

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Mestrado em Engenharia Química

Ramo Optimização Energética na Indústria Química

Determinação de Cobre, Cobalto e Molibdénio em Amostras de Alimentos Seleccionados.

Ricardo Jorge dos Santos Diogo

Setembro de 2010

Dissertação realizada sob a supervisão de:

Dr. Paulo Alexandre Pereira da Silva

Dr. Pavel Divis

Agradecimentos

Todos os dias e em todas as etapas da minha vida há algo que aprendo. Pode ser um conhecimento científico, uma forma de pensar, uma forma de estar, uma atitude...verdadeiras lições de vida.

Passo a citar estas palavras de Fernando Pessoa:

“Sempre é preciso saber quando uma etapa chega ao final... Se insistirmos em permanecer nela mais do que o tempo necessário, perdemos a alegria e o sentido das outras etapas que precisamos viver.”

Por muito bom que seja o percurso académico está na altura de encerrar este ciclo da minha vida, mas não poderei fazê-lo, sem deixar de agradecer a todas as pessoas que me ajudaram a atingir o fim deste importante ciclo.

Em especial quero agradecer:

Ao orientador Dr. Paulo Silva pela paciência, pelas reprimendas, pelo tempo despendido e pela partilha dos seus sábios conhecimentos.

Ao Dr. Pavel Divis pelo excelente acolhimento em Brno (República Checa), pela ajuda, apesar dos problemas de comunicação e pela cedência do seu laboratório onde fiz a investigação para esta tese.

Ao Eng.º Jaromir Porizka pela ajuda preciosa no laboratório em Brno.

À Brno University of Technology - Faculty of Chemistry pela permissão para usufruir as suas instalações.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto por todos os serviços que me forneceu durante o meu tempo de estudo.

A todos que me deram apoio mesmo quando eu não acreditei em mim próprio.

A todos os meus verdadeiros amigos, não preciso de realçar o seu nome porque eles sabem muito bem quem são.

Aos meus pais, irmã e tio porque é graças a eles que sou o quem sou, por todo o apoio que me deram e por estarem sempre do meu lado mesmo sabendo que ia ficar fora de Portugal durante 6 meses.

Vou finalizar estes agradecimentos com mais uma frase de Fernando Pessoa:

“Tudo o que chega, chega sempre por alguma razão...”

Um muito obrigada a todos!!!

Resumo

A realização desta tese tinha como principal objectivo determinar a concentração de cobre, cobalto e molibdénio em alimentos seleccionados.

Foram determinadas as concentrações de cobre, cobalto e molibdénio em feijões vermelho, feijões castanho, feijões branco, dois tipos de amêndoas, dois tipos de nozes e amendoins. Todos estes alimentos foram comprados e analisados na República Checa. Para a análise destes alimentos foi usado o método analítico Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo (ICP-MS). Antes de efectuar a análise foi necessário fazer um tratamento prévio que consistia na digestão do alimento no microondas, utilizando-se uma massa de 1 grama de alimento, 5 ml de HNO₃ e 2 ml de H₂O₂. O alimento que tem maior concentração de cobre é as nozes fornecida pela empresa Fit Line ($8,7 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$) e o que tem a menor concentração de cobre são os amendoins ($3,2 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$). Em relação ao cobalto o alimento que tem a maior concentração de cobalto é feijão do tipo castanho ($0,106 \pm 0,005 \mu\text{g/g}$) e o que apresenta a menor concentração é as amêndoas do tipo 2 ($0,019 \pm 0,003 \mu\text{g/g}$). Para o molibdénio o alimento que apresenta uma maior concentração é o feijão do tipo branco ($5,3 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$) e o que tem a menor concentração é as nozes do tipo 2 ($0,10 \pm 0,01 \mu\text{g/g}$).

Palavras-chave:

ICP-MS, oligoelementos, cobre, cobalto, molibdénio, feijões, nozes, amêndoas e amendoins.

Abstract

The main objective of this thesis was to determine the concentration, of copper, cobalt and molybdenum found in selected foods.

The amount of copper, cobalt and molybdenum present in dry red beans, brown beans, white beans, two types of almonds, two types of walnuts and also in peanuts was determined. All of these foods were analyzed in the Czech Republic. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) was used to analyze these foods. Before the analysis, it was necessary to do a preliminary treatment, which consisted in dissolving the solid food in the microwave, using 1 g of food, 5 mL of HNO₃ and 2 mL of H₂O₂. The conclusions were that the foods which have the highest concentration of copper were the walnuts, supplied by the Fit Line Company ($8,7 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$), whereas the food which contained the lowest concentration of copper were the peanuts ($3,2 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$). As for the cobalt, the food with the highest concentration of this element was the brown beans ($0,106 \pm 0,005 \mu\text{g/g}$), and the food that had the lowest concentration was the almonds type 2 ($0,019 \pm 0,003 \mu\text{g/g}$). Therefore, the dried white beans revealed to be the food with the highest amount of molybdenum ($5,3 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$), and the type 2 walnuts, have the lowest ($0,10 \pm 0,01 \mu\text{g/g}$) amount of this element.

Keywords:

ICP-MS, trace elements, copper, cobalt, molybdenum, beans, almonds, walnuts and peanuts.

Índice

1.Introdução	1
1.1 Breve noção sobre oligoelementos	1
1.2 Elementos em estudo	2
1.2.1 Cobre	2
1.2.2 Cobalto.....	3
1.2.3 Molibdénio.....	4
1.3 Alimentos em estudo	5
1.4 Método analítico.....	5
1.4.1 Escolha do método.....	5
1.4.2 Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo	5
1.4.3 Vantagens da utilização do ICP-MS	7
1.4.4 Desvantagens da utilização do ICP-MS.....	7
1.5 Princípio de funcionamento de um ICP-MS.....	8
1.5.1 - Sistema de introdução.....	9
1.5.2 Fonte de excitação – o Plasma.....	10
1.5.3 Interface	11
1.5.4 Espectrómetro de Massa (MS) – Quadropolo.....	12
1.5.5 Detector.....	12
1.5.6 Registo de dados	13
2.Descrição Experimental.....	15
2.1 Alimentos analisados	15
2.2 Equipamento.....	16
2.2 Reagentes	17
2.3 Procedimento Experimental	17
2.3.1 Preparação das amostras.....	17
2.3.2 Análise das amostras no ICP-MS	18
2.4 Condições Instrumentais.....	19
3. Resultados e Discussão	21
3.1 Características do método	21
3.1.1 Estudo prévio da solubilização da amostra.....	21

3.1.2 Rectas de calibração	21
3.1.3 Limite de detecção	25
3.2 Quantificação das amostras.....	25
3.2.1 Cobre	26
3.2.2 Cobalto.....	38
3.2.3 Molibdénio	45
4. Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro.....	63
5. Referências Bibliográficas	65
6. Anexos	67
A - Elemento Cobre	67
B – Elemento Cobalto.....	75
C – Elemento Molibdénio.....	83

Índice de Figuras

Figura 1.1 : Elementos determinados por ICP-MS e o valor aproximado do respectivo limite de detecção ⁸	6
Figura 1.2: Representação esquemática do sistema de funcionamento de um ICP-MS	8
Figura 1.3: Sistema de introdução da amostra: bomba peristáltica, nebulizador e câmara de nebulização	9
Figura 1.4 : Processo de formação do aerossol utilizando um nebulizador do tipo “cross- f”	10
Figura 1.5: “chama” responsável por gerar os iões	11
Figura 1.6: Princípio de separação de massa do quadropolo do ICP-MS	12
Figura 1.7: Recta de calibração obtida por ICP-MS para o elemento Manganês	13
Figura 2.1: Alimentos analisados – feijão do tipo vermelho (1), feijão do tipo castanho (2), feijão do tipo branco (3), nozes do tipo 1 (4), nozes do tipo 2 (5), amêndoas do tipo 1 (6), amêndoas do tipo 2 (7) e amendoins (8)	16
Figura 3.1: Recta de calibração do 63 Cu.	22
Figura 3.2: Recta de calibração do 65 Cu.	22
Figura 3.3 : Recta de calibração do 59 Co.	23
Figura 3.4: Recta de calibração do 94 Mo.	23
Figura 3.5: Recta de calibração do 95 Mo.	24
Figura 3.6: Recta de calibração do 96 Mo.	24
Figura 3.7: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão do tipo vermelho a partir do sinal do 63 Cu.	26
Figura 3.8: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão do tipo vermelho a partir do sinal do 65Cu.	27
Figura 3.9: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão do tipo castanho a partir do sinal do 63 Cu.	28
Figura 3.10: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão do tipo castanho a partir do sinal do 65 Cu.	28
Figura 3.11: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão do tipo branco a partir do sinal do 63 Cu.	29
Figura 3.12: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão branco a partir do sinal do 65 Cu.	30
Figura 3.13: Resultados observados para a determinação do cobre em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 63 Cu.	31
Figura 3.14: Resultados observados para a determinação do cobre em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 65 Cu.	31
Figura 3.15: Resultados observados para a determinação do cobre em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do 63 Cu.	32

Figura 3.16: Resultados observados para a determinação do cobre em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do 65 Cu.	33
Figura 3.17: Resultados observados para a determinação do cobre em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 63 Cu.	34
Figura 3.18: Resultados observados para a determinação do cobre em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 65 Cu.	34
Figura 3.19: Resultados observados para a determinação do cobre em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 63 Cu.	35
Figura 3.20: Resultados observados para a determinação do cobre em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 65 Cu.	36
Figura 3.21: Resultados observados para a determinação do cobre em amendoins a partir do sinal do 63 Cu.	37
Figura 3.22: Resultados observados para a determinação do cobre em amendoins a partir do sinal do 65 Cu.	37
Figura 3.23: Resultados observados para a determinação do cobalto em feijão do tipo vermelho a partir do sinal do 59 Co.	38
Figura 3.24: Resultados observados para a determinação do cobalto em feijão do tipo castanho a partir do sinal do 59 Co.	39
Figura 3.25: Resultados observados para a determinação do cobalto em feijão do tipo branco a partir do sinal do 59 Co.	40
Figura 3.26: Resultados observados para a determinação do cobalto em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 59 Co.	41
Figura 3.27: Resultados observados para a determinação do cobalto em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do 59 Co.	42
Figura 3.28: Resultados observados para a determinação do cobalto em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 59 Co.	43
Figura 3.29: Resultados observados para a determinação do cobalto em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 59 Co.	44
Figura 3.30: Resultados observados para a determinação do cobalto em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 59 Co.	45
Figura 3.31: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo vermelho a partir do sinal do 94 Mo.	46
Figura 3.32: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo vermelho a partir do sinal do 95 Mo.	46
Figura 3.33: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo vermelho a partir do sinal do 96 Mo.	47
Figura 3.34: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo castanho a partir do sinal do 94 Mo.	48
Figura 3.35: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo castanho a partir do sinal do 95 Mo.	48

Figura 3.36: Resultados observados para a determinação do molibdênio em feijão do tipo castanho a partir do sinal do 96 Mo.....	49
Figura 3.37: Resultados observados para a determinação do molibdênio em feijão do tipo branco a partir do sinal do 94 Mo.	50
Figura 3.38: Resultados observados para a determinação do molibdênio em feijão do tipo branco a partir do sinal do 95 Mo.	50
Figura 3.39: Resultados observados para a determinação do molibdênio em feijão do tipo branco a partir do sinal do 96 Mo.	51
Figura 3.40: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 94 Mo.	52
Figura 3.41: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 95 Mo.	52
Figura 3.42: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 96 Mo.	53
Figura 3.43: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do 94 Mo.	54
Figura 3.44: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do 95 Mo.	54
Figura 3.45: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do 96 Mo.	55
Figura 3.46: Resultados observados para a determinação do molibdênio em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 94 Mo.	56
Figura 3.47: Resultados observados para a determinação do molibdênio em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 95 Mo.	56
Figura 3.48: Resultados observados para a determinação do molibdênio em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 96 Mo.	57
Figura 3.49: Resultados observados para a determinação do molibdênio em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 94 Mo.	58
Figura 3.50: Resultados observados para a determinação do molibdênio em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 95 Mo.	58
Figura 3.51: Resultados observados para a determinação do molibdênio em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 96 Mo.....	59
Figura 3.52: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amendoins a partir do sinal do 94 Mo.....	60
Figura 3.53: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amendoins a partir do sinal do 95 Mo.....	60
Figura 3.54: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amendoins a partir do sinal do 96 Mo.....	61

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 : Concentração de cobre em vários alimentos.	3
Tabela 1.2 : Concentração de cobalto em vários alimentos.....	4
Tabela 1.3 : Concentração de molibdénio em vários alimentos.	5
Tabela 2.1 : Informação relativamente aos alimentos.....	15
Tabela 2.2 : Programa de digestão.	18
Tabela 2.3 : Programa de lavagem dos frascos do microondas.	18
Tabela 2.4 : Volume a pipetar para preparar as soluções padrão.....	19
Tabela 2.5 : Condições operacionais do ICP-MS	19
Tabela 3.1 : Limite de detecção dos vários elementos.	25
Tabela 3.2 : Resultados obtidos.	62
Tabela A.1: Resultados obtidos para o feijão do tipo vermelho.	67
Tabela A.2: Resultados obtidos para o feijão do tipo castanho.....	68
Tabela A.3: Resultados obtidos para o feijão do tipo branco.	69
Tabela A.4: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 1.....	70
Tabela A.5: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 2.....	71
Tabela A.6: Resultados obtidos para nozes do tipo 1.....	72
Tabela A.7: Resultados obtidos para nozes do tipo 2.....	73
Tabela A.8: Resultados obtidos para amendoins.	74
Tabela B.1: Resultados obtidos para feijão do tipo vermelho.	75
Tabela B.2: Resultados obtidos para feijão do tipo castanho.	76
Tabela B.3: Resultados obtidos para feijão do tipo branco.....	77
Tabela B.4: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 1.....	78
Tabela B.5: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 2.....	79
Tabela B.6: Resultados obtidos para nozes tipo 1.....	80
Tabela B.7: Resultados obtidos para nozes tipo 2.....	81
Tabela B.8: Resultados obtidos para amendoins	82
Tabela C.1: Resultados obtidos para feijão do tipo vermelho	83
Tabela C.2: Resultados obtidos para feijão do tipo castanho	84
Tabela C.3: Resultados obtidos para feijão do tipo branco.....	85
Tabela C.4: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 1.....	86
Tabela C.5: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 2.....	87
Tabela C.6: Resultados obtidos para nozes do tipo 1.....	88
Tabela C.7: Resultados obtidos para nozes do tipo 2.....	89

Tabela C.8: Resultados obtidos para amendoins90

1. Introdução

Neste capítulo introdutório, apresenta-se a definição de oligoelementos. Descreve-se os efeitos dos vários metais, determinados analiticamente, nos seres vivos. Por fim descreve-se a técnica analítica utilizada nas determinações.

1.1 Breve noção sobre oligoelementos

Como é de conhecimento geral, os sais minerais representam cerca de 4-5% do peso corporal humano. São designados sais minerais, quando estão presentes no organismo em grandes quantidades e oligoelementos, quando se encontram em quantidades mínimas.¹

Os sais minerais e oligoelementos, são um dos componentes fundamentais dos ossos e dentes. Alguns desempenham um papel importante na regulação do equilíbrio hídrico do organismo, outros são necessários como co-factores nas reacções enzimáticas, como as que permitem transformar os alimentos em energia. São substâncias que devem existir no corpo em pequenas quantidades, algumas tão pequenas que mais não são do que traços ou vestígios de substâncias. Estas substâncias, são micronutrientes que intervêm nas reacções químicas do corpo, sem muitas vezes fazerem parte dessas reacções. Elas actuam como catalisadores ajudando as reacções químicas e dessa forma promovendo o bom funcionamento do corpo. Os elementos em estudo pertencem ao grupo dos oligoelementos.

Para o ser humano a principal fonte destes elementos é encontrada na alimentação. Após a digestão uma parte destes elementos fica no organismo e outra é eliminada nas fezes, na urina e na transpiração.

Uma boa alimentação deveria fornecer todos estes micronutrientes mas hoje em dia com a agricultura intensiva e acelerada e com os solos empobrecidos, as plantas não conseguem sintetizar esses oligoelementos e eles acabam por não chegarem ao supermercado.²

Por outro lado um dos motivos que leva ao desgaste dos oligoelementos que ainda possam existir no corpo é o ritmo da vida moderna no dia-a-dia, levando o corpo a um estado de cansaço e exaustão e a desequilíbrios de toda a ordem com as respectivas consequências. Isto acaba por resultar em doenças funcionais em que a pessoa anda indisposta, irritável, cansada, deprimida, ansiosa, com perturbações de sono, etc.²

A falta dos oligoelementos acaba por provocar alterações nas reacções químicas que ocorrem no organismo de onde advêm problemas funcionais e que acabam por resultar em patologias que só se resolvem quando o equilíbrio é restabelecido. Todos conhecemos a importância que as enzimas têm nas reacções químicas do nosso corpo. No entanto muitas das vezes desconhecemos que elas precisam dos oligoelementos para fazerem o seu trabalho.

Os oligoelementos essenciais são o crómio, o ferro, o flúor, o iodo, o cobalto, o cobre, o magnésio, o molibdénio, o níquel, o selénio, o vanádio, o zinco e o estanho. São considerados acessórios o alumínio, o arsénico, o bário, o bromo, o silício, a prata e o titânio. Outros elementos, mesmo em doses baixas, são tóxicos. Esses são os casos do chumbo, o cádmio e o mercúrio.

Nesta tese os oligoelementos estudados foram o cobre, cobalto e o molibdénio.

1.2 Elementos em estudo

1.2.1 Cobre

O elemento cobre tem uma elevada importância para o organismo humano porque ele é um constituinte de diversas enzimas e coenzimas. Participa em vários processos metabólicos como por exemplo na síntese da hemoglobina, da elastina e mielina.

O cobre é um mineral abundante nos alimentos o que torna mais rara a sua deficiência. As deficiências de cobre podem ser devidas a um excesso de manganês, molibdénio e zinco. Estes competem com o cobre nos locais de absorção. A condição mais comum de deficiência simultânea de zinco e cobre é a falta desses minerais na dieta ou aumento de fibras que diminuem a absorção dos mesmos. O excesso de chumbo, mercúrio e cádmio dificultam a absorção do cobre.

Para o ser humano a principal fonte de cobre são os alimentos. É claro que, o conteúdo real de cobre varia muito segundo o tipo de alimento, as condições de desenvolvimento e o tipo de processamento utilizado. Geralmente, entre os alimentos mais ricos em cobre figuram os produtos marinhos, ostras e lulas mas também podemos encontrar cobre em outros alimentos como por exemplo: fígado, rins, amendoim, nozes, amêndoas, sementes de girassol, feijão, grãos-de-bico, chocolate e o cacau em pó.³ Na tabela 1.1 apresenta-se a concentração de cobre em alguns alimentos.

Tabela 1.1 – Concentração de cobre em vários alimentos.

Alimento	Conteúdo Médio de Cobre [mg/kg]	Referência
Carne bovina	1,1	4
Carne de cordeiro	1,6	4
Fígado bovino	39	4
Bananas	0,95	4
Cenouras	0,61	4
Batatas	0,96	4
Bacalhau	0,19	4
Amendoins	-	-
Farinha	1,5	4
Cacau em pó	36,4	4
Leite de vaca	0,06	4
Amêndoas	-	-
Feijão	6,0-13	5
Nozes	7,15	6

1.2.2 Cobalto

O elemento cobalto é um mineral que no organismo humano tem muita influência na vitamina B12. O cobalto ajuda a vitamina B12 a manter as células nervosas e os glóbulos vermelhos saudáveis. Também tem influência na produção de DNA. A carência de cobalto tem como consequência directa o funcionamento incorrecto da vitamina B12, o que poderá provocar: anemia, fadiga, fraqueza, perda de apetite e perda de peso. Também pode causar dificuldade em manter o equilíbrio, depressão e memória fraca.

Para evitar a ausência de cobalto é necessário fazer uma alimentação diversificada. Os alimentos que podem contribuir com cobalto são: amendoins, chocolate, feijões, crustáceos, frutos secos, verduras, carnes, fígado e leite.

Na tabela 1.2 apresenta-se a concentração de cobalto em alguns alimentos.

Tabela 1.2 – Concentração de cobalto em vários alimentos.

Alimento	Conteúdo Médio de Cobalto [mg/kg]	Referência
Arroz	0,01	6
Nozes	0,041	6
Pizza	0,001	6
Ovos	0,005	6
Café	0,001	6
Feijão	0,01-0,3	6
Amêndoas	-	-
Amendoins	-	-

1.2.3 Molibdénio

O elemento molibdénio é encontrado no organismo humano em quantidades muito reduzidas. Este elemento é uma co-enzima essencial para muitas das enzimas envolvidas na síntese de proteínas, para mobilização ou a utilização de ferro no organismo e para a síntese do ácido úrico. O molibdénio é necessário para Homem em quantidades muito pequenas, como tal, com uma alimentação diversificada diminui o défice deste mineral. Os alimentos onde se poderão encontrar o molibdénio são os seguintes: nozes, carnes, trigo-sarraceno, cevada, germe de trigo, amêndoas, legumes, feijões, amendoins, sementes de girassol, cereais integrais, batatas.

A ausência deste elemento pode levar ao aumento de reacções alérgicas aos sulfitos, a implicações com vários tipos de cancro especialmente no esófago.

Na tabela 1.3 apresenta-se a concentração de molibdénio em alguns alimentos.

Tabela 1.3 – Concentração de molibdénio em vários alimentos.

Alimento	Conteúdo Médio de molibdénio [mg/kg]	Referência
Arroz	0,11	6
Nozes	1,301	6
Feijão	1,0-3,0	6
Pizza	0,057	6
Ovos	0,067	6
Café	0,002	6
Amêndoas	-	-
Amendoins	-	-

1.3 Alimentos em estudo

Nesta tese os alimentos em estudo foram:

Feijão vermelho, castanho e branco, dois tipos de amêndoas, dois tipos de nozes e amendoins.

1.4 Método analítico

1.4.1 Escolha do método

Para este trabalho poder-se-ia usar vários métodos analíticos, como por exemplo, espectrometria de massa acoplado a plasma indutivo (ICP-MS) ou espectroscopia de absorção atómica e câmara de grafite. Como os níveis de concentrações dos elementos a analisar são muito baixos o método analítico mais preciso e rápido é o ICP-MS e por isso este método foi o seleccionado.⁷

1.4.2 Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo

O ICP-MS foi desenvolvido no final dos anos oitenta com a finalidade de aliar a simplicidade de um sistema de introdução de amostra e rapidez de análise de um ICP, à exactidão e baixos limites de detecção de um espectrómetro de massa. Desta combinação resulta um equipamento capaz de efectuar uma análise de traços multielementar. O ICP-MS

é uma técnica analítica multielementar, rápida, precisa e exacta para a quantificação de elementos traço em amostras líquidas e sólidas. Numa amostra é possível analisar, em simultâneo, cerca de 20 a 30 elementos.

O ICP-MS oferece a oportunidade de obter uma maior produtividade e obter menores limites de detecção. O ICP-MS pode analisar a maior parte dos elementos da tabela periódica. Na figura 1.1 está ilustrado os elementos que podem ser analisados. Os elementos que estão coloridos são os que podem ser analisados pelo ICP-MS com limites de detecção igual ou inferiores a partes por trilhão (ppt), os que estão a branco ou não são mensuráveis por ICP-MS ou não têm isótopos naturais. As linhas apresentadas para cada elemento mostram o número dos isótopos naturais desse elemento e a respectiva abundância relativa.

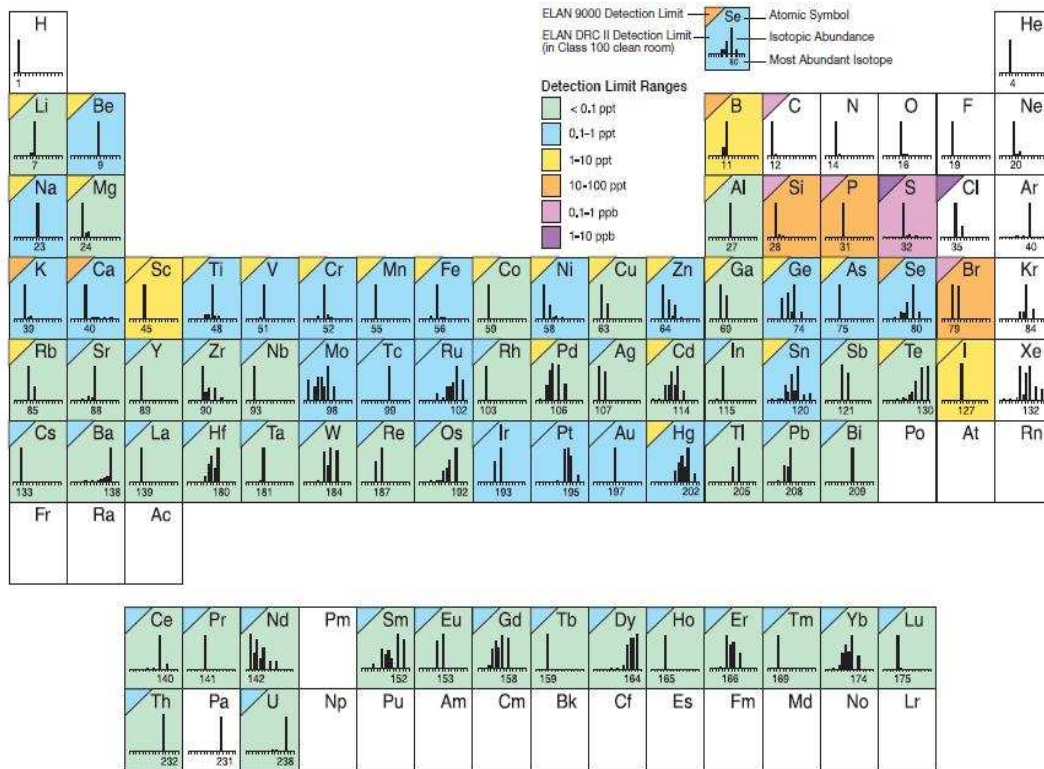


Figura 1.1 : Elementos determinados por ICP-MS e o valor aproximado do respectivo limite de detecção ⁸.

1.4.3 Vantagens da utilização do ICP-MS

- A utilização do ICP-MS permite atingir limites de detecção e quantificação de um determinado elemento e pode-se obter resultados na ordem dos ppt (ng/L);
- Ao usar o ICP-MS atinge-se menores tempos de análise, porque esta análise é feita em multielemento o que torna a análise muito mais rápida em comparação com técnicas que só analisam um elemento de cada vez;
- Possibilidade de efectuar uma análise semiquantitativa a uma amostra em particular, onde apenas em alguns minutos se obtém uma “visão geral” dos diversos elementos presentes na amostra. Deste modo, obtém-se assim informação respeitante, por exemplo, ao tipo de interferentes susceptíveis de causar interferências;

1.4.4 Desvantagens da utilização do ICP-MS

- Para algumas amostras, dependendo da sua matriz e da forma de preparação das mesmas, alguns elementos (tais como As, Se, Fe e Ni) podem apresentar interferências poliatómicas, causadas por iões. Estas interferências podem ser ultrapassadas por aplicação de equações de correcção elementares ou monitorizando um isótopo alternativo. Verifica-se que para elementos monoisotópicos, como o Arsénio, não existem isótopos alternativos. Adicionalmente, algumas matrizes possuem elevadas concentrações de interferentes em que o uso de equações se torna difícil;
- Esta técnica é muito sensível, como tal exige um cuidado especial em termos de manipulação de amostras e na preparação das soluções padrão para não haver resultados errados. Os reagentes devem ter um grau de pureza excessivo;
- O material utilizado no laboratório tem de ser o mais estável possível, por isso todo o material é feito de um fluoropolímero inerte o que torna mais dispendiosa a análise.

1.5 Princípio de funcionamento de um ICP-MS

O ICP-MS é composto pelas seguintes partes de um:

Sistema de introdução;

Fonte de excitação do plasma;

Interface;

Espectrómetro de Massa (MS) – Quadropolo;

Detector;

Registo de dados.

Nas secções seguintes descreve-se o funcionamento de cada uma delas.

