

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Determinação da Concentração Total e Bioacessível de
Metais em Tomates e Derivados por MIP OES**

Daisa Hakbart Bonemann

Pelotas, março de 2019.

Daisa Hakbart Bonemann

Determinação da Concentração Total e Bioacessível de Metais em Tomates e Derivados por MIP OES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química (Área de Concentração: em Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Co-orientadora: Profa. Dra. Adriane Medeiros Nunes

Pelotas, março de 2019.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

B712d Bonemann, Daisa Hakbart

Determinação da concentração total e fração bioacessível de metais em tomates e derivados por MIP OES / Daisa Hakbart Daisa Bonemann ; Anderson Schwingel Ribeiro, orientador. — Pelotas, 2019.

86 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Decomposição ácida. 2. Sistema de refluxo. 3. Concentração total. 4. Concentração bioacessível. 5. Sistema multimode. I. Ribeiro, Anderson Schwingel, orient. II. Título.

CDD : 540

Daisa Hakbart Bonemann

**“Determinação da Concentração Total e Bioacessível de Metais em
Tomates e Derivados por MIP OES”**

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciência Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 01 de março de 2019.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro (Orientador - UFPel)
Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas



Dr. Eliézer Quadro Oreste
Doutor em Ciência pela Universidade Federal de Pelotas



Dra. Márcia Vizzotto (Embrapa Clima Temperado)
Doutora em Horticulture Science pela Universidade Texas Agricultural & Mechanics University, Estados Unidos

Dedico este trabalho:

- *A Deus;*
- *Aos meus pais Vanilda e Delcio;*
- *Ao meu irmão Diego;*
- *Ao meu namorado Alexandre;*
- *A minha afilhada Aisha.*

Por todo apoio, amor, paciência e incentivo.

Agradecimentos

Á Deus pelo dom da vida, por me guiar, proteger e auxiliar em toda a minha trajetória acadêmica me proporcionado chegar até aqui. Sem Ele ao meu lado nada disso seria possível.

Á minha mãe Vanilda, por estar sempre ao meu lado, me aconselhando, chorando e sorrindo comigo, por ter sempre aquela palavra de carinho, apoio e amor. Por toda a paciência, pelo teu esforço com todo o serviço da casa para que eu pudesse estudar. Mãe, obrigada por tudo! Ao meu pai Delcio, pela preocupação e esforço para que eu pudesse seguir estudando.

Ao meu irmão Diego por ter sido o maior incentivador e o meu motorista ao longo dessa caminhada, acordando cedo todos dias para me levar até o ônibus, por toda paciência, apoio, amor, carinho, preocupação, ajuda, conselhos, ombro amigo e por ser este irmão incrível que és. Tu és o melhor!!

Ao meu namorado Alexandre, por todo o incentivo, apoio, companheirismo, amor, dedicação, ajuda e paciência ao longo desses dois anos. Sabemos que não foi fácil, concluímos etapas importantes nas nossas vidas e estamos caminhando em busca de nossos sonhos e metas. Obrigada por tudo! Te Amo!

As minhas tias, primas e avó por estarem sempre por perto me apoiando e incentivando a seguir em frente.

Á minha afilhada que é uma bênção de Deus na minha vida! Obrigada pelo teu carinho e apoio, te amo!

A Sandra e ao Gilvani por estarem sempre por perto quando mais precisei, por toda ajuda, amizade, ombro amigo e confiança. Obrigada por serem os melhores os compadres e amigos.

Aos grandes amigos que fiz durante a iniciação científica e o mestrado, Camila, Alexander, Eliézer, Ana Cláudia, Sabrina e Charlie.

Camila e Alexander, obrigada por todo o conhecimento transmitido, por toda a paciência e dedicação, por sempre buscarem o melhor e estarem dispostos a ajudar. Obrigada por tudo, principalmente pela ajuda, amizade, companheirismo, churrascos e confraternizações ao longo desses anos de LabMeQui.

Eliézer, obrigada por todo o conhecimento transmitido, amizade e ajuda ao longo dos anos que pudemos conviver no laboratório. Obrigada por tudo,

principalmente por aceitar fazer parte da minha defesa, compondo minha banca.

Ana Cláudia, obrigada por me ajudar no laboratório, pela tua incrível amizade, parceria e dedicação. Pelo teu bom humor, histórias e alegria de viver que enche o laboratório de boas energias. Obrigada por tudo e por ser essa super amiga!

Sabrina, obrigada por todas as ajudas, parcerias, dedicação e por ser essa pessoa incrível que eu agradeço em ter conhecido e por poder conviver.

Ao Charlie por toda ajuda, parceria e por ter se tornado um amigo mesmo com pouco de convívio.

Ao meu orientador Prof. Dr. Anderson pela oportunidade de realização deste trabalho, por toda a confiança e responsabilidade depositada em mim. Obrigada por todos os conhecimentos transmitidos e pela amizade.

A minha co-orientadora Prof^a Dr^a Adriane pela amizade, ensinamentos, contribuição com o trabalho e pela confiança em mim depositada ao longo desses anos de laboratório.

A Prof^a Dr^a Mariana pela amizade, apoio, ensinamentos e contribuição para realização deste trabalho.

Aos demais colegas do LabMeQui pelas conversas e ajudas prestadas ao longo deste período.

A Pesquisadora Dr^a Marcia Vizzotto, por ter aceito o convite para compor a banca e pelas contribuições científicas com este trabalho. Muito obrigada!

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade da realização do mestrado e pelos ensinamentos com as disciplinas ofertadas.

A Capes e o CNPq pelo apoio financeiro para execução deste trabalho.

O meu sincero agradecimento a todos que me incentivaram e apoiaram durante o mestrado!! Muito obrigada!

*“Agrada-te do Senhor, e ele satisfará os desejos do teu coração.
Entrega o teu caminho ao Senhor, confia nele, e o mais ele fará”
(Salmos 37:4,5)*

Resumo

BONEMANN, Daisa Hakbart. **Determinação da concentração total e fração bioacessível de metais em tomates e derivados por MIP OES. 2019. 86f.** Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

O consumo de frutas e hortaliças vem crescendo nos últimos anos, uma vez que são fontes de nutrientes importantes para diversas funções no organismo, além de auxiliar na redução do risco de diversas doenças. A procura por alimentos que sejam de rápido e fácil preparo também tem aumentado. Dentre esses alimentos, destacam-se os tomates *in natura*, molhos e extratos. Diante disso, é extremamente importante haver um controle de elementos essenciais e potencialmente tóxicos presentes nesses alimentos. Além disso, é fundamental conhecer a concentração bioacessível, que corresponde a quantidade dos elementos que são liberados para posterior absorção no organismo. O objetivo deste trabalho foi de apresentar os resultados obtidos das determinações das concentrações de Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Pb e Zn em tomates pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) usando para a introdução da amostra, o sistema *Multimode*. Para a determinação da concentração total as amostras foram preparadas usando a decomposição ácida em sistema de refluxo a uma temperatura de 150 °C. A exatidão dos resultados foi avaliada através da comparação entre métodos de preparo de amostra e do teste de adição dos analitos, obtendo-se recuperações satisfatórias para todos os elementos estudados, variando de 80 a 116 %, comprovando que não há perdas de elementos voláteis, como por exemplo, o Hg. No estudo comparativo entre métodos, não houve diferenças significativas a 95 % de confiança no teste *t* Student pareado. Para a determinação das frações bioacessíveis de Ba, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn, a exatidão dos resultados desta etapa foi assegurada pelo balanço de massa, através do somatório das frações bioacessíveis e não bioacessíveis, que deve ser semelhante a concentração total previamente quantificada, obtendo recuperações de 79 a 119 %. As concentrações bioacessíveis, dos elementos essenciais, para as amostras ficaram na faixa de 14 a 100 %. Já para o Pb que é um elemento potencialmente tóxico apresentou porcentagens de 36 a 100 % de bioacessibilidade, demonstrando que há necessidade de um maior controle nesse tipo de amostra.

Palavras-chave: molhos de tomate; extratos de tomate; decomposição ácida; sistema de refluxo; concentração total; concentração bioacessível; Sistema *multimode*.

Abstract

BONEMANN, Daisa Hakbart. **Determination of Total Concentration and Bioaccessible Fraction of Metals in Tomatoes and Derivatives by MIP OES. 2019. 86f.** Dissertação (Master in Chemistry) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

Consumption of fruits and vegetables has been growing in recent years as they are important sources of nutrients for various functions in the body and helps reduce the risk of various diseases. The demand for food that is quick and easy to prepare has also increased. Among these foods are the fresh tomatoes, sauces and extracts. So, it is extremely important to have control of essential and potentially toxic elements present in these foods. In addition, it is essential to know the bioaccessible concentration, which corresponds to the amount of the elements that are released for later absorption in the body. The objective of this work was present the obtained results from concentrations determinations of Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Pb and Zn in tomatos samples by Microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) technique using a multimode system for sample introduction. For the determination of the total concentration the samples were prepared by acid decomposition with reflux system at 150°C. The accuracy of the results was evaluated by comparison between sample preparation method and through of analyte addition tests, obtaining satisfactory recoveries for all the analytes, ranged between 80 to 116%, proving that there are no losses of volatile elements, such as Hg. In the comparative study between methods, there were no significant differences at 95% confidence in the paired Student t test. For the determination of the bioaccessible fractions of Ba, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn, the accuracy of the results was evaluated by the mass balance, through the sum of the bioaccessible and non-bioaccessible fractions, which should be similar to the total concentration previously quantified, obtaining recoveries of 79 to 119%. Bioaccessible concentrations of the essentials for the samples ranged from 14 to 100%. For Pb, which is a potentially toxic element, it presented percentages of 36 to 100% of bioaccessibility, demonstrating that there is a need for greater control in this type of sample.

Key-words: tomato sauces; tomato extracts; acid decomposition; reflux system; total concentration; bioaccessible concentration; multimode system.

Lista de Figuras

Figura 1	Estrutura de um tomate.....	19
Figura 2	Desenho esquemático do sistema de refluxo (A), tubo digestor (B) e (C) sistema de digestão com refluxo proposto por Ferreira e colaboradores.....	28
Figura 3	Esquema do sistema de refluxo acoplado ao tubo digestor proposto por Orestes e colaboradores.....	30
Figura 4	Esquema <i>multimode</i> (MSIS) para introdução de amostra no MIP OES.....	39
Figura 5	Frasco de PTFE fechado (A) e bloco digestor (B).....	45
Figura 6	Amostra de molho de tomates após as três etapas de digestão e após a centrifugação.....	46

Lista de Tabelas

Tabela 1	Métodos de preparo de amostras para tomates <i>in natura</i> , extratos e molhos relatados na literatura.....	31
Tabela 2	Parâmetros instrumentais utilizados para as determinações multielementares por MIP OES.....	41
Tabela 3	Parâmetros de mérito obtidos por MIP OES para as determinações das concentrações totais.....	47
Tabela 4	Resultados dos testes de adição de analito para as amostras de tomate paulista <i>in natura</i> e molho de tomate A por MIP OES.....	49
Tabela 5	Resultados comparativos entre os métodos com sistema de refluxo e fechado para as amostras de tomate paulista, tomate cereja A e extrato de tomate A.....	52
Tabela 6	Concentração total para as amostras de tomate <i>in natura</i> por MIP OES.....	54
Tabela 7	Concentração total para as amostras de molhos e extratos de tomate A, B e C por MIP OES.....	55
Tabela 8	Concentrações fornecidas pela tabela TACO.....	58
Tabela 9	Parâmetros de mérito para as determinações das concentrações bioacessíveis obtidas por MIP OES.....	60
Tabela 10	Resultados das concentrações totais, bioacessível e não bioacessível para as amostras de tomate paulista, tomate cereja A, molho de tomate A e extrato de tomate A por MIP OES.....	62
Tabela 11	Concentração bioacessível das amostras de tomate italiano, gaúcho e cereja B.....	63
Tabela 12	Concentração bioacessível das amostras de molho de tomate B e C e extrato de tomate B e C.....	63

Lista de Abreviaturas e Siglas

a	Sensibilidade
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BEC	Concentração Equivalente de Fundo, do inglês <i>Background Equivalent Concentration</i>
CVG	Geração química de vapor, do inglês <i>Chemical Vapor Generation</i>
DRI	Consumo recomendado diário, do inglês <i>Daily Intake Recommendations</i>
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura, do inglês <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
HR-ICP-MS	Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado de alta resolução, do inglês <i>High Resolution Inductively Coupled Mass Spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-

ondas, do inglês *Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry*

MSIS	Sistema de introdução de amostra <i>multimode</i> , do inglês <i>Multimode Sample Introduction System</i>
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoroetileno
R ²	Coefficiente de correlação linear ao quadrado
RSD	Desvio Padrão Relativo, do inglês <i>Relative Standard Deviation</i>
SBR	Razão entre o sinal de emissão e sinal de fundo, do inglês <i>Signal to Background Ratio</i>
TACO	Tabela Brasileira de Composição de Alimentos
WHO	Organização Mundial da Saúde, do inglês <i>World Health Organization</i>
CB	Concentração bioacessível
CNB	Concentração não bioacessível
% FB	Porcentagem da Fração Bioacessível
% FNB	Porcentagem da Fração Não Bioacessível

Sumário

1. Introdução.....	16
2. Revisão da literatura.....	18
2.1. Tomate.....	18
2.2. Variedades de tomate.....	20
2.3. Molho e extrato de tomates.....	21
2.4. Elementos essenciais e potencialmente tóxicos.....	24
2.5. Preparo de amostra.....	24
2.6. Bioacessibilidade e biodisponibilidade.....	32
2.7. Técnicas para quantificação de elementos.....	36
3. Objetivos.....	40
3.1. Objetivos gerais.....	40
3.2. Objetivos específicos.....	40
4. Materiais e método.....	41
4.1. Instrumentação.....	41
4.2. Reagentes.....	42
4.3. Amostra.....	43
4.4. Teor de umidade.....	43
4.5. Procedimento de preparo da amostra.....	44
4.6. Método comparativo – Decomposição ácida em sistema fechado.....	44
4.7. Fração bioacessível.....	45
5. Resultados e discussão.....	47
5.1. Parâmetros de mérito para determinação das concentrações totais.....	47
5.2. Resultados das concentrações totais nas amostras de tomate e seus derivados.....	48
5.3. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação da concentração bioacessível.....	59
6. Considerações finais.....	67
Referências bibliográficas.....	69
Apêndices.....	82

1. Introdução

O consumo de frutas e vegetais vem crescendo nos últimos anos, uma vez que são uma excelente fonte de nutrientes, os quais proporcionam uma alimentação saudável e equilibrada contribuindo para a melhoria da qualidade de vida e auxilia na redução do risco de diversas doenças não transmissíveis. Além disso, a grande aceitabilidade relacionada aos benefícios do seu consumo, possibilitam obtenção de rápido retorno econômico ao produtor com grande produção, gerando empregos e lucros, principalmente para a agricultura familiar (Elbadrawy & Sello, 2016; Treichel, 2016; Camargo & Filho, 2017; Pereira et al., 2018a).

Dentre as frutas e vegetais, o tomate tem ocupado lugar de destaque na mesa do consumidor, pois sua ingestão oferece ao organismo fibras, licopeno, vitaminas A, C e E, compostos antioxidantes e fenólicos, ácidos orgânicos e minerais como Ca, Cu, Fe, K e Zn. Com isso, há um crescente interesse por parte da população para o consumo do tomate *in natura* como de seus derivados, tais como tomate enlatado, molhos e concentrados (Hernández et al., 2007; Demirbas, 2010; Bressy et al., 2013; Elbadrawy & Sello, 2016).

Dois produtos fabricados a partir de tomates são o extrato e o molho, os quais podem ser consumidos durante as refeições, por serem práticos e fáceis de utilizar. Além disso, são encontrados na forma líquida, com pedaços de tomates, temperos e misturas diversas, proporcionando sabor e cor as refeições (Camargo & Filho, 2017).

O molho de tomate é, tradicionalmente, elaborado extraindo-se a polpa dos tomates que estão mais maduros, a qual passa por um processo de evaporação, pois apresenta muito líquido, até atingir a consistência desejada. Para isso, é necessário deixar o produto concentrado antes de ser enlatado ou usado para a preparação de molhos, adicionando-se os demais ingredientes na sua composição (Camargo et al., 2006; Italian Food, 2018). Já para o extrato, os tomates devem apresentar boa coloração, firmeza e um ponto de maturação adequado, não sendo verdes nem excessivamente maduros. Além disso, passam por um processo de aquecimento rápido para inativação enzimática e em seguida pelo despulpamento e refinação. Posteriormente, seguem para o processo de concentração, para eliminação da água, e então são

pasteurizados, obtendo-se o produto final (Camargo et al., 2006; Italian Food, 2018).

A produção desses produtos é de responsabilidade das indústrias alimentares, que procuram preservar os valores nutricionais e o sabor do tomate. Contudo, o tipo de tomate ou a forma de cultivo poderão influenciar nos nutrientes presentes nesse fruto. Além disso, os fatores naturais ou antropogênicos, como uso de fertilizantes e agroquímicos durante o cultivo, podem resultar em uma absorção dos elementos essenciais e potencialmente tóxicos pelas plantas e ser incorporados aos frutos, comprometendo assim o produto final que chega até o consumidor (Bressy et al., 2013; Ndinwa et al., 2014; Camargo & Filho, 2017).

Com a crescente demanda dos consumidores por esses produtos e a necessidade de informações nutricionais, é importante o monitoramento dos elementos essenciais e potencialmente tóxicos nesses tipos de alimentos, a fim de verificar se os tomates *in natura*, os molhos e os extratos atendem às necessidades fisiológicas dos seres humanos. Além de disso, os possíveis distúrbios fisiológicos que podem ocorrer devido ao excesso desses elementos na saúde da população também pode ser avaliado. Sendo assim, para determinar a concentração total dos elementos nessas amostras há a necessidade de utilizar métodos de preparo de amostra que forneçam resultados precisos e exatos. Além disso, para a determinação dos elementos potencialmente, se faz necessário utilizar técnicas analíticas com alta detectabilidade, já que esses analitos podem ser encontrados em baixas concentrações (Holler et al., 2009; Krug, 2016).

A determinação somente da concentração total nesse tipo de amostra não é o suficiente para avaliar os riscos e os benefícios da sua ingestão. Sendo assim, é extremamente importante determinar a concentração bioacessível dos elementos, fornecendo informações da quantidade que pode ser liberada do alimento para ser posteriormente absorvida pelo organismo (Silva et al., 2013; Pereira et al., 2018a; Souza et al., 2018).

2. Revisão da literatura

2.1. Tomate

A planta teve sua origem nas regiões andinas ocupadas pelos incas no Peru, na Bolívia e no Equador. O tomate é um fruto (*Solanum lycopersicum*) que pertence à família *Solanaceae*, mesma família da batata. Contudo, também é considerado uma hortaliça, sendo uma das principais produzidas no Brasil, ocupando a segunda posição, perdendo apenas para a produção de batata. Apresenta produção anual estimada em torno de 4,0 milhões de toneladas e uma área plantada de aproximadamente 38.000 hectares, sendo 18.700 destinadas ao tomate de mesa, para o consumo *in natura*, e 19.300 ao tomate de indústria. Dentre os principais países produtores, o Brasil ocupa a 9ª posição atrás da China, Estados Unidos, Índia, Turquia, Egito, Itália, Irã e Espanha (Attokaran, 2011; Treichel et al., 2016; Carvalho et al., 2017; IBGE 2018).

No Brasil, destacam-se os estados de São Paulo, Minas Gerais, Bahia, Goiás, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Espírito Santo, Santa Catarina, Paraná e Ceará como os maiores produtores de tomate. O Brasil destaca-se também por ser um dos maiores consumidores de produtos derivados do tomate, sendo que boa parte da produção nacional de tomate é destinado à elaboração de diversos produtos como extratos, molhos, sucos, entre outros. O crescimento destes produtos se deve a diversos fatores, como a falta de tempo das pessoas e a busca por praticidade para o preparo de alimentos, além do crescimento das redes de *fast-food* (Carvalho & Pagliuca, 2007; Camargo & Filho, 2016; Viera, 2016; Italian Food, 2018).

