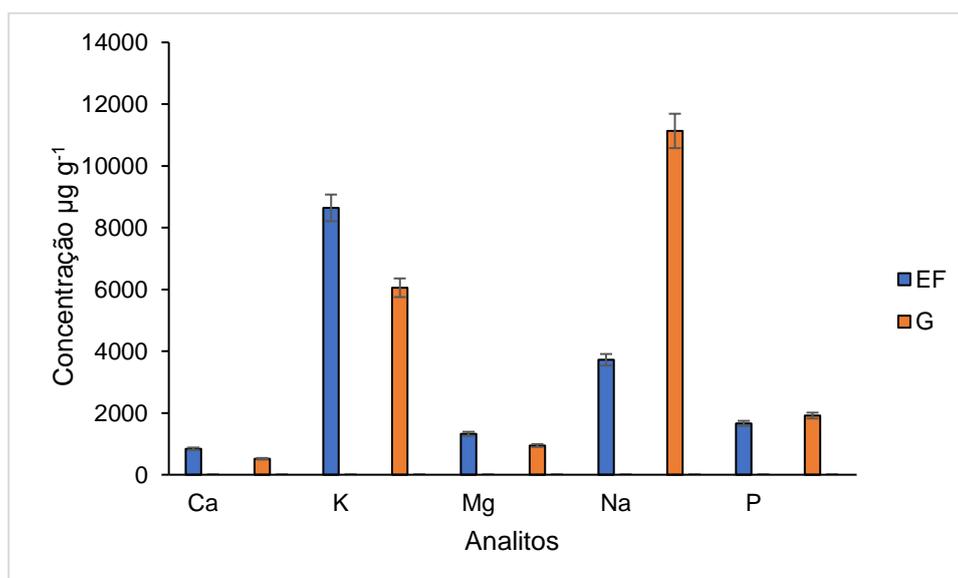
Tabela 16 - Composição química em termos inorgânicos de frutos que podem ser utilizados na produção da páprica mg 100 g⁻¹ de parte comestível.

| Analito | Pimentão vermelho | Pimenta Jalapeño | Pimenta Cayenne |
|---------|-------------------|------------------|-----------------|
| Ca | 6,37 | 12,0 | 148 |
| Na | - | 3,00 | 30,0 |
| Mg | 11,1 | 15,0 | 152 |
| P | 20,0 | 26,0 | 293 |
| K | 210 | 248 | 2014 |
| Zn | 0,19 | 0,14 | 2,48 |
| Cu | 0,05 | 0,05 | 0,37 |

Fonte: TBCA - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TBCA, 2019).

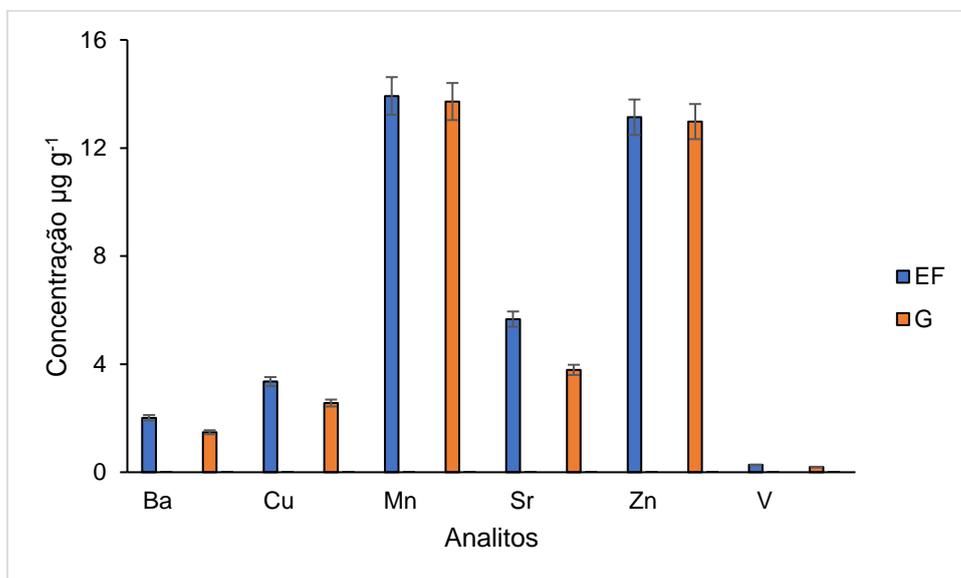
Nas Figuras 10 e 11 se encontra uma comparação relacionada à concentração dos analitos determinados considerando essas duas formas da páprica adquiridas.

Figura 6 - Comparação entre a concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtida para Ca, K, Mg, Na e P considerando as formas de aquisição das amostras de páprica.



Legenda: EF – Embalagem fechada; G – Granel.

Figura 7 - Comparação entre a concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtida para Ba, Cu, Mn, Sr, Zn e V considerando as formas de aquisição das amostras de páprica.



Legenda: EF – Embalagem fechada; G – Granel.

Através da Figura 11 percebe-se que não há uma diferença muito evidente entre as concentrações médias dos elementos Ca, Mg e P com relação as amostras de páprica em embalagem fechada ou a granel. No entanto, nota-se que se tratando do elemento K, observa-se um valor de concentração média mais acentuado para as amostras em embalagem fechada quando comparado a granel e uma elevada concentração para o Na considerando as amostras adquiridas a granel. Esse comportamento pode estar relacionado a contaminação e/ou adulteração, pois de acordo com Mélo et al (2021) quando um produto se apresenta a granel a possibilidade de ocorrer adulterações bem como contaminações é maior, já que não existe uma avaliação criteriosa para produtos comercializados dessa maneira. Tem havido uma grande preocupação relacionada ao fato dos produtos naturais que são vendidos à granel poderem ocasionar danos à saúde da população, visto que, geralmente não se é conhecido a composição química atrelada a tais produtos (NETO; LEITE; AGUIAR, 2020).

Já para os microelementos (Figura 12), é observado uma diferença relativamente mais acentuada para o analito Sr, com um maior valor de concentração média para as amostras em embalagem fechada. Para os demais

microelementos não é observado uma diferença muito considerável entre os valores médios de concentração.

Tais resultados são concordantes com aqueles discutidos anteriormente, considerando o tipo de variedade de páprica avaliado, mesmo realizando essa separação entre as amostras, é possível notar a mesma ordem de concentração para os analitos estudados neste trabalho. Desse modo, pode haver diferença no teor mineral das amostras a depender de estas serem acondicionadas em embalagem fechada ou a granel.