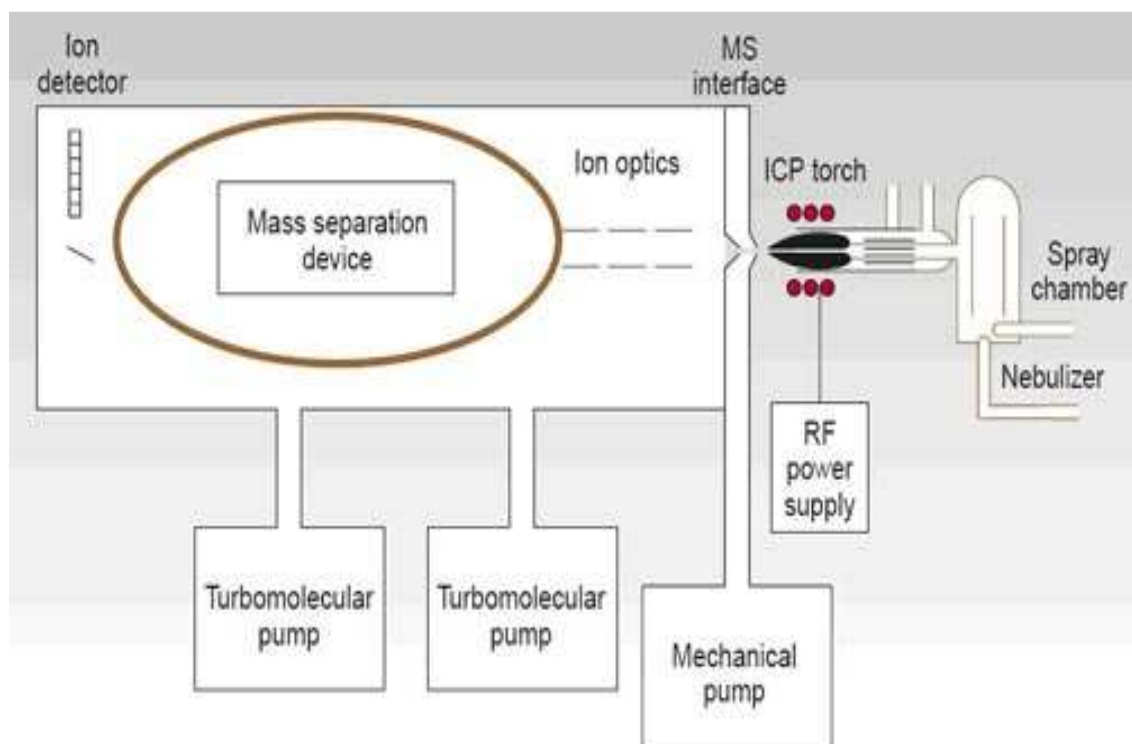


Figura 1.2: Representação esquemática do sistema de funcionamento de um ICP-MS

1.5.1 - Sistema de introdução

O sistema de introdução da amostra de um ICP-MS é constituído por uma bomba peristáltica, um nebulizador e uma câmara de nebulização. A amostra é introduzida no nebulizador por acção da bomba peristáltica que assegura uma velocidade constante.

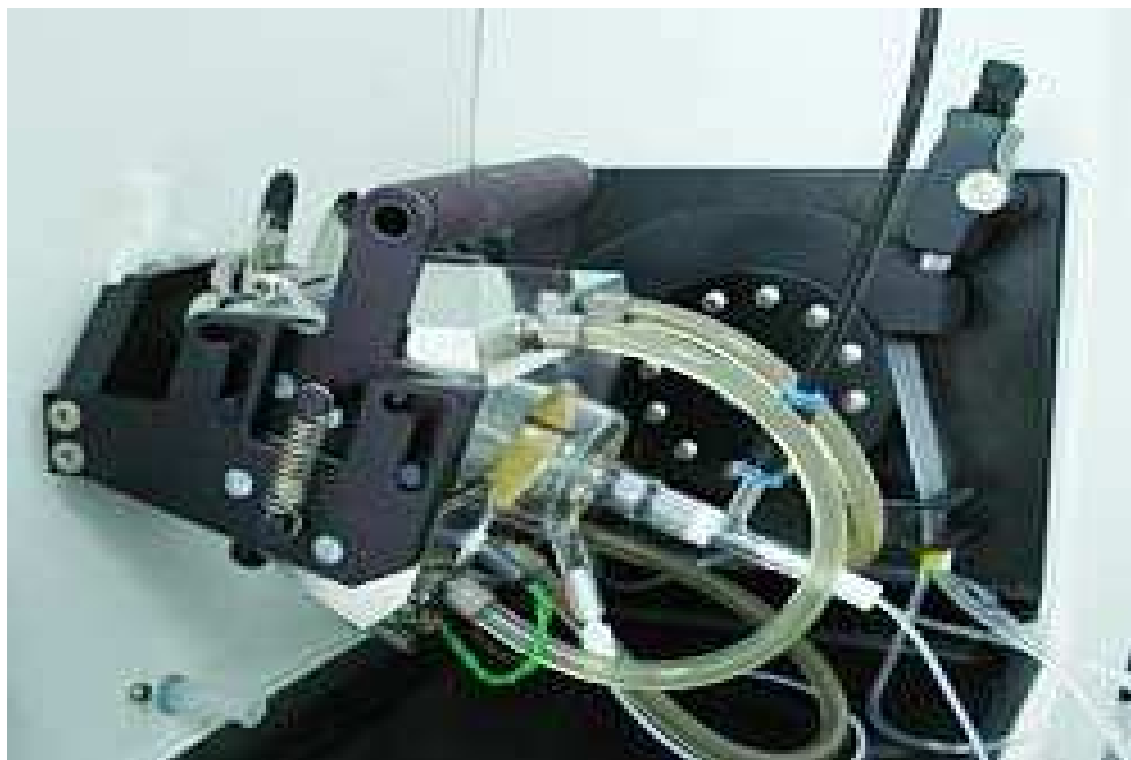


Figura 1.3: Sistema de introdução da amostra: bomba peristáltica, nebulizador e câmara de nebulização.

No nebulizador, a solução líquida é convertida num aerossol por meio de um gás, normalmente utilizado o argon. Na câmara de nebulização as pequenas partículas de aerossol passam para o plasma por intermédio do gás de arraste, o argon, e as partículas de maior dimensão são drenadas para o esgoto. A figura 1.4 é uma representação o processo de formação do aerossol.

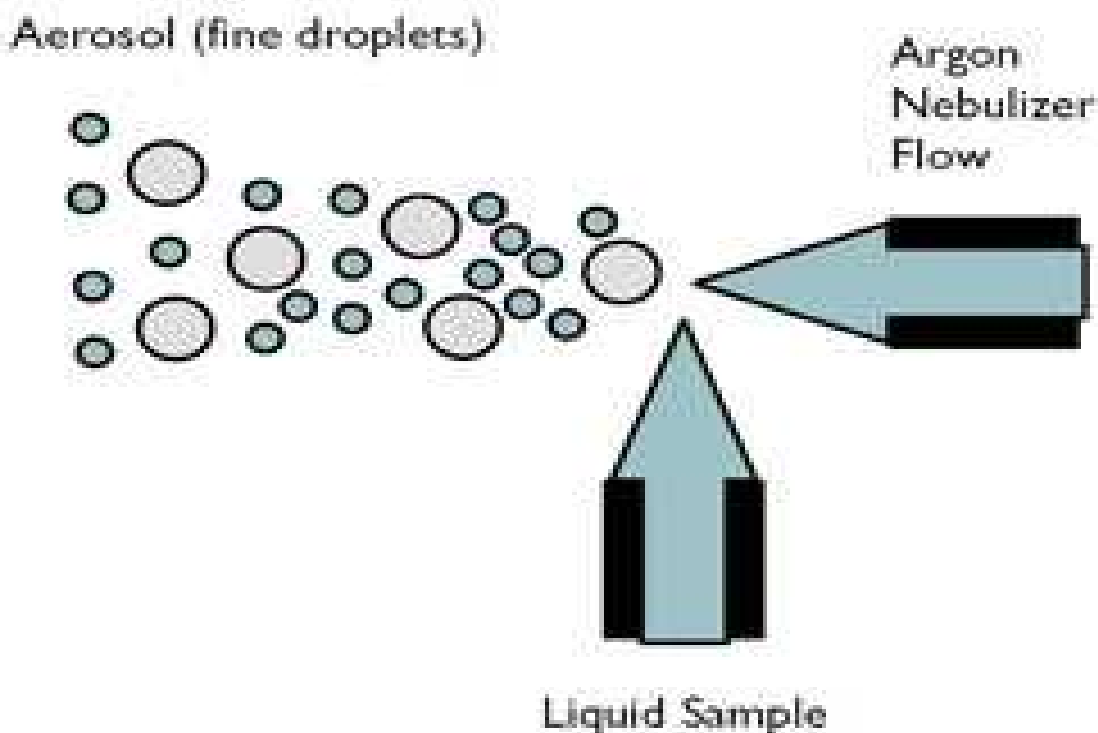


Figura 1.4 : Processo de formação do aerossol utilizando um nebulizador do tipo "cross- f".

1.5.2 Fonte de excitação – o Plasma

O plasma que é utilizado no ICP-MS e funciona como fonte de íons é gerado pela tocha. Este plasma promove uma zona de elevada temperatura equivalente à temperatura da superfície do sol. O plasma é originado quando se faz passar o argônio por uma série de tubos de quartzo concêntricos (a "tocha" figura 1.5) que são acondicionados no final por uma radiofrequência em espiral. O plasma é constituído por uma mistura de átomos, íons e electrões a uma temperatura muito elevada, aproximadamente 6000 °C.



Figura1.5: Plasma responsável por fornecer os iões.

1.5.3 Interface

Os iões produzidos no plasma são extraídos deste ambiente de alta temperatura e à pressão atmosférica para uma “caixa” de alto vácuo através de uma interface constituída por duas aberturas milimétricas sequenciais. Dado que os processos de atomização/ ionização ocorrem à pressão atmosférica, a interface torna-se crucial no processo de criação de um ambiente de vácuo para o sistema MS. É formado um jacto supersónico e os iões passam para o sistema MS a alta velocidade expandindo-se no sistema de vácuo. Colimados por um conjunto de lentes iónicas e separados de acordo com a sua razão massa/carga no espectrómetro de massa (quadropolo), os iões são detectados por um detector.

1.5.4 Espectrómetro de Massa (MS) – Quadropolo

O espectrómetro de massa faz a separação dos iões através da razão massa/carga agindo como um filtro de massas. O quadropolo é o tipo mais usado em instrumentos analíticos de rotina. É constituído por quatro tubos de aproximadamente 20 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro. O princípio de actuação baseia-se na combinação de voltagens e radiofrequências adequadas de modo a permitir a passagem dos iões com uma determinada m/z .

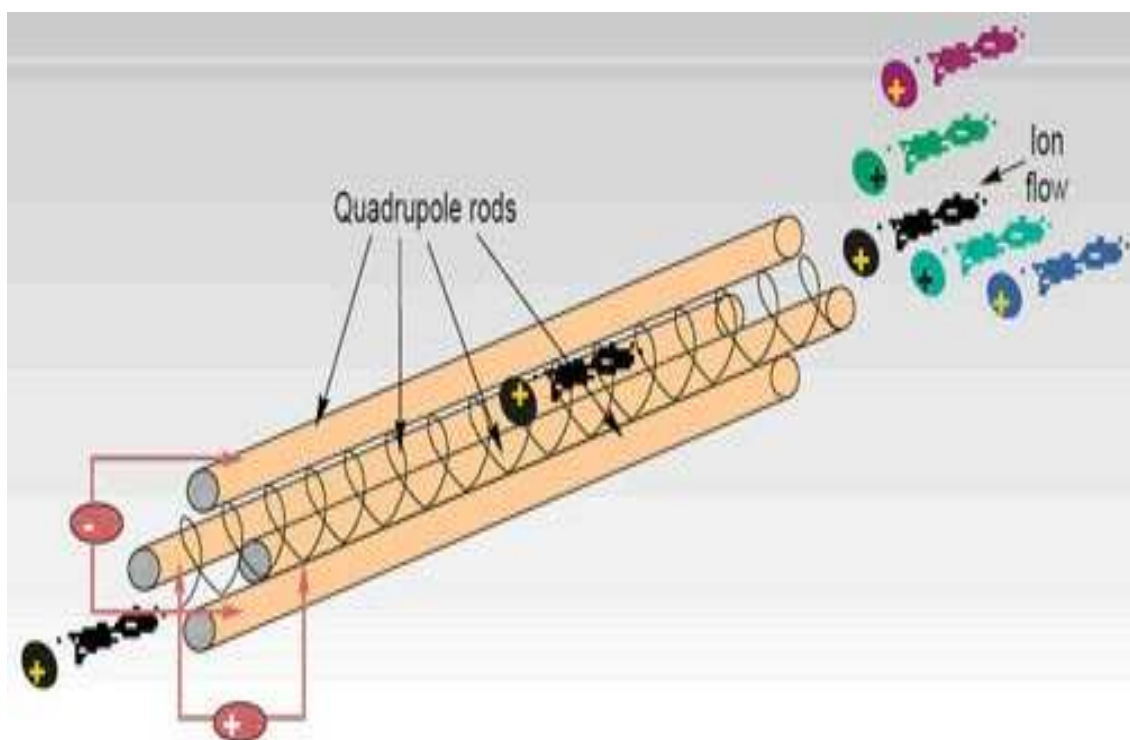


Figura 1.6: Princípio de separação de massa do quadropolo do ICP-MS.

1.5.5 Detector

Os iões após saírem do espectrómetro de massa vão para o detector onde é gerado um sinal electrónico mensurável. Hoje em dia o detector mais usado em ICP-MS é o multiplicador de iões. A superfície activa do detector é constituída por dois ânodos. Os iões positivos atraídos ao primeiro ânodo originam um rápido aumento de electrões, iniciando assim um processo de amplificação. O sinal do detector é medido em dois locais diferentes: no modo analógico para amostras concentradas e no modo "contador de impulsos" para amostras de baixa concentração.

1.5.6 Registo de dados

Ligado ao equipamento está um computador que possui um software, que automaticamente permite traçar para cada elemento a respectiva recta de calibração concentração versus contagens por segundo para cada um dos metais analisados, sendo a concentração das amostras obtida por interpolação linear.

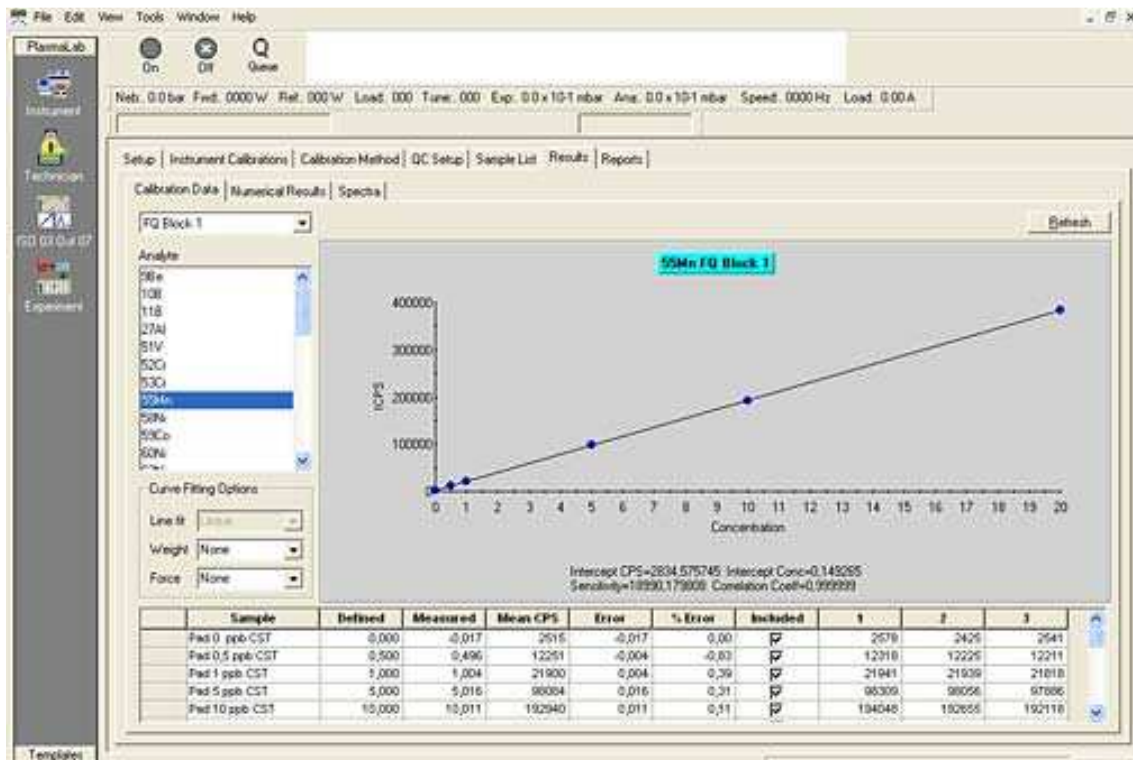


Figura 1.7: Recta de calibração obtida por ICP-MS para o elemento Manganês

2. Descrição Experimental

Neste capítulo será abordado o procedimento experimental, equipamento, reagentes e alimentos analisados para a elaboração desta tese.

2.1 Alimentos analisados

Os alimentos foram comprados, em Maio de 2010, no supermercado Tesco em Brno, na República Checa. Todos os alimentos analisados vinham devidamente embalados. Na tabela seguinte listam-se os alimentos que foram analisados.

Tabela 2.1 – Informação relativamente aos alimentos.

Alimento	Proveniente	Empresa que comercializa
Feijão do tipo vermelho	E.U.A	Lagris
Feijão do tipo castanho	E.U.A	Lagris
Feijão do tipo branco	E.U.A	Lagris
Nozes do tipo 1	Eslováquia	Passion
Nozes do tipo 2	Eslováquia	Fit Line
Amêndoas do tipo 1	E.U.A	Dr. Ensa
Amêndoas do tipo 2	E.U.A	Mandle
Amendoins	E.U.A	Dr. Ensa



Figura 2.1: Alimentos analisados – feijão do tipo vermelho (1), feijão do tipo castanho (2), feijão do tipo branco (3), nozes do tipo 1 (4), nozes do tipo 2 (5), amêndoas do tipo 1 (6), amêndoas do tipo 2 (7) e amendoins (8).

2.2 Equipamento

Neste subcapítulo são apresentados os equipamentos que foram utilizados na investigação para esta tese.

Microondas: Milestone – Microwave laboratory systems , digestion/drying module mls 1200.

ICP-MS – Espectrómetro de Massa com fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo Thermo Eletron Corporation X series.

Balança analítica: AND A&D company, limited (com precisão ao décima de miligrama).

2.2 Reagentes

Como agentes de solubilização das amostras usaram-se os seguintes reagentes:

HNO₃ – Ácido Nítrico 67% ultrapuro - Analytika Lda

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogénio 30% ultrapuro - Analytika Lda

Para a calibração do espectrofotómetro utilizaram-se os seguintes padrões:

Mo – 1,000 ± 0,002 g/L - Analytika Lda

Cu – 1,000 ± 0,002 g/L - Analytika Lda

Co – 1,000 ± 0,002 g/L - Analytika Lda

2.3 Procedimento Experimental

2.3.1 Preparação das amostras

Uma amostra de aproximadamente 30 g do alimento foi colocada num almofariz e com pilão procedeu-se à trituração até o alimento ficar o mais homogéneo possível (para a trituração dos feijões não foi possível usar este material porque os feijões são muito duros, como tal usou-se um saco de plástico e com um martelo procedeu-se a trituração com muito cuidado para evitar contaminações da amostra).

Numa balança analítica, pesou-se aproximadamente 1 grama de alimento para cada frasco do microondas. A cada frasco, com uma pipeta automática, foram adicionados 5 mL de HNO₃ e 2 mL de H₂O₂. Em cada conjunto de seis frascos era feito um branco (frasco sem amostras e com os ácidos indicados). Os frascos foram devidamente fechados, com uma tampa própria, de modo a evitar fugas. De seguida, colocaram-se os frascos no suporte e foram apertados usando uma chave, para evitar o deslocamento dos frascos no suporte. Introduziu-se o suporte dentro do microondas e seleccionou-se o programa de trabalho. O programa de digestão utilizado foi o indicado na tabela seguinte.

Tabela 2.2 – Programa de digestão.

Potência (w)	Tempo (minutos)
200	5
400	5
0	5
600	5
0	5
Ventilação	10

Após a conclusão do programa retirou-se o suporte do microondas e aguardou-se 15 minutos para diminuir a temperatura dos frascos. Com cuidado removeu-se a tampa dos frascos e com água desionizada lavou-se a tampa para evitar perdas da amostra. Retirou-se a amostra dissolvida e transferiu-se quantitativamente para um balão de 25 mL. Lavaram-se os frascos com água desionizada e foram secos ao ar ambiente. No fim de cada ataque e depois dos frascos estarem secos efectuou-se o seguinte programa de limpeza: colocaram-se 2 mL de HNO₃ dentro dos frascos. Fecharam-se os frascos, colocaram-se dentro do suporte e apertaram-se com a chave. Colocou-se o suporte dentro do microondas e efectuou-se o programa indicado na tabela seguinte.

Tabela 2.3 – Programa de lavagem dos frascos do microondas.

Potência (w)	Tempo (minutos)
300	10
Ventilação	10

Depois de terminado o programa, retirou-se o suporte e esperou-se 10 minutos. De seguida retiraram-se os frascos do suporte e despejou-se o ácido para o frasco dos resíduos e lavou-se o frasco com água desionizada e deixou-se a secar ao ar ambiente.

2.3.2 Análise das amostras no ICP-MS

A partir das soluções padrão anteriormente indicadas preparou-se uma solução padrão intermédia de 10 ppm. A partir deste padrão intermédio prepararam-se os padrões para a calibração do espectrofotómetro (100,0 mL). As concentrações dos padrões e o volume da solução padrão intermédia estão indicadas na tabela seguinte.

Tabela 2.4 – Volume a pipetar para preparar as soluções padrão

C (ppb)	Volume a pipetar (mL)
5	0,05
10	0,10
25	0,25
50	0,5,0
100	1,0
200	2,0
400	4,0

Transferiram-se estas soluções para tubos de análise, as respectivas amostras e um dos tubos com água desionizada e colocou-se no suporte.

Procedeu-se a análise.

2.4 Condições Instrumentais

Na tabela seguinte estão indicadas as condições operacionais do ICP-MS.

Tabela 2.5 – Condições operacionais do ICP-MS

ICP-MS	Thermo X-series Quad- célula de colisão
Potência aplicada	1,3 kW
Energia reflectida	Menos que 5 w
Gás frio	13 L/min
Gás auxiliar	0,7 L/min
Gás nebulizador	0,9 L/min
Temperatura da câmara de nebulização	-5 °C
Estado de expansão	2,1 mbar
Estado intermédio	$1,0 \times 10^{-4}$ mbar
Estado de análise	$1,6 \times 10^{-7}$ mbar
Profundidade da amostra	150
Bomba peristáltica	50 rpm

3. Resultados e Discussão

Este capítulo é constituído pelas características do método, apresentação dos resultados obtidos e sua discussão.

3.1 Características do método

3.1.1 Estudo prévio da solubilização da amostra

Antes de iniciar os ensaios foi necessário saber se os parâmetros que ia utilizar eram os melhores, como tal foi feito um ensaio com diferentes massas de amostra (0,5; 1,0 e 1,5 g) e em ambos os ensaios quando o programa finalizou a amostra estava totalmente líquida. Após este breve ensaio optou-se por usar aproximadamente a massa de 1 g em todas as amostras porque era um valor intermédio e não havia necessidade de estar a gastar excesso de amostra.

3.1.2 Rectas de calibração

Quando se pretende efectuar uma análise no ICP-MS é necessário preparar os padrões para fazer uma recta de calibração. Neste tópico da tese vai ser apresentado um exemplo padrão das curvas de calibração para cada elemento.

Em alguns alimentos o valor do sinal era muito baixo, assim, nestes casos para fazer a curva de calibração só foram usados os valores mais baixos de sinal porque ao utilizar os valores mais altos estes iriam interferir e os valores não estariam tão precisos.

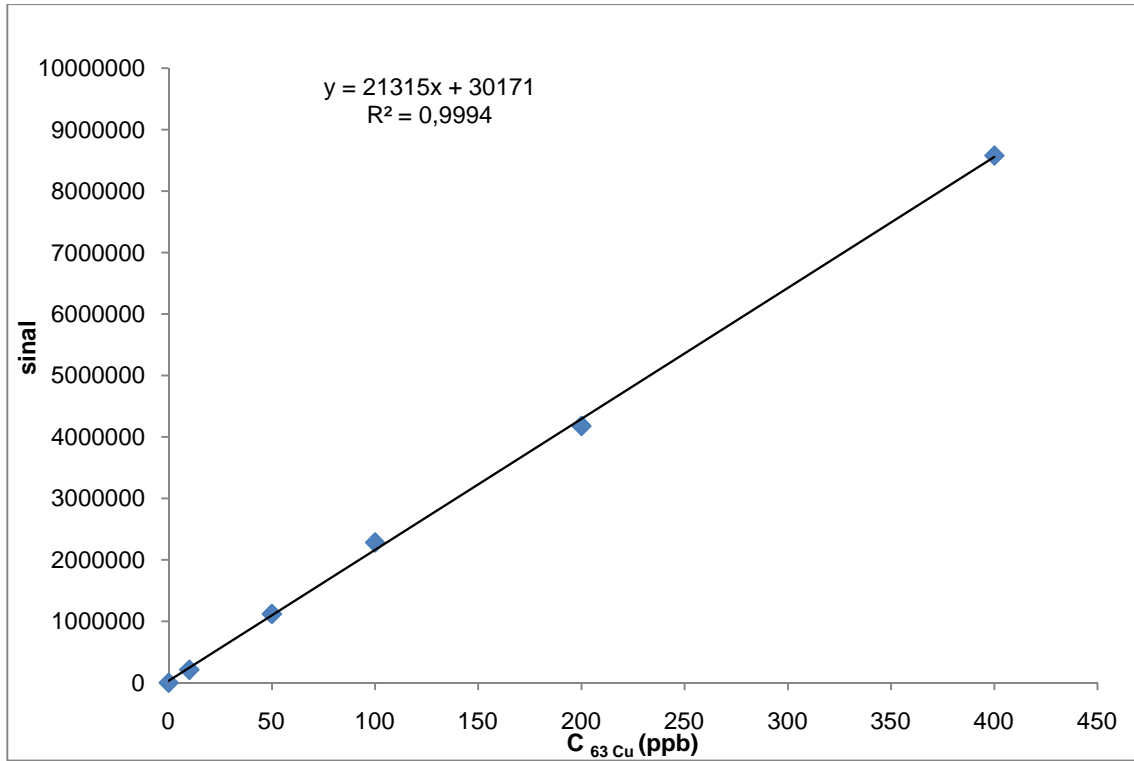


Figura 3.1: Recta de calibração do ^{63}Cu .

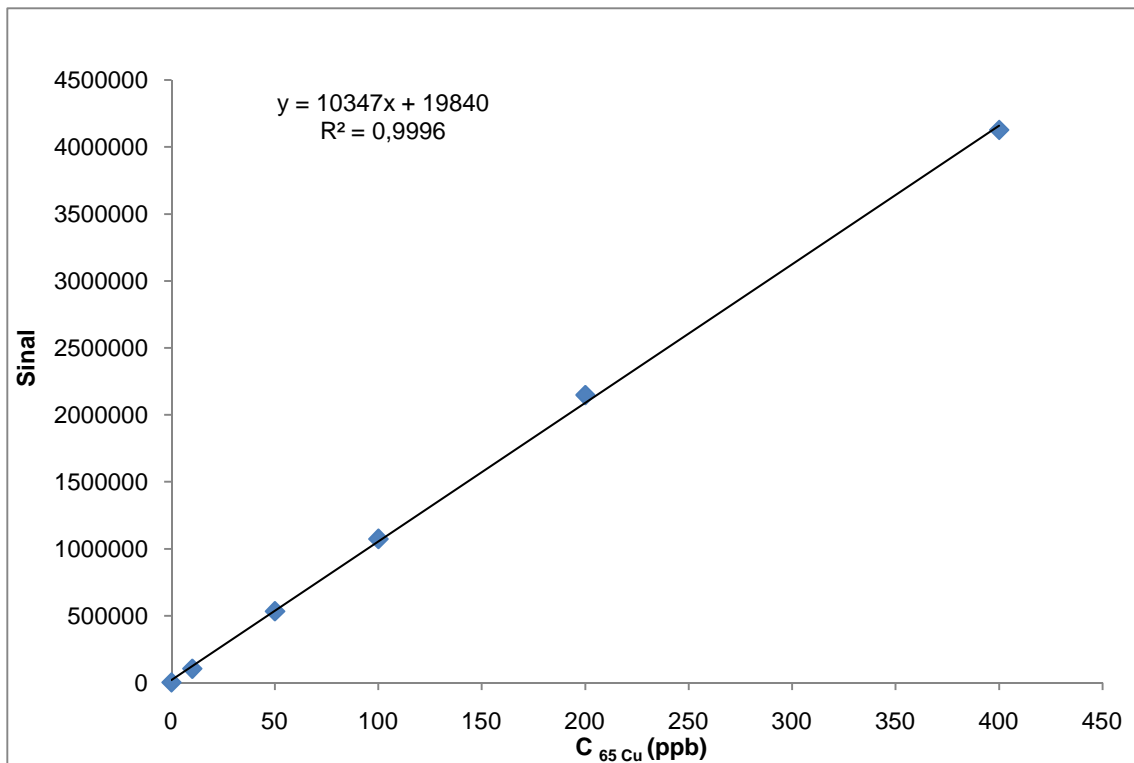


Figura 3.2: Recta de calibração do ^{65}Cu .