Devido as diferentes condições climáticas dos estados produtores de tomates, a planta tem grande capacidade de adaptação, sendo que o seu melhor desenvolvimento ocorre em condições de clima subtropical de altitude ou temperado, fresco e seco, com temperaturas diurnas variando de 18 a 25 °C e noturnas de 13 a 24 °C, as quais são ideais para a floração e frutificação do tomateiro (Giordano & Silva, 2000; Filgueira, 2013; Reetz et al., 2014; Camargo & Filho, 2016).

Como pode ser observado na Figura 1, sua estrutura é composta por: epicarpo (pele), mesocarpo, endocarpo, feixe fibrovascular, septo, lóculo,

tecido placentário e sementes. Os lóculos estão no interior dos frutos e as sementes imersas no tecido placentário (Knoblich et al., 2005; Ferrari, 2008).

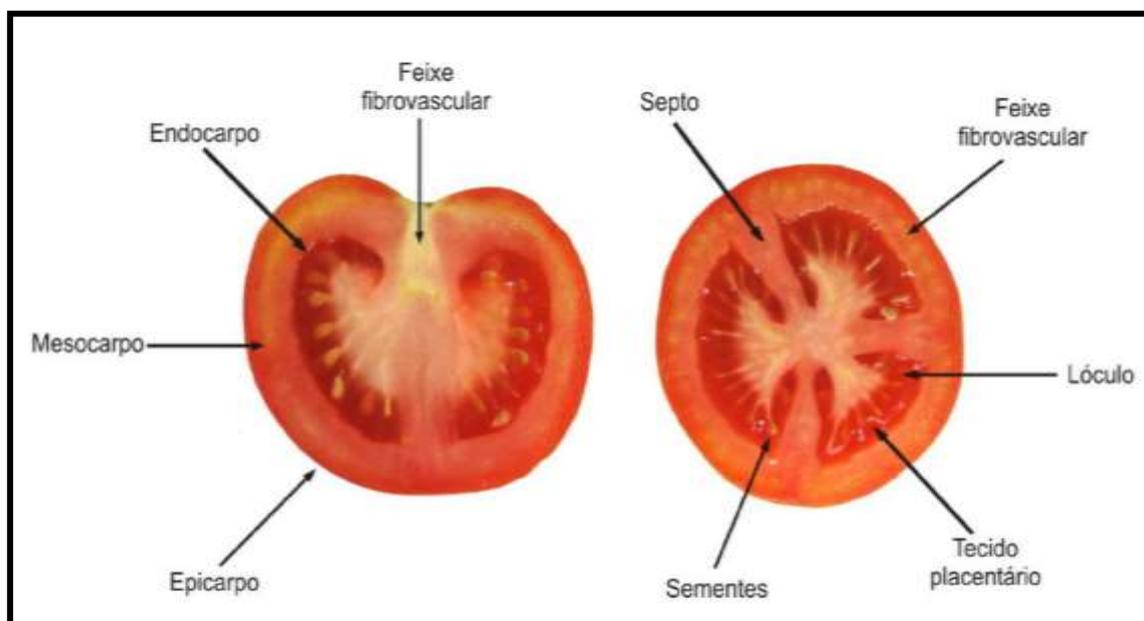


Figura 1 - Estrutura de um tomate.

Fonte: Ferrari, 2008.

O tomate é considerado um excelente alimento e tem grande importância na mesa do consumidor, pois contribui para a ingestão de fibras, vitaminas A, C e E, minerais como Ca, Cu, Fe, K e Zn, compostos antioxidantes e fenólicos, como os flavonoides. Além disso, auxilia na prevenção de doenças crônicas não transmissíveis, como doenças cardiovasculares, hipertensão, diabetes e câncer (destacando-se o câncer de próstata) (Hernández et al., 2007; Demirbas, 2010; Bressy et al., 2013; Elbadrawy & Sello, 2016).

Devido a essas características nutricionais, vem sendo crescente o interesse por parte da população em consumir vegetais, frutas e hortaliças, uma vez que os benefícios associados ao consumo de uma alimentação saudável são capazes de promover uma maior qualidade de vida. Dessa forma, a Organização Mundial da Saúde recomenda a ingestão de no mínimo 400 g de frutas e vegetais por dia em seu relatório da WHO/FAO, visando uma alimentação nutricionalmente mais balanceada (WHO/FAO, 2003; Ogunkunle et al., 2014; Pereira et al., 2018a).

A composição do tomate pode variar dependendo das condições de cultivo, como solo, uso de fertilizantes, manejo e conservação da área cultivada e os diferentes tipos de cultivares. Além disso, o tomate pode ser melhorado geneticamente para atender os aspectos desejados tais como o sabor, aroma, coloração, textura, resistência as pragas e as condições climáticas (Machado et al., 2007; Camargo & Filho, 2017).

2.2. Variedades de tomate

As variedades de tomate atualmente plantadas e comercializadas apresentam diferentes características que podem variar de tamanhos, os quais vão desde os tomates cerejas, pesando aproximadamente 20 g, até os tomates para saladas, com aproximadamente 500 g. Além disso, pode variar em relação as cultivares desenvolvidas, as quais podem ser melhoradas para um destino final específico, ou seja, para o processamento industrial ou para o consumo *in natura*. Os programas de melhoramento têm buscado cultivares bem mais adaptadas as condições climáticas das principais regiões produtoras, com uma maior resistência a doenças e pragas, além de uma maior produção por plantas, com frutos de boa qualidade nutricional e que atendam os interesses tanto do produtor, como do consumidor (Rosa, 2011; Bergougnoux, 2014; Iglesias et al., 2015; Luz et al., 2016).

Dentre as variedades de tomates, destacam-se o italiano, paulista, gaúcho, cereja e *sweet grape*, os quais apresentam características nutricionais em comum, tais como, vitaminas A, C, E e K, elementos essenciais como Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, N e P, além de licopeno. No entanto, apresentam características peculiares de cada variedade, como o tomate italiano, bastante cultivado pela sua alta produtividade, sabor, polpa espessa e coloração vermelho intenso, além de ser firmes e saborosos. Esses fatores, o classifica como uma variedade com características importantes para uso industrial, já que é considerado o melhor tomate para fazer molhos e extratos, uma vez que contém menos sementes e apresenta maior quantidade de polpa. (Alvarenga 2004; Sahlin et al., 2004; Machado et al., 2007; Filgueira, 2008; Fragni et al., 2018).

O tomate da variedade gaúcho apresenta uma textura mais delicada, sendo mais moles, o que dificulta o seu manuseio e o uso por parte da indústria. Os frutos são maiores, quando comparados a outras variedades, podendo chegar ao peso de 500 g, além de serem consumidos preferencialmente *in natura* (Carvalho et al., 2005; Reetz et al., 2014). Já o tomate paulista ou santa cruz, como também é conhecido, possui grande resistência ao manuseio, fato que explica a sua predominância no plantio. É mais utilizado como tomate de mesa para consumo *in natura*, não sendo utilizado pela grande maioria das indústrias. (Shirahige et al., 2010; Cunha et al., 2018).

O tomate cereja é uma espécie cujo tamanho é menor e, normalmente, tem sabor mais doce, com isso, pode ser utilizado em saladas, enfeites de pratos ou sem acompanhamentos. Possuem teores significativamente mais elevados de nutrientes e de fibras em relação as outras variedades. Além disso, são habitualmente caracterizados por apresentar elevado teor de matéria seca e de sólidos solúveis totais (Raffo et al., 2002; Simonne et al., 2006; Rai et al., 2014; Shahzad et al., 2014). Um dos tomates cerejas que mais tem se destacado é o tomate *sweet grape*, pequeno e mais saboroso, possui formato parecido com o de uma uva, coloração vermelho intenso, tanto da casca quanto da polpa do fruto; baixo índice de acidez; teores elevados de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos e licopeno (Junqueira et al., 2011; Vieira et al., 2014; Loro, 2015).

2.3. Molho e extrato de tomates

Os principais produtos derivados do tomate são o extrato concentrado e o molho pronto, que são obtidos a partir do fruto inteiro ou em pedaços. A diversificação dos produtos vem ocorrendo de forma a atender as necessidades do consumidor, que devido à falta de tempo para preparar refeições tem buscado pelo consumo de alimentos de fácil preparo (Carvalho & Pagliuca, 2007; Italian Food, 2018). Dessa forma, o uso de extratos e molhos de tomates tem aumentado nos últimos anos, já que atendem a essa demanda da população, por ser produtos práticos e de fácil preparo (Camargo et al., 2006; Vieira, 2016).

O molho de tomate é definido pela ANVISA, como sendo, um condimento feito à base de tomate e acrescido de ingredientes como cebola, manjeriço, sal, óleo, alho e vários outros condimentos para conferir sabor. Sendo assim, surgiram os molhos com variações de sabores e mais sofisticados, que oferecerem maior praticidade, cor e sabor as refeições, entre outros atributos. Já o extrato de tomate, pode ser definido, como produto obtido da polpa de frutos do tomateiro, devendo conter, no mínimo 6 % de sólidos solúveis naturais de tomate, podendo ser adicionado sal e/ou açúcar (Brasil, 2005; Santos, 2014; Italian Food, 2018).

O processamento industrial destes produtos passa por diversas etapas, desde as mais básicas como o recebimento, lavagem com água clorada, seleção manual, a qual consiste na retirada dos tomates impróprios para o processamento, até as etapas que são diferenciadas para o molho e para o extrato de tomate.

Para preparação do molho, após ser feita a seleção, os tomates são levados inteiros para um equipamento com aquecimento de vapor, cuja finalidade é amolecer a casca dos mesmos. A temperatura nesse processo deve ser de 100 °C e o tempo de permanência dos tomates dentro do equipamento deve variar entre 30 a 50 segundos, dependendo da variedade do tomate utilizado. Depois de retirada a casca, os tomates são encaminhados para uma fatiadeira, a qual os transforma em tamanhos pequenos para ser efetuado o seu cozimento em temperaturas de 95 °C a 97 °C, variando o tempo de 18 a 25 minutos, o qual ocorre em um equipamento com aquecimento de vapor. Ao mesmo tempo em que se processa o tomate, as cebolas e os demais ingredientes que compõem a formulação também devem ser preparados para posterior mistura e cozimento. Por fim, o produto final é pasteurizado, processo que consiste no tratamento térmico do produto, elevando sua temperatura rapidamente de 92 °C a 96 °C, com a finalidade de eliminar toda a carga bacteriana presente no produto. Após a pasteurização o produto está pronto para ser envasado (Santos, 2014; De Oliveira & Santos, 2015; Italian Food, 2018).

Já para o extrato, os tomates, após serem selecionados são encaminhados a uma fatiadeira para obtenção de pedaços menores, com o objetivo de facilitar a extração do suco de sua polpa. Nesta etapa, o triturador

deve ser adequado garantindo que as sementes dos tomates não se fragmentem, pois, as mesmas afetam de forma negativa a textura do produto final. Em seguida, é realizado o aquecimento a temperatura de 90 a 95 °C com o objetivo de inativar as enzimas presentes na casca. Após inativação enzimática, são realizados o despulpamento e a refinação do tomate, ocorrendo em duas etapas, sendo a primeira com a finalidade de separar a casca e a segunda etapa com a finalidade de separar as sementes da polpa. No entanto, ainda a um terceiro estágio, o qual consiste em homogeneizar o suco de tomate. Em seguida, o produto passa por um aquecimento a fim de concentrar a polpa, fazendo com que a água seja evaporada até atingir o grau de concentração desejado e então é submetido a pasteurização, da mesma forma descrita para o molho de tomate. Após ser pasteurizado, o extrato de tomate pode ser envazado e está pronto para o consumo (Rosa et al., 2011; Vieira, 2016; Italian Food, 2018).

Os tipos de processamentos empregados nas indústrias podem causar efeitos nos produtos e deterioração de componentes nutricionais, como é o caso da vitamina C, a qual é degradada durante o processamento térmico de frutas e hortaliças (Dewanto et al., 2002; Borguini, 2006). No entanto, outros componentes nutricionais presentes no tomate *in natura*, ficam mais concentrados quando são submetidos ao processamento, pois parte da água que contem no tomate evapora quando passam pelo processo de industrialização. Isso pode ser observado no licopeno, uma vez que não perde suas propriedades químicas ou medicinais quando concentrado ou cozido por longo tempo, sendo melhor absorvido pelo organismo humano quando são ingeridos na forma de molhos e extrato (Luz et al., 2016). Além disso, são fontes de vitaminas A e E, e elementos como Ca, Fe, K, Mg e Zn (TACO, 2011; Italian Food, 2018).

Diante dos benefícios nutricionais que o consumo de tomates e seus produtos oferecem para o organismo humano, principalmente em relação aos elementos químicos, é importante conhecer as funções que desempenham no organismo, além dos possíveis problemas que a deficiência ou até mesmo o excesso desses elementos podem causar.

2.4. Elementos essenciais e potencialmente tóxicos

Os elementos essenciais são substâncias nutritivas indispensáveis ao organismo, pois participam de diversas reações enzimáticas, além de serem extremamente importantes para diversos sistemas do corpo humano (como imunológico, respiratório, cardiovascular, cerebral, entre outros). No entanto, não são sintetizados pelos organismos vivos, havendo a necessidade de ser consumidos em alimentos que forneçam as quantidades que o organismo necessita, através de carnes, leites, ovos, legumes, frutas, verduras e leguminosas. Dessa forma, conhecer a essencialidade e toxicidade dos elementos se torna importante, uma vez que fazem parte da nossa dieta e dependendo dos níveis de concentrações podem acarretar efeitos prejudiciais ao nosso organismo.

Diante dos benefícios e riscos que os elementos químicos apresentam ao organismo humano, determinar as concentrações dos mesmos presentes em amostras de tomates *in natura*, molhos e extratos de tomate, é extremamente importante, uma vez que podem apresentar elementos essenciais que contribuem para a manutenção e funcionalidade do organismo, bem como os potencialmente tóxicos. Concentrações desses elementos acima do limite diário recomendado torna-se um risco a saúde do consumidor. Além disso, é possível avaliar se há perdas ou incrementos desses elementos durante o processamento de molhos e extratos. Sendo assim, existe a necessidade de desenvolver novos sistemas de preparo de amostra, que sejam eficientes e acessíveis a todos os laboratórios para que possa ser realizada a quantificação de elementos.

2.5. Preparo de amostra

Para que a amostra esteja na forma adequada para ser inserida no equipamento de análise e garantir que a espécie química de interesse seja preservada, se fazem necessários estudos de métodos de preparo de amostras, o qual é responsável por converter a amostra em uma forma adequada para posterior introdução em um equipamento de análise (Oliveira, 2003; Krug, 2010).

A etapa de preparo de uma amostra é a mais crítica dentro de toda a sequência analítica, já que é responsável por 30 % dos erros totais de uma análise e tem o maior gasto de tempo de uma sequência analítica (aproximadamente 60 %). Isso demonstra a importância da escolha adequada do método para o preparo da amostra de interesse, a fim de evitar erros, baixa frequência analítica e recursos financeiros (Oliveira, 2003; Krug, 2016).

Os erros que poderão ocorrer durante esta etapa, estão associados a perdas de elementos por volatilização ou adsorção, dissolução incompleta do elemento e contaminação, que pode ser proveniente de diversas fontes, tais como o ar, reagentes de baixo grau de pureza, além das impurezas provenientes da inadequada lavagem e descontaminação dos materiais. Sendo assim, por mais cuidados que se tenha durante esta etapa, uma desqualificação e falta de treinamento do analista, contribuem como fonte de erros (Krug, 2016).

Com isso, para se obter um preparo de amostra que seja eficiente, é necessário conhecer as características dos elementos que se desejam quantificar, as faixas de concentração desses elementos, a quantidade de amostra disponível, se há procedimentos já descrito na literatura, tempo que será gasto, os custos relacionados, os equipamentos e reagentes disponíveis e a experiência e qualificação do analista. Esses cuidados devem ser considerados para que se tenha um baixo consumo de reagente, menor espaço de tempo, mínima contaminação, análise livre de interferências e menor geração de resíduo, contribuindo com os princípios da química verde (Lenardão et al., 2003; Krug, 2016).

Dessa forma, os métodos de preparo de amostras podem ser divididos em via seca e via úmida. O método por via seca utiliza fornos tipo mufla e apresenta inconvenientes no preparo das amostras, tais como perdas de elementos por volatilização, elevado tempo de preparo e contaminações (Krug, 2010).

Já o método por via úmida, consiste no rompimento das ligações químicas através da adição de reagentes e uma fonte de energia simultaneamente. Geralmente, o método mais empregado por via úmida é a decomposição ácida, a qual consiste na adição de ácidos minerais como o HNO_3 ; HCl ; H_2SO_4 ; HClO_4 , entre outros; ou com a mistura destes ácidos. Os

mesmos podem ser adicionados com outros reagentes oxidantes para melhorar a decomposição da amostra, como é o caso do H_2O_2 , formando CO_2 e H_2O e deixando os analitos livres em solução. Dentre os ácidos, o mais empregado para decomposições por via úmida é o HNO_3 , uma vez que quase todos os nitratos são solúveis em água. Além disso, é um ácido eficiente no processo de oxidação da matéria orgânica, economicamente acessível e apresenta fácil purificação, além de ser um reagente químico com baixo nível de interferências na grande maioria das técnicas analíticas de análises (Krug, 2010; Pereira, 2014; Souza, 2018).

Para o preparo de amostra, podem-se utilizar os sistemas abertos como muflas, chapas de aquecimento e bloco digestor. Já nos sistemas fechados pode ser utilizado banhos ultrassônicos, fornos micro-ondas, entre outros. O sistema aberto é um dos métodos mais antigos, caracterizado, geralmente como simples e de baixo custo, sendo utilizado para a decomposição da matéria orgânica e inorgânica de um grande número de amostras. No entanto, apresenta algumas desvantagens relacionadas à eficiência de decomposição, tais como, elevado teor de carbono residual e a possibilidade de perdas de elementos voláteis, além do risco de contaminação pelo ambiente e perda de reagentes, necessitando da reposição de ácidos durante a decomposição, elevando os sinais de brancos, além prolongar o tempo de preparo (Nogueira, 2003; Krug, 2016; Souza, 2018).

Devido as desvantagens do preparo de amostras em sistema aberto, a utilização dos sistemas fechados tem sido cada vez mais empregado, principalmente para o preparo de amostras para posterior determinação de elementos voláteis. A possibilidade de explosão dos fracos durante a decomposição e/ou no momento de abrir o sistema, ocorrendo projeções em direção ao analista é a principal desvantagem desse sistema (Oliveira, 2003; Krug, 2016). Através da implementação do controle de temperatura e pressão nos equipamentos, o uso de sistema fechado se tornou mais seguro, mas elevou consideravelmente os custos das análises.

Os métodos de sistema fechado têm se destacado na literatura, principalmente para decomposição de elementos voláteis. Um exemplo é a decomposição assistida por radiação micro-ondas, inicialmente proposta em 1975, empregando fornos domésticos. Com os avanços da instrumentação

analítica, novos sistemas com radiação micro-ondas foram desenvolvidos, a fim de aperfeiçoar o procedimento de preparo das amostras. Além disso, esse sistema reduz o tempo de preparo de amostras e os problemas associados com perdas dos elementos voláteis e contaminação, além do aumento na velocidade das reações, devido as altas temperaturas e pressões (Krug, 2010). A energia micro-ondas é uma radiação eletromagnética não-ionizante que provoca movimento das moléculas em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna, causando o aquecimento pela interação entre as micro-ondas e as moléculas da amostra (Bressy, 2013; Krug 2016; Souza, 2018).

A decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas é uma técnica utilizada para diversos tipos de amostras. Contudo, nem todos os laboratórios de pesquisas podem ter acesso a esse equipamento, devido ao custo relativamente elevado para sua aquisição. Além disso, apresenta algumas desvantagens como a necessidade do uso de pequenas quantidades de amostra, afim de evitar a elevação da pressão interna e levar a explosões dos frascos no interior do forno micro-ondas (Oliveira, 2003; Pereira, 2014; Krug, 2016).