Os valores de concentração obtidos dos analitos para as amostras de páprica do tipo doce e picante foram comparados com valores já relatados na literatura, tais informações podem ser observadas nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 17 - Comparação entre os valores de concentração (mg 100 g⁻¹) obtidos para as amostras de páprica doce e valores relatados na literatura.

| Páprica doce | | | | | | | | | Referência |
|---------------|------------|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------|
| P | K | Mg | Na | Ca | Mn | Cu | Sr | Zn | |
| 122,4 - 362,1 | 567,5-3372 | <60,7-328,3 | 6,0-72,7 | 37,9-425,7 | 0,64 – 1,83 | 0,24 – 0,78 | 0,10 – 2,93 | <1,06– 1,62 | Este trabalho |
| 314 | 2280 | 178 | 68,0 | 229 | ND | 0,71 | ND | 4,33 | TBCA (2019) |
| 414,5 | 1344 | ND | ND | 286,4 | 2,5 | 1,9 | ND | 3,2 | DE LA CALLE et al., (2012) |
| 308,1-357,5 | 917-2016 | 175,8-265,7 | 41,9-88,1 | 149,8–244,2 | 1,07-3,58 | 0,93-2,22 | 0,96-3,85 | 1,49-6,22 | PALACIOS-MORILLO et al., (2014) |
| ND | ND | ND | ND | ND | 0,94 | 0,50 | ND | 0,94 | POPA et al., (2016) |
| ND | 2501-3367 | 163-284 | ND | ND | 0,91-2,34 | 1,26-2,65 | ND | 1,55-3,21 | ORDOG et al., (2018) |

ND -Valor não declarado.

Tabela 17 - Comparação entre os valores de concentração (mg 100 g⁻¹) obtidos para as amostras de páprica picante e valores relatados na literatura.

| Páprica picante | | | | | | | | | Referência |
|-----------------|----------------|--------------|------------|----------|-------------|-------------|-------------|--------------|---------------------------------|
| P | K | Mg | Na | Ca | Mn | Cu | Sr | Zn | |
| 48,7 - 211 | 195,3 – 1042,6 | <607 – 134,7 | 9,8 – 1649 | 12 – 919 | 0,33 – 2,31 | 0,11 – 0,50 | 0,13 – 0,62 | <10,6 – 1,62 | Este trabalho |
| 314 | 2280 | 178 | 68,0 | 229 | ND | 0,71 | ND | 4,33 | TBCA (2019) |
| 478,1 | 3879 | ND | ND | 553,3 | 5,9 | 1,7 | ND | 4,4 | DE LA CALLE et al., (2012) |
| 268,5-409,3 | 923-1977 | 170,3-271,8 | 16,8-78,4 | 101-279 | 1,23-5,31 | 0,91-2,26 | 0,85-3,84 | 1,42-6,08 | PALACIOS-MORILLO et al., (2014) |
| ND | ND | ND | ND | ND | 0,93 | 0,70 | ND | 1,07 | POPA et al., (2016) |
| ND | ND | 202-281 | ND | ND | 1,43-2,31 | 1,91-2,59 | ND | 1,80-2,86 | ORDOG et al., (2018) |

ND -Valor não declarado.

Através das informações que constam nas Tabelas 16 e 17 nota-se que tanto para o presente estudo quanto para o trabalho de PALACIOS-MORILLO et al., (2014) envolvendo amostras de páprica doce e picante, observou-se analitos em comum e que o K foi o elemento que apresentou o maior teor entre os elementos nas amostras dessas variedades de páprica nos dois trabalhos. Percebe-se também que os analitos K, P, Mg e Ca apresentaram as maiores concentrações no trabalho de PALACIOS-MORILLO et al., (2014), assim como no presente estudo.

No que diz respeito aos demais trabalhos que se encontram nas Tabelas 16 e 17, observa-se, por exemplo, similaridade entre os valores de concentração obtidos para os elementos P, K, Mg, Na, Ca e Cu e destoante para o Zn na amostra de páprica da TBCA quando comparados aos obtidos neste estudo. Essa tabela não especifica o tipo de páprica que consiste esses dados, mas pela coerência que foi observada, possivelmente trata-se da páprica doce, visto que quando se analisa os dados obtidos no presente trabalho para as amostras de páprica picante percebe-se que apenas os analitos Na e Ca apresentaram valores concordantes.

Observa-se que o teor de Na para a amostra de páprica picante SE (1648,9 mg 100g⁻¹) é muito destoante dos que foram encontrados na literatura para esse tipo de páprica, como observado na Tabela 17. Desse modo, infere-se que provavelmente essa elevada concentração, para esse elemento, nesse tipo de páprica, se deva a contaminação (falta de boas práticas agrícolas; precárias condições de secagem dos frutos de pimentão e/ou pimenta; armazenamento e transporte) ou fraude, já que se tratando de uma especiaria na forma de pó, torna-se mais fácil a adição de substâncias estranhas que possam comprometer a sua composição química, podendo alterar a sua composição mineral, por exemplo (TESHIMA; BARBOSA, 2017).

Elementos como Sr, Zn, Cu nas amostras de páprica picante não apresentaram concordância para nenhum dos trabalhos da literatura utilizados para comparação. Não foram encontrados estudos na literatura para amostras de páprica defumada na perspectiva de determinação da composição mineral dessa variedade de páprica.

Avaliou-se também no presente trabalho a Ingestão Diária Recomendada (IDR) considerando os valores recomendados por dia para os elementos Ca, Mg, P, Zn, Cu e Mn dispostos na Resolução RDC N° 269 de 22 de setembro de 2005. A porção da amostra de páprica considerada nos cálculos foi de 5g, valor este destinado na Resolução RDC N° 359 de 23 de dezembro de 2003 como sendo de temperos completos (condimentos preparados). Utilizou-se este produto como base, visto que não havia especificado um valor para especiarias, logo, este foi o mais próximo encontrado.

Tabela 18 - Faixa de contribuição baseado no IDR para os minerais considerando uma porção de 5 g de páprica.

| Analito | IDR Adultos* | Contribuição (%)** | | |
|-----------|--------------|--------------------|-----------------|------------------|
| | | Páprica doce | Páprica picante | Páprica defumada |
| Ca | 1000 mg/dia | 1,8 – 21 | 0,6 – 46 | 0,7 – 3,6 |
| Mg | 260 mg/dia | <1,2 – 63 | <1,2 – 26 | <1,2 – 18 |
| P | 700 mg/dia | 8,7 – 26 | 3,5 – 15 | 3,3 – 42 |
| Zn | 7 mg/dia | <0,8 – 11 | <0,8 – 12 | <0,8 – 10 |
| Cu | 900 µg/dia | 1,3 – 4,3 | 0,6 – 2,8 | 0,6 – 1,9 |
| Mn | 2,3 mg/dia | 14 – 4,0 | 7,2 – 50 | 7,4 – 40 |
| Na | 2 g/dia | 0,015 – 0,18 | 0,03 – 4,12 | 1,7 – 20 |

Fonte: Autoria própria.