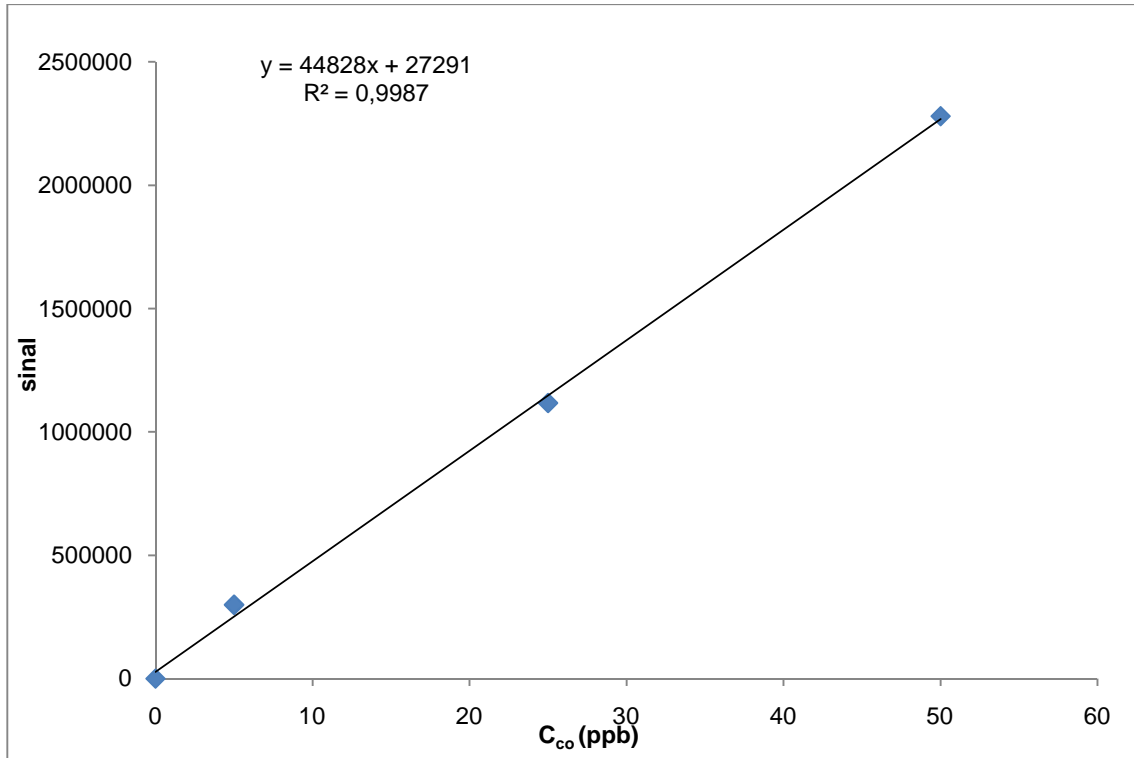


Figura 3.3 : Recta de calibração do 59 Co.

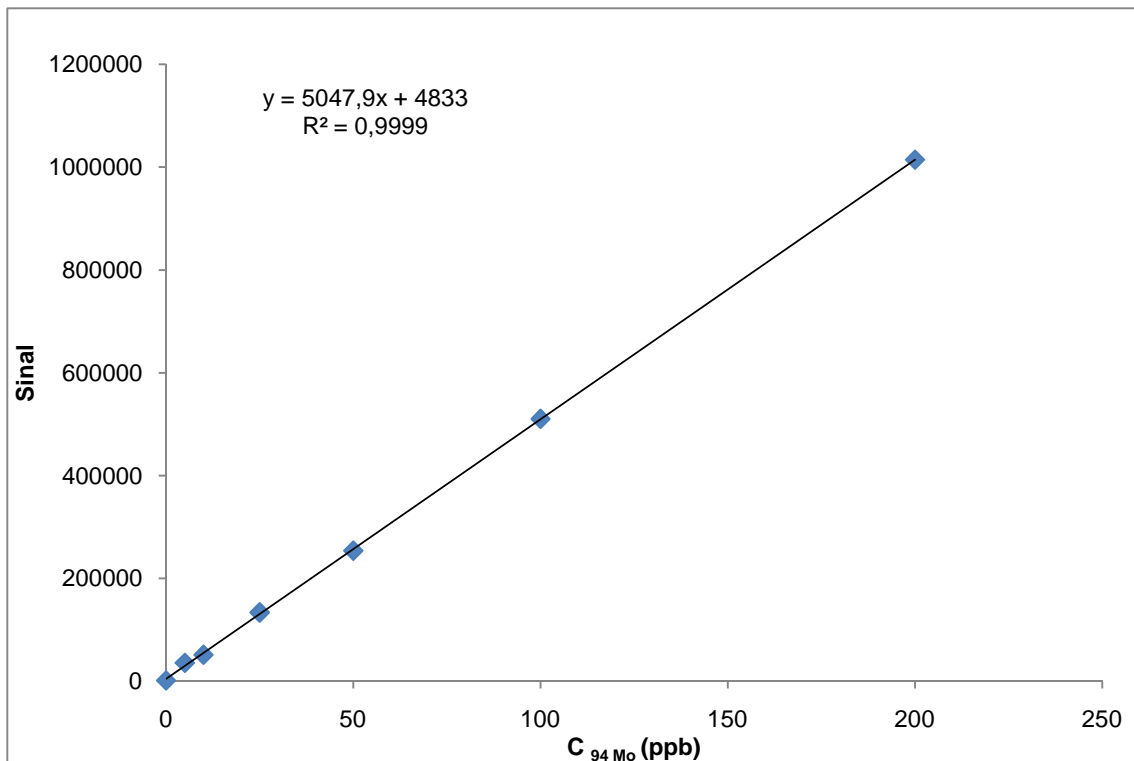


Figura 3.4: Recta de calibração do 94 Mo.

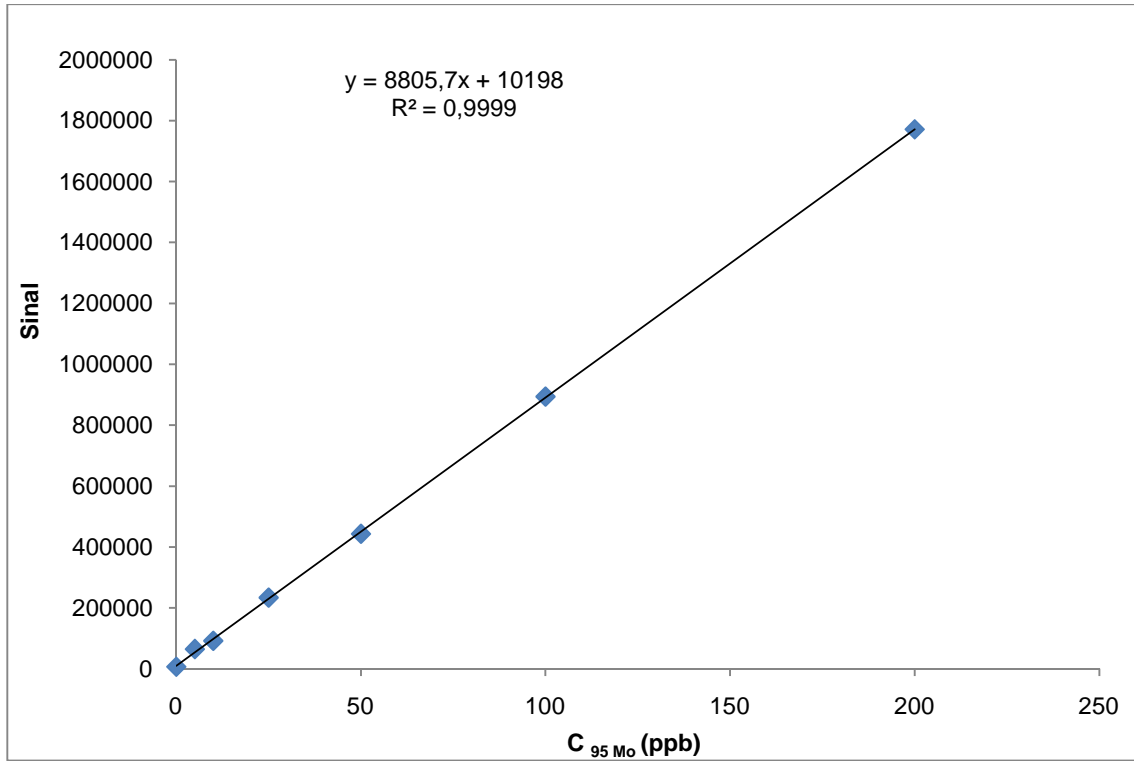


Figura 3.5: Recta de calibração do 95 Mo.

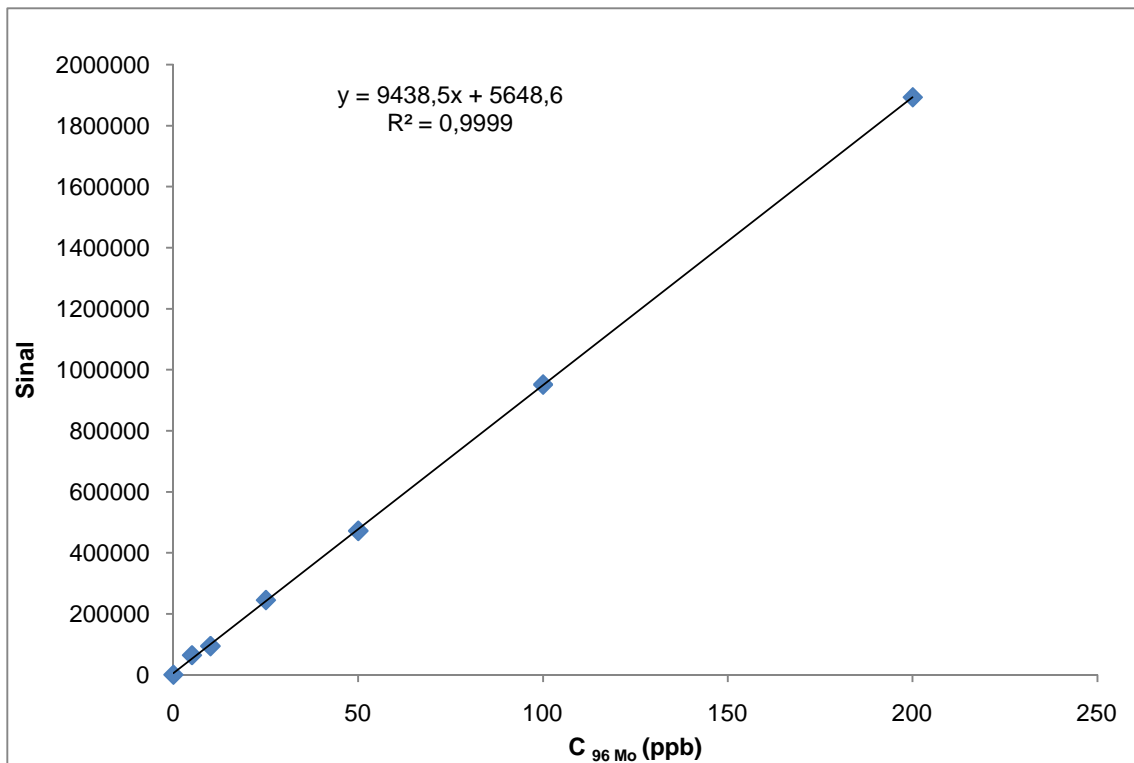


Figura 3.6: Recta de calibração do 96 Mo.

3.1.3 Limite de detecção

O valor do limite de detecção é muito importante porque se este valor for superior ao da amostra significa que não é possível analisar este elemento pelo método analítico escolhido.

Para calcular o limite de detecção mediu-se dez vezes o sinal do branco, de seguida calculou-se o desvio padrão desses dez pontos e multiplicou-se por três. Ao resultado da multiplicação somou-se o valor da ordenada na origem e obteve-se um valor em sinal. Substituiu-se o valor do sinal na equação da curva de calibração e calculou-se o valor do limite de detecção.

Na tabela seguinte estão apresentados os valores do limite de detecção para os vários elementos e a quantidade mínima que é possível de detectar em μg de elemento por g de alimento. Para calcular a quantidade mínima que é possível utilizar considerou-se que a massa de amostra é aproximadamente a 1 g e o volume é de 25 mL.

Tabela 3.1 – Limite de detecção dos vários elementos.

Elemento	Limite de detecção ppb	Amostra $\mu\text{g/g}$
59 Co	0,0070	0,00018
63 Cu	0,056	0,0014
65 Cu	0,024	0,00060
94 Mo	0,15	0,0038
95 Mo	0,30	0,0075
96 Mo	0,050	0,0013

3.2 Quantificação das amostras

O ICP-MS lê os valores do sinal para cada isótopo e apresenta os resultados já calculados consoante a percentagem de cada isótopo no respectivo elemento, por isso se os resultados estiverem semelhantes em diferentes isótopos isso é um bom resultado para o trabalho.

3.2.1 Cobre

Os gráficos que se seguem são relativamente à concentração de cobre nos diferentes alimentos. Estes valores estão apresentados micrograma de Cu por grama de alimento. Os valores para a elaboração destes gráficos estão representados em anexo.

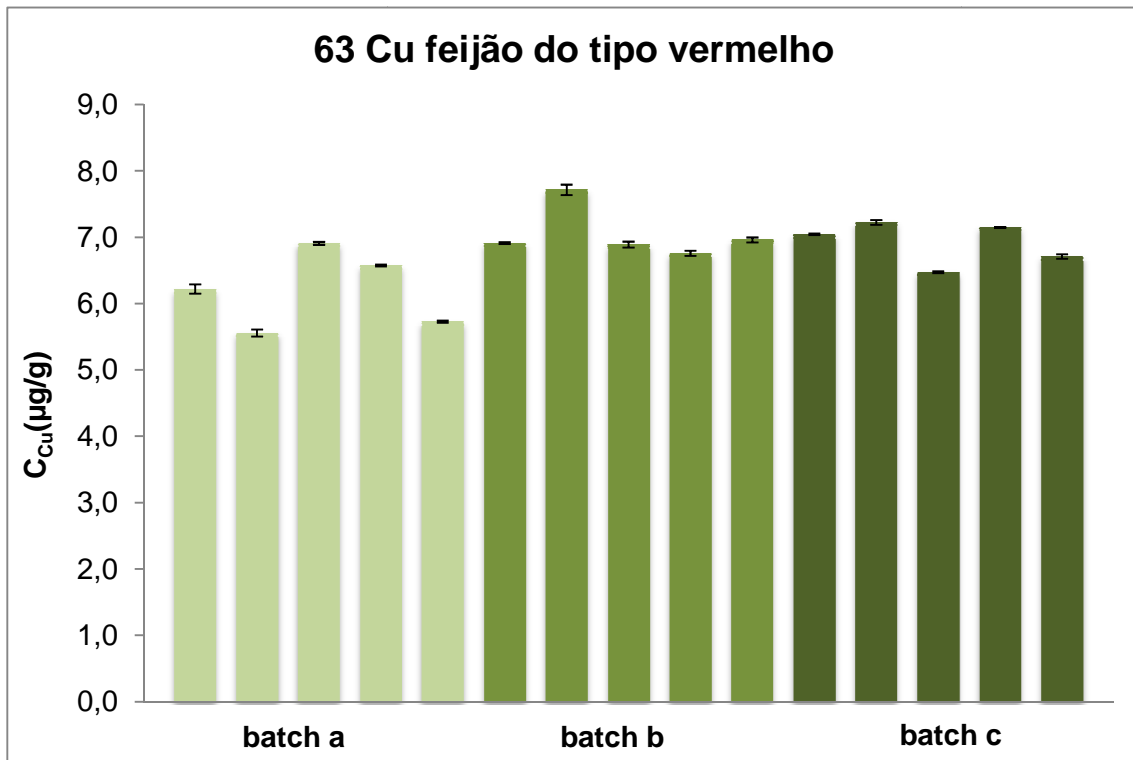


Figura 3.7: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão do tipo vermelho a partir do sinal do ^{63}Cu .

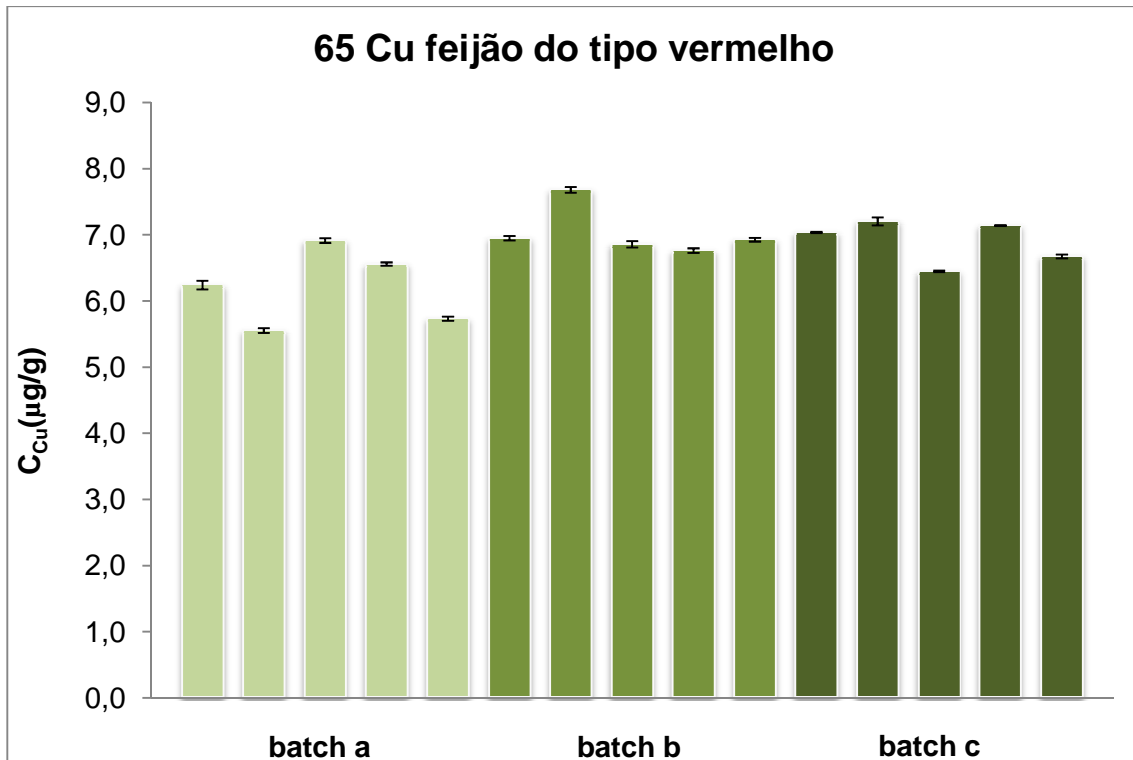


Figura 3.8: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão do tipo vermelho a partir do sinal do ^{65}Cu .

Para este alimento os valores obtidos entre os dois isótopos são semelhantes. Esta semelhança é um bom indicador de que não existiram interferências e os resultados estão bons.

A concentração média obtida para Cu foi de $6,7 \pm 0,6 \mu\text{g/g}^9$ determinada através do sinal do isótopo ^{63}Cu . Utilizando o sinal do isótopo ^{65}Cu o valor da concentração de cobre foi o mesmo. A concentração global de cobre no feijão do tipo vermelho foi de $6,7 \pm 0,5 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de cobre obtidas através do sinal dos dois isótopos.

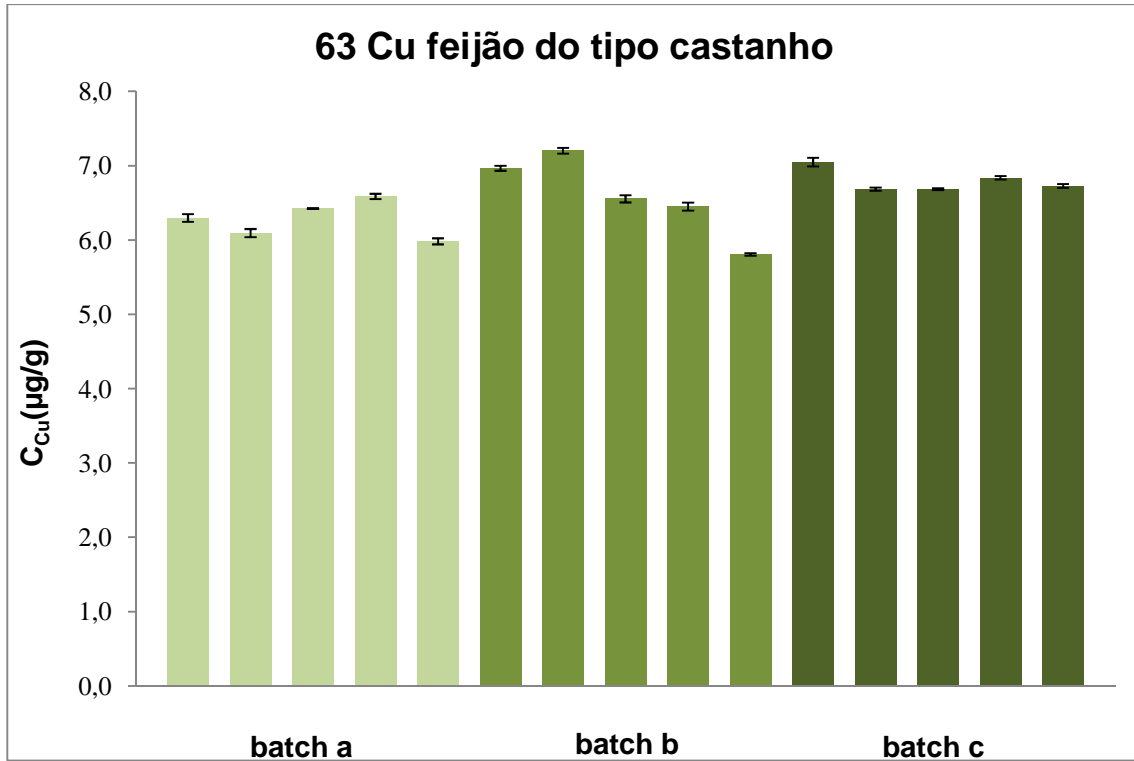


Figura 3.9: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão do tipo castanho a partir do sinal do 63 Cu.

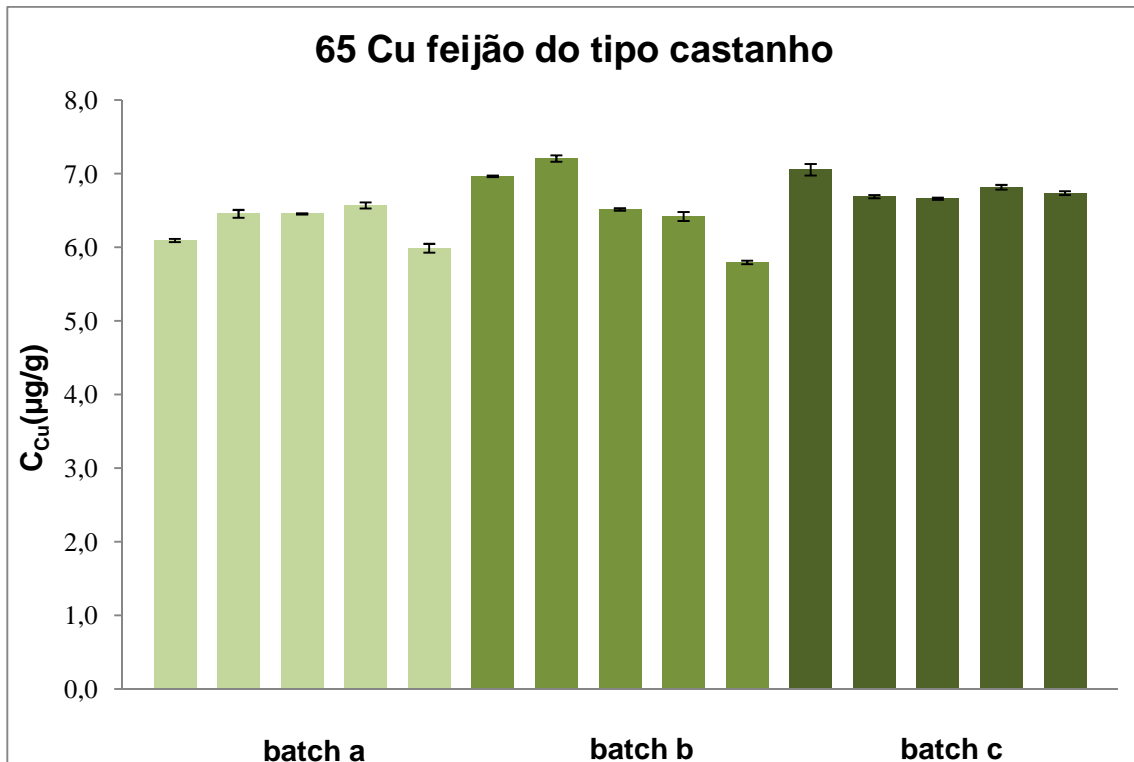


Figura 3.10: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão do tipo castanho a partir do sinal do 65 Cu.

Para o feijão do tipo castanho os valores obtidos entre os dois isótopos são semelhantes. Esta semelhança é um bom indicador de que não existiram interferências e os resultados estão bons.

A concentração média obtida para Cu foi de $6,6 \pm 0,4 \mu\text{g/g}$ determinada através do sinal do isótopo ^{63}Cu . Utilizando o sinal do isótopo ^{65}Cu o valor da concentração de cobre foi o mesmo. A concentração global de cobre no feijão do tipo castanho foi de $6,6 \pm 0,4 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de cobre obtidas através do sinal dos dois isótopos.

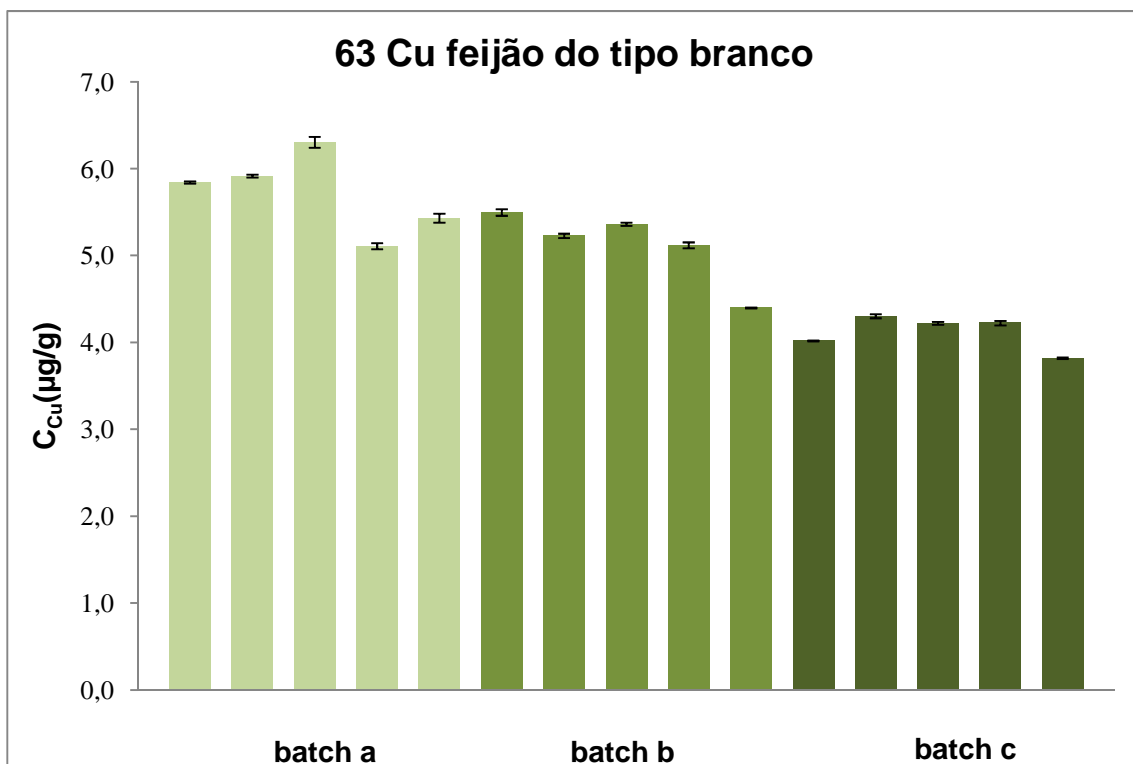


Figura 3.11: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão do tipo branco a partir do sinal do ^{63}Cu .

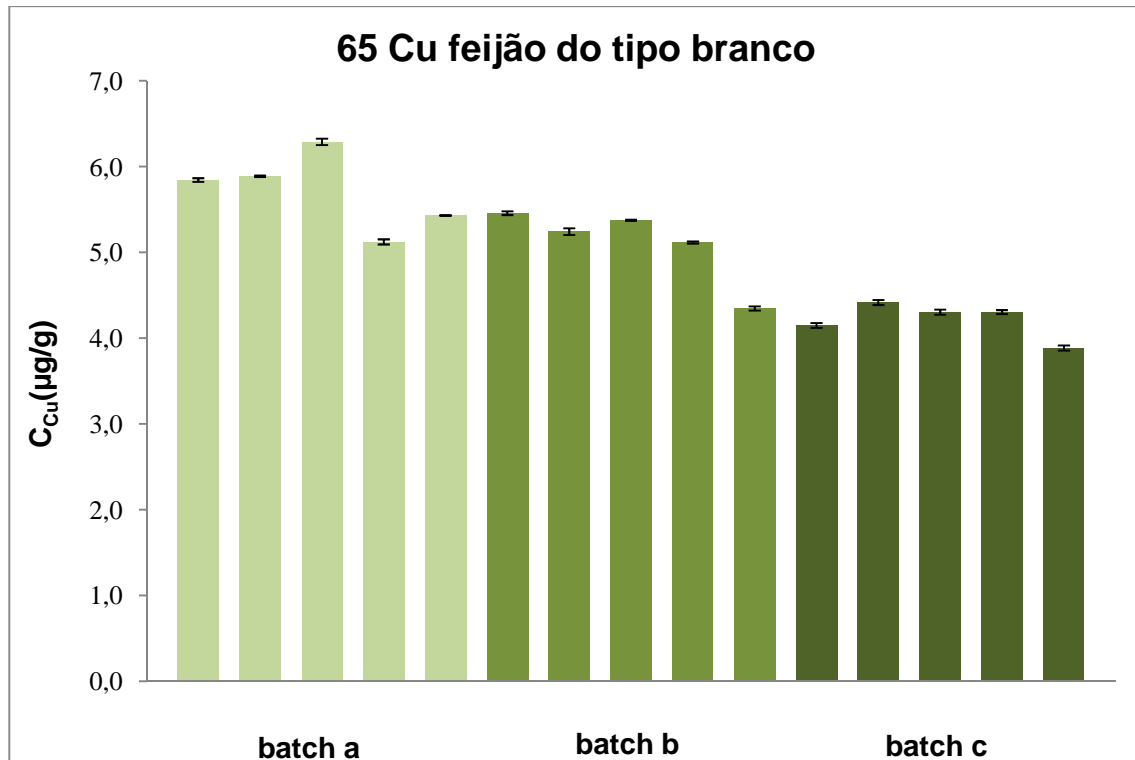


Figura 3.12: Resultados observados para a determinação do cobre no feijão branco a partir do sinal do 65 Cu.