Sendo assim, existe a necessidade de desenvolver métodos alternativos de preparo de amostras, os quais minimizem as desvantagens como o custo relativamente elevado dos métodos com sistemas fechados. Assim, novos métodos estão sendo desenvolvidas buscando a mesma eficiência dos sistemas abertos já existentes comercialmente e reportados na literatura, sem perdas de elementos e reagentes por volatilização e que sejam acessíveis aos laboratórios de pesquisa.

O uso de condensadores convencionais é utilizado no preparo de amostras, pois eles promovem a mudança da fase vapor para a fase líquida. O primeiro relato da utilização desses condensadores foi feito em um artigo de revisão de Tölg, 1971, o qual mostrou-se eficiente ao preparar amostras permitindo o aumento da temperatura durante a decomposição sem que houvesse perdas de elementos ou espécies voláteis. Já em 2013, Ferreira e colaboradores publicaram um artigo de revisão, relatando o uso de um sistema de refluxo sobre os tubos digestores para uso em blocos digestores, esse

sistema era de um formato similar a um dedo. Na parte superior do sistema é colocada água, com a finalidade de manter a superfície fria, causando a condensação dos elementos voláteis e dos reagentes empregados no meio reacional. No entanto, esse sistema ainda apresentava alguns inconvenientes, como a temperatura da água na parte superior não permanecia suficientemente fria para o processo de condensação e não ocorria o alívio de pressão, pois o sistema de refluxo era colocado diretamente no tubo digestor, conforme apresentado na Figura 2.

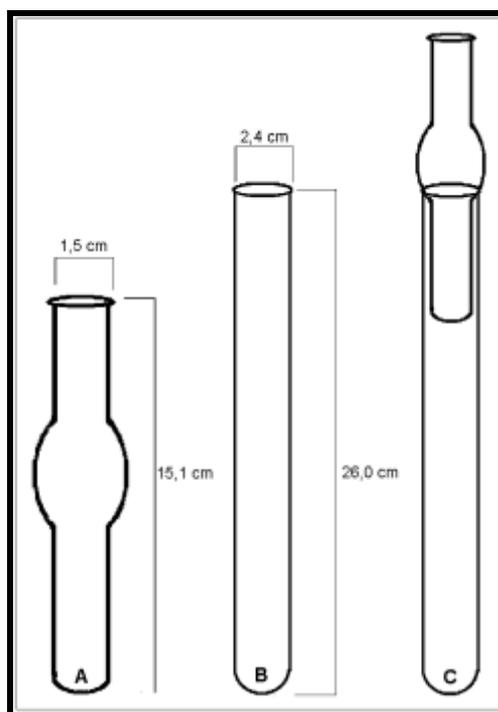


Figura 2 - Desenho esquemático do sistema de refluxo (A), tubo digestor (B) e (C) sistema de digestão com refluxo proposto por Ferreira e colaboradores.

Fonte: Ferreira e colaboradores, 2013.

Com base no sistema apresentado na Figura 2, em 2013, Oreste e colaboradores desenvolveram um novo desenho para o sistema de refluxo, para contornar os problemas de aquecimento e projeção da água contido no sistema de refluxo. Esse sistema consistiu em acoplar um tubo de vidro com recirculação de água com o auxílio de um encaixe confeccionado em politetrafluoretileno (PTFE), com uma ranhura lateral para o alívio da pressão, diminuindo inclusive a contaminação pelo ambiente, como pode ser observado

na Figura 3. Como pode ser observado, esse conjunto é acoplado a tubos digestores comerciais, que irá conter a amostra e os reagentes sendo posteriormente aquecidos em um bloco digestor. O sistema possui uma circulação contínua de água refrigerada, preservando o resfriamento da superfície do tubo condensador ao longo do tempo de trabalho, possibilitando a condensação dos vapores, o qual propicia a formação de um filme líquido de uma solução absorvedora, basicamente constituída de água e ácido. Quando utilizada uma quantidade de ácido adequada e uma temperatura de aquecimento acima do ponto de ebulição, por exemplo do HNO_3 , uma solução absorvedora com elevada força iônica é formada, a qual propicia a retenção dos elementos na forma de nitratos solúveis, que após a condensação retornam para o meio reacional (Pereira, 2014; Souza, 2018). O primeiro trabalho publicado na literatura com este novo modelo, foi apresentado por Oreste e colaboradores, em 2013, na determinação de Hg em amostras biológicas. Este elemento frequentemente apresenta perdas por volatilização no preparo de amostras em sistemas abertos, o que dificulta sua quantificação quando se utiliza esse sistema de preparo de amostras. No entanto, os autores obtiveram bons resultados na determinação, mostrando a elevada eficiência e segurança do novo sistema de refluxo. Deste então, esse novo sistema semi-fechado com refluxo já foi empregado satisfatoriamente para diversas amostras, tais como: goma xantana (Souza et al., 2015), erva-mate (Pereira et al., 2016), arroz (Oliveira et al., 2016), leite em pó (Oreste et al., 2016), suco industrializado (Pereira et al., 2018b), cereal infantil (Souza et al., 2019), entre outros.

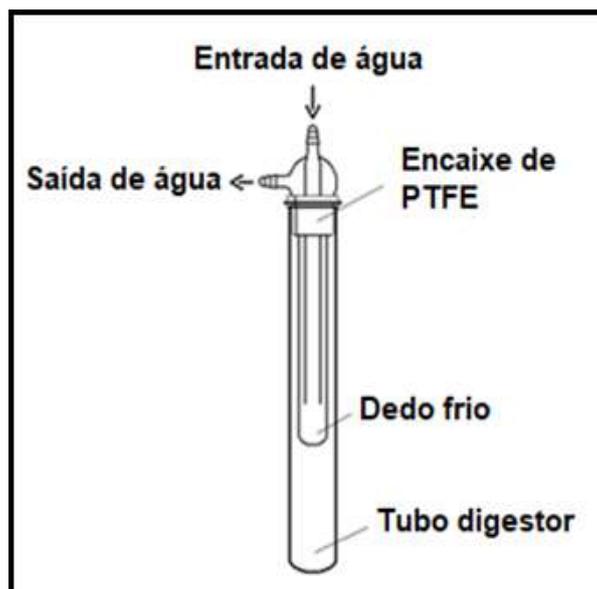


Figura 3 - Esquema do sistema de refluxo acoplado ao tubo digestor proposto por Orestes e colaboradores.

Fonte: Oreste e colaboradores, 2013.

Para amostras de frutas, o sistema de refluxo foi aplicado para de frutas vermelhas, como amora, framboesa, mirtilo e morango (Pereira, 2018). Essas amostras apresentam elevada quantidade de água, da mesma forma que os tomates. Sendo assim, é necessário investigar detalhadamente o preparo da amostra. A presença de água no meio reacional reduz o poder oxidante dos ácidos, além de gerar um aumento na produção dos vapores, o que pode resultar numa maior dificuldade da destruição da matéria orgânica e propiciar uma maior perda dos elementos voláteis, através do arraste dos analitos pelos vapores gerados no meio reacional.

Algumas alternativas de preparo são encontradas na literatura para os tomates e estão apresentados na Tabela 1. Em todas as situações, o que se busca é obtenção de uma etapa de preparo de amostras que propicie a decomposição completa da matriz da amostra sem perdas de elementos por volatilização, além de assegurar que esses elementos permaneçam livres em solução e na ausência de interferentes, que prejudicaria sua determinação através de determinadas técnicas de análise.

Tabela 1 - Métodos de preparo de amostras para tomates *in natura*, extratos e molhos relatados na literatura.

Amostras	Método do preparo da amostra	Analitos	Técnica(s)	Referência
Tomate	0,5 g de cada amostra + 6 mL de HNO ₃ + 1 mL de HClO ₄ . Decomposição em bloco digestor em sistema aberto	Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn	F AAS	Santos e colaboradores (2002)
Extrato de tomate	1 g de amostra + 7 mL de HNO ₃ + 1 mL de H ₂ O ₂ . Decomposição por radiação micro-ondas em sistema fechado	Cd, Cu, Fe, Pb, Sn e Zn	HR-ICP-MS	Yenisoy-Karakas (2012)
Tomate	0,3 g de amostra + 7 mL de HNO ₃ + 1 mL de H ₂ O ₂ . Decomposição por radiação micro-ondas em sistema fechado	Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Sn, Sr, V e Zn	ICP OES e ICP-MS	Bressy e colaboradores (2013)
Extrato de tomate enlatado e molho de tomate	1 g de cada amostra + 5 mL de HNO ₃ + 2 mL de H ₂ O ₂ . Decomposição por radiação micro-ondas em sistema fechado	As, Cd e Pb	GF AAS	Hadiani e colaboradores (2014)
Tomate, molhos e extratos de tomate	0,5 g de amostra + mistura HNO ₃ :HCl:H ₂ O ₂ = 6:2:2. Decomposição por radiação micro-ondas em sistema fechado	As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, Se e Zn	ICP-MS	OzturkOglu-budak; AkSahIn (2016)

F AAS: Espectrometria de absorção atômica em chama. HR-ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplada de alta resolução. ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. ICP-MS: Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado. GF AAS: Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.

Como pode ser observada na Tabela 1, a maioria dos trabalhos é com uso de sistema fechado, exceto o de Santos e colaboradores, 2002, o qual utilizou sistema aberto, porém com ácido perclórico que é um ácido altamente reativo e exige cuidados. Além disso, os trabalhos utilizam pequenas quantidades de amostras e elevada quantidade de ácidos e/ou misturas de ácidos, necessitando muitas vezes de elevadas diluições. Isso pode prejudicar a determinação de elementos em baixas concentrações, principalmente para a determinação de elementos potencialmente tóxicos e/ou quando utilizadas técnicas com baixa sensibilidade e suscetíveis a interferências provocadas pela presença de ácidos em altas concentrações.

Como já citado, o tomate é composto em sua maior parte por água, o que requer uma grande quantidade de amostra para possibilitar a detecção de elementos em baixas concentrações. Com isso, se torna necessário o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra que sejam eficientes e acessíveis a todos os laboratórios, para que possa ser realizada a quantificação de metais nesse tipo de amostra.

A maioria dos estudos de preparo de amostra para a quantificação de metais determina somente a concentração total dos elementos, dessa forma não é possível avaliar a toxicidade ou a essencialidade dos elementos para o organismo humano, pois o alimento ao entrar no sistema digestivo passa por diferentes transformações, não liberando totalmente os elementos para que o organismo possa absorver, uma vez que a matriz do alimento não é totalmente degradada. Sendo assim, estão sendo desenvolvidos estudos de bioacessibilidade e biodisponibilidade, visando avaliar o quanto é liberado do alimento para posterior absorção pelo organismo (Minekus et al., 2014; Do Nascimento da Silva et al., 2015; Souza et al; 2018; Pereira et al., 2018a).

2.6. Bioacessibilidade e Biodisponibilidade

A química analítica vem desenvolvendo novos métodos para determinar a concentração dos elementos em alimentos em geral. A concentração total de um nutriente em um alimento não é um indicador confiável para avaliar se o mesmo, após sua ingestão, fornece um valor essencial ou pode trazer riscos à

saúde do consumidor, pois não é possível relacionar com a quantidade que pode ser liberada ou absorvida por nosso organismo (Minekus et al., 2014; Souza et al., 2019).

Para saber se as concentrações dos analitos estão em níveis essenciais ou tóxicos, é necessário avaliar o comportamento do alimento no sistema digestivo, estudando as três principais etapas: boca, estômago e intestino (Minekus et al., 2014; Do Nascimento da Silva et al., 2018; Pereira et al., 2018). Sendo assim, estudos de bioacessibilidade e biodisponibilidade vêm sendo desenvolvidos, a fim de permitir uma melhor avaliação dessa interação dos nutrientes presentes nos alimentos com o sistema gastrointestinal.

Os estudos da fração bioacessível referem-se à quantidade do elemento que é liberado de sua matriz no trato gastrointestinal, tornando-se disponível para a efetiva absorção intestinal. Já a fração biodisponível refere-se ao teor do composto ou do elemento que é absorvido pelo organismo humano a partir do trato gastrointestinal e está disponível para ser utilizado nas funções fisiológicas (Fernández-Garcia et al., 2009; Do Nascimento da Silva et al., 2013; Minekus et al., 2014; Pereira et al., 2018a; Souza et al., 2018).

As determinações das frações, bioacessível e biodisponível, podem ser realizadas, através de experimentos *in vivo* ou *in vitro*. Os testes *in vivo*, geralmente são feitos utilizando cobaias humanas ou animais, os quais possuem o sistema digestivo semelhante ao do ser humano como macacos, ratos ou coelhos. Os estudos são realizados basicamente por balanço de massa, subtraindo-se a quantidade desse elemento excretado pelo animal da quantidade ingerida, ou monitorando a concentração do elemento de interesse no plasma sanguíneo. No entanto, esse método apresenta várias limitações, pois necessitam de um tempo longo de análise, são caros, invasivos, dependem de fatores fisiológicos intrínsecos de cada espécie e devem assegurar o bem estar das cobaias através de diversas diretrizes por meio dos princípios éticos para o uso de seres vivos em estudos científicos (He et al., 2010; Etcheverry et al., 2012; Peixoto et al., 2013; Carbonell-Capella et al., 2014; Souza et al., 2018).

Já os testes *in vitro*, apresentam-se como uma alternativa, uma vez que apresentam menor tempo e custo. Esse método simula as condições

fisiológicas e de digestão no trato gastrointestinal utilizando reagentes bioativos para o preparo das soluções digestivas, como saliva, suco gástrico, suco duodenal e bile. No entanto, para uma boa reprodutibilidade e repetibilidade deste método, é necessário reproduzir de forma idêntica e controlar a temperatura, pH, movimentos peristálticos e a composição química da saliva, do suco gástrico, do suco duodenal e do suco biliar. Sendo assim, é necessário compreender as funções de cada parte do sistema digestivo humano após a ingestão dos alimentos (Minekus et al., 2014; Do Nascimento da Silva et al., 2015; Peixoto et al., 2016; Do Nascimento da Silva et al., 2017).

A primeira etapa do sistema digestivo é a boca, porta de entrada dos alimentos, onde inicia-se o processo de trituração e o alimento é misturado aos fluídos salivares, os quais são excretados pelas glândulas parótidas, submaxilar, sublingual e entre outras glândulas menores. A saliva apresenta pH médio de 6,7, é rica em mucina, que tem função de lubrificação, e α -amilase, a qual tem a função de degradar o amido em maltose ou a quebra da celulose em frutas e vegetais. O bolo alimentar, posteriormente, passa pelo esôfago até chegar, por meio de movimentos peristálticos, ao estômago, onde ocorre a segunda etapa (Versantvoort et al., 2005; Hur et al., 2011; Minekus et al., 2014).

O estômago, têm como função armazenar temporariamente o alimento e liberar de forma lenta para o duodeno. Além disso, apresenta uma elevada acidez devido à presença de HCl, o qual é utilizado para eliminar as bactérias e desnaturar as proteínas, convertendo o pepsinogênio em pepsina, que atua na degradação de proteínas gerando aminoácidos, oligopeptídios e polipeptídios. No jejum, o pH gástrico é de 1,5 a 2, podendo subir temporariamente para pH de 3 a 7, logo após as refeições. O esvaziamento gástrico é determinado por três fatores: volume da refeição, pressão osmótica e conteúdo calórico. A taxa de liberação para o duodeno depende do alimento, por exemplo, gorduras, carboidratos e proteínas, apresentam uma taxa de liberação de 2 kcal min^{-1} , variando o tempo de 60 a 227 min. Já as refeições líquidas, apresentam um tempo de esvaziamento variando de 10 a 60 min. Além disso, é nesta etapa, que ocorre a mistura do alimento com as secreções gástricas para produzir o quimo (Versantvoort et al., 2005; Hur et al., 2011; Minekus et al., 2014).

Após o tempo de residência no estômago, o quimo entra no intestino delgado, e a quebra das moléculas é completada, pois ocorre a liberação dos fluídos pancreáticos, da bile e o entérico. Os fluídos pancreáticos contêm tripsinogênio, quimotripsinogênio, procarboxipeptidases, pro-elastases, amilase, ribonuclease e desoxirribonuclease que são responsáveis pela finalização da digestão, além de conter bicarbonato (HCO_3^-), que atua na neutralização da acidez do quimo. A bile é uma mistura complexa de água, bicarbonato de sódio (NaHCO_3), sais biliares, bilirrubina, colesterol, entre outros, que auxiliam na digestão da gordura. Já o suco entérico, é uma secreção intestinal volumosa (3L/dia) contendo, principalmente, NaCl e poucas enzimas, como sacarase, lactase, maltase e nucleotidasas (Versantvoort et al., 2005; Hur et al., 2011; Minekus et al., 2014).

Os produtos finais da digestão gastrointestinal são o quilo e o bolo fecal. O quilo, contém os nutrientes que atravessa a parede do intestino e vão para a corrente sanguínea e, assim, os componentes são distribuídos para todas as células do corpo. Já o bolo fecal, é o que será excretado e contém todo o resíduo que não foi absorvido pelo corpo humano. Sendo assim, a absorção de todos os elementos presentes nos alimentos pode ser afetada pelas propriedades físicas e bioquímicas, como a solubilidade, teores de fibras e proteínas, entre outros fatores. Além disso, a composição do alimento também é um fator limitante, pois pode dificultar ou facilitar a liberação dos elementos, influenciando então a sua bioacessibilidade (Minekus et al., 2014; Do Nascimento da Silva et al., 2018; Souza et al., 2018).

Estudos de bioacessibilidade em amostras de tomates e derivados são importantes, uma vez que, na literatura são relatados somente estudos de determinação da concentração total, não correlacionando com a liberação desta concentração no sistema digestivo. Sendo assim, é necessário estudos de bioacessibilidade, já que apresentam um elevado consumo e o uso de técnicas analíticas sensíveis para a determinação da fração total e bioacessível em amostras de tomates e derivados.

2.7. Técnicas para quantificação de metais

Para a quantificação de metais é de extrema importância a escolha de técnicas analíticas que apresentem uma boa sensibilidade, detectabilidade e precisão, já que a concentração do elemento presente na amostra é um fator limitante (Krug, 2010). A literatura reporta o uso de diferentes técnicas para quantificação de elementos, tais como a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) ou em forno de grafite (GF AAS) ou de emissão atômica em chama (F AES); espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES); espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Skoog, 2002; Holler et al., 2009). Dentre as técnicas instrumentais citadas, as que utilizam o plasma como fonte de atomização são as mais atrativas, por serem multielementares, com maior destaque para o ICP-MS, que apresenta maior detectabilidade e menores limites de detecção (LD). Já a técnica de ICP OES, apresenta parâmetros de mérito próximos às técnicas de F AAS e MIP OES (Holler et al., 2009; Lima et al., 2016).

Apesar das técnicas multielementares serem atrativas, normalmente utilizam argônio para formação e manutenção do plasma, o que atribui um alto custo a essa técnica, devido ao elevado consumo desse gás. Uma alternativa, frente ao alto custo dessas técnicas que utilizam plasma de argônio, é a técnica de MIP OES, já que o plasma é mantido através do nitrogênio retirado do ar, reduzindo significativamente os custos de operação (Li et al., 2013; Lima et al., 2016; Agilent Technologies, 2016).

No MIP OES, o processo de formação do plasma se dá quando um fluxo momentâneo de gás argônio é liberado e, então, um campo magnético para excitação do gás é gerado. Logo após a formação do plasma, o gás argônio é substituído pelo gás nitrogênio, o qual é mantido durante todo o tempo de funcionamento. A ignição é feita com argônio devido a necessidade de uma maior energia, pois o nitrogênio precisa ser primeiramente dissociado para a sua posterior ionização. O plasma de nitrogênio atinge uma temperatura de 5.000 °C, isso faz com que essa técnica tenha menor sensibilidade para alguns elementos em relação ao plasma de argônio, que pode chegar a uma

temperatura de até 10.000 °C (Li et al., 2013; Karlsson et al., 2015; Agilent Technologies, 2016).

O sistema de introdução de amostra consiste em uma bomba peristáltica, que leva a solução até o nebulizador, local em que ocorrerá a conversão do líquido em aerossol. As finas gotículas do aerossol são separadas em uma câmara de nebulização e introduzidas por meio de um gás de arraste diretamente para a região do plasma. Ao atingir o plasma, o aerossol se transforma em átomos, moléculas e íons. A radiação emitida pela espécie excitada no plasma é coletada através de uma série de componentes ópticos, dispersa por um monocromador, e então é encaminhado ao detector (Holler et al., 2009; Jankowski & Reszke, 2010; Agilent Technologies, 2016).