* BRASIL, 2005

**Uma porção de 5g

Os minerais exercem funções importantes no organismo, como a regulação da atividade e manutenção celular, facilitando o transporte de muitas substâncias, além disso, mantém a atividade celular e nervosa dentre outras funções (GRILLO et al., 2020). Observa-se, através da Tabela 17, que o Mn foi o elemento que apresentou a maior faixa de contribuição diária, seguido do P e Ca para as três variedades de páprica avaliadas. Nota-se também uma contribuição relacionada ao Mg, Zn e Cu. Além disso, percebe-se uma contribuição para o elemento sódio, principalmente no

que diz respeito a variedade de páprica defumada; sendo concordante com os dados de concentração obtidos para essa variedade no presente estudo.

Diante disso, percebe-se que essa especiaria pode ser uma fonte de macro e microelementos essenciais para o bom funcionamento do organismo humano, não podendo, diante dos resultados obtidos, ser a única fonte de ingestão diária para os analitos. Com a sua função de condimentar os alimentos, a páprica pode, dessa forma, ser um auxílio relacionado a concentração necessária desses elementos que possibilitam o bom funcionamento do organismo.

4.3.1 Análise multivariada dos dados para os elementos químicos nas amostras de páprica avaliadas.

Realizou-se a aplicação do método de análise por componentes principais (PCA) para 24 amostras de páprica. Para tanto, construiu-se uma matriz utilizando 11 variáveis, sendo estas os elementos químicos determinados (Ca, K, Mg, Na, P, Ba, Cu, Mn, Sr, Zn e V) em conjunto com as amostras, tendo-se, portanto, uma matriz 24 x 11. Diante disto, das PCs obtidas, as três primeiras indicaram uma variância total dos dados de 87,73%, possibilitando a explicação da classificação das amostras no presente estudo. Os valores relacionados aos pesos, variância acumulada e total das três primeiras PCs podem ser observados através da Tabela 19.

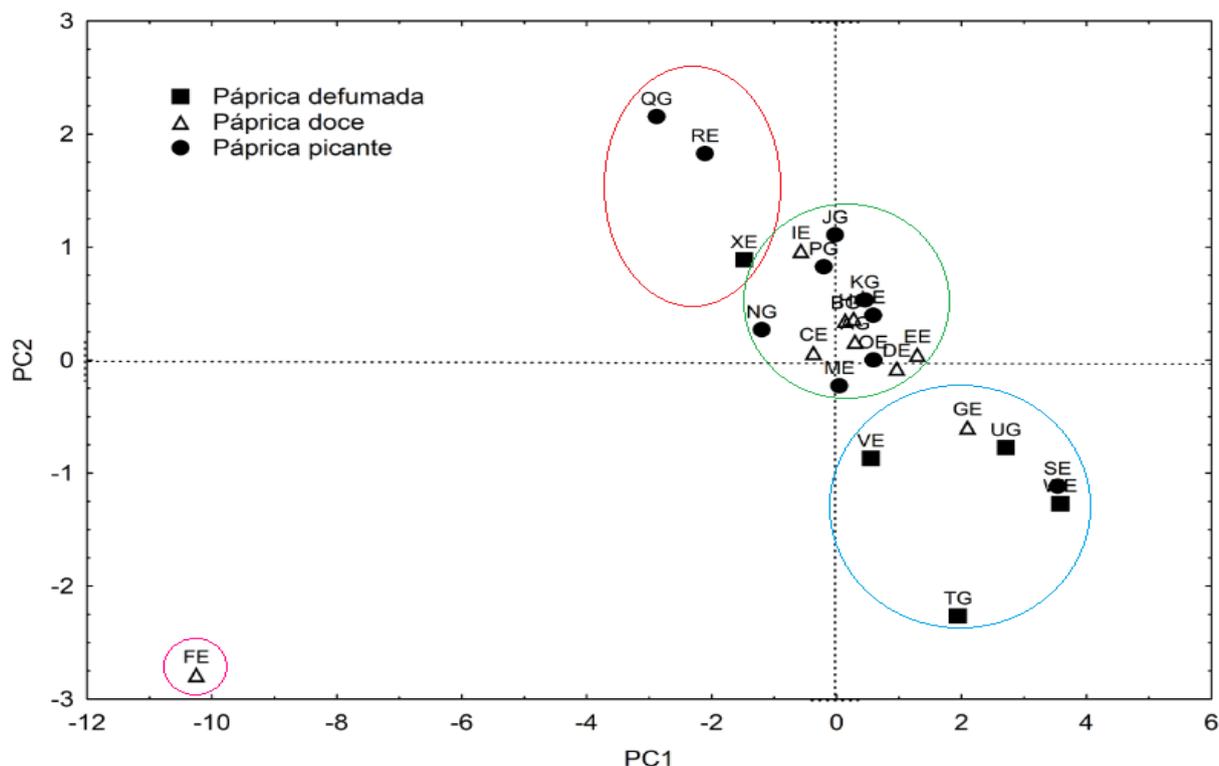
Tabela 19 – Valores de pesos, variância total e acumulada das variáveis para as três primeiras PCs.

| Variáveis | PC1 | PC2 | PC3 |
|--------------------------------|------------|------------|------------|
| Ca | -0,912 | -0,394 | -0,100 |
| K | -0,926 | -0,329 | -0,135 |
| Mg | -0,954 | -0,039 | -0,085 |
| Na | 0,212 | -0,433 | 0,836 |
| P | -0,628 | 0,224 | 0,539 |
| Ba | -0,838 | 0,222 | 0,169 |
| Cu | -0,952 | 0,091 | -0,143 |
| Mn | -0,674 | 0,521 | 0,102 |
| Sr | -0,882 | -0,454 | -0,065 |
| Zn | -0,675 | 0,503 | 0,102 |
| V | -0,956 | -0,100 | 0,051 |
| Variância total (%) | 65,90 | 11,83 | 10,00 |
| Variância acumulada (%) | 65,9 | 77,7 | 87,7 |

Através das informações presentes na Tabela 19 nota-se que a primeira componente principal (PC1) conseguiu explicar 65,90 % da variância total dos dados, com predominância para os valores de pesos negativos relativamente próximos para V, Mg, Cu, K, Ca, Sr e Ba ,demonstrando a existência de uma correlação entre esses elementos nessa primeira componente. Pode-se destacar ainda, com relação a PC1, os valores de pesos negativos para os elementos Zn, Mn e P com menor contribuição que os anteriores. Com uma variabilidade total dos dados correspondente a 11,83 %, na PC2 destaca-se como variáveis predominantes a concentração de Mn e Zn os quais apresentam valores de pesos com proximidade. Enquanto isso, observa-se que para a PC3, a qual conseguiu explicar 10% da variância total dos dados, os pesos obtidos a partir das concentrações do Na e P predominam entre as demais variáveis avaliadas.