Para este alimento presencia-se que os valores dos diferentes isótopos são idênticos. Esta semelhança é um bom indicador de que não existiram interferências e os resultados estão bons.

O batch c apresenta os valores de concentração mais baixos que nos outros batches por isso não vou entrar com esses valores no cálculo da concentração final de Cu.

A concentração média obtida para Cu foi de $5,4 \pm 0,5 \mu\text{g/g}$, determinada através do sinal do isótopo 63 Cu. Utilizando o sinal do isótopo 65 Cu o valor da concentração de cobre foi o mesmo. A concentração global de cobre no feijão do tipo branco foi de $5,4 \pm 0,5 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de cobre obtidas através do sinal dos dois isótopos.

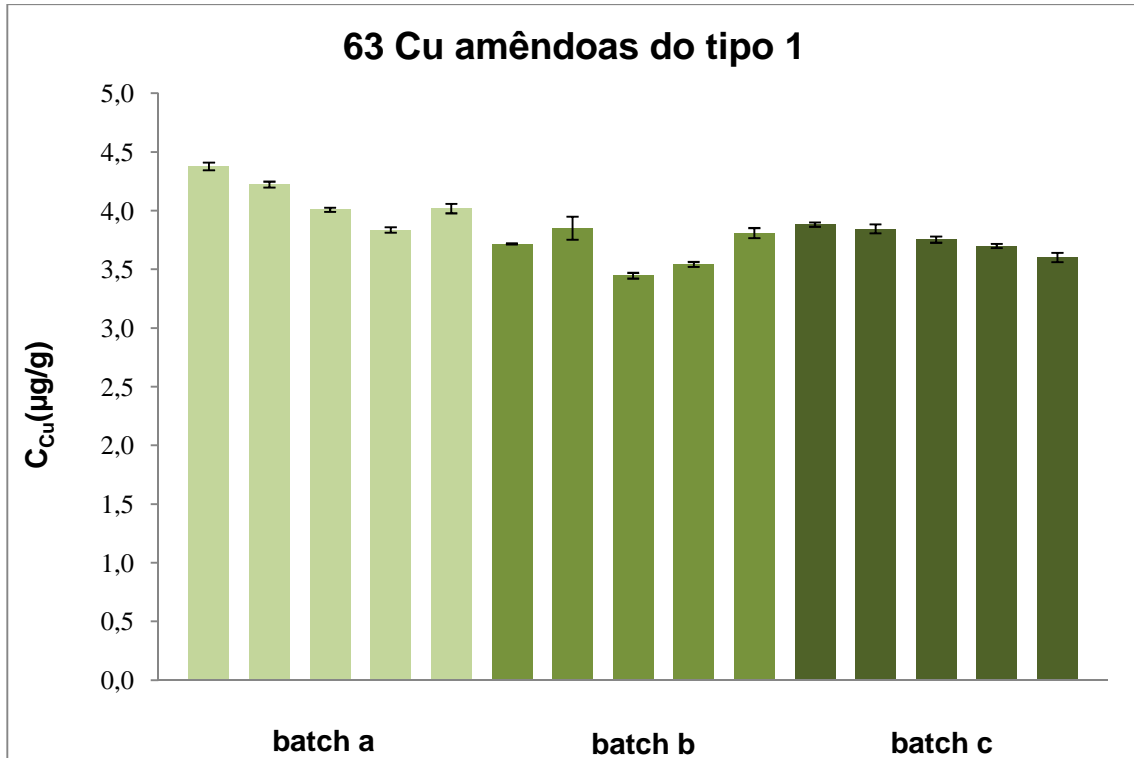


Figura 3.13: Resultados observados para a determinação do cobre em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 63 Cu.

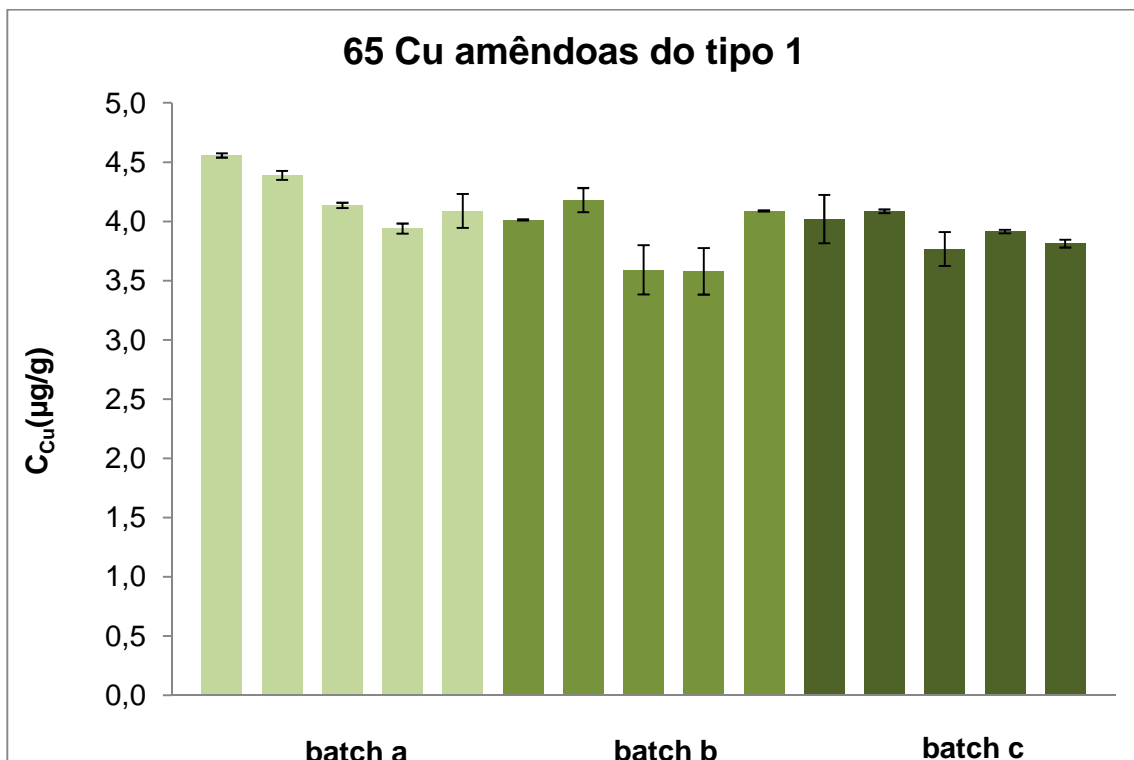


Figura 3.14: Resultados observados para a determinação do cobre em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 65 Cu.

Para este alimento observa-se que os valores dos diferentes isótopos são idênticos. Esta semelhança é um bom indicador de que não existiram interferências e os resultados estão bons.

A concentração média obtida para Cu foi de $3,8 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$, determinada através do sinal do isótopo ^{63}Cu . Utilizando o sinal do isótopo ^{65}Cu o valor da concentração de cobre foi de $4,0 \pm 0,3 \mu\text{g/g}$. A concentração global de cobre nas amêndoas do tipo 1 foi de $3,9 \pm 0,3 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de cobre obtidas através do sinal dos dois isótopos.

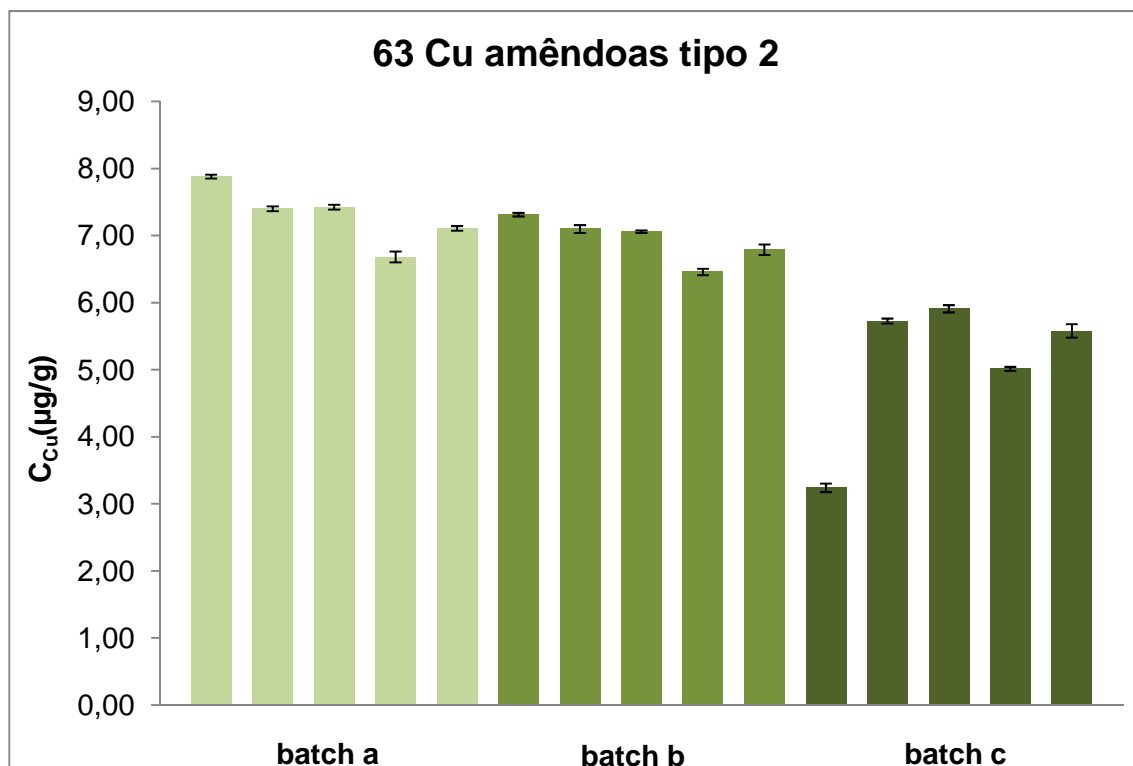


Figura 3.15: Resultados observados para a determinação do cobre em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do ^{63}Cu .

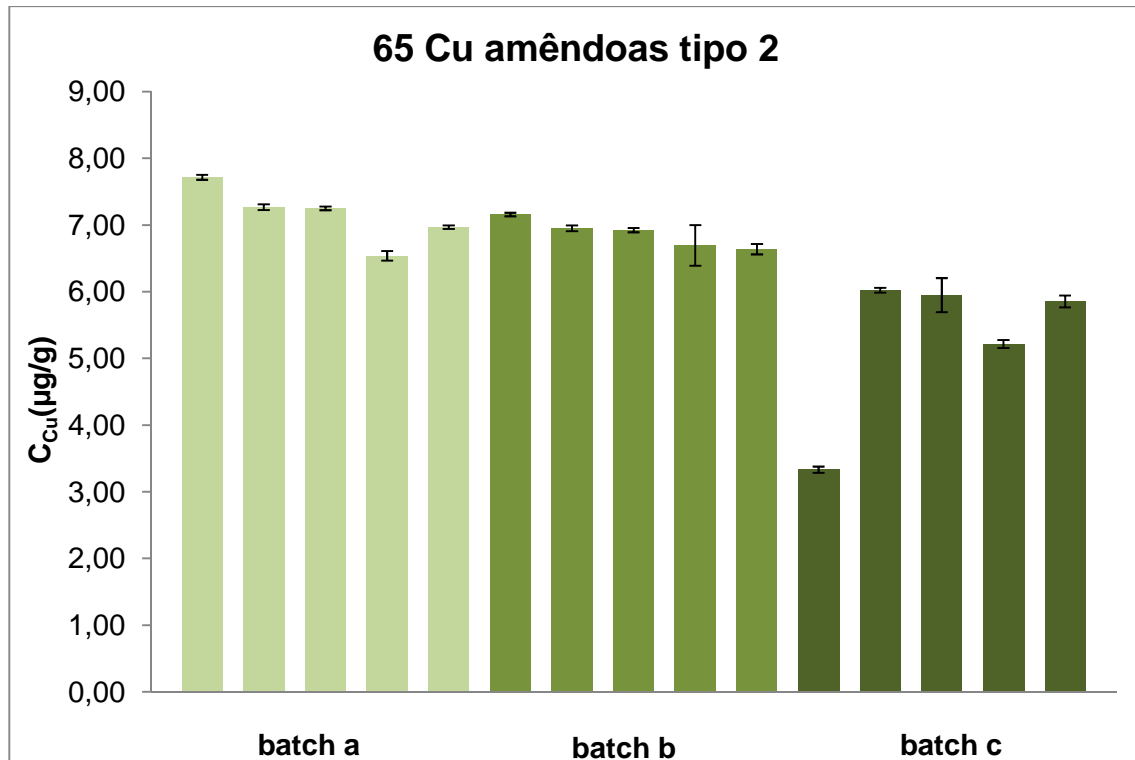


Figura 3.16: Resultados observados para a determinação do cobre em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do 65 Cu.

Para este alimento observa-se que os valores dos diferentes isótopos são idênticos. Esta semelhança é um bom indicador de que não existiram interferências e os resultados estão bons.

Nos batchs a e b os valores estão muito próximos, mas no batch c ocorreram alguns problemas porque no primeiro ensaio houve nitidamente perda de metal.

Para calcular o valor de concentração média cobre neste alimento foram desprezados os ensaios um e quatro do batch c.

A concentração média obtida para Cu foi de $6,8 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$, determinada através do sinal do isótopo 63 Cu. Utilizando o sinal do isótopo 65 Cu o valor da concentração de cobre foi de $6,8 \pm 0,7 \mu\text{g/g}$. A concentração global de cobre nas amêndoas do tipo 2 foi de $6,8 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de cobre obtidas através do sinal dos dois isótopos.

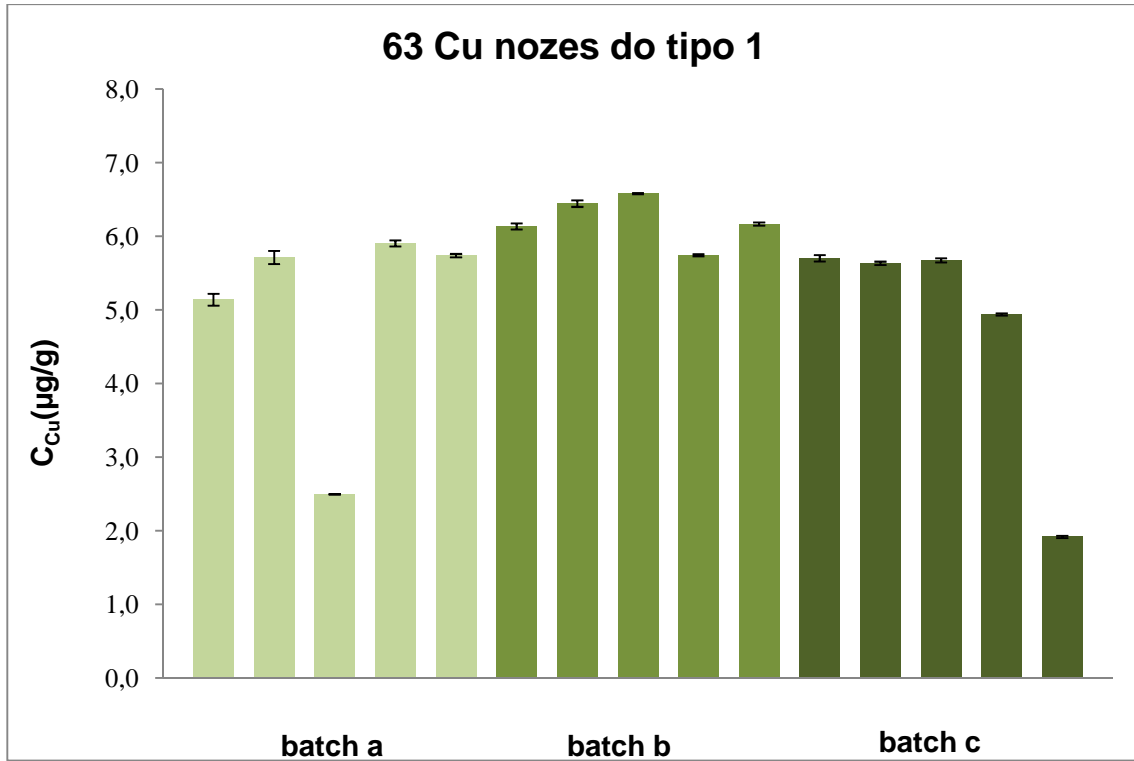


Figura 3.17: Resultados observados para a determinação do cobre em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 63 Cu.

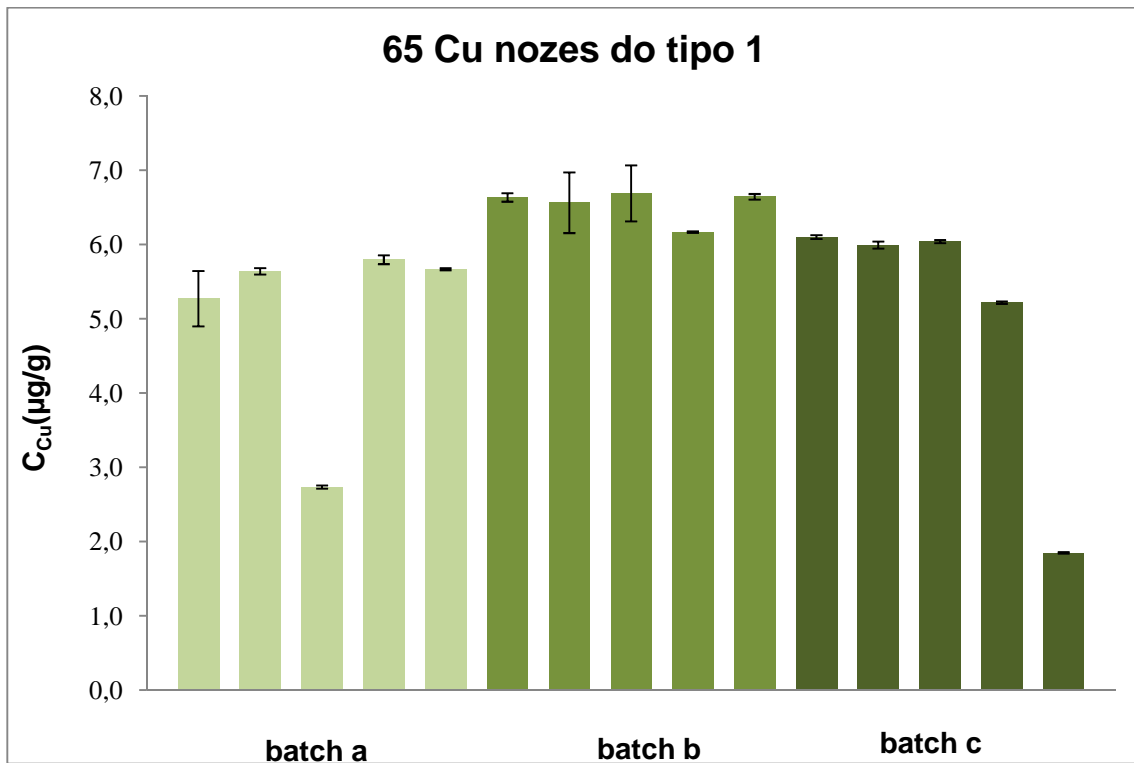


Figura 3.18: Resultados observados para a determinação do cobre em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 65 Cu.

Em relação às nozes do tipo 1 observa-se que os valores dos diferentes isótopos são parecidos. Esta semelhança é um bom indicador de que não existiram interferências e os resultados estão bons.

No terceiro ensaio do batch a e no quinto ensaio do batch c de certeza que houve perda de metal, porque a concentração é muito baixa em relação aos restantes ensaios. Estes dois pontos não entram nos cálculos da concentração média.

A concentração média obtida para Cu foi de $5,8 \pm 0,5 \mu\text{g/g}$, determinada através do sinal do isótopo ^{63}Cu . Utilizando o sinal do isótopo ^{65}Cu o valor da concentração de cobre foi de $6,0 \pm 0,5 \mu\text{g/g}$. A concentração global de cobre nas nozes do tipo 1 foi de $5,9 \pm 0,5 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de cobre obtidas através do sinal dos dois isótopos.

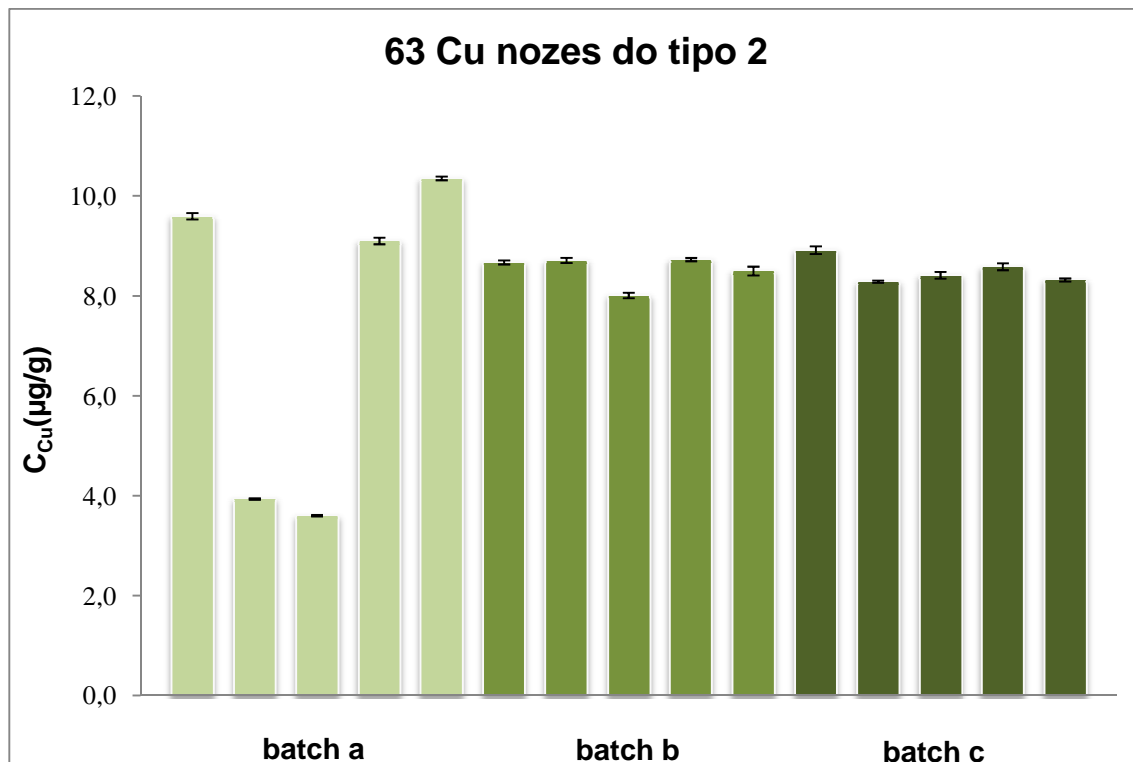


Figura 3.19: Resultados observados para a determinação do cobre em nozes do tipo 2 a partir do sinal do ^{63}Cu .

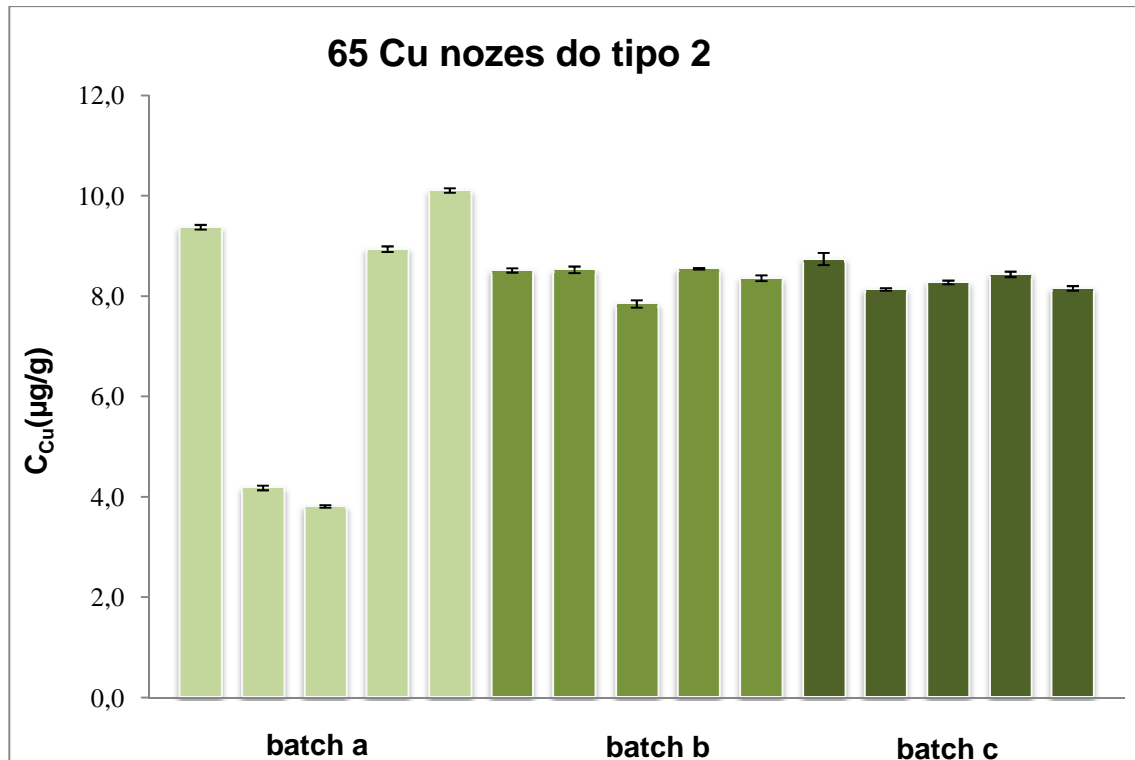


Figura 3.20: Resultados observados para a determinação do cobre em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 65 Cu.

Para as nozes do tipo 2 observa-se que os valores dos diferentes isótopos são idênticos. Esta semelhança é um bom indicador de que não existiram interferências e os resultados estão bons.

Os batches b e c apresentam valores muito próximos. No batch a existiu uma perda de metal no segundo e no terceiro ensaio devido a isso estes números não entram no cálculo da concentração média.

A concentração média obtida para Cu foi de $8,8 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$, determinada através do sinal do isótopo 63 Cu. Utilizando o sinal do isótopo 65 Cu o valor da concentração de cobre foi de $8,6 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$. A concentração global de cobre nas nozes do tipo 2 foi de $8,7 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de cobre obtidas através do sinal dos dois isótopos.

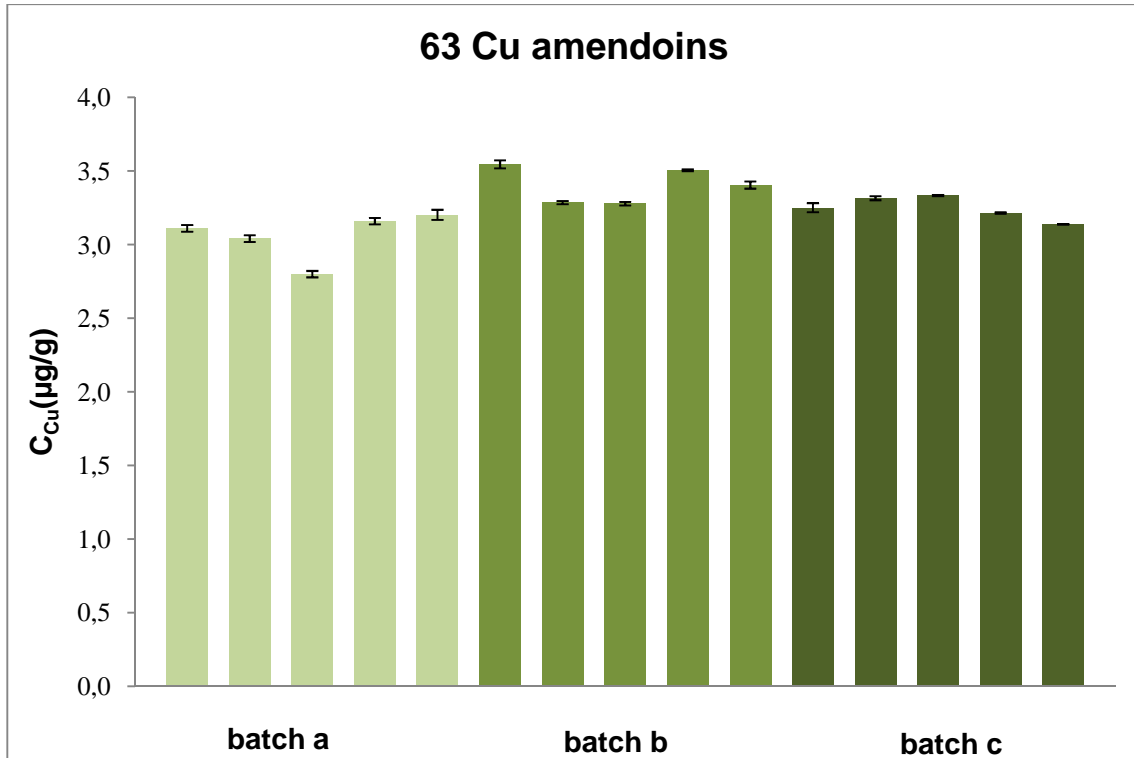


Figura 3.21: Resultados observados para a determinação do cobre em amendoins a partir do sinal do 63 Cu.