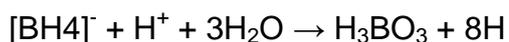
No entanto, as técnicas podem apresentar interferências, as quais podem ser não espectrais ou espectrais. Já as interferências espectrais são causadas pela sobreposição de linhas de outros elementos com o elemento de interesse. No caso das não espectrais, as interferências químicas, de ionização e efeitos de matriz podem ser causadas por diferentes razões, tais como, a presença de elementos facilmente ionizáveis em elevadas concentrações e mudanças nas propriedades físicas da solução que poderão afetar a formação do aerossol, eficiência de seu transporte e a energia do plasma. Para contornar os problemas de interferências não espectrais, a literatura tem reportado algumas alternativas, como: a diluição da amostra, emprego da padronização interna, método de adição de analito ou separação da matriz da solução (Zhang & Wagatsuma, 2002; Holler et al., 2009).

Uma alternativa para contornar essas interferências é o uso da geração química de vapor (CVG), a qual transforma a espécie de interesse em um composto volátil para posterior transporte do vapor até um instrumento de análise. Além do aumento da eficiência de transporte dos elementos, devido a sua separação prévia da matriz, o que resulta na melhora da exatidão; seletividade, devido à redução significativa dos interferentes e dos LDs, satisfazendo os interesses para determinação de elementos traço (Welz & Sperling, 1999; Takase et al., 2002; Welna et al., 2017; Machado, 2018).

A geração de hidretos, recebe destaque dentre as técnicas de CVG, pois ocorre a partir da formação de compostos voláteis por meio de uma reação química, na qual o analito em solução é convertido seletivamente à fase

gasosa, na forma de um hidreto volátil. Assim, o analito é separado da matriz e transportado de maneira efetiva, na sua forma gasosa, até a fonte de atomização/ionização. Dentre os reagentes redutores mais utilizados para converter o elemento para o seu respectivo hidreto (forma volátil), o borohidreto de sódio (NaBH_4) apresenta-se como sendo o mais utilizado. Geralmente, a solução de NaBH_4 é preparada em meio alcalino, estabilizando-a, o que a torna mais eficiente, melhorando a reprodutibilidade, associada à uma reação em meio homogêneo e com cinética mais definida. Já em relação ao ácido, o mais utilizado é o HCl , porém outros ácidos como HNO_3 e H_2SO_4 podem ser utilizados, sendo a concentração ideal dependente do analito em estudo. Com isso, a concentração da solução redutora, da solução ácida e do agente estabilizante devem ser otimizadas para cada analito de interesse, para garantir uma boa reprodutibilidade (Dédina & Tsalev, 1995; Takase et al., 2002; Vieira, 2007).

A técnica possibilita a formação de hidretos voláteis de elementos como As, Bi, Cd, Ge, Hg, In, P, Pb, Sb, Se, Sn, Te e Ti. O mecanismo para a geração de hidretos voláteis é demonstrado a seguir (Equação 1) e caracteriza-se pela sua rapidez, onde “E” representa o analito de interesse, que é transformado na forma de hidreto volátil, podendo ser conduzido até o atomizador; “m” é o estado de oxidação do analito e “n” é o número de coordenação do hidreto formado (Takase et al., 2002; Machado, 2018; D’ulivo et al., 2011).



O acoplamento da geração de hidretos (HG) às técnicas espectroanalíticas, tais como a espectrometria de absorção atômica com chama (HG-FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (HG-GFAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (HG-ICP OES), possibilita que os elementos que geram hidretos sejam determinados em baixas concentrações (Machado, 2018). Além destas técnicas, é possível acoplar a geração de hidretos com a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (HG-MIP OES), através

do acessório desenvolvido pela empresa Agilent Technologies, chamado MSIS (sistema de introdução de amostra multimodo, popularmente chamado de “*multimode*”), permitindo a introdução de amostras por meio de geração de vapor ou de nebulização. A Figura 4 representa o sistema de introdução MSIS, que permite a introdução da solução de amostra por nebulização convencional e geração de hidretos, simultaneamente (Agilent Technologies, 2016).

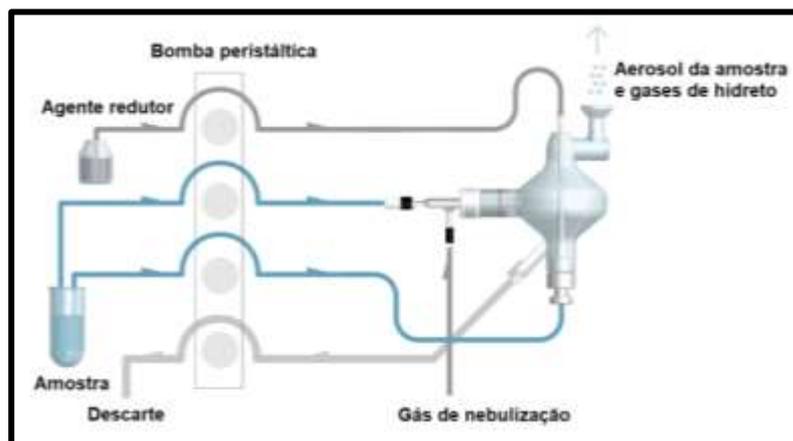


Figura 4 - Esquema do sistema *multimode* (MSIS) para introdução de amostra no MIP OES

Fonte: Agilent Technologies, 2016.

Há relatos de trabalhos na literatura que utilizam a determinação simultânea de elementos formadores de hidretos e elementos não formadores de hidretos utilizando o sistema MSIS para introdução de amostras. Sendo assim, Matusiewicz e Slachciński, 2009, utilizaram o MSIS para determinação de elementos formadores e não formadores de hidretos por MIP OES, utilizando soluções de NaBH_4 estabilizada em meio de NaOH 0,1 % (m/v), permitindo a quantificação de elementos na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ para alguns elementos, quando comparado com o sistema de introdução de amostras convencional por nebulização. Recentemente, Souza e colaboradores, 2019, utilizaram o sistema para determinação de elementos formadores e não formadores de hidretos em amostras de cereais infantis por MIP OES com MSIS, utilizando a concentração de soluções de NaBH_4 0,5 % (m/v) estabilizada em meio de NaOH 0,5 % (m/v).

3. Objetivos

3.1. Objetivos gerais

Determinar a concentração total e bioacessível de metais em tomates *in natura*: paulista, italiano, gaúcho e cereja, além de diferentes marcas de molhos e extratos de tomate pela técnica de MIP OES, utilizando o sistema MSIS para introdução de amostras.

3.2. Objetivos específicos

- Desenvolver um método de preparo de amostra de tomate por decomposição ácida com uso do sistema de refluxo;
- Avaliar todos os parâmetros de mérito para a determinação multielementar do MIP OES com o sistema MSIS;
- Aplicar o método de preparo de amostra desenvolvido para a determinação da concentração total em amostras de tomates *in natura* das cultivares: gaúcho, italiano, paulista e cereja; molhos de tomates e extratos de tomate de três marcas diferentes;
- Determinar a concentração total de Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Pb e Zn nas amostras de tomate *in natura*, molhos e extratos por MIP OES com o sistema *multimode*;
- Aplicar o método de digestão *in vitro* para determinação da fração bioacessível em amostras de tomate *in natura*, molhos e extratos;
- Determinar a concentração da fração bioacessível de Ba, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de tomate *in natura*, molhos e extratos por MIP OES com sistema de introdução de amostra MSIS;
- Validar os resultados de concentração através do balanço de massa entre os valores encontrados para a concentração total, bioacessível e não bioacessível.
- Correlacionar os resultados obtidos com os limites diários recomendados de ingestão para os elementos determinados.

4. Materiais e métodos

4.1. Instrumentação

Para a determinação dos elementos Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Pb e Zn foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) modelo Agilent 4200 (Agilent Technologies, Austrália) equipado com um nebulizador OneNeb e uma câmara de nebulização *Multimode Sample Introduction System* (MSIS, “*multimode*”). O nitrogênio utilizado para manter o plasma é extraído do ar atmosférico por meio de um gerador de nitrogênio modelo 4107 (Agilent Technologies, Austrália). As medidas foram realizadas em triplicata com velocidade da bomba de 15 rpm, tempo de aspirar as amostras de 15 s, tempo de estabilização de 15 s, tempo de leitura de 3 s e correção automática dos sinais de fundo por meio de subtração entre espectros do branco e das amostras. Os demais parâmetros instrumentais utilizados estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros instrumentais utilizados para as determinações multielementares por MIP OES.

Analito	Comprimento de onda (nm)	Posição de visualização do plasma (mm)	Vazão de nebulização (L min ⁻¹)
Ba	455,4	10	0,65
Ca	393,3	10	0,60
Cd	228,8	10	0,55
Cu	324,7	0	0,60
Fe	371,9	0	0,75
Hg	253,6	0	0,75
K	766,4	10	1,00
Li	670,7	0	1,00
Mg	285,2	10	0,70
Mn	403,0	0	0,85
Mo	379,8	0	0,75
Pb	405,7	-10	0,70
Zn	213,8	0	0,55

Todas as amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica modelo AR 2140 (Ohaus Adventurer, EUA), com uma resolução de 0,1 mg e tara máxima de 210 g. Para a decomposição ácida e estudos de bioacessibilidade as amostras de tomate *in natura* foram homogeneizadas em um mixer com potência de 400 watts (Philips Walita, Brasil). Já as amostras de molho e extratos foram utilizadas diretamente dos sachês. Na decomposição ácida foi utilizado um bloco digestor modelo MA-4025 (Marconi, Brasil). Em cada tubo digestor foi acoplado um sistema de refluxo com recirculação de água a 15 ° C, mantido por uma unidade de refrigeração modelo Q MA083 (Marconi, Brasil).

Para a determinação da fração bioacessível, utilizou-se no preparo das amostras um pHmetro modelo PHS-3B (PHtec, Brasil), um banho Dubnoff com agitação e aquecimento a 37 °C modelo Q226M2 (Quimis, Brasil) e uma centrífuga de velocidade máxima de 10.000 rpm modelo 5804 (Eppendorf, Alemanha).

4.2. Reagentes

Os reagentes utilizados para este estudo foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas utilizando água desionizada, a qual foi obtida a partir de um sistema de destilação de vidro, modelo MA078/5 (Marconi, Brasil) e, posteriormente, desionizada passando através de uma coluna, modelo CS1800 Evolution (Permutation, Brasil). A solução multielementar dos analitos foi preparada a partir da solução estoque nº 6 para ICP (Sigma-Aldrich, Alemanha) contendo 100 mg L⁻¹ de cada um dos analitos. Já para o Hg foi utilizado a solução monoelementar de 1.000 mg L⁻¹ (Sigma-Aldrich, Alemanha). O HNO₃ (Vetec, Brasil) utilizado na etapa de preparo de amostra e o HCl (Qhemis, Brasil) foram bidestilados abaixo do ponto de ebulição em um destilador de quartzo, modelo MA-075 (Marconi, Brasil). Para esta etapa também foi utilizado H₂O₂ 30 % (v/v) (Synth, Brasil).

Na geração química de vapor, foram utilizadas soluções de NaBH₄ 0,5 % (m/v) estabilizadas em meio de NaOH 0,5 % (m/v) e HCl 2 % (m/v) (Qhemis, Brasil). Para os estudos de bioacessibilidade foram utilizados os seguintes reagentes: α - *Amylase* a partir de *Aspergillus oryzae*, Pepsina, Bile e

Pancreatina 3x (Sigma, EUA); $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Vetec, Brasil), NaOH (Vetec, Brasil), KCl (Merck, Alemanha), NaCl (Merck, EUA), NaHCO_3 (Synth, Brasil), $\text{MgCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (Sigma, EUA), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Synth, Brasil), HCl (Qhemis, Brasil), KH_2PO_4 (Sigma-Aldrich, EUA).

Todos os materiais e vidrarias utilizados foram lavados com água e detergente e, em seguida ficaram por 48 horas imersos em HNO_3 10 % (v/v). Posteriormente foram enxaguadas com água desionizada e secas a temperatura ambiente antes de seu uso.

4.3. Amostra

As amostras de tomates de diferentes cultivares como gaúcho, italiano e tomate cereja 1 foram adquiridas de produtores do interior da cidade de Pelotas, RS e a cultivar paulista e tomate cereja 2 (*sweet grape*) foram adquiridas no comércio local do mesmo município. Todas as amostras foram lavadas com água desionizada e homogeneizadas, com cascas e sementes, com o auxílio de um processador de alimentos doméstico. Ao fim do processo, as amostras foram acondicionadas em frascos de polipropileno (PP) de 50 mL, identificadas e congeladas em um freezer a -16°C .

Foram utilizadas três amostras de molhos de diferentes marcas, denominadas A, B e C e três amostras de extratos de tomates de diferentes marcas, também denominadas A, B e C. Todos os molhos e os extratos, respectivamente, com os mesmos tipos de ingredientes em sua formulação, adquiridas no comércio da cidade de Pelotas, RS.

4.4. Teor de umidade

O teor de umidade foi realizado nas amostras de tomate *in natura*, molhos e extratos, para saber a quantidade de água presente em sua composição. Esse estudo é importante, uma vez que a quantidade de água vai influenciar na eficiência dos reagentes adicionados durante o preparo das amostras. Para a determinação, foram pesadas aproximadamente 5 g das diferentes amostras diretamente em béqueres, as quais foram posteriormente levadas ao aquecimento em estufa a uma temperatura de aproximadamente 105°C por 3 h, conforme metodologia descrita por Adolfo Lutz, 2008. Após, as

amostras foram retiradas da estufa e deixadas em um dessecador até chegarem à temperatura ambiente para proceder à pesagem das mesmas. Esse processo foi realizado até as amostras adquirirem o peso constante.

4.5. Procedimento de preparo da amostra

O preparo das amostras foi realizado em bloco digestor com sistema de refluxo apresentado na Figura 3, reproduzindo a mesma quantidade de massa, volume de HNO_3 e H_2O_2 do trabalho descrito por Pereira e colaboradores, 2018. Já a temperatura e o tempo de digestão foram otimizados, variando em 150 e 200 °C e 1, 2, 3 e 4 h, respectivamente. Após as condições otimizadas, foram pesadas 5,0 g para os tomates *in natura* e 4,0 g para os molhos e extratos de tomates, equivalente a 0,5 g da massa seca, diretamente nos tubos de digestão e com posterior adição de 5 mL de HNO_3 . Logo após, acoplou-se o sistema de refluxo e o sistema foi encaminhado ao bloco a 150 °C por 3 h. Após as soluções foram retiradas do bloco para resfriamento até temperatura ambiente, nas quais foram adicionados 1 mL de H_2O_2 e as amostras retornaram ao bloco por mais 1 h na mesma temperatura. Ao final da decomposição as soluções resultantes das amostras foram aferidas a 20 mL com água desionizada.

Testes de adição de analito foram realizados nas amostras de tomate paulista e molho de tomate A, para validação do método em três diferentes níveis de concentração para cada analito. Todas as soluções resultantes da decomposição ácida foram diluídas 5x, considerando os 5 mL de HNO_3 adicionados, para uma concentração ácida máxima de 5 % (v/v) de acordo com as recomendações de trabalho descrito pelo fabricante do equipamento (Agilent Technologies, 2016).

4.6. Método comparativo – Decomposição ácida em sistema fechado

Para estudo comparativo entre método, foi utilizado uma decomposição ácida em sistema fechado em frascos de politetrafluorotileno (PTFE) em bloco digestor. Foram pesadas, a massa referente a 0,1 mg de massa seca de cada amostra, sendo aproximadamente 0,88 g para extrato de tomate e de 1 g para

os tomates paulista e cereja A diretamente nos frascos de PTFE e foi adicionado 2,5 mL de HNO_3 . Em seguida, os frascos foram completamente fechados e encaminhados ao bloco digestor por 4 horas a uma temperatura de 140 °C. Após este período, os frascos foram retirados do bloco digestor e deixados em repouso até o dia seguinte, a fim de retornarem a temperatura ambiente e diminuir a temperatura e a pressão. Ao final, abriu-se os frascos e as soluções foram transferidas para frascos de PP e avolumadas a 20 mL com água desionizada. A Figura 5 apresenta o frasco de PTFE utilizado e o bloco digestor utilizado nesse método.



Figura 5 – Frasco de PTFE fechado (A) e bloco digestor (B).

4.7. Fração bioacessível

Para os estudos de bioacessibilidade, utilizou-se o processo de digestão *in vitro* que consiste na simulação das três principais etapas (boca, estômago e intestino) do sistema digestivo humano, o qual foi adaptado de Minekus e colaboradores, 2014.

No desenvolvimento deste estudo, foram pesados aproximadamente 5 g de cada amostra de tomate, molho e extrato de tomate em frascos de PP. Na primeira etapa, 4 mL de saliva sintética e 1 mL de CaCl_2 7,5 mmol L^{-1} foram adicionados diretamente as amostras, o pH da solução foi ajustado para 7 com a adição de NaOH 1 mol L^{-1} e, posteriormente encaminhadas ao banho Dubnoff com aquecimento a 37 °C e agitação, por 10 min. Na segunda etapa, foram adicionados 9,1 mL de suco gástrico sintético, 700 μL de CaCl_2 2 mmol L^{-1} e HCl 1 mol L^{-1} , para ajustar o pH da solução para 3, e novamente encaminhadas ao banho Dubnoff com aquecimento a 37 °C e agitação por 2 h. Já na terceira etapa, adicionou-se 18,5 mL de suco intestinal, 1,35 mL de CaCl_2

9 mmol L⁻¹ e NaOH 1 mol L⁻¹, para ajustar o pH a 7, e encaminhou-se as soluções novamente ao banho à 37 °C com agitação por mais 2 h.

Após as soluções foram colocadas em um banho de gelo por 20 min para inativação da atividade enzimática e, posteriormente, centrifugadas por 10 min a 10.000 rpm para separação da fração bioacessível (sobrenadante), a qual foi utilizada para determinação dos analitos por MIP OES e da fração não bioacessível (parte sólida). A Figura 6 apresenta a amostra de molho de tomate após a simulação das três etapas (A) e após a centrifugação (B). Para a determinação dos analitos no sobrenadante por MIP OES, este foi diluído 3x para se obter no máximo 3 % (m/v) de sólidos totais dissolvidos, seguindo as recomendações do fabricante do equipamento (Agilent Technologies, 2016).

Já a fração não bioacessível (parte sólida) foi utilizada para uma nova decomposição ácida, a fim de validar os resultados de bioacessibilidade, conforme trabalho realizado por Souza e colaboradores, 2019. O método de preparo seguiu conforme já descrito no item 2.4 para a decomposição ácida total.

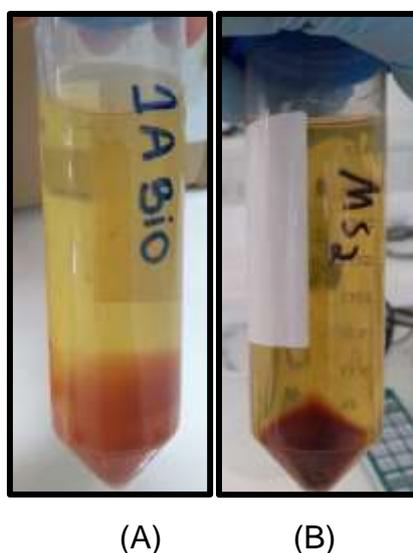


Figura 6 – Amostra de molho de tomate após as três etapas de digestão (A) e após a centrifugação com o sobrenadante e a parte sólida (B).

5. Resultados e discussão

5.1. Parâmetros de mérito para determinação das concentrações totais de metais

Os parâmetros de mérito para determinação multielementar das concentrações totais obtidos por MIP OES com o sistema *multimode* para introdução da amostra, estão apresentados nas Tabelas 3. As curvas analíticas foram construídas na mesma concentração ácida das amostras. Para o K a curva foi aumentada com adição de concentrações a partir do padrão monoelementar de K, devido as amostras apresentarem grandes concentrações desse elemento nas amostras.