Assim sendo, na Figura 14 se encontra o gráfico de PC1 versus PC2.

Figura12 – Gráfico de escores PC1 x PC2 referente às amostras de páprica.



Através da Figura 12  possível observar que não existe uma tendência de separação considerando agrupamentos dos tipos de páprica estudados neste trabalho, isto é, apenas doce, picante ou defumada; mas sim nota-se nos aglomerados formados uma tendência da mistura dessas variedades de páprica, indicando que pode haver semelhança de concentrações dos elementos entre os tipos de páprica avaliados.

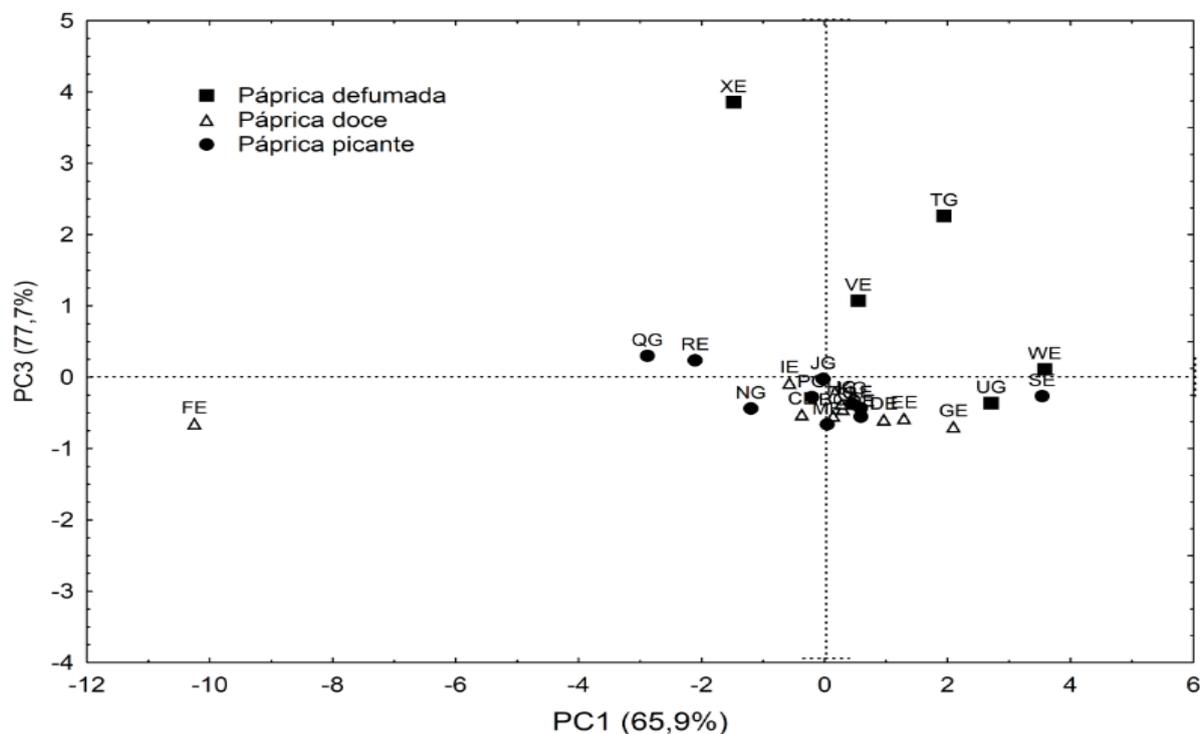
Avaliando-se em termos da PC1 nota-se que a amostra FE (páprica picante) que se encontra bem  esquerda do eixo dessa componente apresenta uma característica bastante destoante das demais, visto que há uma separação evidente desta quando comparada às outras amostras, as quais são bem deslocadas à direita de FE. Deste modo, essa amostra em específico apresenta as maiores concentrações dos elementos V, Mg, Cu, K, Ca, Sr e Ba frente as outras amostras, considerando os valores de pesos descritos anteriormente para esses analitos na PC1. As amostras QG e RE apresentam mais à esquerda que as outras amostras, tendendo a

apresentar, dessa forma, as maiores concentrações para esses elementos depois de FE.

Com relação a PC2 é possível observar que as amostras QG e RE (amostras de páprica picante) são aquelas que apresentam as maiores concentrações dos elementos químicos Mn e Zn, quando comparado as demais amostras estudadas neste trabalho, já que são as amostras deslocadas para valores mais positivos da componente 2. Nota-se ainda que estas amostras estão com uma distância relativamente próxima uma da outra (QG e RE), indicando que apresentam valores de concentração para esses elementos semelhantes, com QG apresentando um valor um pouco maior quando comparada a RE.

Já na Figura 13 se encontra o gráfico de escores relacionando a PC1 versus a PC3.

Figura13 – Gráfico de escores PC1 x PC3 referente às amostras de páprica.



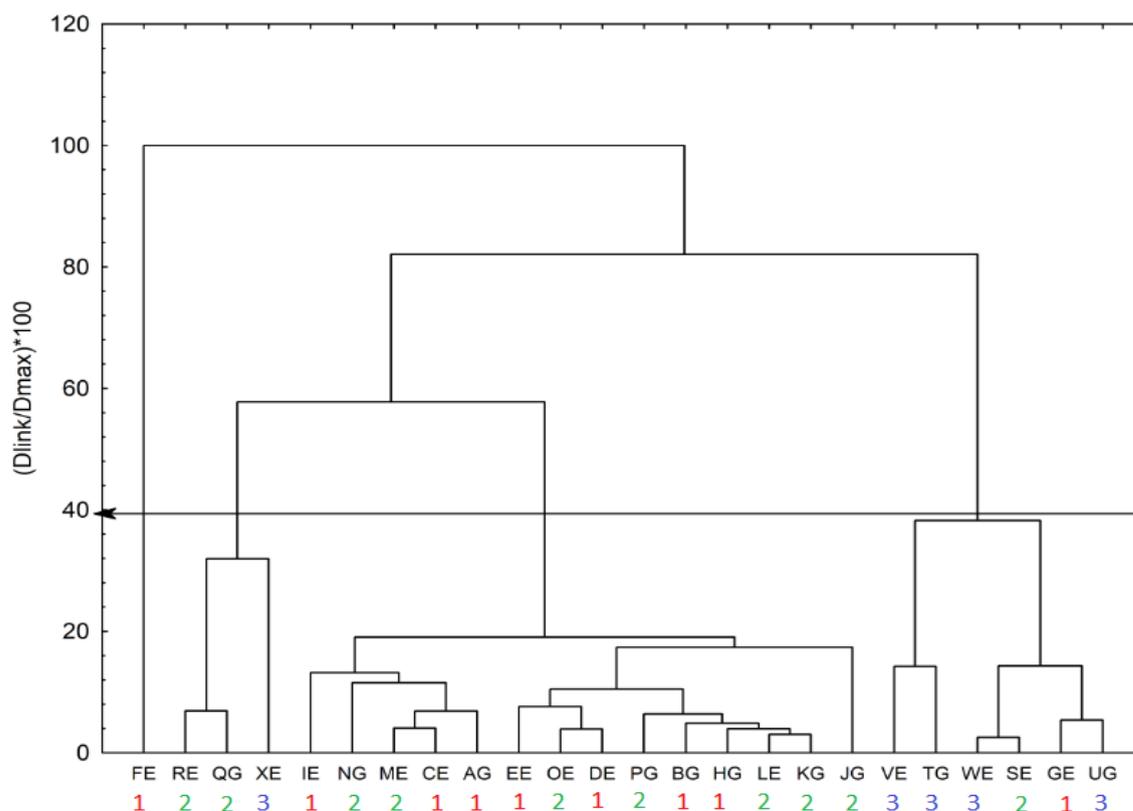
Através da Figura 13 percebe-se que as amostras XE, TG, VE (amostras de páprica defumada) tendem a apresentar as maiores concentrações de sódio e fósforo