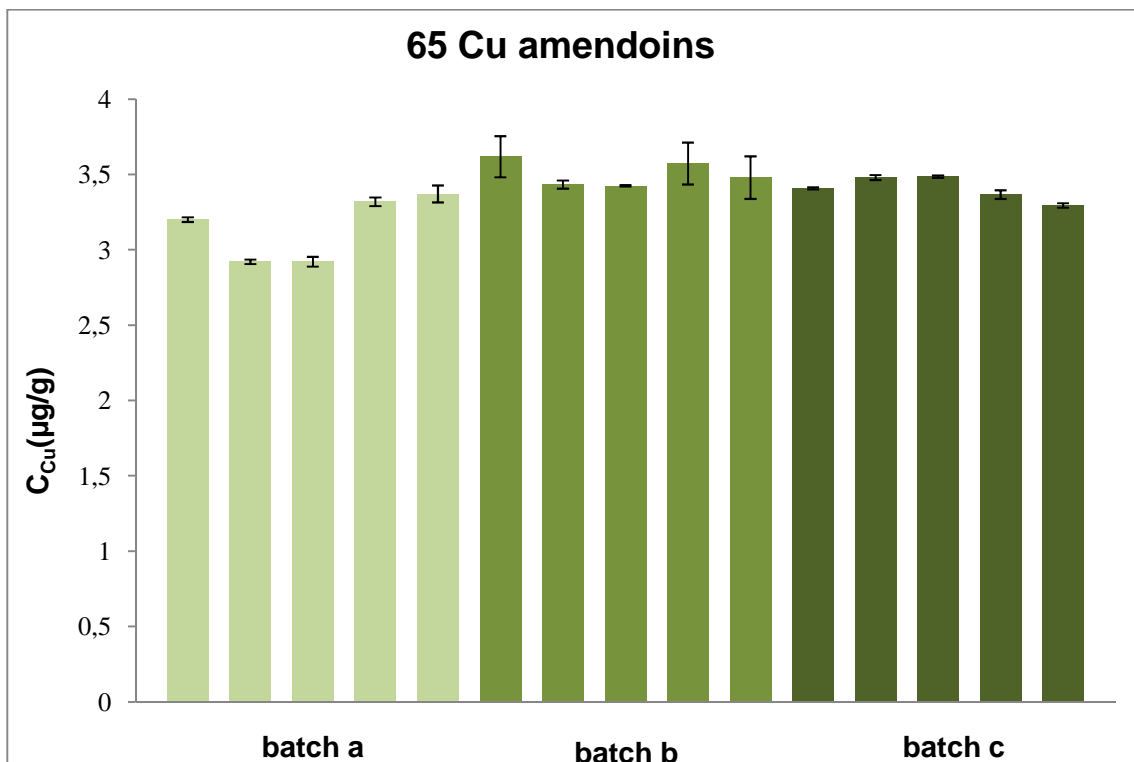


Figura 3.22: Resultados observados para a determinação do cobre em amendoins a partir do sinal do 65 Cu.

Para os amendoins observa-se que os valores dos diferentes isótopos são análogos. Esta semelhança é um bom indicador de que não existiram interferências e os resultados estão bons.

A concentração média obtida para Cu foi de $3,2 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$, determinada através do sinal do isótopo ^{63}Cu . Utilizando o sinal do isótopo ^{65}Cu o valor da concentração de cobre foi de $3,4 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$. A concentração global de cobre nos amendoins foi de $3,3 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de cobre obtidas através do sinal dos dois isótopos.

3.2.2 Cobalto

Nas figuras abaixo estão rerepresentadas os resultados do cobalto para os vários alimentos.

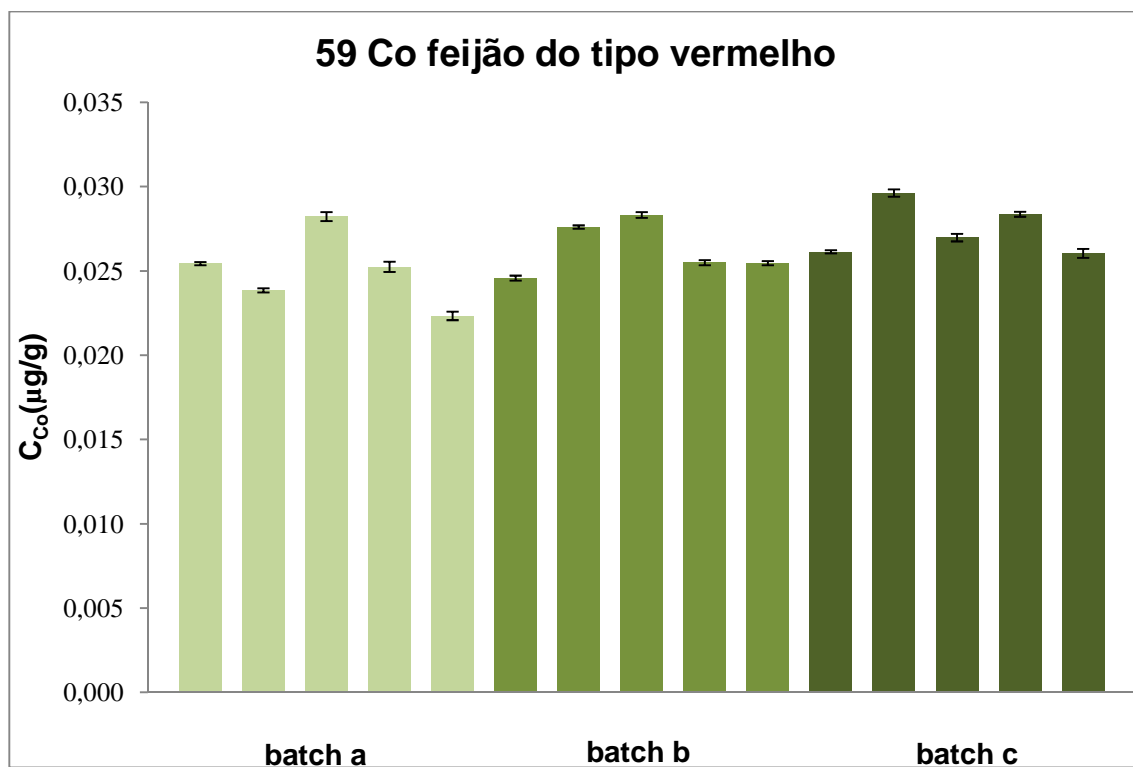


Figura 3.23: Resultados observados para a determinação do cobalto em feijão do tipo vermelho a partir do sinal do ^{59}Co .

Pode-se observar que os valores de concentração são muito próximos para os quinze ensaios. A concentração média de cobalto obtida foi de $0,026 \pm 0,002 \mu\text{g/g}$ de feijão do tipo vermelho.

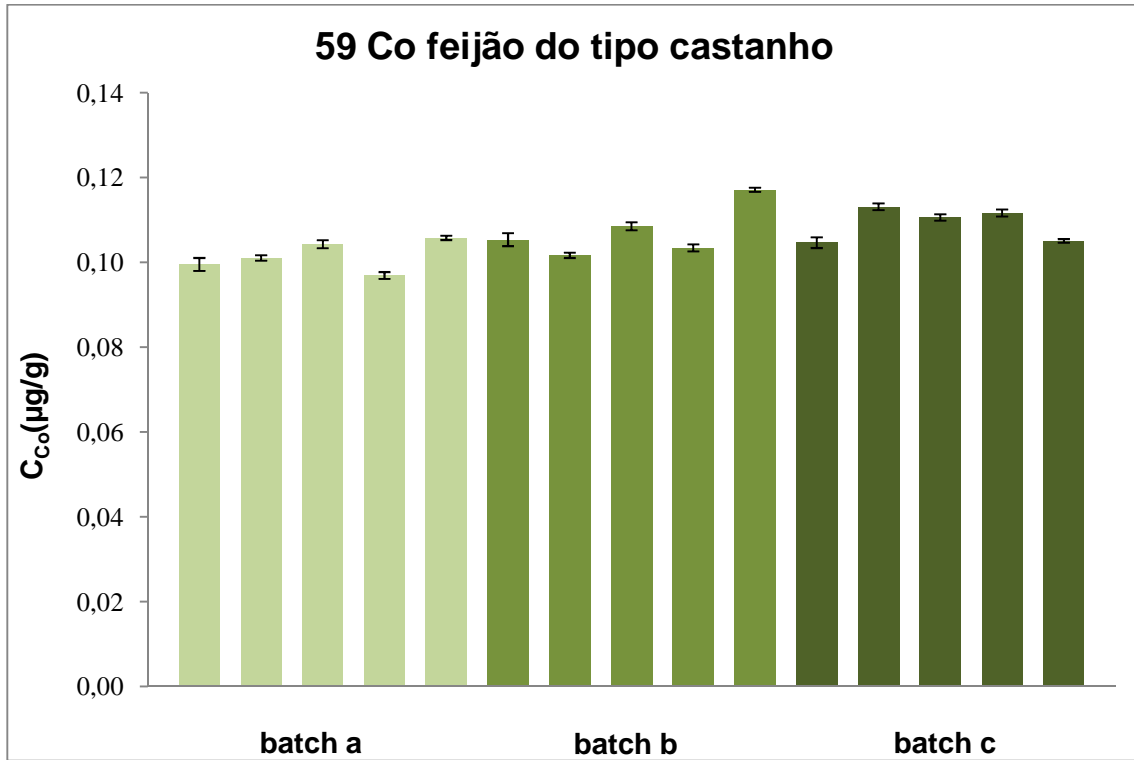


Figura 3.24: Resultados observados para a determinação do cobalto em feijão do tipo castanho a partir do sinal do ^{59}Co .

Para o feijão do tipo castanho pode-se observar no gráfico acima representado que os valores da concentração de Co são próximos.

A concentração média de cobalto foi de $0,106 \pm 0,005 \mu\text{g/g}$ de feijão do tipo castanho.

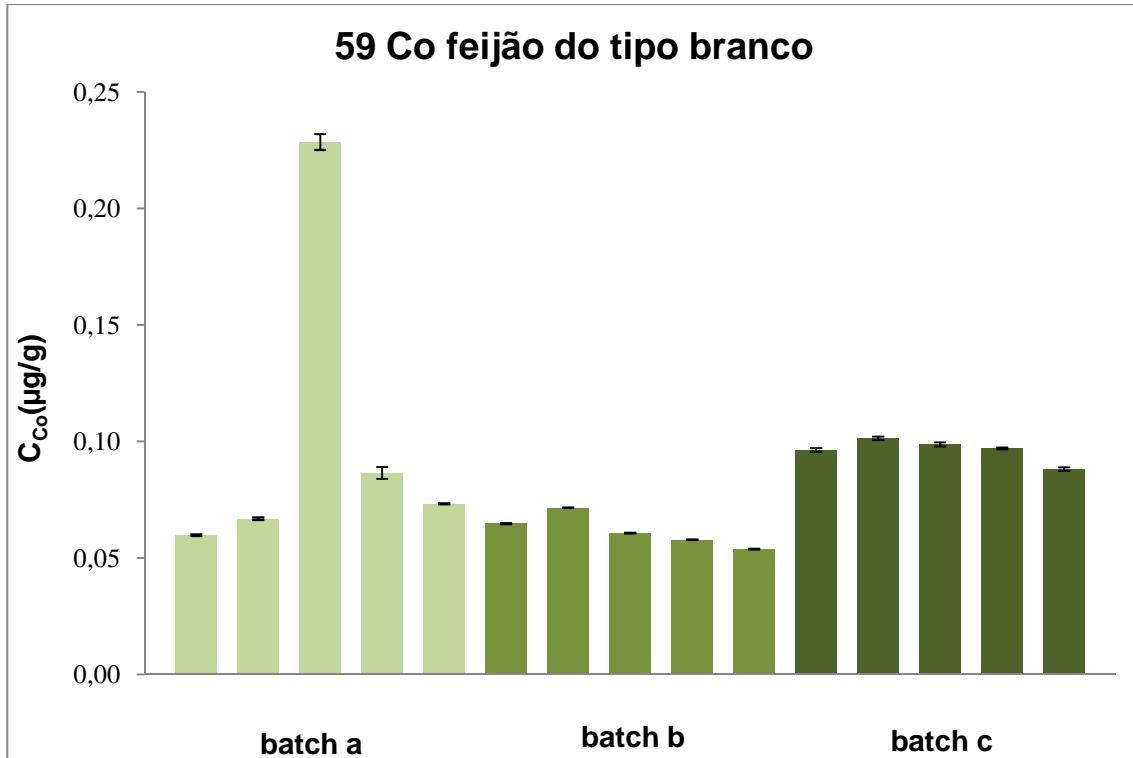


Figura 3.25: Resultados observados para a determinação do cobalto em feijão do tipo branco a partir do sinal do 59 Co.

Para o feijão do tipo branco os resultados do batch a e b são semelhantes, apesar de no terceiro ensaio do batch a ser nítido que existiu uma forte contaminação.

Para o cálculo da concentração de cobalto média vai ser removido o terceiro ensaio do batch a, e o valor é de $0,08 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$ de feijão do tipo branco.

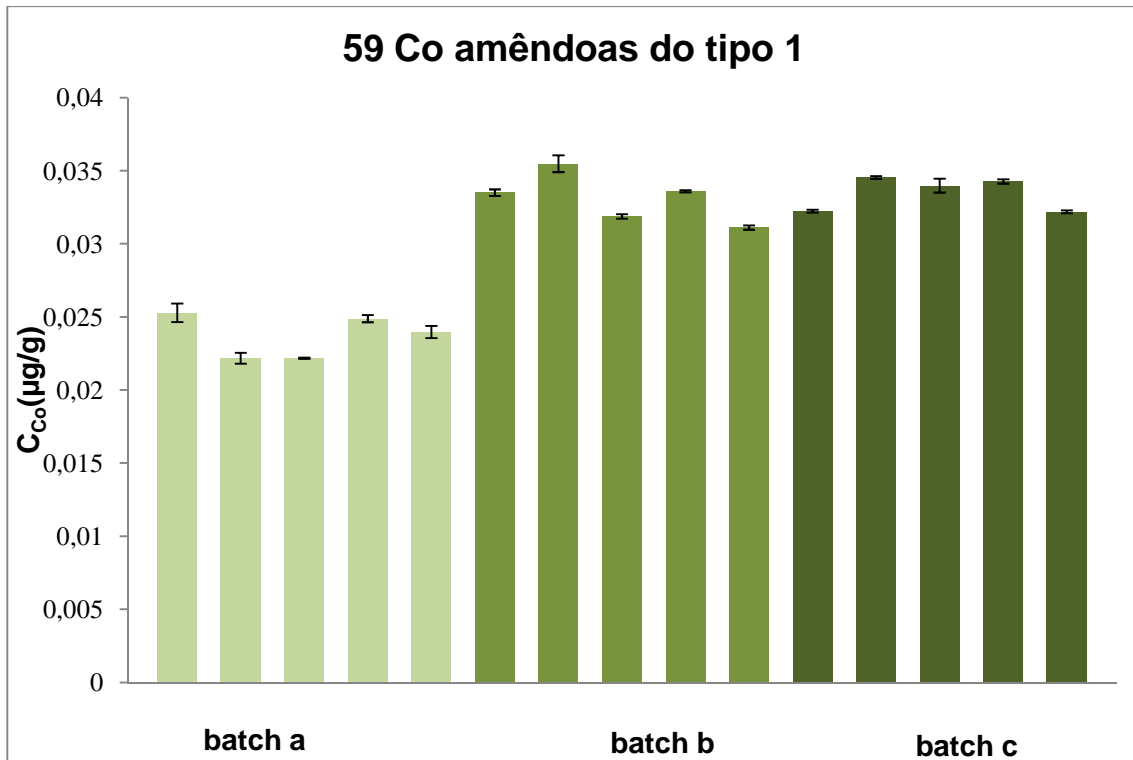


Figura 3.26: Resultados observados para a determinação do cobalto em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 59 Co.

Neste alimento o batch a tem valores de concentração inferiores ao batch b e c, por isso os valores dos ensaios do batch a não entram no cálculo da concentração média. A concentração de cobalto média é de $0,033 \pm 0,001 \mu\text{g/g}$ de amêndoas do tipo 1.

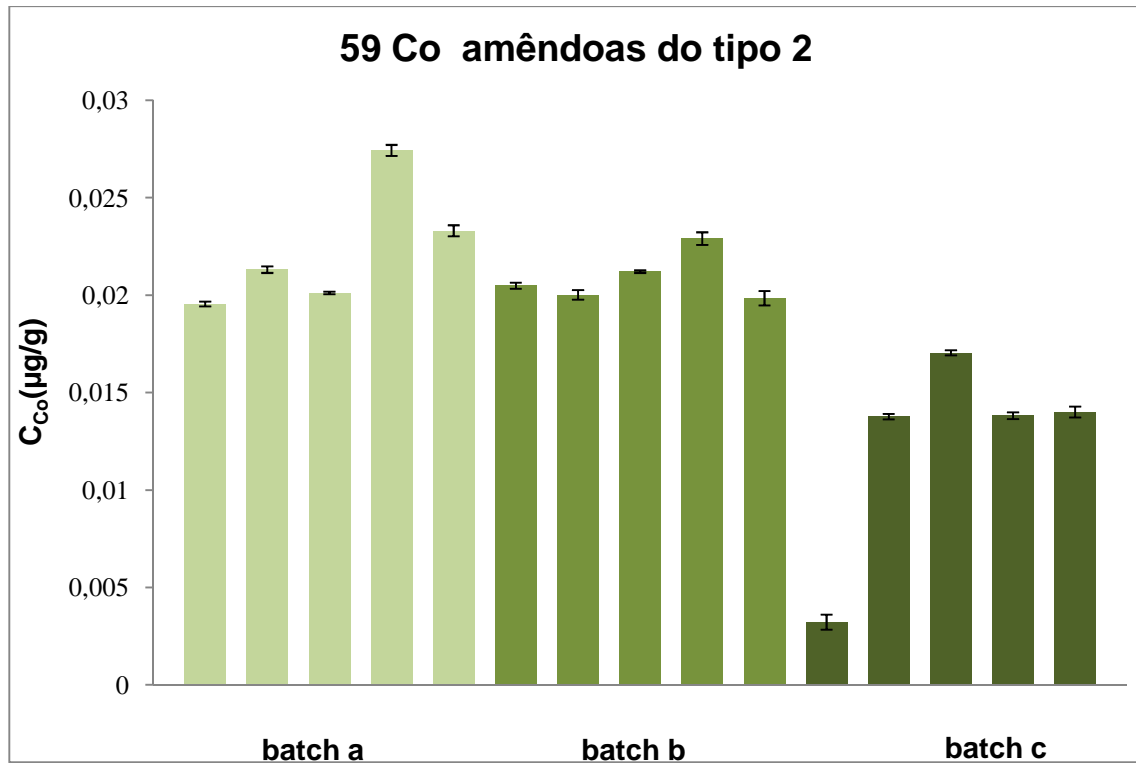


Figura 3.27: Resultados observados para a determinação do cobalto em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do ^{59}Co .

Pela observação dos resultados obtidos no gráfico conclui-se que no ensaio quatro do batch a houve uma contaminação e no primeiro ensaio do batch c houve perda do metal. Os restantes valores do batch a e b estão próximos, comparando estes valores com os do batch c que são sistematicamente menores.

Para o cálculo da concentração média de cobalto os valores do quarto ensaio do batch a e o primeiro ensaio do batch c vão ser removidos, obtendo-se o valor de $0,019 \pm 0,003 \mu\text{g/g}$ de amêndoas do tipo 2.

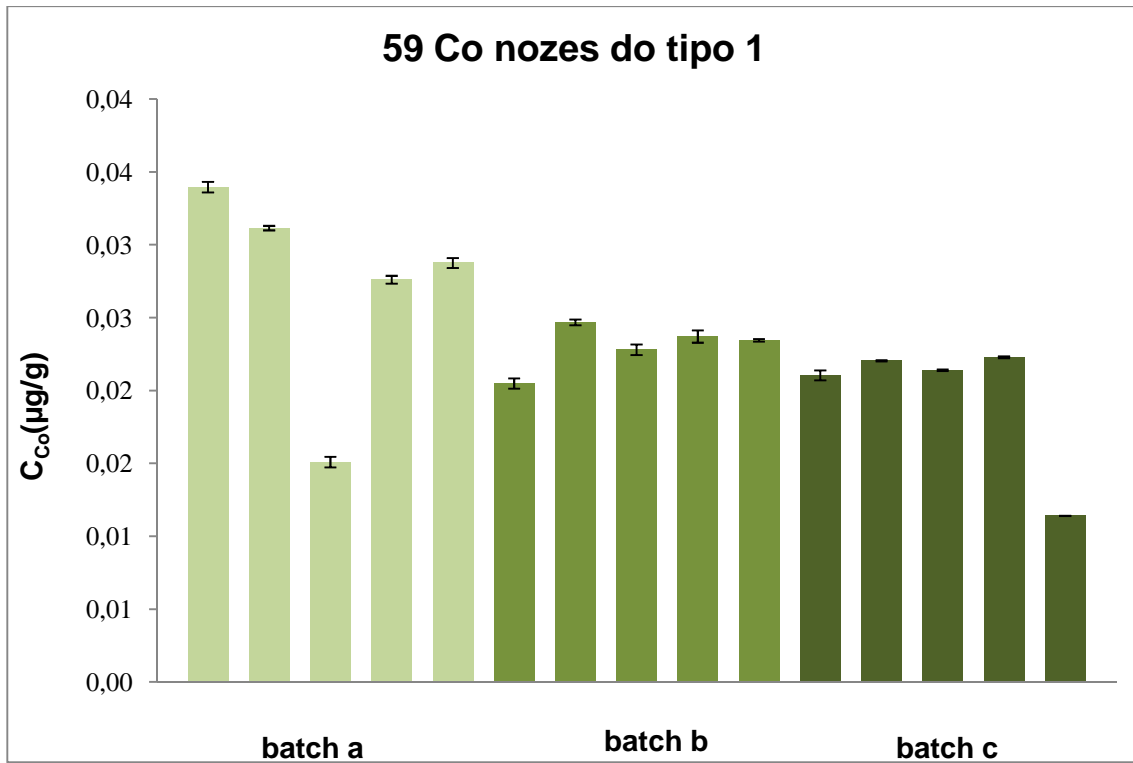


Figura 3.28: Resultados observados para a determinação do cobalto em nozes do tipo 1 a partir do sinal do ^{59}Co .

Em relação a este alimento os valores do batch a são superiores aos dos outros batches com excepção do terceiro ensaio. Neste ensaio e no quinto ensaio do batch c houve perda de metal porque os valores de concentração estão bastante inferiores em relação aos restantes.

Para o cálculo da concentração média de cobalto estes dois ensaios foram removidos. O valor de concentração média de cobalto é de $0,025 \pm 0,004 \mu\text{g/g}$ de nozes do tipo 1.

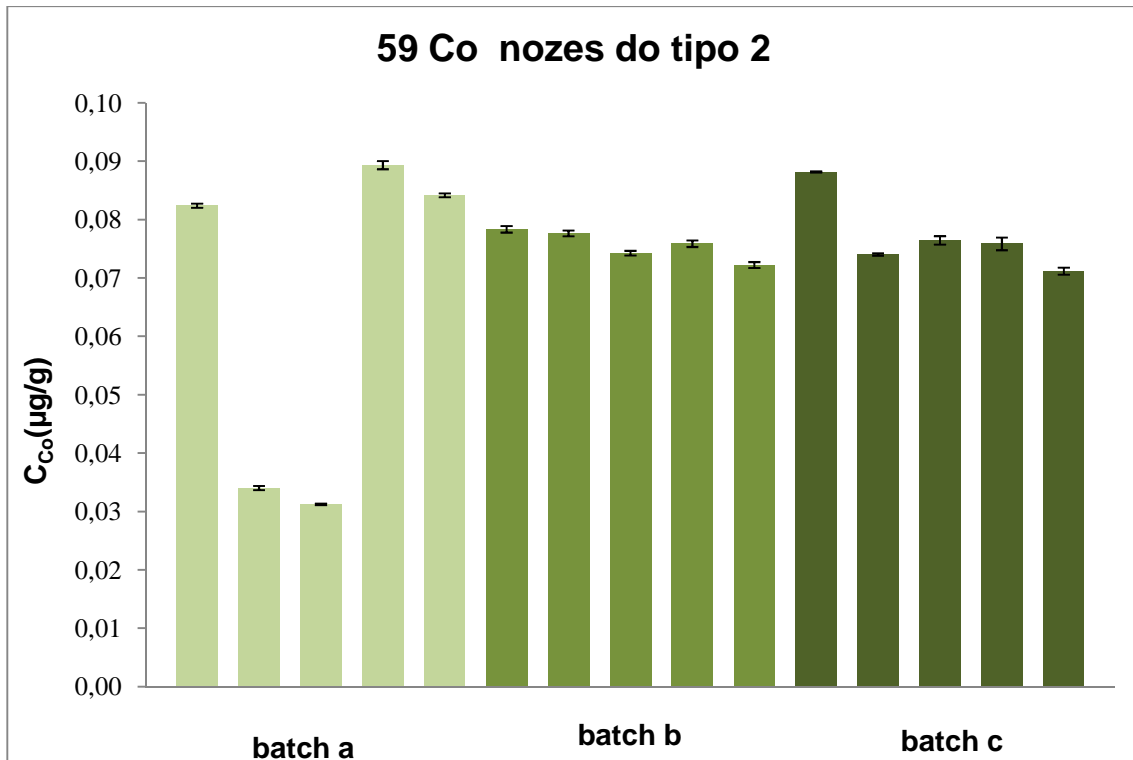


Figura 3.29: Resultados observados para a determinação do cobalto em nozes do tipo 2 a partir do sinal do ^{59}Co .

Nas nozes do tipo 2 os valores concentração de Co são muito semelhantes com a excepção do segundo e terceiro ensaio do batch a. Para justificar esta diminuição só poderá ter havido perda de metal.

Para o cálculo da concentração média cobalto não vão ser utilizados os valores do segundo e terceiro ensaio do batch a. O valor de concentração média de cobalto é de $0,078 \pm 0,006 \mu\text{g/g}$ de nozes do tipo 2.

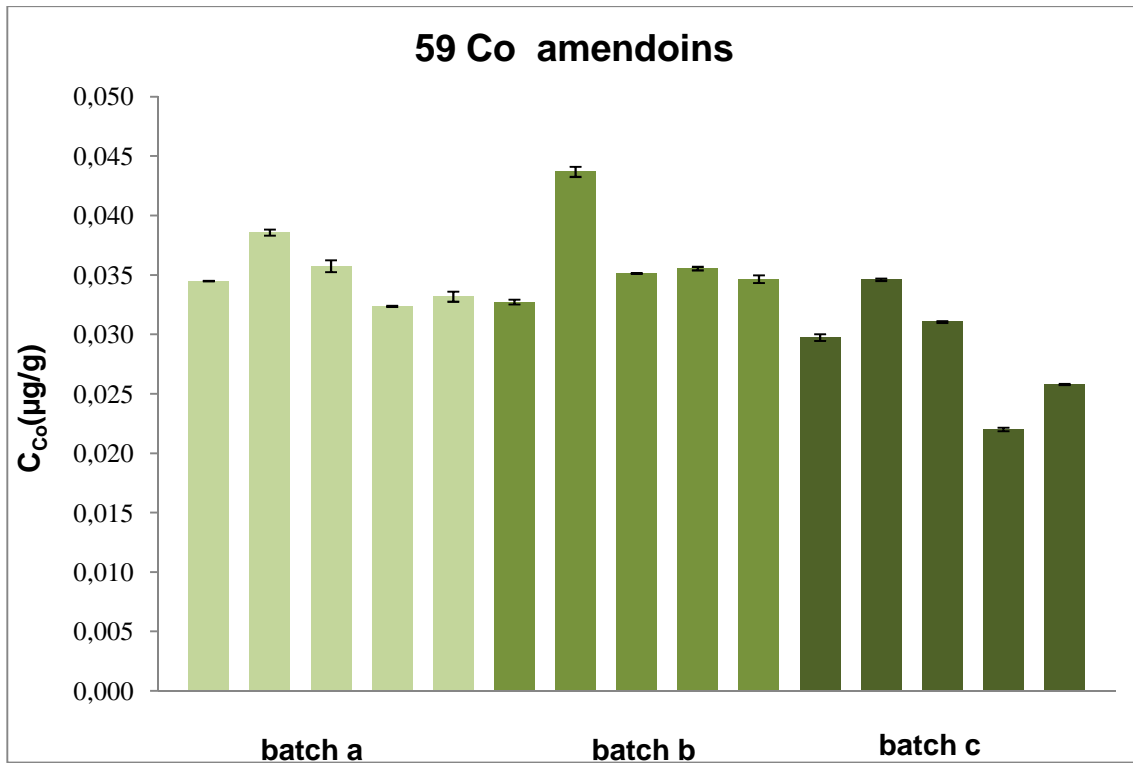


Figura 3.30: Resultados observados para a determinação do cobalto em nozes do tipo 2 a partir do sinal do ^{59}Co .