Tabela 3 - Parâmetros de mérito obtidos por MIP OES para as determinações das concentrações totais de metais

Elementos	Faixa de Calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	a ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	R^2	$\text{LD}_{(m)}$ (mg kg^{-1})	$\text{LQ}_{(m)}$ (mg kg^{-1})
Ba	25 – 200	488	0,999	0,026	0,086
Ca	25 – 200	726	0,996	0,034	0,112
Cd	25 – 200	38	0,999	0,025	0,082
Cu	25 – 200	199	0,999	0,025	0,082
Fe	25 – 200	18	0,994	0,071	0,234
Hg	25 – 200	109	0,999	0,223	0,736
K	525 – 5200	87	0,999	0,023	0,076
Li	25 – 200	1.889	0,999	0,038	0,125
Mg	25 – 200	340	0,999	0,036	0,119
Mn	25 – 200	65	0,999	0,029	0,096
Mo	25 – 200	50	0,999	0,087	0,287
Pb	25 – 200	7	0,994	0,023	0,076
Zn	25 – 200	46	0,996	0,016	0,053

a : coeficiente angular; R^2 : coeficiente de correlação linear ao quadrado; $\text{LD}_{(m)}$: limite de detecção do método; $\text{LQ}_{(m)}$: limite de quantificação do método.

De acordo com os parâmetros de mérito apresentados na Tabela 3, observa-se bons coeficientes de correlação linear ao quadrado para todos os analitos investigados ($R^2 > 0,99$).

O LD e o limite de quantificação (LQ) foram calculados conforme as Equações de 2 a 5.

$$LD = \frac{3 \times RSD_{\text{branco}} \times BEC}{100} \quad \text{Equação 2}$$

$$LQ = \frac{10 \times RSD_{\text{branco}} \times BEC}{100} \quad \text{Equação 3}$$

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

$$SBR = \frac{(I_{\text{padrão}} - I_{\text{branco}})}{I_{\text{branco}}} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo: RSD: Desvio padrão da leitura do branco (n=10); BEC: Concentração equivalente do fundo; $C_{\text{padrão}}$: Concentração de um padrão da curva analítica; $I_{\text{padrão}}$: Intensidade do sinal de emissão do padrão da curva escolhido e I_{branco} : Intensidade do sinal de emissão do branco analítico; SBR: Razão entre o sinal de emissão e sinal de fundo.

5.2. Resultados das concentrações totais nas amostras de tomates

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das concentrações totais, além dos testes de adição de analito em diferentes concentrações para as amostras de tomate paulista *in natura* e molho de tomate A.

De acordo com os resultados, foram obtidos valores de recuperação na faixa de 80 a 116 % para os três diferentes níveis de adição dos analitos. Já o RSD obtido ficou em média inferior a 5,0 %, para o método exposto.

A exatidão do método proposto foi comprovada através de uma comparação entre o método de decomposição ácida com sistema de refluxo e o método de decomposição ácida em sistema fechado para as amostras de tomate paulista, tomate cereja A e extrato de tomate A. Os resultados podem ser observados na Tabela

Tabela 4 - Resultados dos testes de adição de analito para as amostras de tomate paulista *in natura* e molho de tomate A por MIP OES. (n = 3).

Analito	Adição (mg kg ⁻¹)	Paulista (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)	Adição (mg kg ⁻¹)	Molho A (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)
Ba	0	0,19 ± 0,01 (5,3)	-	0	0,23 ± 0,02 (8,7)	-
	1,2	1,18 ± 0,05 (4,2)	82	0,75	0,845 ± 0,041 (4,8)	82
	1,6	1,50 ± 0,07 (4,7)	82	1,5	1,68 ± 0,03 (1,8)	97
	2,4	2,19 ± 0,05 (2,3)	83	2,25	2,15 ± 0,07 (3,2)	85
Ca	0	61 ± 4 (6,5)	-	0	81 ± 7 (8,6)	-
	24	83 ± 4 (4,8)	92	50	132 ± 3 (2,3)	102
	48	105 ± 2 (1,9)	92	100	192 ± 9 (4,7)	111
	72	128 ± 6 (4,7)	93	150	220 ± 12 (5,4)	93
Cd	0	< LD _(m)	-	0	< LD _(m)	-
	1,2	1,04 ± 0,04 (3,8)	87	0,75	0,61 ± 0,02 (3,3)	81
	1,6	1,57 ± 0,07 (4,4)	98	1,5	1,42 ± 0,03 (2,1)	95
	2,4	2,16 ± 0,06 (2,8)	90	2,25	2,15 ± 0,08 (3,7)	95
Cu	0	0,56 ± 0,03 (5,4)	-	0	0,81 ± 0,01 (1,2)	-
	1,2	1,83 ± 0,09 (4,9)	106	0,75	1,42 ± 0,07 (4,9)	81
	1,6	2,30 ± 0,17 (7,4)	109	1,5	2,29 ± 0,11 (4,8)	99
	2,4	2,99 ± 0,11 (3,7)	101	2,25	2,89 ± 0,06 (2,1)	92
Fe	0	2,82 ± 0,20 (7,1)	-	0	6,03 ± 0,18 (3,0)	-
	60	58,9 ± 0,25 (0,4)	93	2,5	8,38 ± 0,63 (7,5)	94
	100	91,5 ± 1,55 (1,7)	89	5,0	11,4 ± 0,3 (2,6)	107
	140	140 ± 6 (4,3)	98	7,5	13,1 ± 0,7 (5,3)	94

Média ± desvio-padrão (desvio-padrão relativo); < LD_(m): Valores abaixo do limite de detecção do método.

Continuação.

Analito	Adição (mg kg⁻¹)	Paulista (mg kg⁻¹)	Recuperação (%)	Adição (mg kg⁻¹)	Molho A (mg kg⁻¹)	Recuperação (%)
Hg	0	< LD _(m)	-	0	< LD _(m)	-
	1,2	1,12 ± 0,04 (3,6)	93	0,75	0,77 ± 0,04 (5,2)	103
	1,6	1,38 ± 0,08 (5,8)	86	1,5	1,21 ± 0,04 (3,3)	81
	2,4	2,16 ± 0,06 (2,8)	90	2,25	1,80 ± 0,08 (4,4)	80
K	0	2171 ± 12 (0,5)	-	0	2751 ± 50 (1,8)	-
	1200	3260 ± 72 (2,2)	91	1500	4350 ± 118 (2,7)	107
	2400	4349 ± 221 (5,1)	91	3000	6038 ± 186 (3,1)	110
	3600	5587 ± 217 (3,9)	95	4500	7191 ± 144 (2,0)	99
Li	0	< LD _(m)	-	0	< LD _(m)	-
	1,2	1,27 ± 0,06 (4,7)	106	0,75	0,87 ± 0,05 (5,7)	116
	1,6	1,76 ± 0,08 (4,5)	110	1,5	1,74 ± 0,08 (4,6)	116
	2,4	2,46 ± 0,04 (1,6)	102	2,25	2,54 ± 0,04 (1,6)	113
Mg	0	99 ± 1 (1,0)	-	0	114 ± 4 (3,5)	-
	60	148 ± 1 (0,7)	82	50	159 ± 4 (2,5)	90
	100	197 ± 8 (4,1)	98	100	209 ± 5 (2,4)	95
	140	237 ± 4 (1,7)	99	150	238 ± 2 (0,8)	83

Média ± desvio-padrão (desvio-padrão relativo); < LD_(m): Valores abaixo do limite de detecção do método.

Continuação.

Analito	Adição (mg kg ⁻¹)	Paulista (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)	Adição (mg kg ⁻¹)	Molho A (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)
Mn	0	1,49 ± 0,08 (5,4)	-	0	1,12 ± 0,04 (3,6)	-
	1,2	2,46 ± 0,16 (6,5)	81	0,75	1,83 ± 0,13 (7,1)	95
	1,6	3,07 ± 0,12 (3,9)	99	1,5	2,63 ± 0,12 (4,6)	101
	2,4	3,64 ± 0,18 (4,9)	90	2,25	3,34 ± 0,02 (0,6)	99
Mo	0	< LD _(m)	-	0	< LD _(m)	-
	1,2	1,00 ± 0,04 (4,0)	83	0,75	0,638 ± 0,021 (3,3)	85
	1,6	1,40 ± 0,06 (4,3)	88	1,5	1,20 ± 0,08 (6,7)	80
	2,4	1,95 ± 0,06 (3,1)	81	2,25	1,89 ± 0,04 (2,1)	84
Pb	0	0,614 ± 0,014 (2,3)	-	0	0,931 ± 0,072 (7,7)	-
	1,2	1,77 ± 0,08 (4,5)	96	0,75	1,76 ± 0,08 (4,5)	110
	1,6	2,43 ± 0,10 (4,1)	114	1,5	2,55 ± 0,13 (5,1)	108
	2,4	2,98 ± 0,07 (2,3)	99	2,25	3,20 ± 0,08 (2,5)	101
Zn	0	2,54 ± 0,11 (4,3)	-	0	1,07 ± 0,09 (8,4)	-
	1,2	3,51 ± 0,10 (2,8)	81	0,75	1,75 ± 0,06 (3,4)	91
	1,6	3,96 ± 0,14 (3,5)	89	1,5	2,64 ± 0,14 (5,3)	105
	2,4	4,61 ± 0,30 (6,5)	86	2,25	3,19 ± 0,08 (2,5)	94

Média ± desvio-padrão (desvio-padrão relativo); < LD_(m): Valores abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 5 – Resultados das concentrações obtidas no estudo comparativo entre os métodos de preparo de amostras do sistema de refluxo versus o sistema fechado para os tomates paulista, cereja A e extrato de tomate A. Valores em mg kg^{-1} ($\bar{x} \pm \text{SD}$) ($n = 3$).

Analitos	Tomate Paulista		Tomate Cereja A		Extrato de Tomate A	
	Sistema de Refluxo	Sistema Fechado	Sistema de Refluxo	Sistema Fechado	Sistema de Refluxo	Sistema Fechado
Ba	0,194 \pm 0,007	0,192 \pm 0,014	0,268 \pm 0,009	0,279 \pm 0,002	0,321 \pm 0,004	0,305 \pm 0,014
Ca	61 \pm 4	64 \pm 1	62 \pm 4	62 \pm 2	163 \pm 6	177 \pm 7
Cu	0,558 \pm 0,025	0,601 \pm 0,046	0,653 \pm 0,011	0,677 \pm 0,011	1,59 \pm 0,02	1,49 \pm 0,12
Fe	2,82 \pm 0,20	2,69 \pm 0,28	2,40 \pm 0,07	2,37 \pm 0,12	11,8 \pm 0,4	11,3 \pm 0,5
K	2173 \pm 118	2237 \pm 57	3779 \pm 178	3451 \pm 327	2675 \pm 136	2561 \pm 134
Mg	99 \pm 1	98 \pm 7	108 \pm 5	102 \pm 2	263 \pm 13	247 \pm 3
Mn	1,49 \pm 0,08	1,26 \pm 0,17	0,947 \pm 0,025	0,878 \pm 0,052	1,72 \pm 0,09	1,67 \pm 0,13
Pb	0,614 \pm 0,014	0,634 \pm 0,039	0,764 \pm 0,006	0,762 \pm 0,017	1,72 \pm 0,04	1,76 \pm 0,11
Zn	2,54 \pm 0,11	2,67 \pm 0,08	1,62 \pm 0,09	1,77 \pm 0,18	1,19 \pm 0,11	1,01 \pm 0,04

Média \pm desvio-padrão.

Os elementos Cd, Hg, Li e Mo ficaram com as concentrações abaixo do LD. Já nos resultados apresentados na Tabela 5, para os demais elementos, foi aplicado o teste estatístico *t* Student pareado para um limite de confiança de 95 %, a fim de verificar se existe diferença entre os resultados encontrados para os dois métodos estudados. Este teste demonstrou que não há diferenças significativas entre os resultados encontrados na decomposição com sistema de refluxo em relação a decomposição em sistema fechado em bombas de PTFE.

Já os resultados das determinações da concentração total dos analitos nas amostras de tomate paulista, italiano, gaúcho, cereja A e B, molho A, B e C e extrato de tomate A, B e C por MIP OES com sistema *multimode*, estão apresentados nas Tabelas 6 e 7. Para uma melhor visualização, esses resultados também estão reapresentados em gráficos no Apêndice A e B, respectivamente.

Tabela 6 – Resultados de concentração total para as amostras de tomate *in natura* obtidas por MIP OES. Valores expressos em mg kg^{-1} ($n = 3$).

Elementos	Concentração, $X \pm SD$				
	Paulista	Italiano	Gaúcho	Cereja A	Cereja B
Ba	$0,194 \pm 0,007$	$0,515 \pm 0,045$	$< LD_{(m)}$	$0,268 \pm 0,009$	$< LD_{(m)}$
Ca	61 ± 4	187 ± 9	134 ± 2	62 ± 4	42 ± 2
Cd	$< LD_{(m)}$	$< LD_{(m)}$	$< LD_{(m)}$	$< LD_{(m)}$	$0,185 \pm 0,009$
Cu	$0,558 \pm 0,025$	$0,722 \pm 0,026$	$0,264 \pm 0,012$	$0,653 \pm 0,011$	$0,667 \pm 0,028$
Fe	$2,82 \pm 0,20$	$3,02 \pm 0,17$	$1,29 \pm 0,13$	$2,40 \pm 0,07$	$1,42 \pm 0,18$
K	2173 ± 118	2583 ± 190	2393 ± 200	3779 ± 178	3097 ± 141
Mg	99 ± 1	107 ± 10	102 ± 2	108 ± 5	80 ± 7
Mn	$1,49 \pm 0,08$	$1,06 \pm 0,10$	$0,325 \pm 0,032$	$0,947 \pm 0,025$	$0,668 \pm 0,028$
Pb	$0,614 \pm 0,014$	$0,947 \pm 0,008$	$0,843 \pm 0,054$	$0,764 \pm 0,006$	$0,714 \pm 0,048$
Zn	$2,54 \pm 0,11$	$1,90 \pm 0,11$	$1,90 \pm 0,01$	$1,62 \pm 0,09$	$3,36 \pm 0,26$

Média \pm desvio-padrão; $< LD_{(m)}$: Valores abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 7 – Resultados de concentração total para as amostras de molhos e extratos de tomate A, B e C por MIP OES. Valores expressos em mg kg⁻¹ (n = 3).

Elementos	Molho			Extrato		
	Concentração, X ± SD			Concentração, X ± SD		
	A	B	C	A	B	C
Ba	0,231 ± 0,016	0,239 ± 0,008	0,214 ± 0,007	0,321 ± 0,004	0,315 ± 0,007	0,312 ± 0,019
Ca	81 ± 7	159 ± 13	109 ± 6	163 ± 6	182 ± 12	203 ± 13
Cd	< LD _(m)	< LD _(m)	0,514 ± 0,047	< LD _(m)	0,758 ± 0,016	0,667 ± 0,041
Cu	0,811 ± 0,013	1,36 ± 0,03	1,10 ± 0,01	1,59 ± 0,02	1,17 ± 0,06	1,82 ± 0,06
Fe	6,03 ± 0,18	5,64 ± 0,28	40,4 ± 1,2	11,8 ± 0,4	25,1 ± 0,9	42,2 ± 1,6
K	2.751 ± 50	3.088 ± 213	2.053 ± 34	2.675 ± 136	3.195 ± 54	5.337 ± 328
Mg	114 ± 4	123 ± 6	61 ± 3	263 ± 13	86 ± 1	140 ± 9
Mn	1,12 ± 0,04	1,13 ± 0,08	1,34 ± 0,05	1,72 ± 0,09	1,45 ± 0,05	2,61 ± 0,09
Pb	0,931 ± 0,072	0,108 ± 0,006	0,852 ± 0,055	1,72 ± 0,04	0,428 ± 0,023	1,06 ± 0,04
Zn	1,07 ± 0,09	0,403 ± 0,036	0,241 ± 0,007	1,19 ± 0,11	1,08 ± 0,04	2,20 ± 0,03

Média ± desvio-padrão; < LD_(m): Valores abaixo do limite de detecção do método.

Os resultados de concentração dos elementos Hg, Li e Mo não estão apresentados na Tabela 6, pois apresentaram concentrações inferiores aos $LD_{(m)}$ para todas as amostras de tomates estudadas. O Ba apresentou concentrações abaixo do $LD_{(m)}$ para as amostras gaúcho e cereja B. Já o Cd apresentou concentração para a amostra de tomate cereja B e para as demais amostras os resultados também foram inferiores ao $LD_{(m)}$.

Comparando os tomates paulista, italiano e gaúcho, cereja A e cereja B, as maiores concentrações para Ba, Ca, Cu, Fe, e Pb na amostra de tomate italiano. Para Cd e Zn as maiores concentrações foram encontradas no tomate cereja B, para o K e Mg na amostra de cereja A. O tomate paulista foi a amostra que apresentou a maior concentração para Mn.

Já as menores concentrações para Ca e Mg foi na amostra de cereja B. Para os elementos Cu, Fe e Mn foram observadas no tomate gaúcho. O K e o Pb apresentaram as menores concentrações no tomate paulista. A amostra de cereja A foi a que apresentou a menor concentração para o Zn. Para o Ba as amostras de tomates gaúcho e cereja B ficaram com as concentrações inferiores ao $LD_{(m)}$. Já para o Cd, todas as demais amostras, com exceção da cereja B, apresentaram concentrações foram inferiores ao $LD_{(m)}$.

Com exceção do Li e Mo, que são elementos essenciais, a concentração de Hg não apresenta riscos à saúde do consumidor. No entanto, algumas amostras apresentaram concentrações para Ba, Cd e Pb, necessitando de estudos mais específicos, ou seja, se essas concentrações podem ser liberadas para posterior absorção, podendo se tornar um risco ao organismo humano, uma vez que esses elementos são potencialmente tóxicos (Nordberg et al., 2007; Nielsen & Ladefoged, 2013; Ferreira et al., 2015; Gong, 2016). De acordo com Ndiwva e colaboradores, 2014, a presença dos metais como Cd e Pb em frutos de tomate dependem das características do solo, como teor de matéria orgânica, poluição ambiental, além da adição de produtos químicos como fertilizantes, fungicidas, inseticidas e herbicidas às lavouras. Já Pereira e colaboradores, 2018, relatam que concentrações de Ba são provenientes do solo, uma vez que o solo se comporta como um tampão natural, podendo reter uma maior quantidade desse elemento.

O K é o elemento que está presente em maior concentração nas plantas, sendo extremamente importante para o crescimento e desenvolvimento das

mesmas. O Ca e o Mg apresentam-se em menores concentrações nas plantas, o que pode ser atribuído a menor mobilidade desses elementos nas plantas através do floema e xilema, quando comparados com o K. (Marschner, 1995; Fan et al., 2017; Pereira et al., 2018a). Já os micronutrientes Cu, Fe, Mn, Mo e Zn são necessários para o crescimento e reprodução das plantas. Esses elementos podem ser característicos da composição dos tomates, absorvidos diretamente do solo, ou adicionados, por meio de fertilizantes, adubações orgânicas, água de irrigação, além das formas de cultivo e o desenvolvimento da cultura (Fayad et al., 2002; Ferreira et al., 2015).

Durante o cultivo, até o início da floração, a planta absorve menos de 10 % do total de nutrientes acumulados ao longo do ciclo. Já no período de florescimento e a frutificação, o tomateiro absorve elevadas quantidades de nutrientes. Dessa forma, essa absorção irá depender de fatores como a temperatura do ar e do solo, luminosidade e umidade relativa, época de plantio, genótipo, concentração de nutrientes no solo e formas de cultivo (Fayad et al., 2002; Bressy et al., 2013; Fan et al., 2017).

A Tabela 7 apresenta as concentrações obtidas para os molhos e extratos de tomates, sendo possível observar que para todas as amostras as concentrações de Hg, Li e Mo também foram inferiores ao $LD_{(m)}$. Já para o Cd, apenas as amostras de molho A e B e o extrato A ficaram com as concentrações inferiores ao $LD_{(m)}$.