dentre as amostras estudadas, avaliando-se em termos da PC3. Observa-se ainda por este gráfico que algumas amostras de páprica doce como GE, EE e DE tendem a apresentar menores concentrações para estes elementos frente as demais variedades e que para algumas amostras de páprica picante e doce existe uma proximidade com relação a concentração desses analitos entre as mesmas, visualizada no aglomerado formado em torno do eixo da PC3 (não sendo muito nítida a identificação para essas amostras), demonstrando uma semelhança na composição mineral entre essas duas variedades. Isso pode se dar pela discussão realizada anteriormente sobre os frutos utilizados na obtenção desses dois tipos de páprica, em que os dados da Tabela 15 indicam que pode existir uma semelhança entre a concentração mineral do pimentão vermelho e a pimenta jalapeño (TBCA, 2019). A amostra FE nesse gráfico continua tendo um comportamento anômalo comparada as demais amostras, por conta das maiores concentrações com relação aos elementos predominantes na PC1, no entanto, encontra-se numa posição menos negativa que no gráfico anterior, indicando que para os analitos Na e P essa amostra apresenta certa similaridade com relação as amostras que se encontram abaixo do eixo da PC3.

Por meio dessas informações obtidas através das PCs é possível observar que não existe uma uniformidade geral para as amostras de páprica utilizadas na realização deste trabalho, indicando que pode haver semelhança ou não para a concentração de minerais nas mesmas, independentemente do tipo de páprica. No entanto, no que diz respeito ao elemento sódio, notou-se uma diferenciação para o tipo de páprica defumada (XE, TG, VE) em específico, as quais apresentaram elevadas concentrações para esse analito em comparação com as outras amostras e encontram-se dispersas entre si. Apesar disso, não é observado uma separação contendo apenas as amostras que apresentam esses altos teores para o Na. Isto é, os dados de concentração obtidos indicaram 4 amostras de páprica defumada e 1 picante com alto teor de Na, no entanto, essas amostras não aparecem nas PCs como sendo um grupo. Logo, reafirma-se que se deve continuar investigando a concentração de sódio em amostras de páprica.

Foi aplicado também a HCA à matriz de dados, através da qual foi possível obter um dendograma como pode ser observado através da Figura 14.

Figura 14 – Dendograma obtido para a classificação das 24 amostras de páprica após aplicação da HCA.



1 Doce
2. Picante
3. Defumada

A aplicação desse método possibilitou a confirmação de informações obtidas na PCA, como por exemplo, o fato da amostra FE apresentar um comportamento bem particular quando comparada às demais amostras, de modo que percebe-se que esta não se agrupa a nenhum dos três grupos formados como consta no dendograma na Figura 14. Deste modo, nota-se a formação de três grupos com dissimilaridade de 40 %. Os elementos químicos que mais contribuíram para a formação desses agrupamentos foram Na, Zn, Mn, P, V, Ba, Cu, Mg, K, Sr e Ca.

O primeiro grupo consiste das amostras RE, QG e XE, em que as duas primeiras apresentam mais similaridade, sendo que ambas são amostras de páprica picante. A formação desse grupo confirma a discussão envolvendo a PC1 X PC2, no sentido de tenderem apresentar maiores concentrações para os analitos Mn e Zn

entre as amostras. O segundo grupo formado detém a maioria das amostras estudadas, isto é, uma mistura dos tipos de páprica doce (IE, CE, AG, EE, DE, BG, HG) e picante (NG, ME, OE, PG, LE, KG E JG) com concentrações intermediárias para os analitos V, Mg, Cu, K, Ca, Sr, Ba, Mn e demonstrando que possivelmente possa haver semelhança para a concentração desses analitos considerando essas duas variedades. Por fim o grupo três, contendo quase todas as amostras do tipo defumada (com exceção de XE), uma amostra doce (GE) e outra picante (SE) agrupam-se com relação ao fato de tenderem a apresentar as menores concentrações entre as amostras, considerando os analitos mencionados anteriormente.

Apesar das amostras de páprica defumada apresentarem um elevado teor de sódio, assim como também a amostra SE (a única das amostras picantes que possui alto teor para o Na) sugere-se que a presença delas nesse grupo não se dá por conta desse aspecto, mais sim considerando a similaridade para a concentração dos analitos V, Mg, Cu, K, Ca, Sr e Ba, podendo supor isso, por conta da amostra XE (páprica defumada) e que, portanto, apresenta alto teor de sódio se encontrar agrupada ao grupo 1.

O comportamento observado entre as amostras no presente trabalho pode estar também relacionado ao fato destas poderem ser oriundas de diferentes locais, visto que, como as mesmas foram adquiridas em mercados e feiras-livres, não havia a especificação sobre a origem nos rótulos para essa especiaria. Dessa forma, diferentes aspectos podem interferir na composição mineral da páprica, como por exemplo, o tipo de solo que deu origem ao fruto de pimenta e/ou pimentão.

5. CONSIDERAÇÃOE FINAIS

No presente trabalho foi desenvolvido um procedimento de preparo de amostra univariado de decomposição ácida, em bloco digestor em sistema fechado, para a quantificação de minerais nas variedades da especiaria páprica (*Capsicum annuum* L.) doce, picante e defumada adquiridas na cidade de Salvador – Ba.