Para os amendoins os valores estão muito próximos à excepção do segundo ensaio do batch b e do quarto e quinto ensaio do batch c. Estes valores vão ser retirados para o cálculo da concentração média de cobalto. Estas variações nos vários ensaios podem ter sido provocadas devido à homogeneização da amostra ou irreprodutibilidade do método analítico

O valor da concentração média de cobalto é de $0,034 \pm 0,002 \mu\text{g/g}$ de amendoins.

3.2.3 Molibdénio

Nas figuras seguintes estão representados os valores de molibdénio para os diferentes alimentos.

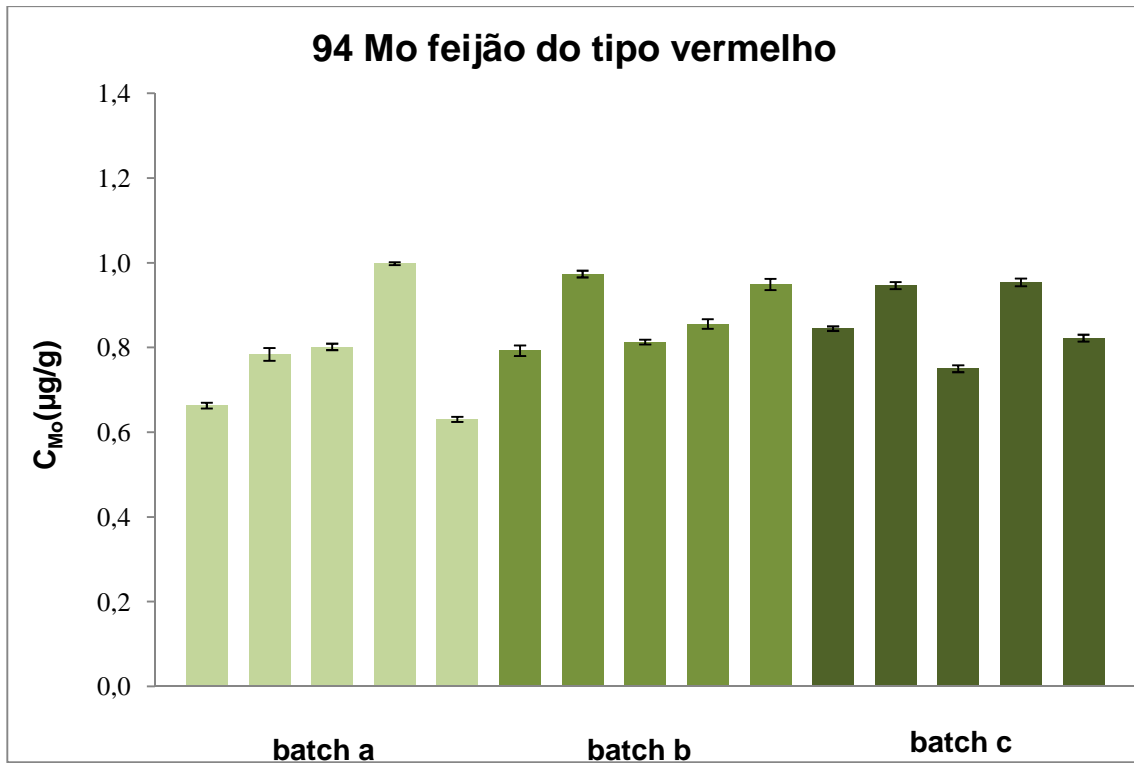


Figura 3.31: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo vermelho a partir do sinal do 94 Mo.

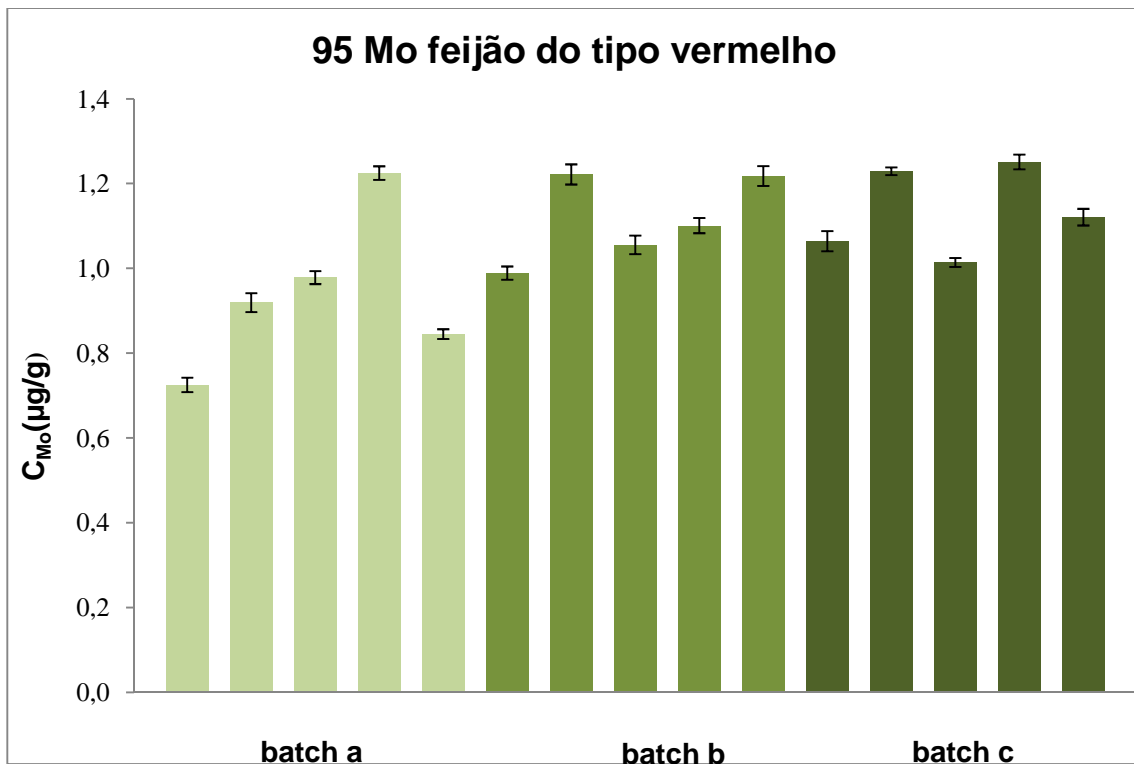


Figura 3.32: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo vermelho a partir do sinal do 95 Mo.

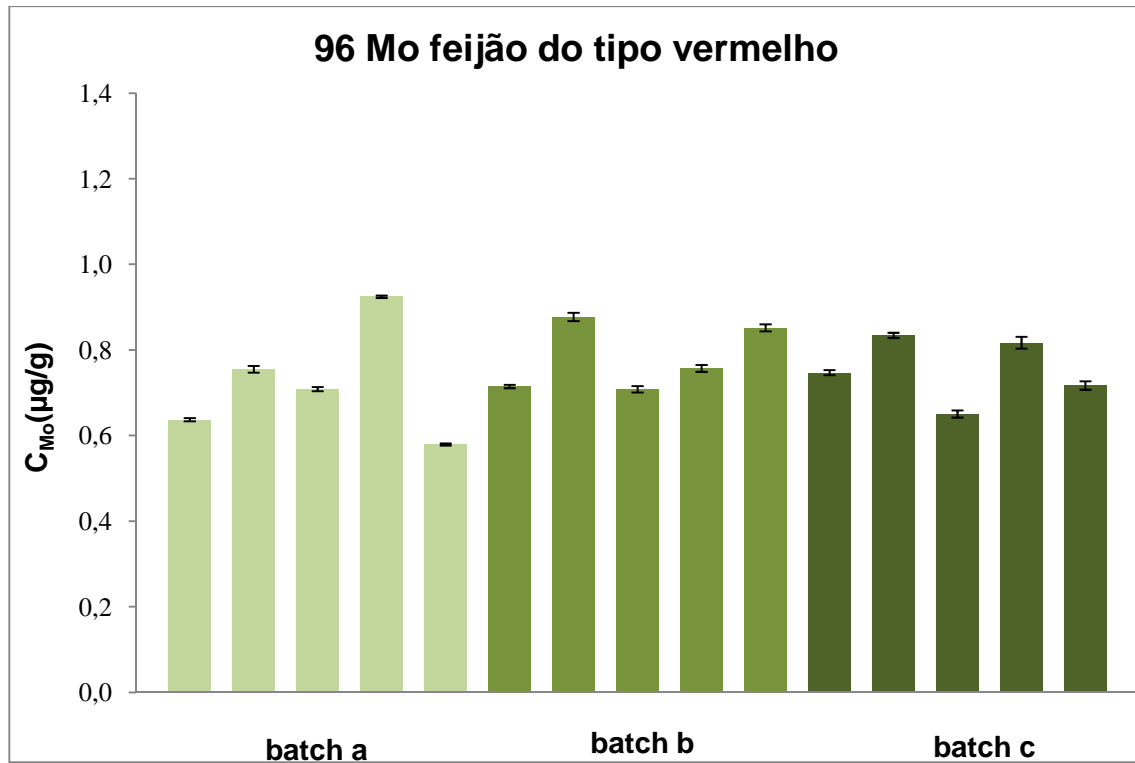


Figura 3.33: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo vermelho a partir do sinal do 96 Mo.

A concentração média de molibdénio obtida a partir do sinal do isótopo 94 Mo foi de $0,8 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$. O valor determinado com base no isótopo 96 Mo foi igual ($0,8 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$). A concentração determinada a partir do isótopo 95 Mo foi mais elevada (foi $1,1 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$). Tendo em conta os valores observados e os respectivos desvio padrão considerou-se não haver motivo para rejeitar nenhum dos valores das concentrações médias, assim o valor de concentração de molibdénio médio foi de $0,9 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$ de feijão do tipo vermelho.

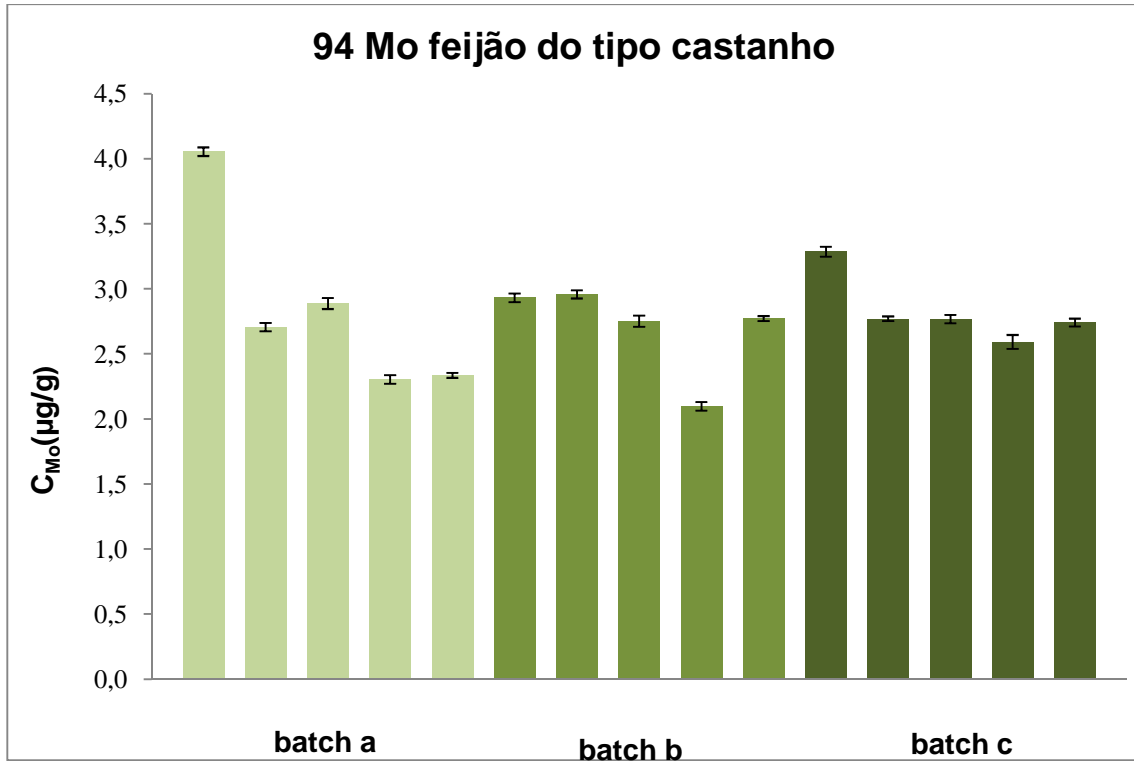


Figura 3.34: Resultados observados para a determinação do molibdênio em feijão do tipo castanho a partir do sinal do 94 Mo.

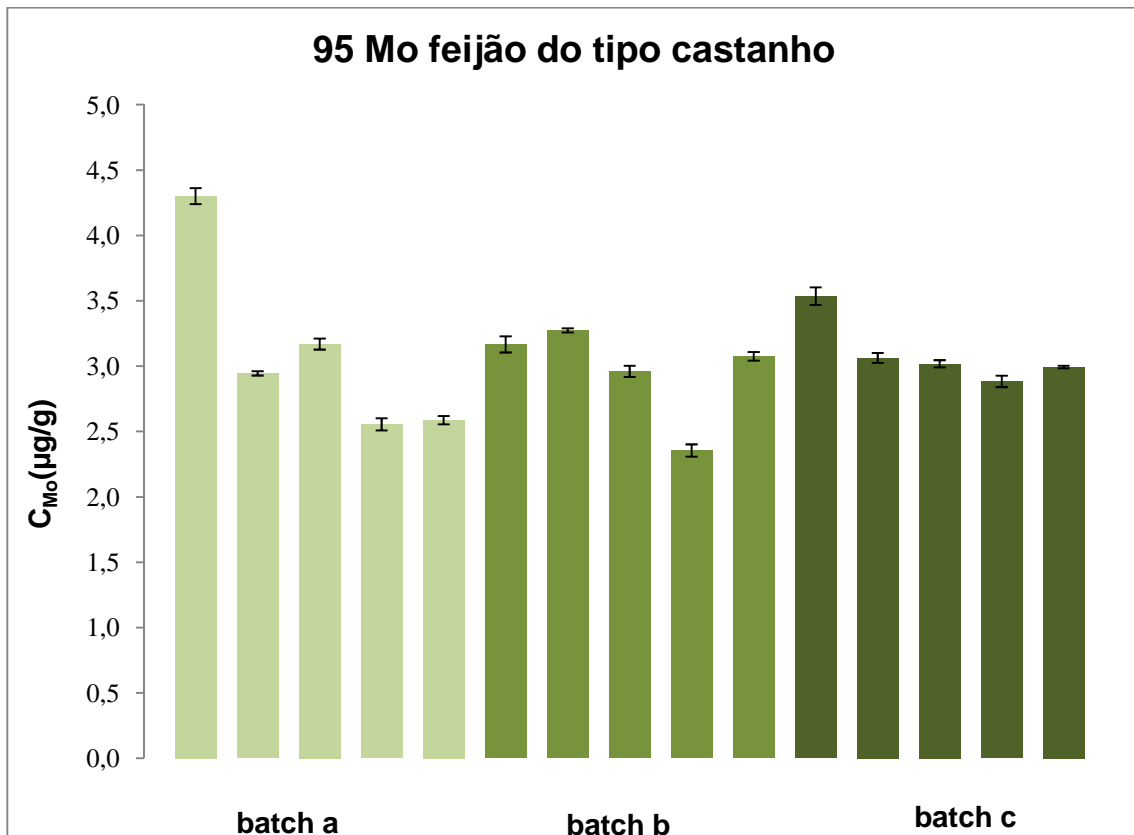


Figura 3.35: Resultados observados para a determinação do molibdênio em feijão do tipo castanho a partir do sinal do 95 Mo.

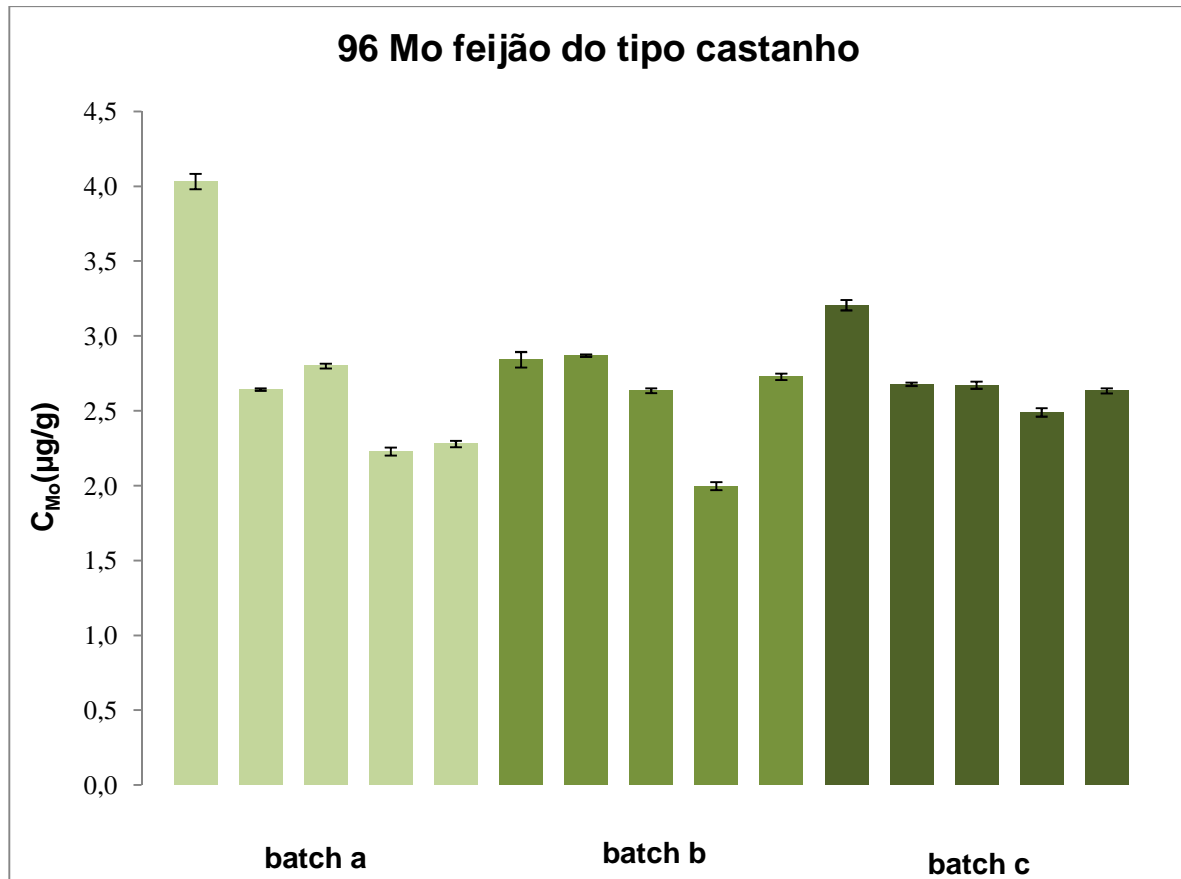


Figura 3.36: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo castanho a partir do sinal do 96 Mo.

Entre os vários ensaios existem algumas diferenças no valor das concentrações obtidas. O primeiro ensaio do batch a foi removido porque o valor de concentração é muito elevado em relação aos restantes valores.

A concentração média de molibdénio obtida a partir do sinal do isótopo 94 Mo foi de $2,7 \pm 0,3 \mu\text{g/g}$. O valor determinado com base no isótopo 96 Mo foi de $2,6 \pm 0,3 \mu\text{g/g}$.

A concentração determinada a partir do isótopo 95 Mo foi mais elevada, foi de $3,0 \pm 0,3 \mu\text{g/g}$.

A concentração global de molibdénio no feijão do tipo castanho foi de $2,8 \pm 0,3 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de molibdénio obtidas através do sinal dos três isótopos.

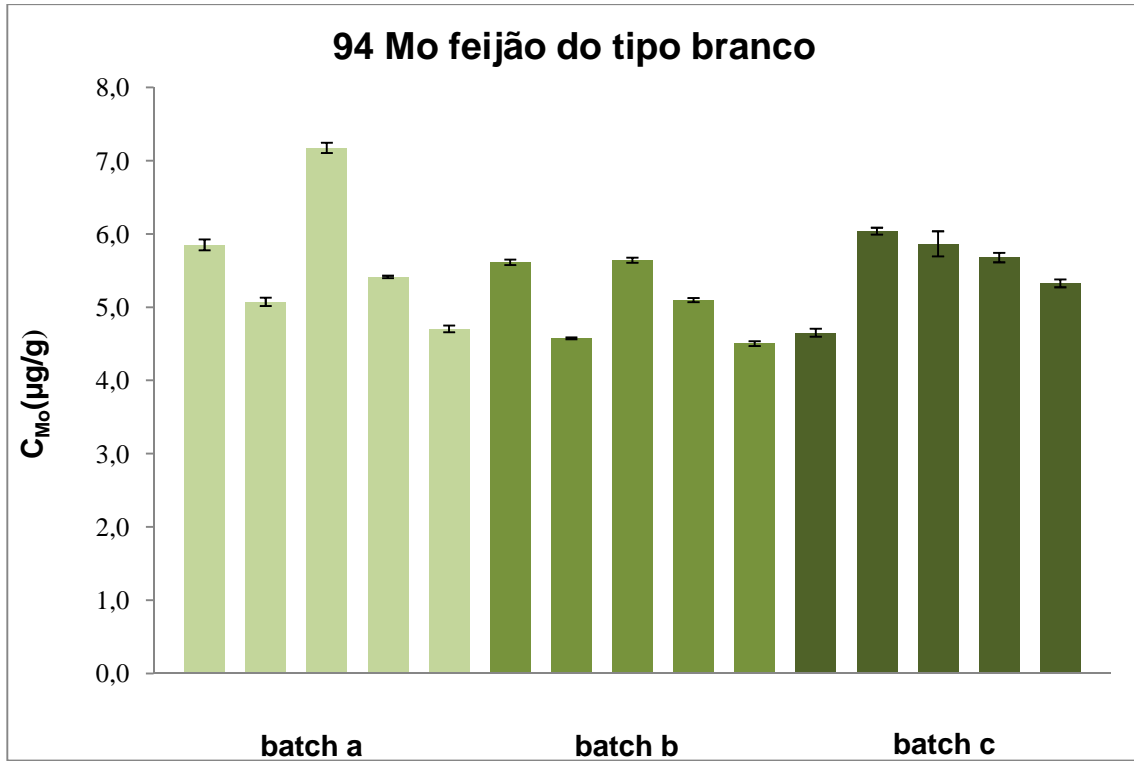


Figura 3.37: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo branco a partir do sinal do 94 Mo.

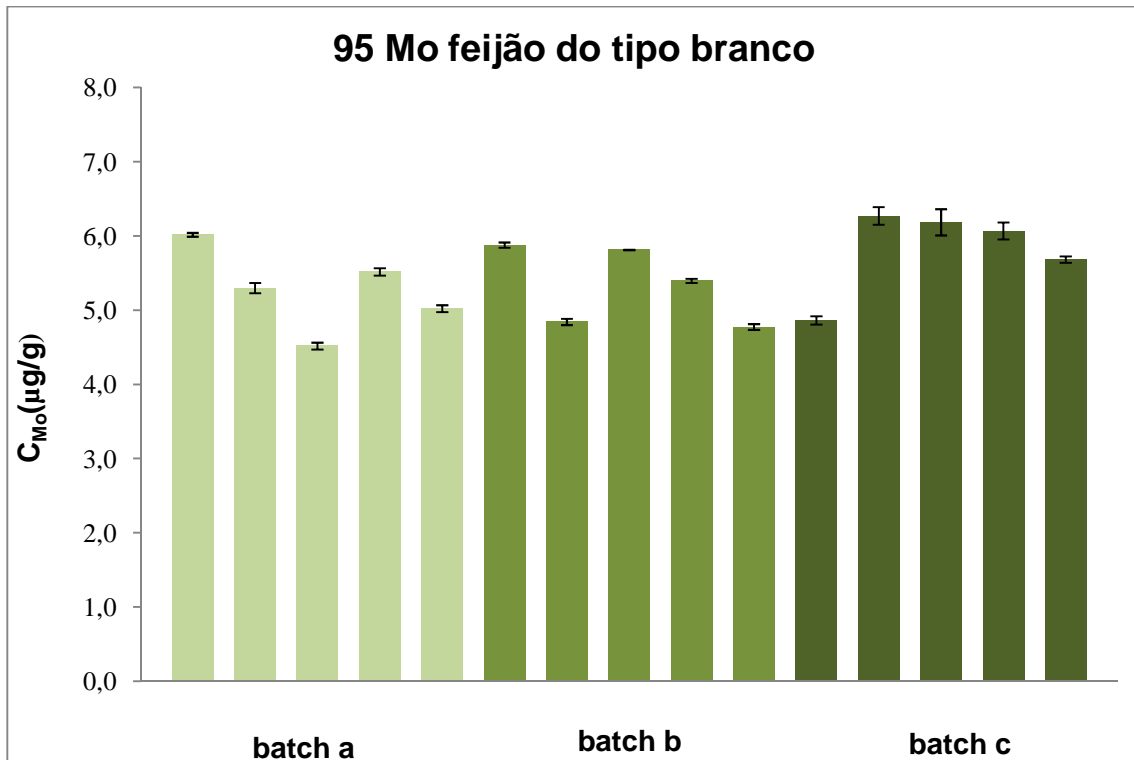


Figura 3.38: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo branco a partir do sinal do 95 Mo.

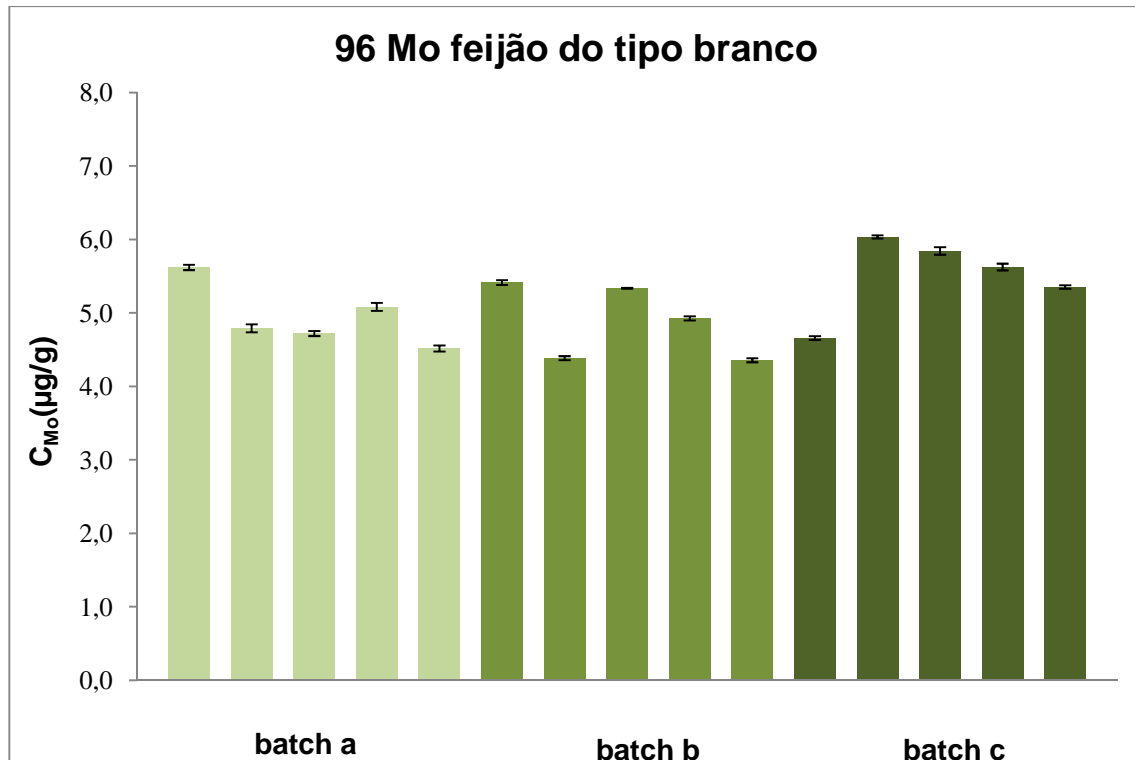


Figura 3.39: Resultados observados para a determinação do molibdénio em feijão do tipo branco a partir do sinal do 96 Mo.

Os valores para os três isótopos andam muito próximos com a excepção do terceiro ensaio do batch a que para o isótopo 94 Mo tem o valor ligeiramente superior.

A concentração média de molibdénio obtida a partir do sinal do isótopo 94 Mo foi de $5,4 \pm 0,7 \mu\text{g/g}$. O valor determinado com base no isótopo 96 Mo foi de $5,1 \pm 0,5 \mu\text{g/g}$. A concentração determinada a partir do isótopo 95 Mo foi mais elevada, $5,5 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$. A concentração global de molibdénio no feijão do tipo branco foi de $5,3 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de molibdénio obtidas através do sinal dos três isótopos.