Ao comparar as três amostras de molhos, em geral, as maiores concentrações de Ba, Ca, Cu, K e Mg e as menores concentrações de Fe e Pb foram encontradas na amostra B. Já para Fe e Mn, as maiores concentrações foram na amostra C e as menores concentrações nessa amostra foram obtidas para Ba, K, Mg e Zn. Em relação a amostra A as maiores concentrações foram para Pb e Zn, já as menores foram para Ca, Cu e Mn.

Dentre as amostras de extrato, as maiores concentrações para a maioria dos elementos foram obtidas na amostra de extrato C. Já os elementos Ba, Mg e Pb apresentaram as maiores concentrações na amostra de extrato A. As menores concentrações para a maioria dos elementos foram obtidas na amostra de extrato B.

Boadi e colaboradores, 2012, apresentaram concentrações em diferentes amostras de molhos de tomate. Ao comparar os resultados obtidos pelos

autores para os elementos em comum, o Fe apresentou concentrações próximas e o Pb apresentou valores inferiores aos encontrados nesse trabalho. Já os elementos, Hg, Mn e Zn apresentaram concentrações superiores aos encontrados neste trabalho. Os autores relatam que a variação dos elementos entre marcas diferentes pode ser proveniente da adição de aditivos alimentares, como estabilizantes, conservantes e corantes sintéticos, além dos frutos utilizados no preparo de molhos e extratos.

Ao comparar os molhos e extratos, observa-se uma maior concentração dos elementos nos extratos, principalmente dos elementos potencialmente tóxicos, Ba, Cd e Pb. Estes elementos, como já citado anteriormente, podem ser incorporados aos frutos devido ao uso de agrotóxicos, do próprio solo ou pela água de irrigação. Entretanto, os elementos essenciais também estão presentes em maiores concentrações nos extratos, uma vez que a elaboração do mesmo consiste somente de polpa de tomate, açúcar e sal, concentrando assim os elementos provenientes dos frutos. Através dos valores apresentados na Tabela 8, fornecidos pela Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos (TACO), é possível a comparação com os valores obtidos para concentração total (Tabela 6 e 7).

Tabela 8 – Concentrações fornecidas pela tabela TACO.

Elementos	Concentração, mg kg ⁻¹		
	Tomate <i>in natura</i>	Molho de tomate	Extrato de tomate
Ca	70	120	290
Cu	0,4	0,8	2,0
Fe	2,0	16	21
K	2220	3880	6880
Mg	110	170	290
Mn	0,7	0,8	1,8
Zn	1,0	1,0	4,0

Ao comparar as concentrações da Tabela TACO com os valores obtidos para os tomates *in natura* (Tabela 6), é possível observar que os resultados de Ca, Cu e Zn ficaram diferentes para todas as amostras. Já o Fe apresentou

valores próximos com as amostras paulista e cereja A, para o K é observado nas amostras paulista e gaúcho e para o Mg no tomate italiano e cereja A. Já o Mn apresentou concentração próxima somente na amostra cereja B.

Considerando as concentrações da Tabela TACO com os resultados obtidos na Tabela 7, observa-se que as concentrações para molhos e extratos são diferentes. Essa diferença nos valores pode ser atribuída aos fatores já citados ao longo da discussão, como sistema de cultivo, solo, clima, entre outros.

5.3. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação da concentração bioacessível de metais

Os parâmetros de método, para a determinação multielementar das concentrações bioacessíveis, por meio de curvas analíticas construídas em meio das soluções do sobrenadante do processo após a simulação do sistema digestivo, a fim de reduzir os efeitos de matriz. Para isso foi separada uma alíquota de cada amostra e feita uma solução única, a qual foi utilizada para a preparação das curvas. Foi utilizada a técnica de MIP OES com sistema *multimode*, e os parâmetros estão apresentados na Tabela 9. Os cálculos para LD e LQ foram realizados conforme as Equações 2 a 5, descritas anteriormente (item 5.1). De acordo com esses parâmetros foram obtidos bons coeficientes de correlação linear ao quadrado ($R^2 > 0,99$).

Tabela 9 - Parâmetros de mérito para as determinações das concentrações bioacessíveis obtidas por MIP OES utilizando sistema MSIS.

Elementos	Faixa de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	a ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	R ²	LD _(m) (mg kg^{-1})	LQ _(m) (mg kg^{-1})
Ba	25 – 200	217	0,999	0,03	0,11
Cd	25 – 200	334	0,999	0,02	0,08
Cu	25 – 200	91	0,999	0,03	0,08
Fe	25 – 200	11	0,994	0,03	0,09
Mn	25 – 200	38	0,999	0,02	0,04
Pb	25 – 200	6	0,999	0,03	0,10
Zn	25 – 200	15	0,999	0,02	0,07

a: coeficiente angular; R²: coeficiente de correlação linear ao quadrado; LD_(m): limite de detecção do método; LQ_(m): limite de quantificação do método.

A concentração bioacessível dos elementos Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn foi determinada em todas as amostras de tomates, molhos e extratos. Já o Hg, Li e Mo apresentaram concentrações totais inferiores ao LD_(m) para todas as amostras, não sendo possível a determinação nessa etapa. Os elementos Ca, K e Mg não foram quantificados na fração bioacessível, pois os mesmos estão presentes em altas concentrações nos sais adicionados para simulação do trato gastrointestinal.

Após a simulação das três principais etapas do sistema digestivo, o sobrenadante foi recolhido para posterior determinação da fração bioacessível dos analitos e os resíduos sólidos foram utilizados para o estudo posterior, da fração não bioacessível. O cálculo para determinação da fração bioacessível está apresentado na Equação 6.

$$\% \text{ fração bioacessível} = (\text{Conc. bioac.} / \text{Conc. total}) * 100 \quad \text{Equação 6}$$

Sendo: Conc. bioac.: Concentração obtida da fração bioacessível e Conc. total: Concentração total obtida da decomposição ácida.

No balanço de massa, a soma da concentração de ambas as partes, deve ser próximo possível da concentração total nas amostras estudadas. Para

verificar a exatidão do método, foi realizada a determinação da concentração bioacessível do sobrenadante (fração bioacessível) e da parte sólida (fração não bioacessível) nas amostras de tomate Paulista, Cereja A, Molho A e Extrato A. Os resultados do balanço de massa estão apresentados na Tabela 10.

De acordo com valores obtidos, a recuperação variou de 80 a 92 % para o tomate paulista, de 79 a 119 % para o tomate cereja A, de 95 a 113 % para o molho A e de 81 a 117 % para extrato A, comprovando assim, a exatidão do método para determinação da fração bioacessível. Para o Cd todas as amostras ficaram com os valores inferiores ao LD(m). Com isso, os resultados das frações bioacessíveis das demais amostras estudadas estão apresentadas nas Tabelas 11 e 12. Para uma melhor visualização os resultados estão apresentados em gráfico no Apêndice C e D.

Tabela 10 – Resultados das concentrações totais, bioacessível e não bioacessível para as amostras de tomate paulista, cereja A, molho de tomate A e extrato de tomate A. Valores expressos em mg kg⁻¹. (n=3).

Elemento	CT	CNB	% FNB	CB	%FB	CT	CNB	% FNB	CB	%FB
Tomate Paulista						Tomate Cereja A				
Ba	0,194 ± 0,007	0,156 ± 0,012	80	< LD _(m)	-	0,268 ± 0,009	0,232 ± 0,02	87	< LD _(m)	-
Cu	0,558 ± 0,025	0,102 ± 0,007	18	0,395 ± 0,008	71	0,653 ± 0,011	0,593 ± 0,049	91	< LD _(m)	-
Fe	2,82 ± 0,20	1,23 ± 0,09	44	1,03 ± 0,03	36	2,40 ± 0,07	1,48 ± 0,13	62	1,36 ± 0,08	57
Mn	1,49 ± 0,08	0,352 ± 0,033	24	0,844 ± 0,082	56	0,947 ± 0,025	0,849 ± 0,006	89	0,275 ± 0,006	28
Pb	0,614 ± 0,014	0,186 ± 0,013	30	0,327 ± 0,024	54	0,764 ± 0,006	0,602 ± 0,071	79	< LD _(m)	-
Zn	2,54 ± 0,11	1,37 ± 0,06	53	0,982 ± 0,007	39	1,62 ± 0,09	1,12 ± 0,06	69	0,429 ± 0,005	27
Molho de tomate A						Extrato de tomate A				
Ba	0,231 ± 0,018	0,187 ± 0,005	81	< LD _(m)	-	0,321 ± 0,004	0,345 ± 0,009	107	< LD _(m)	-
Cu	0,811 ± 0,013	0,683 ± 0,042	84	0,212 ± 0,016	26	1,59 ± 0,02	1,13 ± 0,06	71	0,441 ± 0,022	28
Fe	6,03 ± 0,18	4,49 ± 0,43	74	2,29 ± 0,07	38	11,8 ± 0,35	6,52 ± 0,14	55	7,38 ± 0,39	62
Mn	1,12 ± 0,04	< LD _(m)	-	1,07 ± 0,09	95	1,72 ± 0,09	0,644 ± 0,029	37	1,13 ± 0,08	66
Pb	0,931 ± 0,072	0,123 ± 0,007	13	0,929 ± 0,058	100	1,72 ± 0,04	0,697 ± 0,067	40	1,09 ± 0,01	63
Zn	1,07 ± 0,09	< LD _(m)	-	1,05 ± 0,13	98	1,19 ± 0,11	0,232 ± 0,023	19	0,741 ± 0,043	62

Média ± desvio-padrão; CT = concentração total; CNB = concentração não bioacessível; % FNB = porcentagem fração não bioacessível; CB = concentração bioacessível; % FB = porcentagem fração bioacessível; < LD_(m): Valores abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 11 - Concentrações bioacessíveis nos tomate italiano, gaúcho e cereja B. Valores em mg kg⁻¹ (n = 3).

Elemento	Italiano		Gaúcho		Cereja B	
	CB	%FB	CB	%FB	CB	%FB
Ba	0,112 ± 0,008	22	< LD _(m)	-	< LD _(m)	-
Cu	0,407 ± 0,035	57	0,257 ± 0,021	96	< LD _(m)	-
Fe	1,47 ± 0,14	49	1,27 ± 0,12	98	1,35 ± 0,08	95
Mn	0,681 ± 0,032	64	< LD _(m)	-	0,443 ± 0,012	66
Pb	0,341 ± 0,018	36	0,454 ± 0,028	54	0,396 ± 0,031	55
Zn	1,06 ± 0,06	56	1,03 ± 0,09	54	0,462 ± 0,006	14

Média ± desvio-padrão; CB = Concentração bioacessível; % FB = porcentagem fração bioacessível; < LD_(m) = valores abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 12 – Concentrações bioacessíveis nos molhos de tomate B e C e extratos de tomate B e C. Valores em mg kg⁻¹ (n = 3).

Elemento	Molho B		Molho C		Extrato B		Extrato C	
	CB	%FB	CB	%FB	CB	%FB	CB	%FB
Ba	< LD _(m)	-						
Cu	0,409 ± 0,013	30	0,271 ± 0,027	24	0,382 ± 0,031	32	0,696 ± 0,019	38
Fe	1,57 ± 0,05	28	19,2 ± 1,1	47	8,51 ± 0,19	34	27,6 ± 0,6	65
Mn	0,988 ± 0,063	88	1,06 ± 0,02	77	1,22 ± 0,03	84	1,83 ± 0,02	70
Pb	< LD _(m)	-	0,823 ± 0,025	99	0,412 ± 0,004	95	1,01 ± 0,06	95
Zn	0,402 ± 0,004	100	0,233 ± 0,009	97	1,04 ± 0,04	96	1,61 ± 0,05	73

Média ± desvio-padrão; CB = concentração bioacessível; % FB = porcentagem fração bioacessível; < LD_(m) = valores abaixo do limite de detecção do método.

De acordo com os resultados das concentrações bioacessíveis (Tabelas 10, 11 e 12), para algumas amostras a concentração bioacessível ficou abaixo do $LD_{(m)}$, pois já haviam apresentado baixas concentrações totais, o que pode ser observado para o Ba em quase todas as amostras, com exceção da amostra de tomate italiano que apresentou concentração bioacessível. O Cd apresentou concentração total para o tomate cereja B, molho C, extrato B e C, porém estas concentrações foram inferiores ao $LD_{(m)}$ para bioacessibilidade. No entanto, o $LD_{(m)}$ está acima do valor máximo permitido que é de 0,001 mg/kg de peso corpóreo, mostrando que há risco de contaminação por esses elementos potencialmente tóxicos pela maioria das amostras estudadas. Além disso, o método não se mostra adequado para quantificação de Cd, uma vez que é necessário equipamentos com maior sensibilidade, como por exemplo GF AAS (Azevedo & Chasin, 2003; JECFA, 2010).

Para o Cu e Fe, o tomate gaúcho foi o que apresentou as maiores porcentagens bioacessíveis. Em contrapartida, foram os analitos que apresentaram as menores porcentagens nos molhos e extratos, isso pode estar relacionado com a espécie química em que o analito está em solução, por exemplo, Fe^{2+} é mais facilmente absorvido do que Fe^{3+} (Martin & De Jong, 2012). Além disso, o processamento térmico e a adição de ingredientes como conservantes e estabilizantes, podem formar compostos insolúveis com estes elementos, dificultando a liberação para o sistema gastrointestinal (Van Boeckel et al., 2010; Tomas et al., 2017).

O Mn e o Zn foram os elementos que apresentaram baixa bioacessibilidade nos tomates *in natura* ao comparar com os molhos e extratos. Essa variação da quantidade dos elementos liberados no trato gastrointestinal, se deve a presença e concentrações diferentes de compostos que podem inibir a absorção de cátions e diminuir sua bioacessibilidade como, por exemplo, polifenóis, fitatos e taninos (Ou et al., 2011; Pereira et al., 2018a). No entanto, a maior fração bioacessível desses elementos encontrados nos molhos e extratos, apresentando, aproximadamente, 100 % de bioacessibilidade para o Zn em todas as amostras de molhos e na amostra de extrato B, embora as concentrações totais nessas amostras sejam bem diferentes. Essa elevada bioacessibilidade pode estar relacionada com a diminuição dos compostos inibidores da absorção de minerais, uma vez que o tratamento térmico e a

temperatura de cozimento reduzem as concentrações desses compostos presentes nos alimentos (Santos, 2006; Wang et al., 2009; Benevides et al., 2011).

Para o Pb os maiores valores de concentração bioacessível foram encontrados nos molhos e nos extratos, além disso, em algumas amostras a quantidade liberada no sistema digestivo foi de aproximadamente 100 %. Contudo, em duas amostras, Cereja A e Molho B, as concentrações ficaram inferiores ao $LD_{(m)}$. Isso se deve, a forma química que esse analito se encontra na matriz alimentar, uma vez que a sua forma solúvel ou complexada com aminoácidos, ácidos orgânicos ou componentes excretados pela bile, tem sua liberação aumentada no sistema digestivo (Bosso & Enzweiler, 2008).

Para avaliar os benefícios e os riscos dos elementos que apresentaram concentrações bioacessíveis, as concentrações encontradas foram correlacionadas com o limite diário médio de ingestão recomendado para Cu, Fe, Mn e Zn, os quais são 0,9; 10; 2 e 9 mg, respectivamente, considerando homens e mulheres de diferentes faixas etárias (Institute of Medicine, 2011). Já o valor máximo permitido para Ba e Pb é de 500 mg e 0,036 mg, respectivamente (Azevedo & Chasin, 2003; Nielsen & Ladefoged, 2013).

A WHO/FAO, em seu relatório, recomenda a ingestão de no mínimo 400 g de frutas e vegetais por dia visando uma alimentação nutricionalmente mais balanceada (WHO/FAO, 2003). No entanto, essa recomendação está dividida entre frutas, vegetais e outros alimentos ao longo das refeições diárias. Para esse trabalho serão admitidos o consumo de 100 g de tomates *in natura* e 60 g de molhos e extratos, baseado na quantidade informada no rótulo.

Convertendo as concentrações encontradas para mg/100 g dos tomates *in natura*, é possível observar que as concentrações bioacessíveis para todos os elementos ficaram abaixo do limite diário estabelecido. No entanto, para suprir essa necessidade, fica evidente que é necessário o consumo de outras frutas e vegetais ao longo do dia para auxiliar na complementação, já que os tomates são parte importante para ingestão de elementos essenciais que participam de diversas funções fisiológicas no organismo.

Já ao converter as concentrações das amostras de molhos e extratos para mg/60 g, observa-se que as concentrações para os elementos essenciais também ficaram abaixo do limite estabelecido. No entanto, o Pb, que é um

elemento potencialmente tóxico, apresentou concentrações acima do valor máximo permitido para todas as amostras, necessitando de mais estudos para verificar a origem deste elemento nessas amostras.

Sendo assim, há a necessidade do consumo de outras fontes para suprir a necessidade diária, uma vez que a deficiência dos elementos essenciais como Cu acarreta em anemia, deficiência do sistema imunológico, aumenta a suscetibilidade á infecções. No entanto seu excesso pode causar um distúrbio hereditário, chamado Doença de Wilson, podendo ainda danificar o fígado e o sistema nervoso (Azevedo & Chasin, 2003; Pereira et al., 2015). Já a deficiência de Fe pode causar principalmente anemia e alterações no metabolismo celular. Em excesso pode acarretar no aumento de incidências e gravidade de doenças isquêmicas cardiovasculares (Moraes et al., 2010; Oreste et al., 2015).

Os elementos Mn e Zn participam como cofator enzimático e estão presentes em mais de 200 enzimas, atuando na realização de reações químicas importantes, respectivamente (Aditivos & Ingredientes, 2016; LPI, 2019). A deficiência de Mn está relacionada com o desenvolvimento anormal do esqueleto como má formação da cartilagem e ossos não saudáveis. Em excesso pode acarretar em pneumonia química, além de ser neurotóxico e causar mutações (Food Ingredients, 2008; LPI, 2019). Já o Zn, pode produzir déficit de crescimento, diarreia crônica e pouco apetite, se estiver em baixa concentração no organismo. No entanto, seu excesso, pode inibir a absorção de outros elementos, como por exemplo o Cu (Azevedo & Chasin, 2003; Golghaber, 2003; LPI 2019).

Diante disso, a presença ou ausência dos elementos nos alimentos necessita de um maior monitoramento e atenção para as indústrias, assegurando assim a saúde do consumidor.

6. Considerações finais

O preparo de amostra utilizando a decomposição ácida com sistema semifechado com refluxo mostrou ser um método eficiente para as amostras de tomates, molhos e extratos, apresentando bons resultados precisos e exatos através da comparação com outro método e pelo teste de adição de analito utilizando MIP OES, com o sistema MSIS para a introdução de amostras.

Foram encontrados bons resultados de recuperação para o Hg, uma vez que o preparo de amostras se torna difícil devido a sua alta volatilidade. Com isso, a eficiência do método de decomposição ácida com sistema de refluxo é comprovada, utilizando um procedimento de decomposição simples, o qual utiliza HNO_3 como oxidante. Além disso, sua determinação foi realizada por geração de hidretos, por meio de um equipamento de baixo custo operacional, utilizando um plasma de nitrogênio. Também sendo possível determinar a concentração total dos elementos Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Pb e Zn.

Através dos estudos de bioacessibilidade foi possível observar que há liberação de elementos no trato gastrointestinal e que estes dependem da composição, do tipo e matriz da amostra estudada. Além disso, a validação com balanço de massa apresentou bons resultados de recuperação, comprovando assim a veracidade dos resultados. No entanto, as concentrações bioacessíveis foram inferiores ao recomendado para uma boa qualidade de vida. Essas concentrações devem ser supridas durante o dia com outros alimentos. Sendo assim, as concentrações não suprem as necessidades diárias de ingestão de elementos essenciais, porém auxiliam na complementação de uma dieta saudável ao longo das refeições.

Em relação aos elementos potencialmente tóxicos, verificou-se a presença de Pb em concentrações acima do permitido em molhos e extratos de tomates, sendo que esta contaminação pode estar ocorrendo durante o processamento na indústria. Já para o Cd, algumas amostras apresentaram concentrações totais, porém para bioacessibilidade essas concentrações ficaram inferiores ao LD, o que requer métodos de quantificação com maior sensibilidade para estes elementos. No entanto, o LD, está acima do valor máximo permitido para o Cd. Isso demonstra que se deve ter um monitoramento, tanto dos elementos benéficos a saúde, quanto daqueles que

apresentam potencial de toxicidade, a fim de garantir uma alimentação saudável e preservar a saúde do consumidor.