O procedimento utilizado se mostrou eficiente, apresentando bons resultados para as figuras de mérito exatidão, precisão, linearidade; além de bons resultados relacionados a eficiência da digestão realizada (DOC). Diante disto, o bloco digestor em sistema fechado pode ser uma alternativa de equipamento a ser utilizado na decomposição de amostras de páprica em suas diferentes variedades.

Constatou-se que pode haver diferença relacionada a concentração de constituintes inorgânicos envolvendo os tipos de páprica doce, picante e defumada, além de uma predominância da concentração do elemento químico potássio entre as amostras utilizadas no estudo.

Com relação ao analito sódio, deve-se haver uma investigação mais aprofundada, considerando os altos teores obtidos para este elemento nas amostras de páprica defumada e em uma das picantes.

Como na literatura não há informações relacionadas à composição em termos inorgânicos para a variedade de páprica defumada, este trabalho pode contribuir nesse sentido. Ademais, os valores obtidos para a contribuição dos analitos indicou que a condimentação de alimentos com essa especiaria pode auxiliar na obtenção das quantidades necessárias/recomendadas dos minerais essenciais para o bom funcionamento do organismo.

A aplicação da PCA e HCA indicou que pode existir similaridade ou não para a concentração de minerais nas amostras de páprica, independentemente do tipo, se doce, picante ou defumada.

REFERÊNCIAS

AHMED, M. et al. Atomic absorption and inductively coupled plasma–optical emission spectroscopic method for determination of micronutrients and toxic metals in *Curcuma longa* L. to characterize human health toxicity. **Spectroscopy Letters**, v. 50, n. 8, p. 432-439, 2017.

ALMEIDA, A. P. G. **Avaliação da influência do processo de irradiação em especiarias utilizando a técnica de difração de raio x**. 2006. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Nuclear). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

AMBROZINI, B. **Desenvolvimento de método analítico para a determinação de vanádio em material vegetal por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 118p. 2007. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

ANJOS, A. E. S., Avaliação quimiométrica da influência da carcinicultura sobre a qualidade da água do Rio da Ribeira/Santa Rita/PB. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

ARUNA, G.; BASKARAN, V. Estudo comparativo dos níveis de carotenóides luteína, zeaxantina e β -caroteno em especiarias indianas de importância nutricional e medicinal. **Química alimentar**, v. 123, n. 2, pág. 404-409, 2010.

ASTA - **American Spice Trade Association**. Official Analytical Methods. New Jersey: ASTA, 1985.

ÁVILA, D. V. L. et al. Multivariate optimization of conditions for digestion of wet feeds for dogs and cats using a closed digester block and multielement determination by ICP-OES. **Journal of AOAC International**, v. 100, n. 5, p. 1483-1491, 2017.

BAUER, A.K. et al. The lung tumor promoter, butylated hydroxytoluene (BHT), causes chronic inflammation in promotion-sensitive BALB/cByJ mice but not in promotion-resistant C57BL/6 mice. **Toxicology**, v.169, n.1, p.1-15, 2001.

BARBOSA, I. B.; TESHIMA, E. Perfil de contaminação microbiológica de especiarias. **Anais dos Seminários de Iniciação Científica**, n°. 21, 2017.

BEDIN, C.; GUTKOSKI, S.; WIEST, A. C. Atividade antimicrobiana das especiarias. **Revista Higiene Alimentar**, vol.13, n.65, São Paulo, outubro.1999, p.26-29.

BEZERRA, M. N. **Aceitação do sal de ervas em dieta hipossódica**. 2008. 29 p. Monografia (Gastronomia em saúde) – Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

BHATTI, S. et al. Macro and micro mineral composition of Pakistani common spices: a case study. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 13, n. 4, p. 2529-2541, 2019.

BIELICKA-GIEŁDOŃ, A.; RYLKO, E. Estimation of metallic elements in herbs and spices available on the Polish market. **Polish journal of environmental studies**, v. 22, n. 4, p. 1251-1256, 2013.

BIZZO, H. R. et al. Processo de obtenção de oleorresina de pimenta (*Capsicum* spp.). **Embrapa Agroindústria de Alimentos**, 2004.

BOUHENNI, H. et al. Comparative study on chemical composition and antibacterial activity of fenugreek (*Trigonella Foenum graecum* L.) and cumin (*Cuminum cyminum* L.) seeds. **Ukrainian Food Journal**, v. 8, n. 4, p. 755, 2019.

BRANDÃO, G. C. **Estratégias alternativas de preparo de amostras para a determinação de metais em alimentos por espectrometria de absorção atômica em chama**. 2010. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

BRASIL (2005). Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 276, de 22 de setembro de 2005. **Dispõe de Regulamento Técnico para especiarias, temperos e molhos**. Publicada no D.O.U em 23 de setembro de 2005. Disponível em:

<<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/resolucao-rdc-no-276-de-22-de-setembro-de-2005.pdf/view>>. Acessado em 20 de junho de 2020.

BRASIL (2017). Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC no 166, de 24 de julho de 2017. **Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências**. Publicada no D.O.U em 25 de julho de 2017. Disponível em:

<https://www.in.gov.br/materia//asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do-1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412>. Acessado em 15 de agosto de 2021.

BRASIL (2020). Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO. **Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos**. DOQ-CGCRE-008, 2020. Disponível em:

<http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibensaio>. Acessado em 18 de julho de 2021.

BRITO, G. B. **Estratégias para determinação direta de elementos químicos em amostras de macroalgas marinhas por técnicas espectroanalíticas**. 2015. 107 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

BRITO, G. B. **Distribuição de elementos essenciais e contaminantes em Fanerógama (*Halodule wrightii*) e macroalgas marinhas da Baía de todos os santos, Bahia, Brasil**. 2011. 134 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, 2003.

BRODY, T. (1999) **Nutritional Biochemistry**, Second Edition, 693-878.

BRUNNER, M. et al. Determination of the geographical origin of processed spice using multielement and isotopic pattern on the example of Szegedi paprika. **European Food Research and Technology**, v. 231, n. 4, p. 623-634, 2010.

BUA, D. G. et al. Heavy metals in aromatic spices by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 9, n. 3, p. 210-216, 2016.

BUTIK, M. et al. Comparação entre métodos de solubilização alcalina e digestão ácida de tecido animal para determinação de metais usando espectrometria de absorção atômica em chama. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, 2018.

CARRIJO, K. F. et al. Condimentos e especiarias empregados no processamento de alimentos: considerações a respeito de seu controle físico-químico. **PUBVET**, Londrina, V. 6, N. 26, Ed. 213, Art. 1419, 2012.