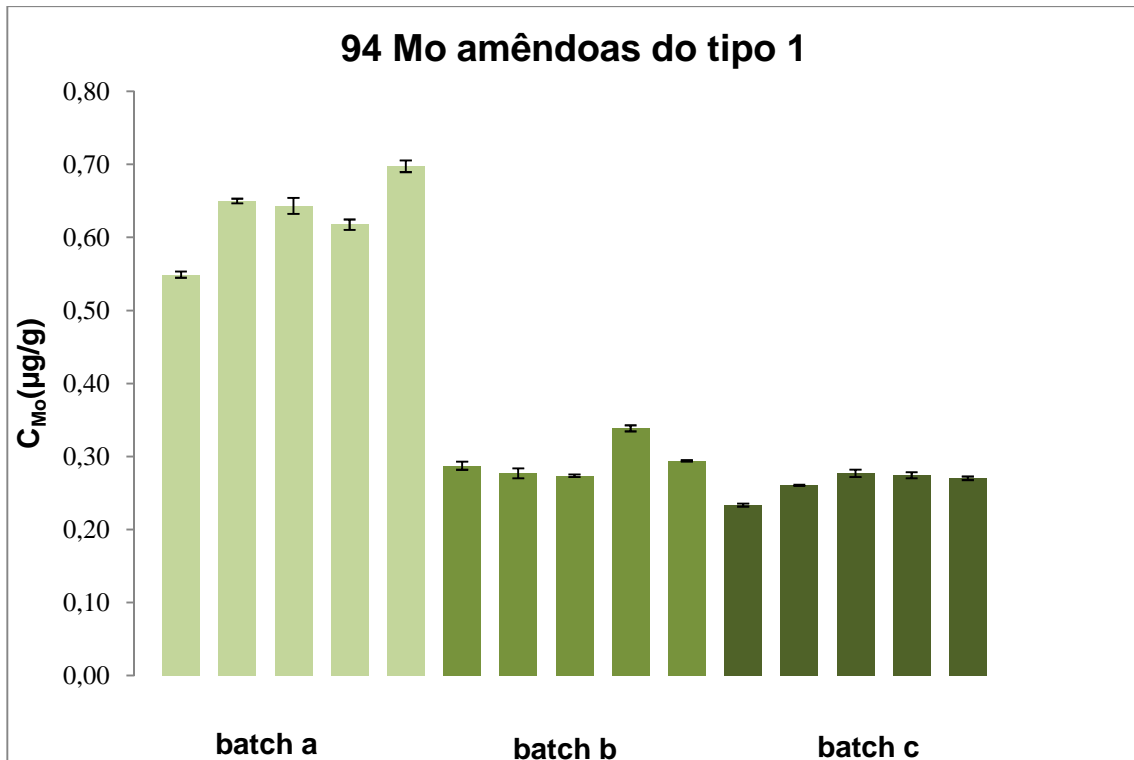


Figura 3.40: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 94 Mo.

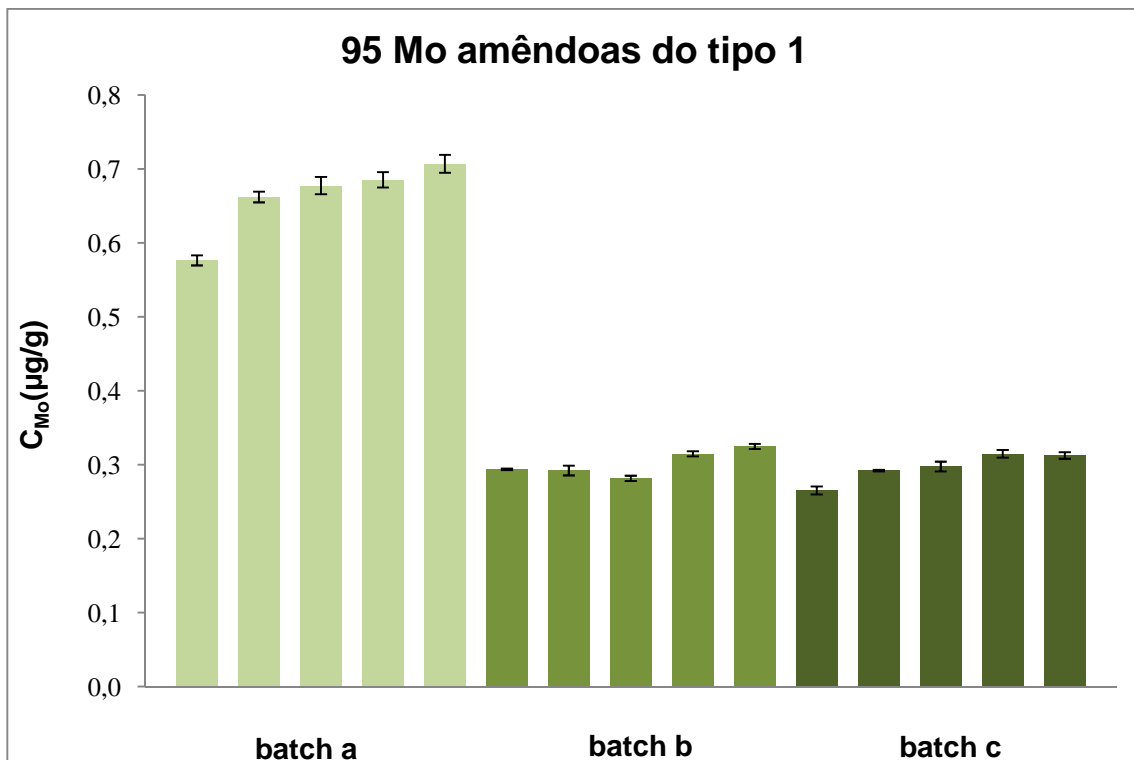


Figura 3.41: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 95 Mo.

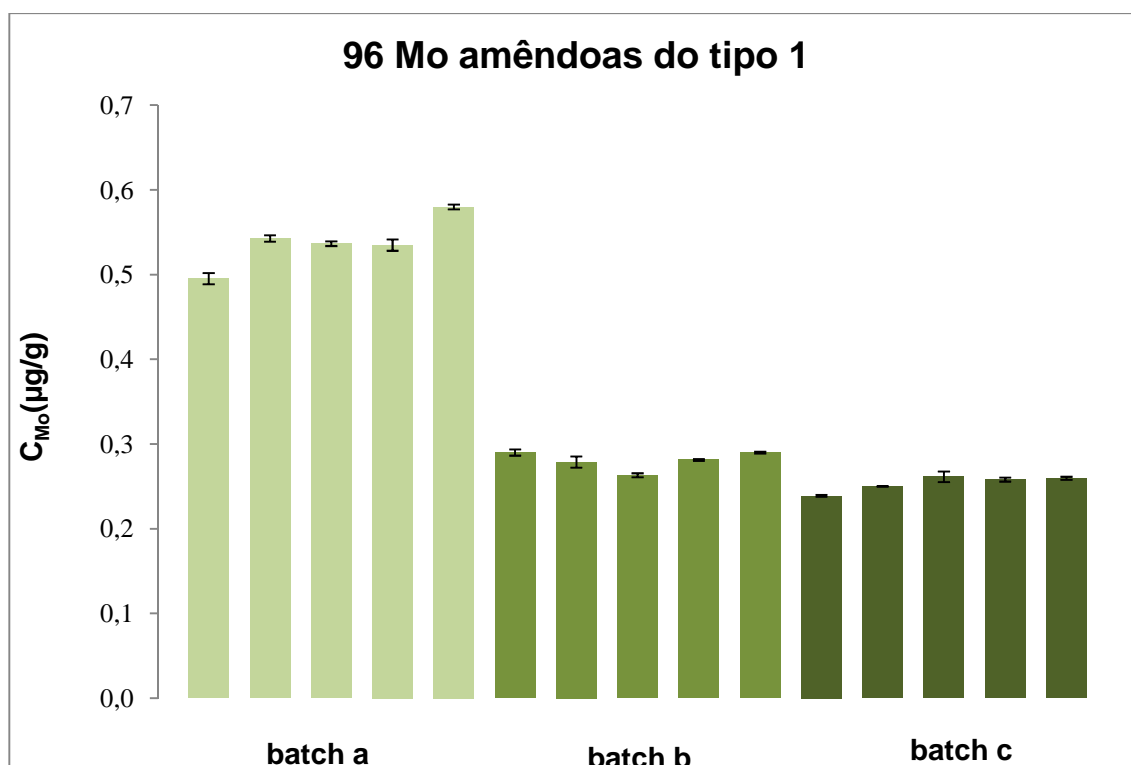


Figura 3.42: Resultados observados para a determinação do molibdénio em amêndoas do tipo 1 a partir do sinal do 96 Mo.

Os resultados para as amêndoas do tipo 1 no batch b e c estão concordantes. Em relação ao batch a os valores de concentração estão mais elevados poderá ter havido uma contaminação. Para o cálculo da concentração média os valores do batch a foram rejeitados.

A concentração média de molibdénio obtida a partir do sinal do isótopo 94 Mo foi de $0,28 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$. O valor determinado com base no isótopo 96 Mo foi $0,27 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$. A concentração determinada a partir do isótopo 95 Mo foi mais elevada, $0,30 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$.

A concentração global de molibdénio nas amêndoas do tipo 1 foi de $2,8 \pm 0,3 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de molibdénio obtidas através do sinal dos três isótopos.

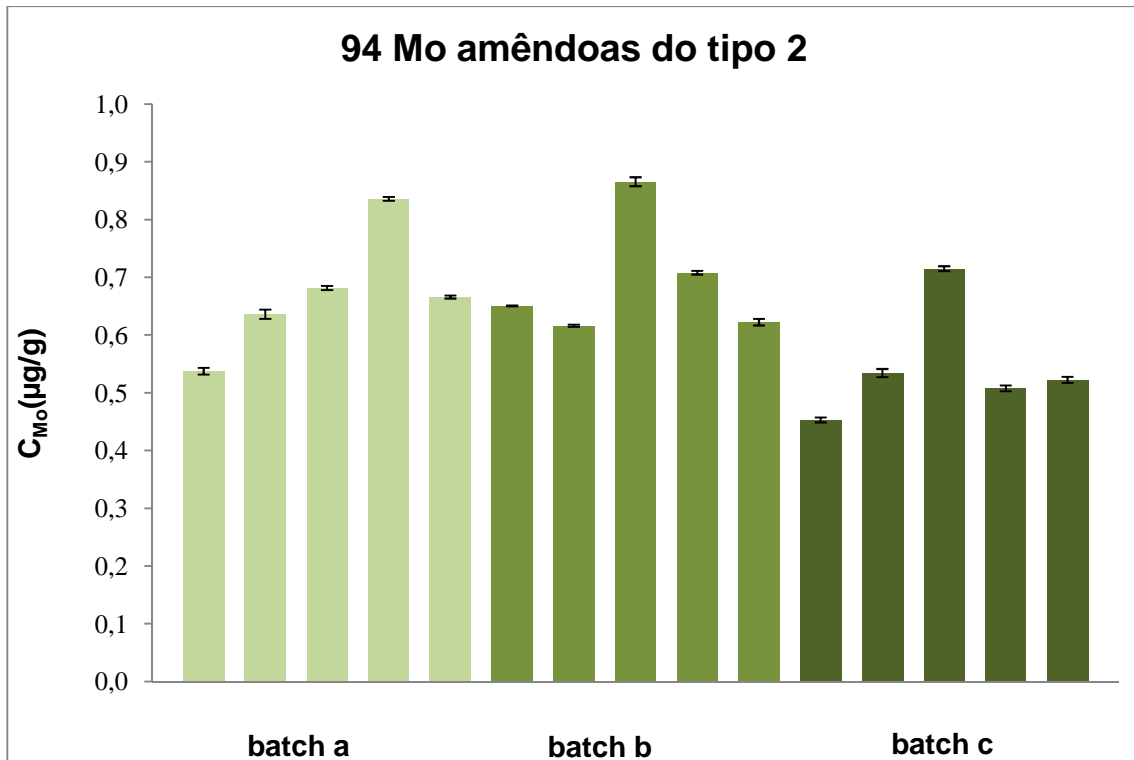


Figura 3.43: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do 94 Mo.

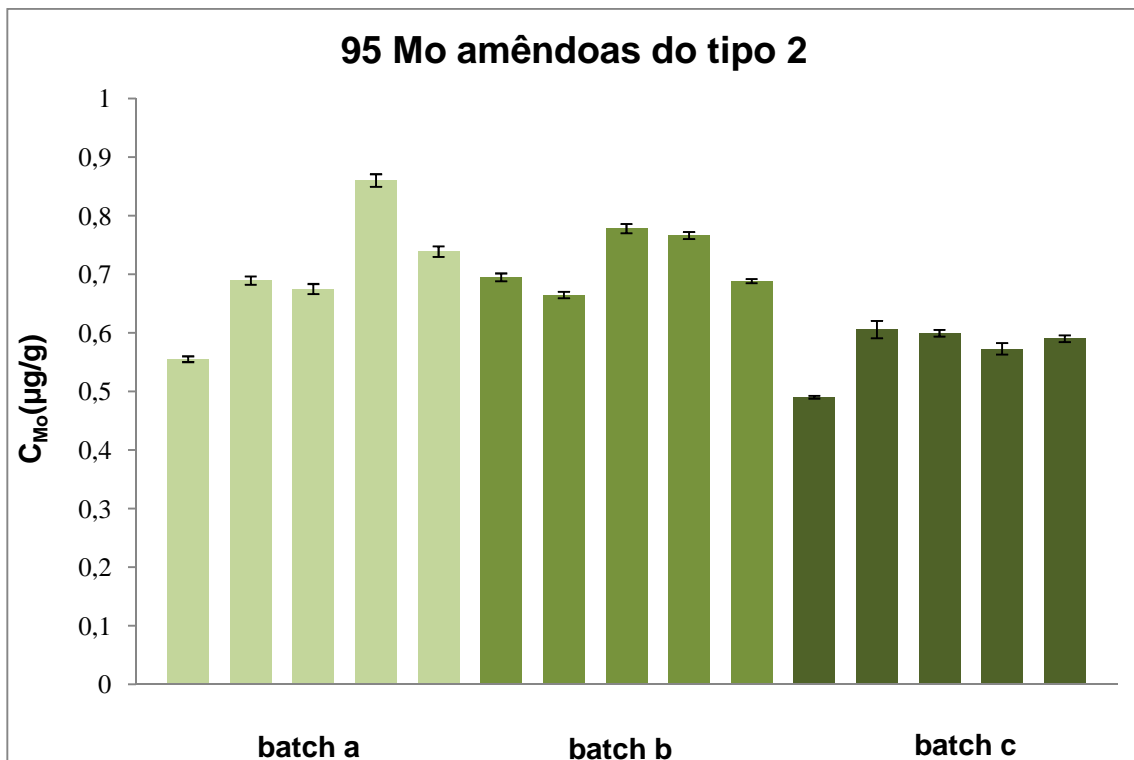


Figura 3.44: Resultados observados para a determinação do molibdênio em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do 95 Mo.

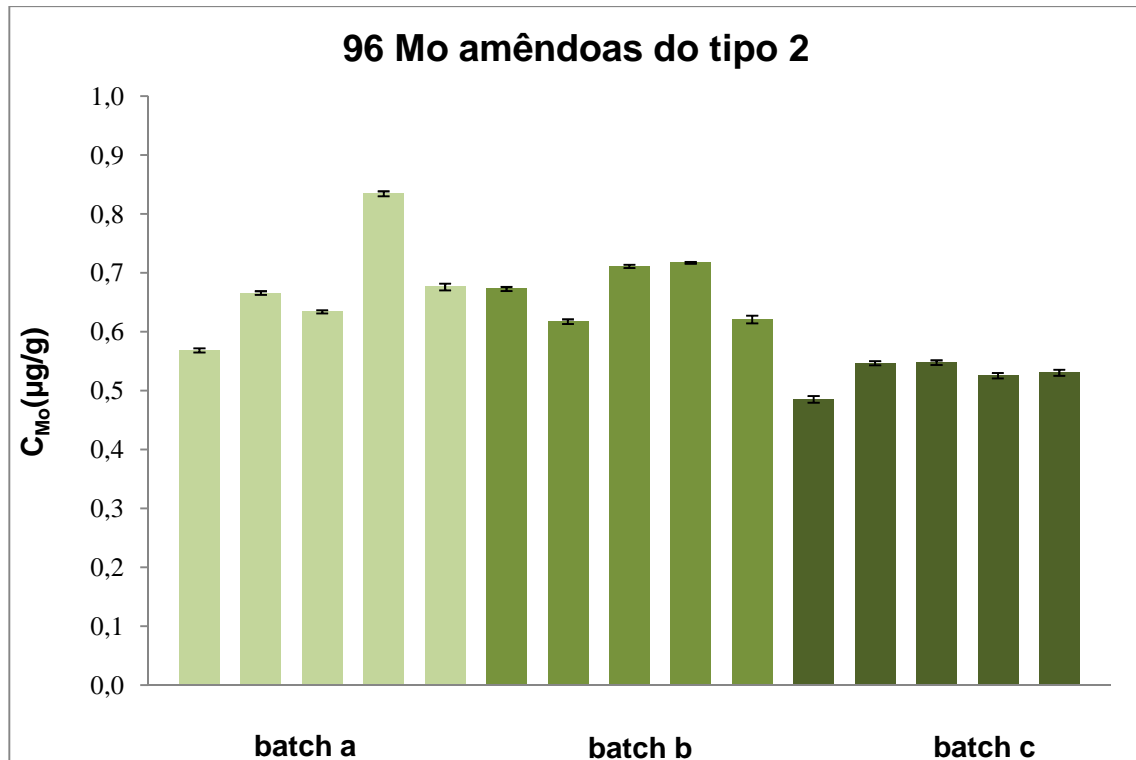


Figura 3.45: Resultados observados para a determinação do molibdénio em amêndoas do tipo 2 a partir do sinal do 96 Mo.

Os vários ensaios apresentam variações entre si. Para os cálculos da concentração média o valor do primeiro ensaio do batch c foi removido.

A concentração média de molibdénio obtida a partir do sinal do isótopo 94 Mo foi de $0,7 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$. O valor determinado com base no isótopo 95 Mo foi igual ($0,7 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$). A concentração determinada a partir do isótopo 96 Mo foi de $0,6 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$.

A concentração global de molibdénio nas amêndoas do tipo 2 foi de $0,7 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de molibdénio obtidas através do sinal dos três isótopos.

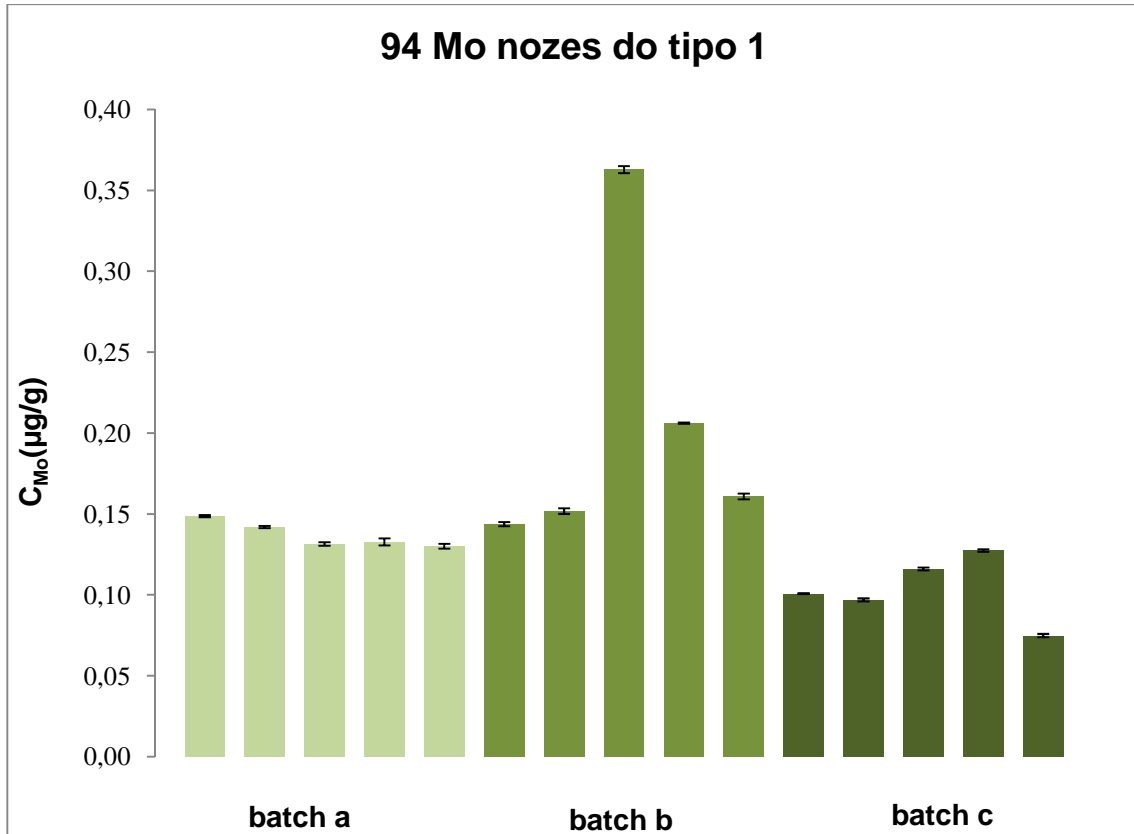


Figura 3.46: Resultados observados para a determinação do molibdénio em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 94 Mo.

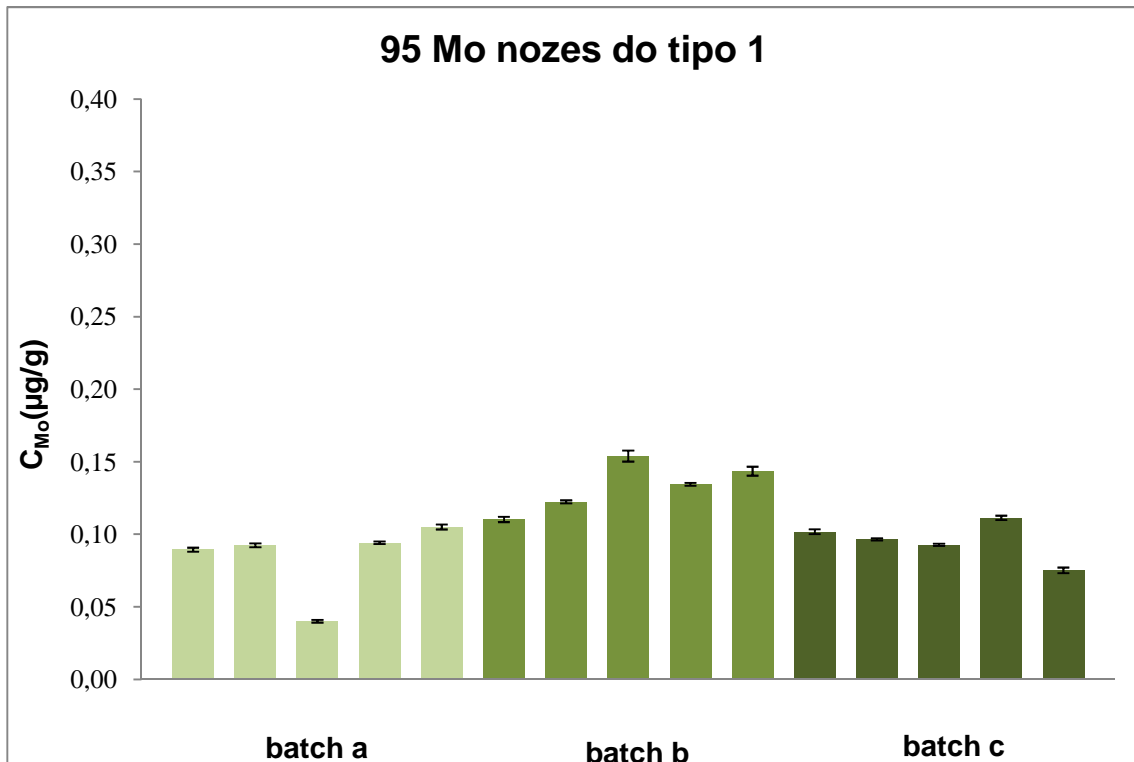


Figura 3.47: Resultados observados para a determinação do molibdénio em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 95 Mo.

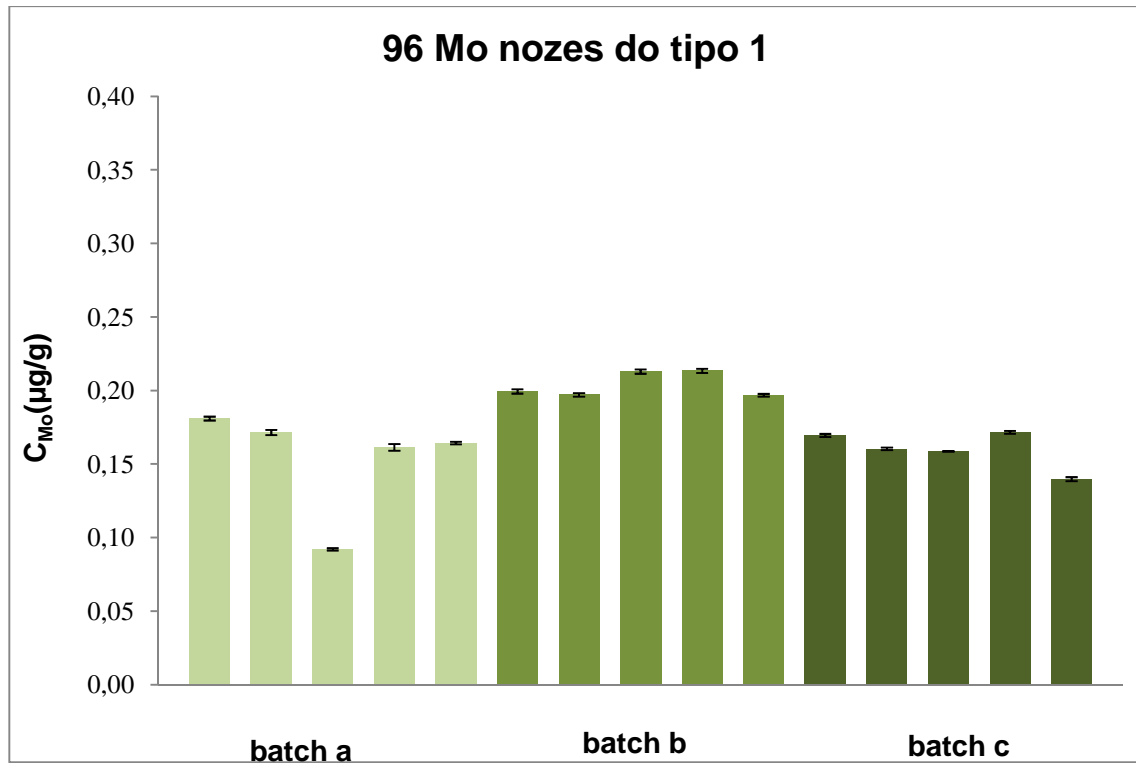


Figura 3.48: Resultados observados para a determinação do molibdénio em nozes do tipo 1 a partir do sinal do 96 Mo.

Os valores das concentrações para os três isótopos são ligeiramente diferentes, sendo o isótopo 96 Mo que apresenta uma maior concentração.

No terceiro ensaio do batch b para o isótopo 94 Mo o valor de concentração é muito elevado, poderá ter acontecido um erro de determinação. O terceiro ensaio do batch a para os isótopos 95 e 96 Mo apresentam uma concentração baixo. Para o cálculo da concentração média os valores descritos anteriormente não foram utilizados.

A concentração média de molibdénio obtida a partir do sinal do isótopo 94 Mo foi de $0,13 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$. O valor determinado com base no isótopo 95 Mo foi de $0,11 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$. A concentração determinada a partir do isótopo 96 Mo foi de $0,18 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$.

A concentração global de molibdénio nas nozes do tipo 1 foi de $0,14 \pm 0,04 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de molibdénio obtidas através do sinal dos três isótopos.

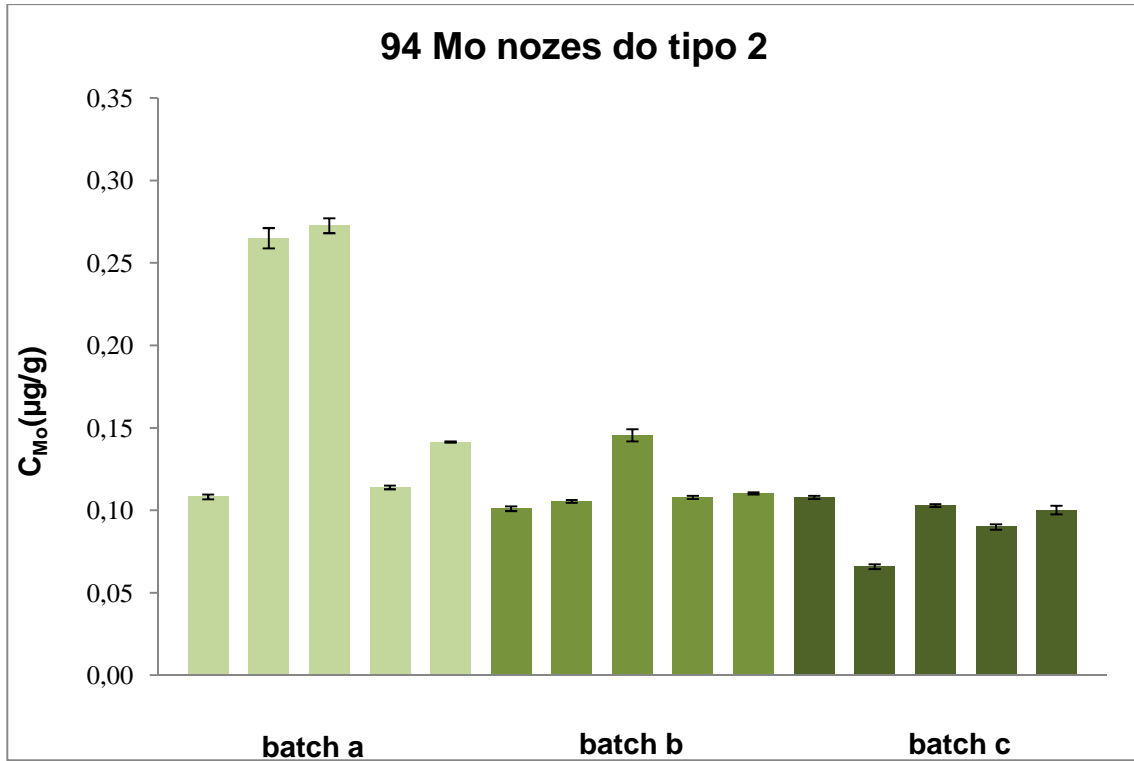


Figura 3.49: Resultados observados para a determinação do molibdénio em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 94 Mo.