Referências bibliográficas

ADITIVOS & INGREDIENTES. **A importância dos minerais na alimentação.** 2016. Disponível em: <http://aditivosingredientes.com.br/upload_arquivos/201601/2016010514230001453485729.pdf> Acesso em 05 jan 2019.

AGILENT TECHNOLOGIES. **Flexible sample introduction with the Multimode Sample Introduction System.** Technical Overview. 2016.

AGILENT TECHNOLOGIES. **Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) - Application eHandbook.** 167 p., 2016.

ALVARENGA, M. A. R. **Tomate: produção e campo, em casa de vegetação e em hidroponia.** Lavras: UFLA. 400 p., 2004.

AMORIM, A.G; TIRAPEGUI, J. Aspectos atuais da relação entre exercício físico, estresse oxidativo e magnésio. **Revista de Nutrição**, v. 21, p. 563-575, 2008.

ARAL, H., VECCHIO-SADUS, A. Toxicity of lithium to humans and the environmental – A literature review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 70, p. 349-356, 2008.

ATTOKARAN, M. Tomato. **Natural Food Flavors and Colorants:** Wiley-Blackwell Publishing Ltd. e Institute of Food Technologists Press. v. 97, p. 387-389, 2011.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Atheneu, p. 554, 2003.

BENEVIDES, C. M. J.; SOUZA, M. V.; SOUZA, R. D. B.; LOPES, M. V. Fatores antinutricionais em alimentos: revisão. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 18, p. 67-79, 2011.

BERGOUGNOUX, V. The History of Tomato: From Domestication to Biopharming. **Biotechnology Advances**, v. 32, p. 170-189, 2014.

BERNHOF, R. A. Mercury toxicity and treatment: A review of the literature. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2012, p. 1-10, 2012.

BORGUINI, R. G. **Avaliação do potencial antioxidante e de algumas características físico-químicas do tomate (*Lycopersicon esculentum*) orgânico em comparação ao convencional.** 2006, 178f. Tese (Doutorado em

Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo – São Paulo, 2006.

BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. Essays for determining lead (bio)availability in contaminated soils: review. **Química Nova**, v. 31, p. 394-400, 2008.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 272, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Produtos de Vegetais, Produtos de Frutas e Cogumelos Comestíveis**. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/regutec.htm>> Acesso em: 03 dez. 2018.

BRESSY, F. C.; BRITO, G. B.; BARBOSA, I. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 145-149, 2013.

CAMARGO, F. P.; ALVES, H. S.; CAMARGO FILHO, W. P.; VILELA, N. J. Desenvolvimento do sistema agroindustrial de tomate. **Informações Econômicas**, v. 36, p. 53-65, 2006.

CAMARGO, F. P.; FILHO, W. P. C. Evolução das Cadeias produtivas de tomate industrial e para mesa no Brasil, 1990-2016. **Informações Econômicas**, v. 47, p. 50-59, 2017.

CARBONELL-CAPELLA, J. M.; BUNIEWSKA, M.; BARBA, F. J.; ESTEVE, M. J.; FRÍGOLA, A. Analytical methods for determining bioavailability and bioaccessibility of bioactive compounds from fruits and vegetables: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 13, p. 155-171, 2014.

CARVALHO, C. **Anuário Brasileiro de Hortaliças 2017**. Rio Grande do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 56 p., 2017.

CARVALHO, J. L.; PAGLIUCA, L. G. Tomate, um mercado que não pára de crescer globalmente. **Hortifruti Brasil**, v. 6, p. 6-14, 2007.

CARVALHO, W.; FONSECA, M.E.N.; SILVA, H.R.; BOITEUX, L.S.; GIORDANO, L.B. Estimativa Indireta de Teores de Licopeno em Frutos de Genótipos de Tomateiro via Análise Colorimétrica. **Horticultura Brasileira**, v. 232, p. 819-825, 2005.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). **Ficha de Informação Toxicológica (FIT)**. Disponível em:

<<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Bario.pdf> > Acesso em 05 jan 2019.

CUNHA, A. H. N.; MOURA, T. R.; FERREIRA, R. B.; GOMES, F. P. caracterização físico-química de tomate santa cruz irrigado com água residuária e produzido com vermicomposto. **Global Science and Technology**, v. 11, p. 12-22, 2018.

D'Ulivo, A.; Dědina, J.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Wang, Q.; Welz, B. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report). **Pure Applied. Chemistry**, v. 83, p. 1283-1340, 2011.

DE OLIVEIRA, E. N. A.; SANTOS, D. C. **Tecnologia e processamento de frutas e hortaliças**. 3^a ed. IFRN, 324 f., 2015.

DÉDINA, J.; TSALEV, D. L. **Hydride generation atomic absorption spectrometry**, New York: John Wiley & Sons, 526 p., 1995.

DEMIRBAS, A. Oil, micronutrient and heavy metal contents of tomatoes. **Food Chemistry**, v. 118, p. 504-507, 2010.

DEWANTO, V.; WU X.; ADOM, K. K.; LIU, H. R. Thermal processing enhances the nutritional value of tomates by increasing total antioxidante activity. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 50, p. 3010-014, 2002.

DO NASCIMENTO DA SILVA, E.; FARIAS, L. O.; CADORE, S. The total concentration and bioaccessible fraction of nutrients in purées, instant cereals and infant formulas by ICP OES: a study of Dietary Recommended Intakes and the importance of using a standardized in vitro digestion method. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 68, p. 65-72, 2018.

DO NASCIMENTO DA SILVA, E.; AURELI, F.; D'AMATO, M.; RAGGI, A.; CADORE, S.; CUBADDA, F. Selenium Bioaccessibility and Speciation in Selenium-Enriched Lettuce: Investigation of the Seleno compounds Liberated after in Vitro Simulated Human Digestion Using Two-Dimensional HPLC-ICPMS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, p. 3031-3038, 2017.

DO NASCIMENTO DA SILVA, E.; HEERDT, G.; CIDADE, M.; PEREIRA, C. D.; MORGON, N. H.; CADORE, S. Use of in vitro digestion method and theoretical calculations to evaluate the bioaccessibility of Al, Cd, Fe and Zn in lettuce and cole by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 119, p. 152-158, 2015.

DO NASCIMENTO DA SILVA, E.; LEME, A. B. P.; CIDADE, M. J. A.; CADORE, S. Evaluation of the bioaccessible fractions of Fe, Zn, Cu and Mn in baby foods. **Talanta**, v. 117, p. 184-188, 2013.

ELBADRAWY, E.; SELLO, A. Evaluation of nutritional value and antioxidant activity of tomato peel extracts. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 1010-1018, 2016.

ETCHEVERRY, P.; GRUSAK, M. A.; FLEIGE, L. E. Application of in vitro bioaccessibility and bioavailability methods for calcium, carotenoids, folate, iron, magnesium, polyphenols, zinc, and vitamins B6, B12, D, and E. **Frontiers in Physiology**, v. 3, p. 1-22, 2012.

FAN, Y.; LI, H.; XUE, Z.; ZHANG, Q.; CHENG, F. Accumulation characteristics and potential risk of heavy metals in soil-vegetable system under greenhouse cultivation condition in Northern China. **Ecological Engineering**, v. 102, p. 367-373, 2017.

FAYAD, J. A.; FONTES, P. C. R.; CARDOSO, A. A.; FINGER, F. L.; FERREIRA, F. A. Absorção de nutrientes pelo tomateiro cultivado sob condições de campo e de ambiente protegido. **Horticultura Brasileira**, v. 20, p. 90-94, 2002.

FERRARI, A. A. **Caracterização química de tomates (*Lycopersicon esculentum* Mill.) empregando análise por ativação neutrônica instrumental**. 2008, 150 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba – São Paulo, 2008.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; SILVA, L. O. B.; QUEIROZ, A. F. S.; SOUZA, A. S.; SILVA, E. G. P.; SANOS, W. N. L.; VIRGENS, C. F. Analytical strategies of sample preparation for the determination of mercury in food matrices — A review. **Microchemical Journal**, v. 121, p. 227-236, 2015.

FERREIRA, S. L. C.; SILVA, L. O. B.; SANTANA, F. A.; JUNIOR, M. M. S.; MATOS, G. D.; SANTOS, W. N. L. A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 307-310, 2013.

FILGUEIRA, F. A. R. **Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**. 3ª ed. Viçosa: UFV, p. 421, 2013.

FILGUEIRA, F. A. R. **Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**. 2ª ed. Viçosa: UFV, p. 412, 2008.

Food Ingredients Brasil – **Dossiê**: Os minerais na alimentação – N° 4, 2008. Disponível em: < <http://www.revista-fi.com/materias/52.pdf>> Acesso em 05 jan 2019.

FRAGNI, R.; NUCCI, A. T. A.; SENO, A.; ALLODI, A.; DI ROCCO, M. Italian tomato-based products authentication by multi-element approach: A mineral elements database to distinguish the domestic provenance. **Food Control**, v. 93, p. 211-218, 2018.

GIORDANO, L. B.; SILVA, J. B. C. Clima e época de plantio. In: Tomate para processamento industrial. **Embrapa Hortaliças**, v. 3, p. 18-21, 2000.

GOLDHABER, S. B. Trace element risk assessment: essentiality vs. Toxicity. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 38, p. 232-241, 2003.

GONG, R.; WANG, P.; DWORKIN, L. What we need to know about the effect of lithium on the kidney. **American Journal of Physiology-Renal Physiology**, v. 311, p. 1168-1171, 2016.

HADIANIA, M. R.; FARHANGIB, R.; SOLEIMANIC, H.; RASTEGARD, H.; CHERAGHALIB, A. B. Evaluation of heavy metals contamination in Iranian foodstuffs: canned tomato paste and tomato sauce (ketchup). **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 7, p. 74-78, 2014.

HE, Y.; ZHENG, Y. Assessment of in vivo bioaccessibility of arsenic in dietary rice by a mass balance approach. **Science Total Environmental**, v. 408, p. 1430-1436, 2010.

HERNÁNDEZ S. M.; RODRÍGUEZ, R. E.; DÍAZ, R. C. Mineral and trace element concentrations in cultivars of tomatoes. **Food Chemistry**, v. 104, p. 489-499, 2007.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6ª ed. Bookman: Porto Alegre, p. 1059, 2009.

HUR, S. J.; LIM, B. O.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. In vitro human digestion models for food applications. **Food Chemistry**, v. 125, p. 1-12, 2011.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Sidra. Disponível em: <<https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default.shtm>> Acesso em: 10 out. 2018.

IGLESIAS, M. J.; GARCÍA-LÓPEZ, J.; COLLADOS-LUJÁN, J. F.; LÓPEZORTIZ, F.; DÍAZ, M.; TORESANO, F.; CAMACHO, F. Differential response to environmental and nutritional factors of high-quality tomato varieties. **Food Chemistry**, v. 176, p. 278-287, 2015.

INSTITUTE OF MEDICINE, 2011. **Dietary Reference Intakes (DRIs)**. Disponível em: <http://nationalacademies.org/hmd/~media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRI-Tables/6_%20Elements%20Summary.pdf?la=en> Acesso em: 15 dez. 2018.

ITALIAN FOOD. **Dossiê tomate e seus molhos**. Edição nº 31, 2018. Disponível em: <http://revistaitalianfood.com.br/upload_arquivos/201804/2018040461791001522668662.pdf> Acesso em: 05 dez. 2018.

JANKOWSKI, K. J.; RESZKE, E. Microwave induced plasma analytical spectrometry. **Analytical Spectroscopy**, v. 264 p. 446-459, 2010.

JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). **Evaluation of certain food additives and contaminants**. Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive. WHO Technical Report Series 960, 2010. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44515/WHO_TRS_960_eng.pdf;jsessionid=474FB835E99DF30938F08A5435682C70?sequence=1> Acesso em: 22 jan. 2019.

JUNQUEIRA, A. H.; PEETZ, M. S.; ONODA, S. M. **Sweet Grape: Um modelo de inovação na gestão da cadeia de produção e distribuição de hortaliças diferenciadas no Brasil**. São Paulo: ESPM, Central de Cases, p. 19, 2011.

KARLSSON, S.; SJÖBERG, V.; OGAR, A. Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of Sunflower (*Helianthus annuus*). **Talanta**, v. 135, p. 124-132, 2015.

KNOBLICH, M.; ANDERSON, B.; LATSHAW, D. Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, p. 1166-1170, 2005.

KRUG, F. J.; **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 1ª ed. SBQ, 572 f., 2016.

KRUG, F. J.; **Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª ed. Piracicaba, 340 f., 2010.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. F. C.; SILVEIRA, C. C. "Green chemistry" – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, p. 123-129, 2003.

LI, W.; SIMMONS, P.; SHRADER, D.; HERRMAN, T. J.; DAI, S. Y. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. **Talanta**, v. 112, p. 43-48, 2013.

LIMA, A. F.; LIMA, F. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. **Applied Acoustics**, v. 103, p. 124-128, 2016.

LORO, A. C. **Caracterização química e funcional de tomates "Sweet Grape" e Italiano submetidos à desidratação osmótica e adiabática**. 2015. 89f. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Meio Ambiente) - Programa de Pós-Graduação em Ciências, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. 2015.

LPI, 2016. Linus Pauling Institute, **Minerals**. Disponível em: <<https://lpi.oregonstate.edu/>> Acesso em 06 jan 2019.

LUZ, J. M. Q.; BITTAR, C. A.; OLIVEIRA, R. C.; NASCIMENTO, A. R.; NOGUEIRA, A. P. O. Desempenho e divergência genética de genótipos de tomate para processamento industrial. **Horticultura Brasileira**, v. 34, p. 483-490, 2016.

MACHADO A. Q.; ALVARENGA M. A. R.; FLORENTINO C. E. T. Produção de tomate italiano (saladete) sob diferentes densidades de plantio e sistemas de poda visando ao consumo in natura. **Horticultura Brasileira**, v. 25, p. 149-153, 2007.

MACHADO, R. C. **Potencialidades das técnicas com fonte de plasma e da espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua para análise de fertilizantes**. 2018. 126f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2018.

MATUSIEWICZ, H. & ŚLACHCIŃSKI, M. Method development for simultaneous multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg by microwave induced plasma- optical emission spectrometry using

integrated continuous-microflow ultrasonic nebulizer-hydride generator sample introduction system. **Microchemical Journal**, v. 95, p. 213-221, 2009.

MINEKUS, M.; ALMINGER, M.; ALVITO, P.; BALLANCE, S.; BOHN, T.; BOURLIE, C.; CARRRIÈRE, F.; BOUTROU, R.; CORREDIG, M.; DUPONT, D.; DUFOUR, C.; EGGER, L.; GOLDING, M.; KARAKAYA, S.; KIRKHUS, B.; LE FEUNTEUN, S.; LESMES, U.; MARCIERZANKA, A.; MACKIE, A.; MARZE, S.; MCCLEMENTS, D. J.; MÉNARD, O.; RECIO, I.; SANTOS, C. N.; SINGH, R. P.; VEGARUD, G. E.; WICKHAM, M. S. J.; WEITSCHIES, W.; BRODKORB, A.; A standardised static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus. **Food Function**, v. 5, p. 1113-1124, 2014.

MOREIRA, M. F. R.; NEVES, E. B. Uso do chumbo em urina como indicador de exposição e sua relação com chumbo no sangue. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 24, p. 2151-2159, 2008.

NDINWA, G. C. C.; MIRSM, A.; CHUKUMAH, C. O.; MIRSM, M.; OBARAKPOR, K. I.; EDAFE, E. A.; MOROKA, W. E. Determination of heavy metals in tomato (*solanum lycopersicum*) leaves, fruits and soil samples collected from asaba metropolis, southern Nigeria. **Canadian Journal of Pure and Applied Sciences**, v. 8, p. 2715-2720, 2014.

NIELSEN, E.; LADEFOGED, O. Barium, inorganic water-soluble compounds. Evaluation of health hazards and proposal of health based quality criteria for soil and drinking water. **The Danish Environmental Protection Agency**, p. 42, 2013.

NOGUEIRA, A. R. D. A. **Preparo de Amostras: Novas Perspectivas para os Laboratórios da Embrapa**. VIII Encontro Nacional sobre Métodos de Laboratório da Embrapa. Jaguariúna – SP. p. 20, 2003.

NORDBERG, G.F., FOWLER, B.A., NORDBERG, M., FRIBERG, L.T., 2007. **Handbook on the Toxicology of Metals**, 3rd ed. Academic Press.

OGUNKUNLE, A. T. J.; BELLO, O. S.; OJOFEITIMI, O. S. Determination of heavy metal contamination of street-vended fruits and vegetables in Lagos state, Nigeria. **International Food Research Journal**, v. 21, p. 2115-2120, 2014.

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 174-182, 2003.

OLIVEIRA, R. M.; ANTUNES, A. C. N.; VIEIRA, M.A.; MEDINA, A. L.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of sample preparation methods for the determination of As, Cd,

Pb, and Se in rice samples by GF AAS. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 402-409, 2016.

ORESTE, E. Q.; JESUS, A.; OLIVEIRA, R. M.; SILVA, M. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. New design of cold finger for sample preparation in open system: determination of hg in biological samples by CV-AAS. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 5-9, 2013.

ORESTE, E. Q.; SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; LISBOA, M. T.; CIDADE, M. J. A.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of sample preparation methods for the determination of Ca, Cu, Fe, K, and Na in milk powder samples by ICP-OES. **Food Analytical Methods**, v. 9, p. 777-784, 2016.

OU, K.; CHENG, Y.; XING, Y.; LIN, L.; NOUT, R.; LIANG, J. Phytase activity in brown rice during steeping and sprouting. **Journal of Food Science and Technology**, v. 48, p. 598-603, 2011

OZTURKOGLU-BUDAK, S.; AKSAHIN, I. Multivariate characterization of fresh tomatoes and tomato-based products based on mineral contents including major trace elements and heavy metals. **Journal of Food and Nutrition Research**, v. 55, p. 214-221, 2016.

PEIXOTO, R. R. A.; DEVESA, V.; VÉLEZ, D.; CERVERA, M. L.; CADORE, S. Study of the factors influencing the bioaccessibility of 10 elements from chocolate drink powder. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 48, p. 41-47, 2016.

PEREIRA, C. C. **Avaliação do sistema aberto com refluxo no preparo das amostras de suco e erva-mate e análise por técnicas de espectrometria atômica**. 2014. 146 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 2014.

PEREIRA, C. C.; SILVA, N. E.; SOUZA, O. A.; VIEIRA, A. M.; RIBEIRO, S. A.; CADORE, S.; Evaluation of the bioaccessibility of minerals from blackberries, raspberries, blueberries and strawberries. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 68, p. 73-78, 2018a.

PEREIRA, C. C.; SOUZA, A. O.; ORESTE, E. Q.; CIDADE, M. J. A.; CADORE, S.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Acid decomposition of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) using a reflux system for the evaluation of Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb and Zn contents by atomic spectrometric techniques. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 685-693, 2016.

PEREIRA, C. C.; SOUZA, A. O.; ORESTE, E. Q.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of the use of a reflux system for sample preparation of processed fruit juices and subsequent determination of Cr, Cu, K, Mg, Na, Pb and Zn by atomic spectrometry techniques. **Food Chemistry**, v. 240, p. 959-964, 2018b.

RAFFO, A.; LEONARDI, C.; FOGLIANO, V.; AMBROSIO, P.; SALUCCI, M.; GENNARO, L.; BUGIANESI, R.; GIUFFRIDA, F.; QUAGLIA G. Nutritional value of cherry tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Cv. Naomi F1) harvested at different ripening stages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 6550-6556, 2002.

RAI, G. K.; KUMAR, R.; KUMAR, R. R.; DOGRA, S. Free radicals scavenging-antioxidant phytochemicals in cherry tomato (*Solanum Lycopersicon* var. Ceresiforme (Dunal) A. Gray). **Bangladesh Journal of Botany**, v. 43, p. 255-260, 2014.