CAVALCANTE, D. D. **Estratégias analíticas para determinação de arsênio e selênio em amostras de alimentos utilizando a espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos-HG AFS**. 2014. 112 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

CORREIA, F. O. **Otimização de métodos analíticos para determinação de elementos essenciais e não essenciais em farinha de mandioca, trigo e milho consumida na cidade de Aracaju/SE**. 2014. 98 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2014.

DA SILVA, E. K. C. **Avaliação das atividades antimicrobiana, citotóxica e antioxidante de extratos metanólico e aquoso de galhos da *Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan**. 2020. 64 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

DA SILVA, J. F. et al. Análise microbiológica de condimentos comercializados na feira central de Campina Grande–PB. **Agropecuária Científica no Semiárido**, v. 9, n. 2, p. 83-87, 2013.

DA SILVA, N. et al. Análise bromatológica do teor sódio no condimento em pó açafrão (*Curcuma longa* L.). **Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente**, v. 1, n. 6, p. 173-183, 2020.

DALCORSO, G., MANARA, A., PIASENTIN, S., E FURINI, A. Nutrient metal elements in plants. **Metallomics**, v. 6, n. 10, p. 1770-1788, 2014.

DAOOD, H. G. et al. Carotenoid and antioxidant content of ground paprika from indoor-cultivated traditional varieties and new hybrids of spice red peppers. **Food Research International**, v. 65, p. 231-237, 2014.

DE ABREU, E. S. et al. Alimentação mundial: uma reflexão sobre a história. **Saúde e sociedade**, v. 10, p. 3-14, 2001.

DE CARVALHO, S. I. C. et al. Catálogo de germoplasma de pimentas e pimentões (*Capsicum* spp.) da Embrapa Hortaliças. **Embrapa Hortaliças-Documentos (INFOTECA-E)**, 2003.

DE CARVALHO, L. S. B. **Determinação da composição elementar em amostras de alimentos com alto teor salino por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado**. 2015. 89 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

DE CARVALHO, S. I. C. et al. Pimentas do gênero *Capsicum* no Brasil. **Embrapa Hortaliças-Documentos (INFOTECA-E)**, 2006.

DE GUIMARAES, A. K. et al. **Desempenho analítico da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado na determinação**

de elementos terras raras em amostras geológicas. 2012. 186 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

DE MORAIS, F. L. **Carotenóides: Características biológicas e químicas.** 2006. 70 p. Monografia (Curso em Qualidade de Alimentos IV), Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2006.

DE PAULI-YAMADA, L. F. et al. Estudo microscópico de páprica (*Capsicum annuum* L.): detecao de fraudes e matérias estranhas. **Vigilância Sanitária em Debate: Sociedade, Ciência & Tecnologia (Health Surveillance under Debate: Society, Science & Technology) – Visa em Debate**, v. 9, n. 1, p. 123-128, 2021.

DE LA CALLE, I. et al. Fast method for multielemental analysis of plants and discrimination according to the anatomical part by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Food chemistry**, v. 138, n. 1, p. 234-241, 2013.

DEL RE, P. V.; JORGE, N. Especiarias como antioxidantes naturais: aplicaoes em alimentos e implicaao na saúde. **Revista brasileira de plantas medicinais**, v. 14, n. 2, p. 389-399, 2012.

DIVRIKLI, U. et al. Trace heavy metal contents of some spices and herbal plants from western Anatolia, Turkey. **International journal of food science & technology**, v. 41, n. 6, p. 712-716, 2006.

DOS SANTOS, A. S. **Desenvolvimento de procedimento de decomposiao por via úmida para análise de amostras de queijo branco.** 2019. 72 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

DOS SANTOS, I. F., DOS SANTOS, A. M., BARBOSA, U. A., LIMA, J. S., DOS SANTOS, D. C., MATOS, G. D. Multivariate analysis of the mineral content of raw and cooked okra (*Abelmoschus esculentus* L.). **Microchemical Journal**, v. 110, p. 439-443, 2013.

GARITTA, J. A. et al. Digestão de ácido auxiliada por micro-ondas: avaliação do projeto e desempenho do vaso de reação. **Jornal da Sociedade Brasileira de Química**, v. 32, p. 702-711, 2021.

GERMANO, P. M. L; GERMANO, M. I. S. Importância e riscos das especiarias. **Higiene Alimentar**, 1998, v. 12, n. 57, p. 23 – 31.

GINÉ-ROSIAS, M. F. G. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente:(ICP-AES)**. CENA/USP, 1998.

GOMES, M. F. et al. Orientações sobre alimentação ofertadas por profissionais da estratégia de saúde da família durante as consultas aos hipertensos e diabéticos. **Revista de APS**, v. 20, n. 2, 2017.

GRILLO, A. C. et al. Importância e atuação dos sais minerais no organismo. **Revista Científica Eletrônica de Enfermagem da FAEP**. V. 4, p. 2, 2020.

GYAWALI, R.; IBRAHIM, S. A. Produtos naturais como agentes antimicrobianos. **Controle de alimentos**. v. 46, p. 412-429, 2014.

FERREIRA, S. C. R. **Análise multivariada sobre bases de dados criminais**. Dissertação (Mestrado em Química Forense) – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Universidade de Coimbra, 2012

HENZ, G. P.; RIBEIRO, C. S. C. Mercado e comercialização. **Pimentas Capsicum**. **Brasília: Embrapa Hortaliças**, p. 15-24, 2008.

HONDROGIANNIS, E. et al. The use of wavelength dispersive X-ray fluorescence and discriminant analysis in the identification of the elemental composition of cumin samples and the determination of the country of origin. **Food chemistry**, v. 135, n. 4, p. 2825-2831, 2012.

INOCENCIO, M. F.; DE CARVALHO, J. G; FURTINI, N. A. E. Potássio, sódio e crescimento inicial de espécies florestais sob substituição de potássio por sódio. **Revista Árvore**, v. 38, p. 113-123, 2014.

IUPAC, Internation Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III. Analytical flame spectroscopy and associated non-flame procedures. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 33, p. 247–249, 1978.

KHAN, N. et al. Determination of macronutrients in spices by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytical Letters**, v. 47, n. 14, p. 2394-2405, 2014.

KORN, M. das. G. A. et al. Sample Preparation for the Determination of Metals in Food Samples Using Spectroanalytical Methods - A Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, p. 67–92, 2008.

KRAUSE, M. et al. Multi-Element Evaluation in Black Pepper (*Piper nigrum* L.) According to the Processing. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 1, p. 135-142, 2020.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 572 p., 2016.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 2^o Edição. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 572 p., 2019.

KUULIALA, L.; ABATIH, E.; IOANNIDIS, A.-G.; VANDERROOST, M.; DE MEULENAER, B.; RAGAERT, P.; DEVLIEGHERE, F. Multivariate statistical analysis for the identification of potential seafood spoilage indicators. *Food Control*, v. 84, p. 49-60, 2018.

LASMAR, A. **Análise dialéctica e heterose em pimentas tipo páprica**. 2013. 65 p. Tese (Doutorado em Agronomia/Fitotecnia). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

LEITE, P. Benefícios da páprica – O que é, para que serve e como usar. **Mundo Boa Forma**, 2021.

LEMOS, A. L. da. S. C. **Obtenção e avaliação de oleoresina de páprica**. 1999. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia de alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

MAMEDOV, M. I. et al. Quality characteristics of paprika pepper varieties (*Capsicum annum* L.) under Moscow Oblast conditions. **Russian agricultural sciences**, v. 41, n. 5, p. 326-330, 2015.

DE SALES MÉLO, M. C. et al. Análise de adulteração da *Cúrcuma longa* L. em pó comercializada em Campina Grande–PB e Pocinhos-PB. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 7, p. e11010716233-e11010716233, 2021.

MENDES, S. M. A. Introdução a fertilidade do solo. **Embrapa Semiárido-Artigo em anais de congresso**. Curso de manejo e conservação do solo e da água, 2007, Barreiras. MAPA; SFA-BA: Embrapa Semi-Árido; Embrapa Solos-UEP Recife, 2007. 1 CD-ROM., 2007.

McKEE, L. H. Microbial contamination of spices and herbs: a review. **Lebensmittel-Wissenschaft und – Technologie**, v.28, p. 1-11, 1995.

MODUPALLI, N. et al. Emerging non-destructive methods for quality and safety monitoring of spices. **Trends in Food Science & Technology**, 2020.

NOGUEIRA, A. R. A. et al. Effect of acid concentration on closed-vessel microwaveassisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 2121-2132, 2002.

OLIVEIRA, A. C., DOS SANTOS, V. S., DOS SANTOS, D. C., CARVALHO, R. D. S., SOUZA, A. S., FERREIRA, S. L. C. Determination of the mineral composition of Caigua (*Cyclanthera pedata*) and evaluation using multivariate analysis. *Food Chemistry*, v. 152, p. 619-623, 2014.

ÖRDÖG, A. et al. Comparison of the mineral content of processed hot and sweet paprika spice samples from the Szeged region. **Journal of elementology**, v. 23, n. 2, p. 521-530, 2018.

OTUNOLA, G. A. et al. Comparative analysis of the chemical composition of three spices—*Allium sativum* L. *Zingiber officinale* Rosc. and *Capsicum frutescens* L. commonly consumed in Nigeria. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n. 41, p. 6927-6931, 2010.

PALACIOS-MORILLO, A. et al. Geographical characterization of Spanish PDO paprika by multivariate analysis of multielemental content. **Talanta**, v. 128, p. 15-22, 2014.

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

POPA, V. M. et al. Evaluation microelements and vitamin C content of some spices. **Review on Agriculture and Rural Development**, v. 1, n. 1. suppl., p. 407-412, 2012.

POTORTÌ, A. G. et al. Major, minor and trace element concentrations in spices and aromatic herbs from Sicily (Italy) and Mahdia (Tunisia) by ICP-MS and multivariate analysis. **Food chemistry**, v. 313, p. 126094, 2020.

RAGEL, P. et al. Regulation of K⁺ nutrition in plants. **Frontiers in Plant Science**, v. 10, p. 281, 2019.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, C. S. C. Qualidade de páprica. **Hortic Bras**, v. 30, n. 2, p. S8405-9, 2012.

RODRIGUES, A. S. **Avaliação de metodologia de digestão ácida em amostras de resina de poli (Tereftalato de etileno) para determinação elementar por ICP OES**. 2020. 115 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

SANTANA, F. B. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos para a quantificação do teor total de minerais em palmas forrageiras cruas e cozidas do estado da Bahia**. 2020. 99 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2020.

SEDDIGI, Z. S. et al. Assessment of metal contents in spices and herbs from Saudi Arabia. **Toxicology and industrial health**, v. 32, n. 2, p. 260-269, 2016.

SHIM, J. et al. Heavy metals in spices commonly consumed in Republic of Korea. **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 12, n. 1, p. 52-58, 2019.

SILVA, M. L. C. et al. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669-681, 2010.

SMOLINSKI, A.; DROBEK, L.; DOMBEK, V.; BAK, A. Modeling of experimental data on trace elements and organic compounds content in industrial waste dumps. *Chemosphere*, v. 162, p. 189-198, 2016.

SOUZA, L. A. **Determinação e avaliação da bioacessibilidade de minerais em amostras de linhaça e gergelim por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado**. 2015. 85 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

STEURER, F. **Especiarias: aplicações e propriedades**. 2008. 30 p. Dissertação (Bacharelado em Química de Alimentos) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; WELNA, M. Evaluation of a simple and fast method for the multi-elemental analysis in commercial fruit juice samples using atomic emission spectrometry. **Food chemistry**, v. 141, n. 4, p. 3466-3472, 2013.

TBCA - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. Universidade de São Paulo (USP). **Food Research Center (FoRC). Versão 7.1. São Paulo, 2020**. Disponível em: <<http://www.tbca.net.br/>>. Acessado em 22 de setembro de 2020.

TOKALIOĞLU, Ş.; DOKAN, F. K.; KÖPRÜ, S. ICP-MS multi-element analysis for determining the origin by multivariate analysis of red pepper flakes from three different regions of Turkey. **LWT**, v. 103, p. 301-307, 2019.

TARANTINO, T. D. B. **Desenvolvimento de um procedimento alternativo para determinação de elementos traço em arroz empregando digestão assistida por micro-ondas com ácido nítrico diluído**. 2012. 132 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade federal da Bahia, Salvador, 2012.

THANUSHREE, M. P. et al. Contaminação de micotoxinas em alimentos: uma exposição sobre especiarias. **Trends in Food Science & Technology**, v. 93, p. 69-80, 2019.

TREVIZAN, L. C. **Avaliação das condições operacionais de espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial**. 2007. 153 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

VIRGILIO, A. et al. Determination of Cd, Ni and V in spices by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 1988-1993, 2015.

XIXI, S. K. **Avaliação dos produtos de degradação térmica de especiarias por TG-FTIR**. 2017. 66 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

YASUMURA, C. A. **Páprica (*Capsicum annuum* L.): micobiota, ocorrência de fungos toxigênicos, aflatoxinas e ocratoxina A**. 2019. 63 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 2019.

WHO. **Reducing salt intake in populations: report of a WHO forum and technical meeting**. Disponível em: < <http://www.mendeley.com/research/reducing-salt-intake-populations-report-forum-technical-meeting/>>. Acessado em 18 de janeiro de 2022.