REETZ, E. R. **Anuário Brasileiro de Hortaliças 2014**. Rio Grande do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 88 p., 2014.

REIS, M. A. B.; VELLOSO, L. A.; REYES, F. G. R. Alterações do metabolismo da glicose na deficiência de magnésio. **Revista de Nutrição**, v.15, p. 333-340, 2002.

ROSA, C. L. S.; SOARES, A. G.; FREITAS, D. G. C.; ROCHA, M. C.; FERREIRA, J. C. S.; GODOY, R. L. O. Caracterização físico-química, nutricional e instrumental de quatro acessos de tomate italiano (*Lycopersicon Esculentum* mill) do tipo 'heirloom' produzido sob manejo orgânico para elaboração de polpa concentrada. **Alimento e Nutrição**, v. 22, p. 649 – 656, 2011.

SANTOS F. S., AMARAL SOBRINHO N. M. B.; MAZUR N. Influência de diferentes manejos agrícolas na distribuição de metais pesados no solo e em plantas de tomate. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 535-543, 2002.

SANTOS, G. G. S. **Qualidade físico-química, microbiológica e ocorrência de micotoxinas de *Alternaria alternata* em derivados de tomate**. 2014, 93 f. Tese (Doutorado em Nutrição Humana) - Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade de Brasília - Brasília, 2014.

SANTOS, M. A. T. Efeito do cozimento sobre alguns fatores antinutricionais em folhas de brócolis, couve-flor e couve. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 30, p.94-301, 2006.

SCHRAUZER, G. N. Lithium: occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 21, p. 14-21, 2002.

SHAHZAD, T.; AHMAD, I.; CHOUDHRY, S.; SAEED, M. K. DPPH free radical scavenging activity of tomato, cherry tomato and watermelon: lycopene extraction, purification and quantification. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 6, p. 223-228, 2014.

SHALIN, E.; SAVAGE, G. P.; LISTER, C. E. Investigation of the antioxidante properties of tomatoes after processing. **Journal Food Compositions Analysis**, v. 17, p. 635-647, 2004.

SHIRAHIGE, F. H.; DE MELO, A. M. T.; PURQUERIO, L. F. V.; CARVALHO, C. R. L.; DE MELO, P. C. T. Produtividade e qualidade de tomates Santa Cruz e Italiano em função do raleio de frutos. **Horticultura Brasileira**, v. 28, p. 292 – 298, 2010.

SIMONNE, A. H.; BEHE, B. K.; MARSHALL, M. M. Consumers prefer low-priced and highlycopene-content fresh-market tomatoes. **Horticultural Technology**, v. 16, p. 674-681, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª edição. Porto Alegre: Bookman, p. 836, 2002.

SOUZA, A. O. **Cereal matinal e infantil: concentração total, bioacessível e pré-concentração de metais por técnicas de espectrometria atômica**. 2018. 130f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; JADO, B. M.; ORESTE, E. Q.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; VENDRUSCOLO, C. T.; NUNES, A. M. Determinação de Cd e Pb em amostras de goma xantana por GF AAS. **Química Nova**, v. 38, p. 209-213, 2015.

SOUZA, L. A.; SOUZA, T. L.; SANTANA, F. B.; ARAUJO, R. G. O.; TEIXEIRA, L. S. G.; SANTOS, D. C. M. B.; KORN, M. G. A. Determination and in vitro bioaccessibility evaluation of Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P and Zn in linseed and sesame. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 8-14, 2018.

TACO. **Tabela brasileira de composição de alimentos** / NEPA – UNICAMP. – 4ª edição revisada e ampliada.- Campinas: NEPA- UNICAMP, p. 161, 2011.

TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P. CAMPOS, R. C. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, p. 1132-1144, 2002.

TREICHEL, M. **Anuário Brasileiro do Tomate 2016**. Rio Grande do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 84 p., 2016.

TOMAS, M.; BEEKWILDER, J.; HALL, R. D.; SAGDIC, O.; BOYACIOGLU, D.; CAPONOGLU, E. Industrial processing versus home processing of tomato sauce: Effects on phenolics, flavonoids in vitro bioaccessibility of antioxidantes. **Food Chemistry**, v. 220, p. 51-58, 2017.

VAN BOEKEL, M.; FOGLIANO, V.; PELLEGRINI, N.; STANTON, C.; SCHOLZ, G.; LALLJIE, S. A review on the beneficial aspects of food processing. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 54, p. 1215-1247, 2010.

VERSANTVOORT, C. H. M.; OOMEN, A. G.; KAMP, E. V.; ROMPELBERG, C. J. M.; SIPS, A. J. A. M. Applicability of an in vitro digestion model in assessing the bioaccessibility of mycotoxins from food. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, p. 31-40, 2005.

VIEIRA, D. A.P; CARDOSO, K. C. R.; DOURADO, K. K. F. et al. Qualidade física e química de mini-tomates *Sweet Grape* produzidos em cultivo orgânico e convencional. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 9; p. 100-108, 2014.

VIEIRA, M. A. **Estudos de geração de vapor para técnicas de espectrometria atômica para a determinação de elementos traço em materiais geológicos em suspensão e para a especiação de mercúrio em materiais biológicos**. 2007. 119f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

VIEIRA, M. C. S. **Inverstigação dos compostos bioativos em tomates (*Lycopersicon esculentum* L.) após processamento térmico**. 2016, 58f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Horticultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista – São Paulo, 2016.

WANG, N.; HATCHER, D. W.; TOEWS R.; GAWALKO, E. J. Influence of cooking and dehulling on nutritional composition of several varieties of lentils (*Lens culinaris*). **Food Science and Technology**, v. 42, p. 842–848, 2009.

WELNA, M.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; POHL, P. Critical evaluation of strategies for single and simultaneous determinations of As, Bi, Sb and Se by

hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 167, p. 217–226, 2017.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3^a ed. Alemanha, p. 955, 1999.

WHO/FAO - **World Health Organization/ Food and Agriculture Organization**. Diet, nutrition and the prevention of chronic diseases. Reportado da Consulta conjunta de especialistas da WHO/FAO. Geneva, Technical Report Series, n. 916, 2003.

WILTSCHE, H.; BRENNER, B. I.; PRATTESE, K.; KNAPP, G. Characterization of a multimode sample introduction system (MSIS) for multielement analysis of trace elements in high alloy steels and nickel alloys using axially viewed hydride generation ICP-AES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, p. 1253-1262, 2008.

YENISOY-KARAKAS, S. Estimation of uncertainties of the method to determine the concentrations of Cd, Cu, Fe, Pb, Sn and Zn in tomato paste samples analysed by high resolution ICP-MS. **Food Chemistry**, v. 132, p. 1555-1561, 2012.

ZHANG, Z. & WAGATSUMA, K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, p. 1247– 1257, 2002.

APÊNDICES

Apêndice A: Gráficos referentes às Tabela 6 sobre a concentração total das amostras de tomate *in natura*.

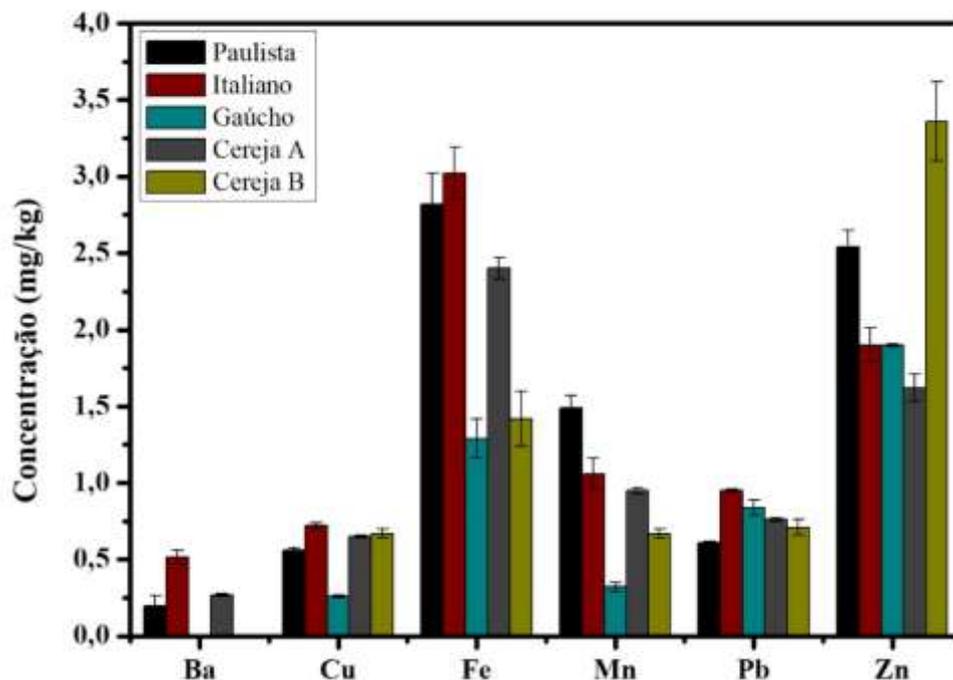


Figura 1 - Comparação entre as concentrações totais obtidas para Ba, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn para as amostras de tomate *in natura* por MIP OES.

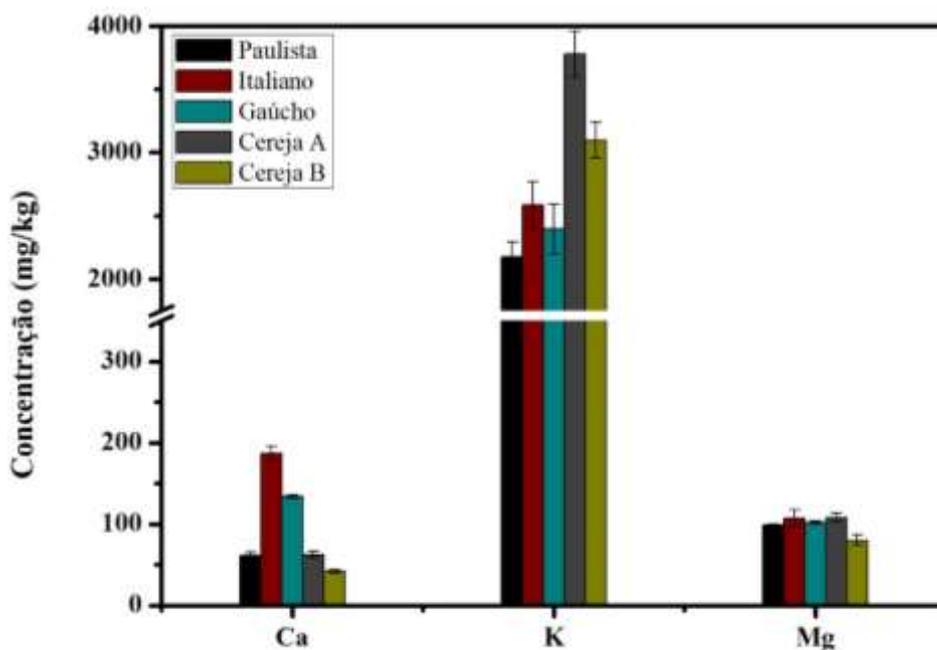


Figura 2 - Comparação entre as concentrações totais obtidas para Ca, K e Mg para as amostras de tomate *in natura* por MIP OES.

Apêndice B: Gráficos referentes às Tabela 7 sobre a concentração total das amostras de molhos e extratos de tomate.

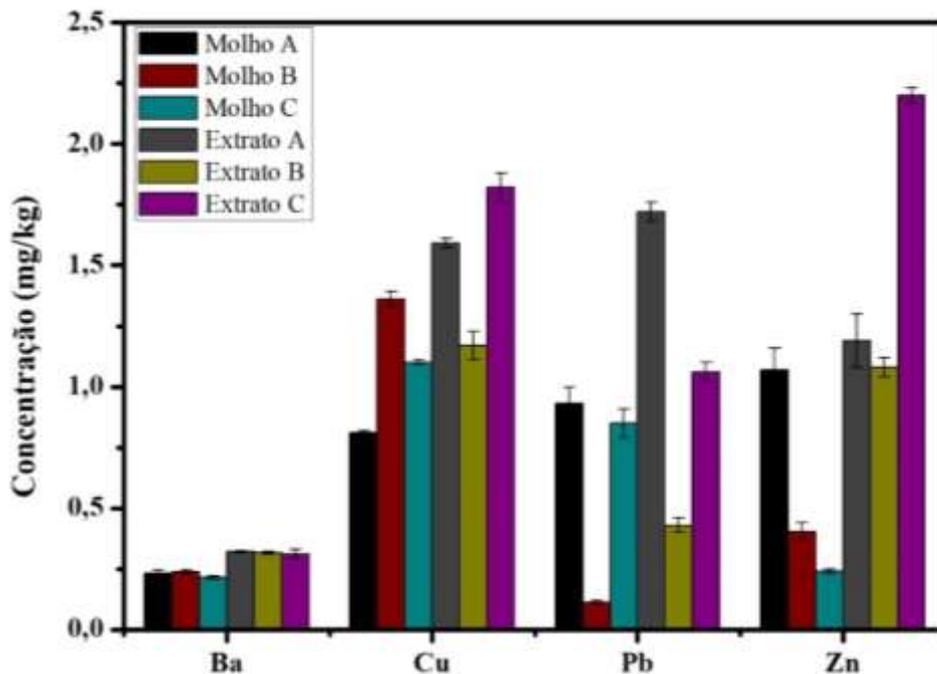


Figura 1 - Comparação entre as concentrações totais obtidas para Ba, Cu, Pb e Zn para as amostras de molhos e extratos de tomate por MIP OES.

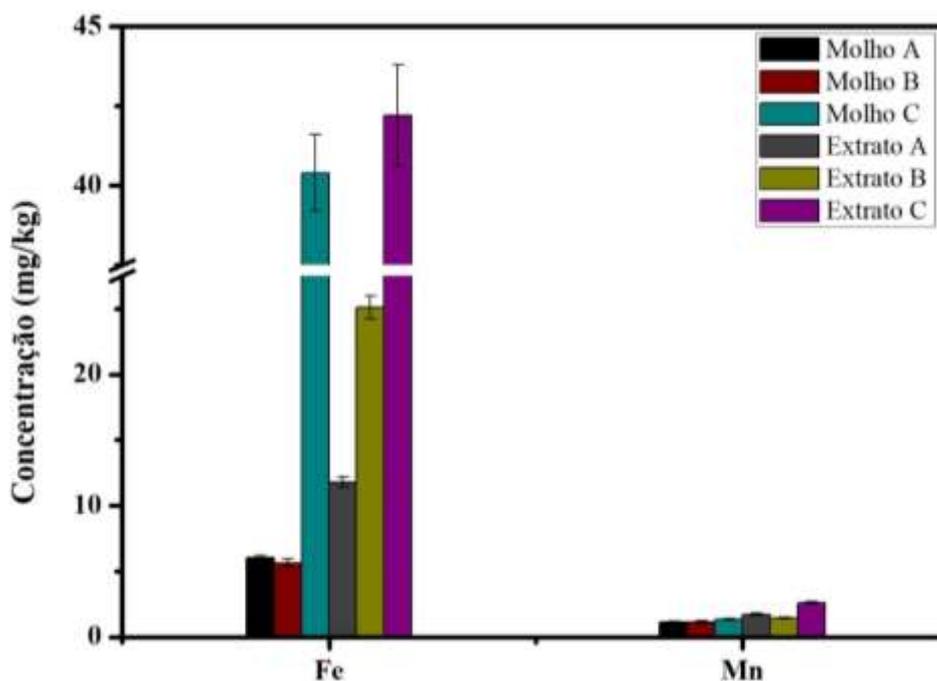


Figura 2 - Comparação entre as concentrações totais obtidas para Fe e Mn para as amostras de molhos e extratos de tomate por MIP OES.

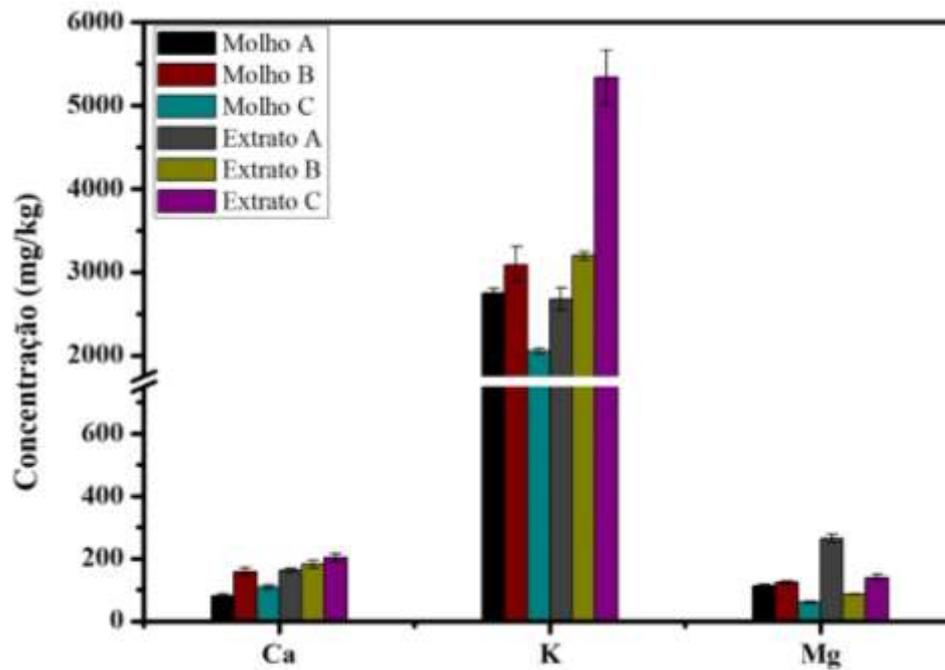


Figura 3 - Comparação entre as concentrações totais obtidas para Ca, K e Mg para as amostras de molhos e extratos de tomate por MIP OES.

Apêndice C: Gráficos referentes às Tabelas 10 e 11 sobre a concentração bioacessível das amostras de tomate *in natura*.

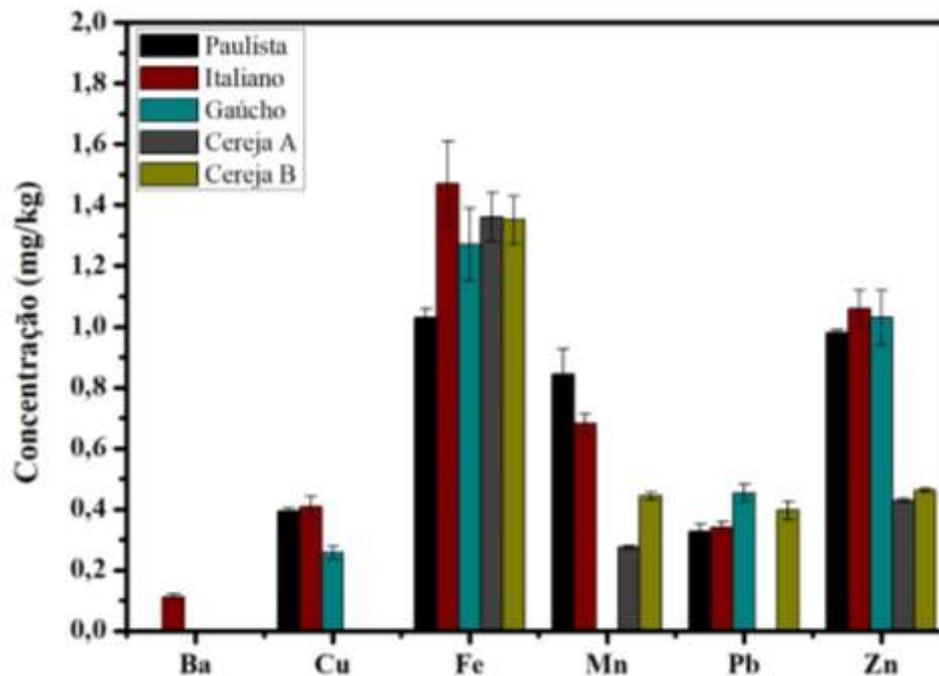


Figura 1 - Comparação entre as concentrações bioacessíveis obtidas para Ba, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn para as amostras de tomate *in natura* por MIP OES.