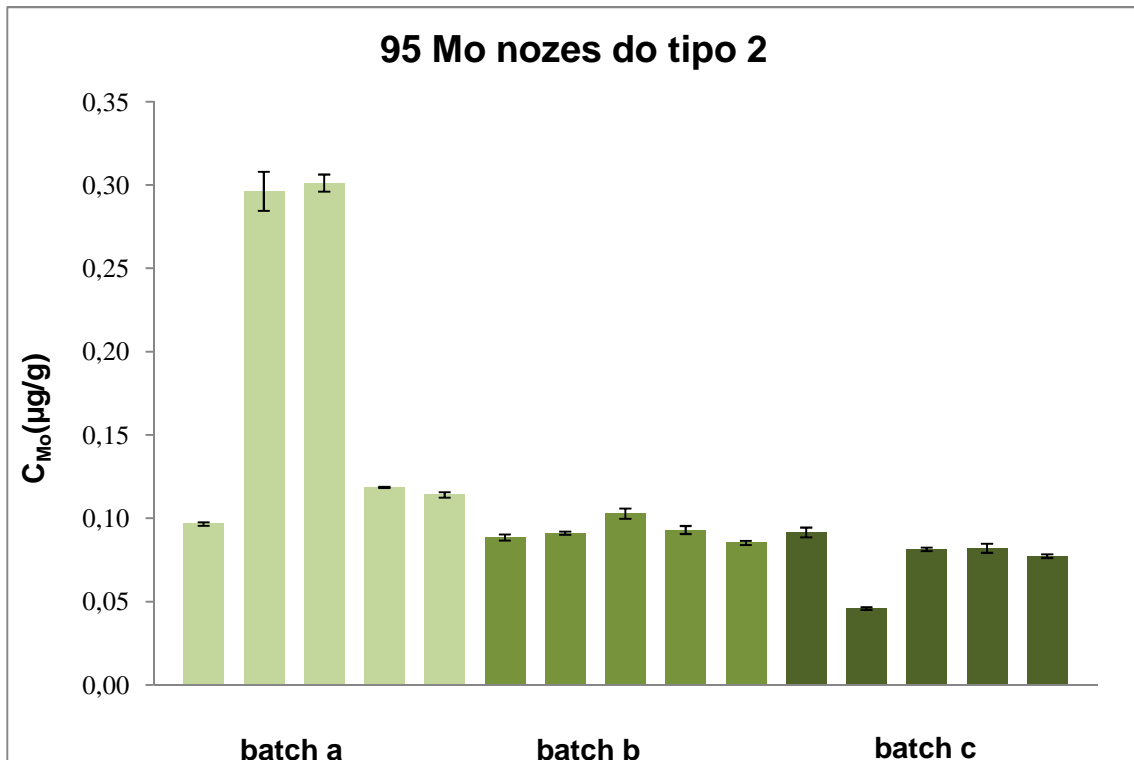


Figura 3.50: Resultados observados para a determinação do molibdénio em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 95 Mo.

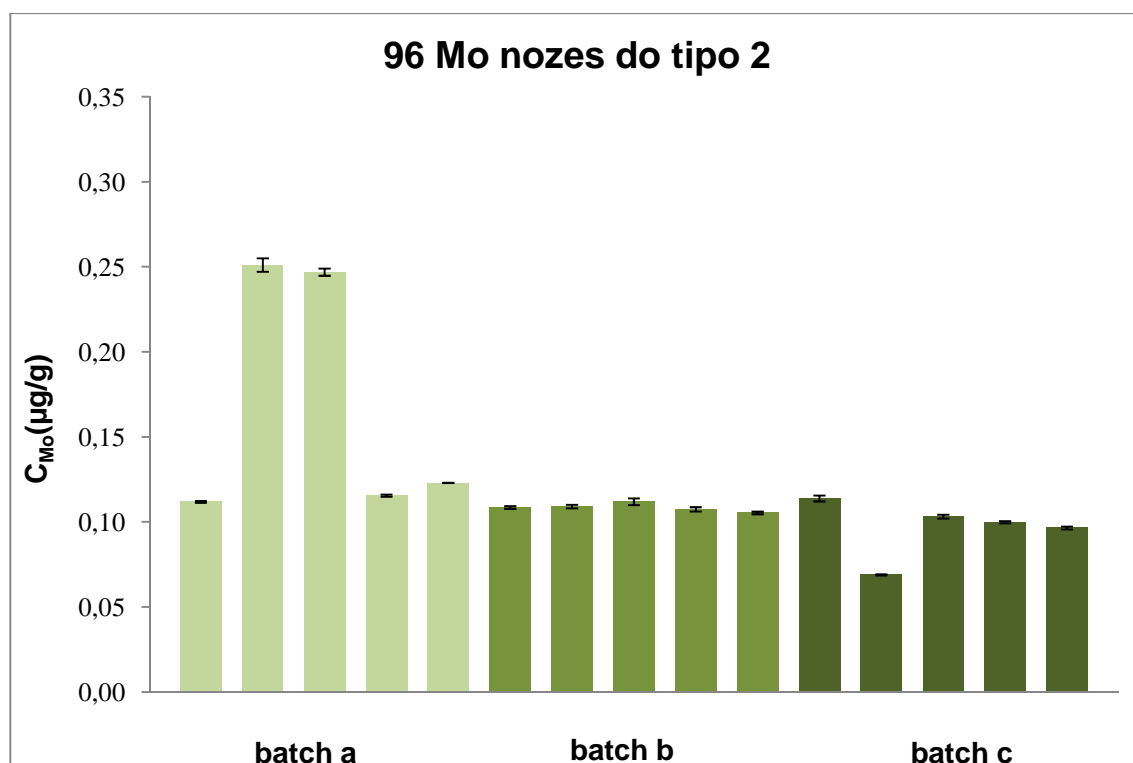


Figura 3.51: Resultados observados para a determinação do molibdénio em nozes do tipo 2 a partir do sinal do 96 Mo

Em relação as nozes do tipo 2 os valores entre os diferentes isótopos são muito semelhantes.

No batch a os ensaios dois e três vão ser desprezados porque são valores muito elevados, possivelmente houve uma contaminação. No batch c o segundo ensaio vai ser removido porque é um valor baixo, poderá ter havido perda de metal.

O valor da concentração média foi calculado sem utilizar os valores acima referidos.

A concentração média de molibdénio obtida a partir do sinal do isótopo 94 Mo foi de $0,11 \pm 0,02$ µg/g. O valor determinado com base no isótopo 95 Mo foi de $0,09 \pm 0,02$ µg/g. A concentração determinada a partir do isótopo 96 Mo foi de $0,11 \pm 0,01$ µg/g.

A concentração global de molibdénio nas nozes do tipo 2 foi de $0,10 \pm 0,01$ µg/g, este valor foi calculado com a média das concentrações de molibdénio obtidas através do sinal dos três isótopos.

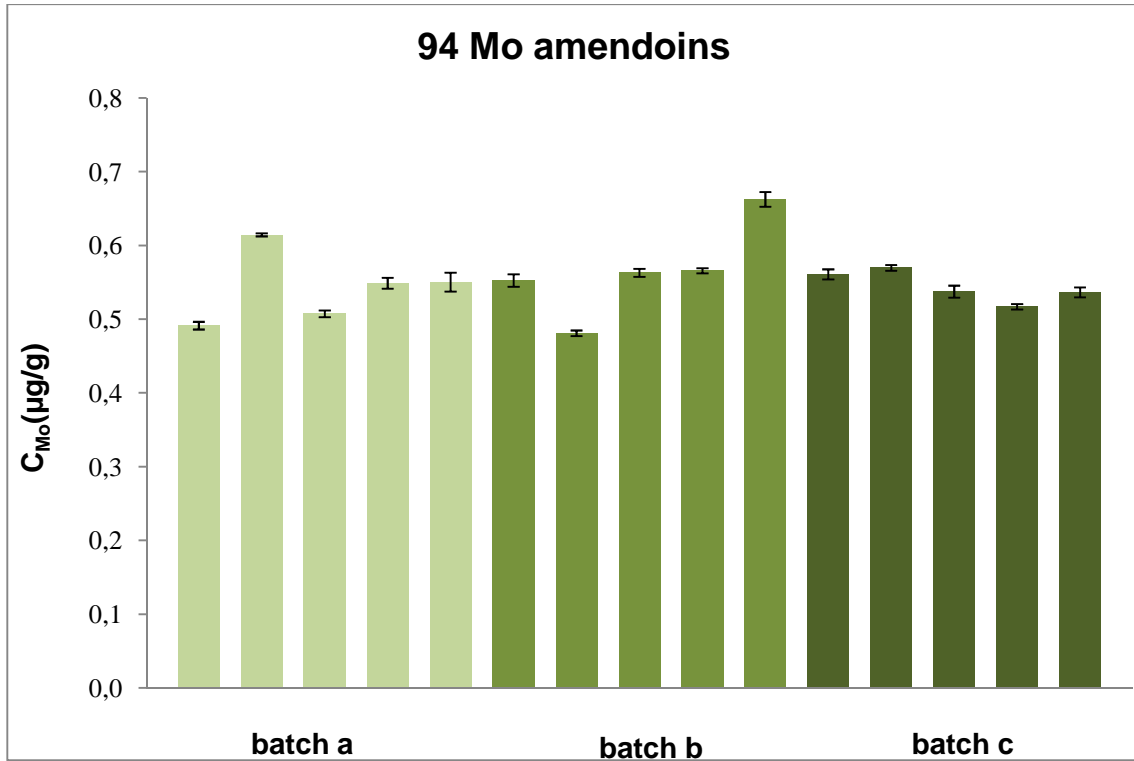


Figura 3.52: Resultados observados para a determinação do molibdénio em amendoins a partir do sinal do 94 Mo

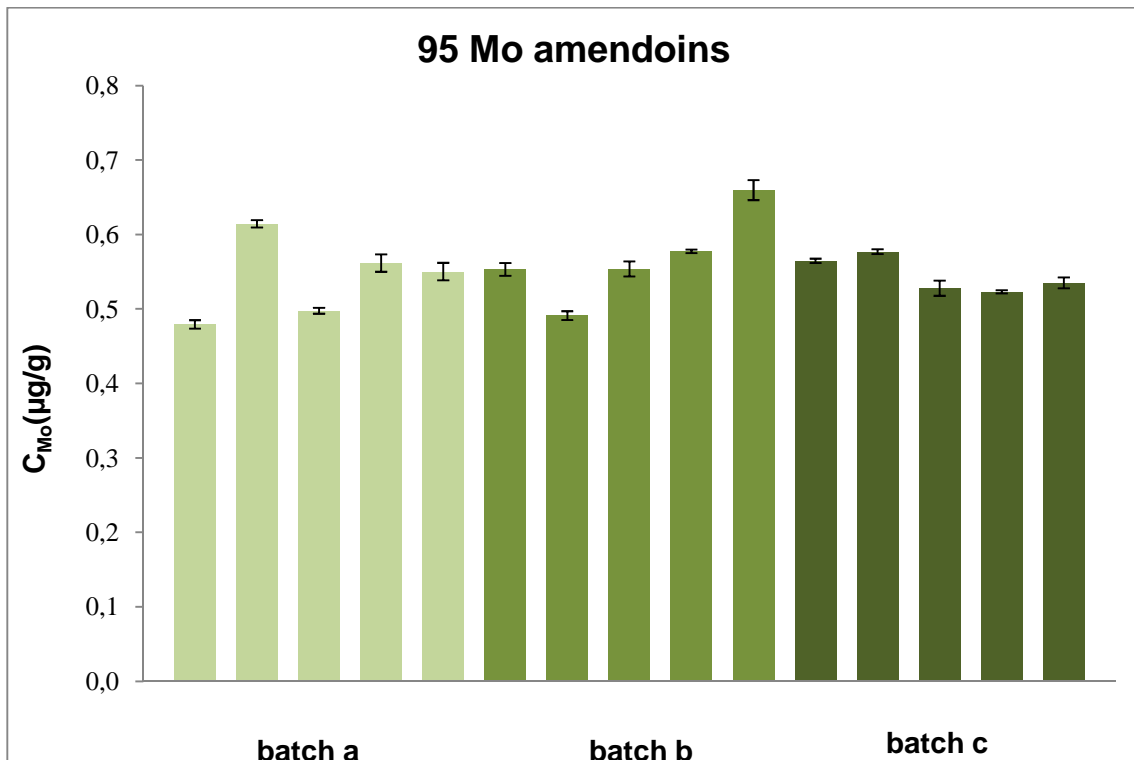


Figura 3.53: Resultados observados para a determinação do molibdénio em amendoins a partir do sinal do 95 Mo

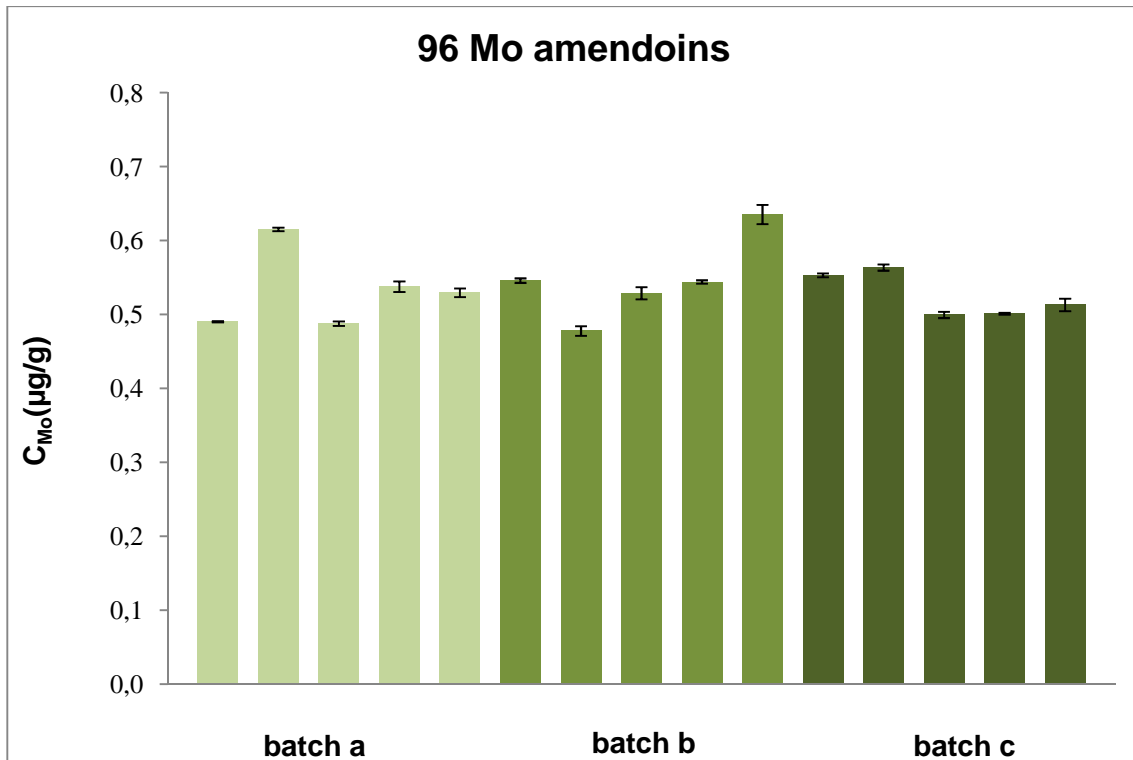


Figura 3.54: Resultados observados para a determinação do molibdénio em amendoins a partir do sinal do 96 Mo

Para os amendoins observa-se que todos os isótopos têm valores semelhantes.

A concentração média de molibdénio obtida a partir do sinal do isótopo 94 Mo foi de $0,55 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$. O valor determinado com base no isótopo 95 Mo foi de $0,55 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$. A concentração determinada a partir do isótopo 96 Mo foi de $0,52 \pm 0,04 \mu\text{g/g}$.

A concentração global de molibdénio nas nozes do tipo 2 foi de $0,54 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$, este valor foi calculado com a média das concentrações de molibdénio obtidas através do sinal dos três isótopos.

Na tabela seguinte estão sintetizados todos os valores obtidos para os vários alimentos.

Tabela 3.2 – Resultados obtidos.

Amostra	Cu µg/g	Co µg/g	Mo µg/g
Feijão vermelho	6,7± 0,6	0,026 ± 0,002	0,9 ± 0,1
Feijão castanho	6,6 ± 0,4	0,106 ± 0,005	2,8 ± 0,3
Feijão branco	5,4 ± 0,5	0,08 ± 0,02	5,3 ± 0,6
Amêndoas 1	3,9 ± 0,2	0,033 ± 0,001	0,28 ± 0,02
Amêndoas 2	6,8 ± 0,7	0,019 ± 0,003	0,7 ± 0,1
Nozes 1	5,9 ± 0,5	0,025 ± 0,004	0,14 ± 0,04
Nozes 2	8,7 ± 0,6	0,078 ± 0,006	0,10 ± 0,01
Amendoins	3,2 ± 0,2	0,034 ± 0,002	0,54 ± 0,05

4. Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro

Da determinação da concentração das várias espécies analisadas nesta tese pode-se concluir que os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza comparando-os com os valores obtidos em outros estudos^{4,5,6}. A pequena diferença que existe em alguns valores poderá ser proveniente de vários factores, como por exemplo, facto de o alimento não ter sido produzido no mesmo país, diferentes empresas a comercializar o mesmo produto ou até dentro do mesmo país se os solos não forem do mesmo tipo de terreno agrícola, interferências por exemplo dos pesticidas ou herbicidas.

Também é possível concluir que o alimento que tem maior concentração de cobre é as nozes do tipo 2 fornecidas por Fit Line ($8,7 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$) e o que tem a menor concentração de cobre são os amendoins ($3,2 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$). Em relação ao cobalto o alimento que tem a maior concentração de cobalto é feijão do tipo castanho ($0,106 \pm 0,005 \mu\text{g/g}$) e o que apresenta a menor concentração é as amêndoas do tipo 2 que são fornecidas pela Mandle ($0,019 \pm 0,003 \mu\text{g/g}$). Para o molibdénio o alimento que apresenta uma maior concentração é o feijão do tipo branco ($5,3 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$) e o que tem a menor concentração é as nozes do tipo 2 ($0,10 \pm 0,01 \mu\text{g/g}$).

Em relação a todos os alimentos pode-se referir que o elemento cobre é o que apresenta uma maior concentração.

Comparando os três tipos de feijão pode-se concluir que o feijão do tipo vermelho é o que apresenta maior concentração de cobre ($6,7 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$), mas por outro lado este tipo de feijão é o que apresenta menor concentração de cobalto ($0,026 \pm 0,002 \mu\text{g/g}$) e molibdénio ($0,9 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$). O feijão do tipo castanho é o que apresenta maior concentração do cobalto ($0,106 \pm 0,005 \mu\text{g/g}$) e o feijão do tipo branco é o que tem maior concentração de molibdénio ($5,3 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$).

Observando-se os resultados das amêndoas pode concluir que as amêndoas do tipo 2 apresentam uma maior concentração de cobre ($6,8 \pm 0,7 \mu\text{g/g}$) e molibdénio ($0,7 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$) do que as amêndoas do tipo 1 fornecidas pela Dr. Ensa, por outro lado, as estas amêndoas do tipo 1 apresentam uma maior concentração de cobalto ($0,033 \pm 0,001 \mu\text{g/g}$) que as amêndoas do tipo 2.

Comparando os resultados obtidos pelas nozes concluiu-se que as nozes do tipo 2 fornecidas pela Fit Line apresentam uma maior concentração de cobre ($8,7 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$) e cobalto ($0,078 \pm 0,006 \mu\text{g/g}$) do que as nozes do tipo 1 fornecidas pela Passion. As Estas últimas nozes do tipo 1 têm uma maior concentração de molibdénio ($0,14 \pm 0,04 \mu\text{g/g}$) do que as nozes do tipo 2 referidas em primeiro lugar.

Como sugestão para futuros trabalhos podem-se fazer:

Análises dos mesmos alimentos mas de outras proveniências, com o objectivo de saber se existem variações de concentração.

Analisar outros tipos de metais que poderão ser importantes para o ser humano.

Fazer a verificação do método analítico utilizando outros métodos de comparação ou usando amostras de referência.

5. Referências Bibliográficas

- (1) <http://pt.shvoong.com/medicine-and-health/1700692-sais-minerais-oligoelementos/> (visualização em 15 de Maio de 2010)
- (2) <http://www.jcsantiago.info/oligoterapia.html> (visualização em 15 de Maio de 2010)
- (3) http://www.procobre.org/pr/pdf/01_saude07_pr.pdf (visualização em 15 de Maio de 2010)
- (4) http://www.procobre.org/pr/sobre_o_cobre/pu_saude_07.html (visualização em 15 de Maio de 2010)
- (5) Jan Velisek, Jana Hajslova, *Chemie potravin I*. Osis, Republica Checa, 2009.
- (6) Jean-Charles Leblanc; Thierry Guérin; Laurent Noël ; Gloria Calamassi-Tran; Jean-Luc Volatier; Philippe Verger. Dietary exposure estimates of 18 elements from the 1st French Total Diet Study, *Food Additives and Contaminants*, 2005; 22(7): 624–641.
- (7) <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/7381/5/5-Métodos.pdf> (visualização em 15 de Maio de 2010)
- (8) http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_ICPMSThirtyMinuteGuide.pdf (visualização em 15 de Maio de 2010)
- (9) James N. Miller, Jane C. Miller. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Prentice Hall quarta edição 2000 Inglaterra

6. Anexos

As tabelas seguintes apresentam os valores dos resultados obtidos para os vários elementos.

A - Elemento Cobre

Tabela A.1: Resultados obtidos para o feijão do tipo vermelho.

batch	Ensaio	C (µg/g) 63 Cu	D.P µg/g 63 Cu	C (µg/g) 65 Cu	D.P µg/g 65 Cu
a	1	6,22	0,07	6,24	0,07
	2	5,56	0,05	5,55	0,04
	3	6,91	0,02	6,91	0,03
	4	6,58	0,01	6,56	0,03
	5	5,73	0,02	5,73	0,03
Média (µg/g)		6,2		6,2	
D.P. (µg/g)		0,6		0,6	
b	1	6,91	0,01	6,95	0,03
	2	7,71	0,08	7,68	0,04
	3	6,89	0,04	6,86	0,05
	4	6,76	0,04	6,76	0,04
	5	6,96	0,04	6,93	0,03
Média (µg/g)		7,0		7,0	
D.P. (µg/g)		0,4		0,4	
c	1	7,04	0,01	7,04	0,01
	2	7,22	0,04	7,21	0,06
	3	6,47	0,01	6,45	0,01
	4	7,15	0,01	7,14	0,01
	5	6,71	0,03	6,67	0,03
Média (µg/g)		6,9		6,9	
D.P. (µg/g)		0,3		0,3	
Valores globais					
Média (µg/g)		6,7		6,7	
D.P. (µg/g)		0,6		0,6	

Tabela A.2: Resultados obtidos para o feijão do tipo castanho.

batch	Ensaio	C (µg/g)		C (µg/g)	
		63 Cu	D.P µg/g 63 Cu	65 Cu	D.P µg/g 65 Cu
a	1	6,30	0,05	6,29	0,02
	2	6,09	0,05	6,09	0,05
	3	6,42	0,01	6,46	0,01
	4	6,59	0,04	6,57	0,04
	5	5,98	0,04	5,99	0,06
Média (µg/g)		6,3		6,3	
D.P. (µg/g)		0,2		0,2	
b	1	6,97	0,03	6,96	0,01
	2	7,20	0,04	7,21	0,05
	3	6,56	0,05	6,52	0,02
	4	6,45	0,05	6,42	0,06
	5	5,81	0,02	5,80	0,02
Média (µg/g)		6,6		6,6	
D.P. (µg/g)		0,5		0,5	
c	1	7,05	0,06	7,05	0,08
	2	6,69	0,02	6,69	0,02
	3	6,68	0,01	6,66	0,01
	4	6,84	0,02	6,82	0,03
	5	6,73	0,03	6,74	0,03
Média (µg/g)		6,8		6,8	
D.P. (µg/g)		0,2		0,2	
Valores globais					
Média (µg/g)		6,6		6,6	
D.P. (µg/g)		0,4		0,4	

Tabela A.3: Resultados obtidos para o feijão do tipo branco.

batch	Ensaio	C (µg/g)	D.P µg/g	C (µg/g)	D.P µg/g
		63 Cu	63 Cu	65 Cu	65 Cu
a	1	5,84	0,01	5,84	0,02
	2	5,91	0,02	5,89	0,01
	3	6,30	0,06	6,29	0,04
	4	5,11	0,03	5,12	0,03
	5	5,43	0,05	5,43	0,00
Média (µg/g)		5,7		5,7	
D.P. (µg/g)		0,5		0,4	
b	1	5,50	0,04	5,46	0,02
	2	5,23	0,03	5,24	0,04
	3	5,36	0,02	5,38	0,01
	4	5,12	0,03	5,12	0,01
	5	4,40	0,00	4,35	0,02
Média (µg/g)		5,1		5,1	
D.P. (µg/g)		0,4		0,4	
c	1	4,02	0,00	4,15	0,03
	2	4,30	0,02	4,42	0,03
	3	4,22	0,02	4,30	0,03
	4	4,22	0,03	4,30	0,02
	5	3,82	0,01	3,89	0,03
Média (µg/g)		4,1		4,2	
D.P. (µg/g)		0,2		0,2	
Valores globais					
Média (µg/g)		5,0		5,0	
D.P. (µg/g)		0,8		0,7	
Média (µg/g)*		5,4		5,4	
D.P. (µg/g)*		0,5		0,5	

* Concentração média calculada sem o batch c.

Tabela A.4: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 1.

batch	Ensaio	C (µg/g)	D.P µg/g	C (µg/g)	D.P µg/g
		63 Cu	63 Cu	65 Cu	65 Cu
a	1	4,38	0,03	4,56	0,02
	2	4,22	0,03	4,39	0,04
	3	4,01	0,02	4,13	0,02
	4	3,84	0,02	3,94	0,04
	5	4,02	0,04	4,09	0,14
Média (µg/g)		4,1		4,2	
D.P. (µg/g)		0,2		0,2	
b	1	3,72	0,00	4,01	0,01
	2	3,85	0,10	4,18	0,10
	3	3,45	0,02	3,59	0,21
	4	3,54	0,02	3,58	0,20
	5	3,81	0,04	4,09	0,00
Média (µg/g)		3,7		3,9	
D.P. (µg/g)		0,2		0,3	
c	1	3,88	0,02	4,02	0,20
	2	3,85	0,04	4,09	0,02
	3	3,75	0,03	3,77	0,14
	4	3,70	0,02	3,91	0,02
	5	3,60	0,04	3,81	0,03
Média (µg/g)		3,8		3,9	
D.P. (µg/g)		0,1		0,1	
Valores globais					
Média (µg/g)		3,8		4,0	
D.P. (µg/g)		0,2		0,3	

Tabela A.5: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 2.

batch	Ensaio	C ($\mu\text{g/g}$)	D.P $\mu\text{g/g}$	C ($\mu\text{g/g}$)	D.P $\mu\text{g/g}$
		63 Cu	63 Cu	65 Cu	65 Cu
a	1	7,88	0,03	7,72	0,04
	2	7,40	0,04	7,27	0,04
	3	7,43	0,03	7,25	0,03
	4	6,68	0,08	6,54	0,07
	5	7,11	0,04	6,97	0,03
Média ($\mu\text{g/g}$)		7,3		7,1	
D.P. ($\mu\text{g/g}$)		0,4		0,4	
b	1	7,31	0,03	7,16	0,03
	2	7,10	0,06	6,95	0,04
	3	7,06	0,02	6,92	0,03
	4	6,46	0,05	6,69	0,31
	5	6,79	0,08	6,64	0,08
Média ($\mu\text{g/g}$)		6,9		6,9	
D.P. ($\mu\text{g/g}$)		0,3		0,2	
c	1	3,24	0,06	3,33	0,05
	2	5,73	0,04	6,02	0,04
	3	5,91	0,05	5,95	0,26
	4	5,01	0,03	5,22	0,06
	5	5,58	0,10	5,85	0,09
Média ($\mu\text{g/g}$)		5,1		5,3	
D.P. ($\mu\text{g/g}$)		1,1		1,1	
Valores globais					
Média ($\mu\text{g/g}$)		6,4		6,4	
D.P. ($\mu\text{g/g}$)		1,2		1,1	
Média ($\mu\text{g/g}$)*		6,8		6,8	
D.P. ($\mu\text{g/g}$)*		0,7		0,6	

* Concentração média calculada sem o primeiro e quarto ensaio do batch c.

Tabela A.6: Resultados obtidos para nozes do tipo 1.

batch	Ensaio	C (µg/g)	D.P µg/g	C (µg/g)	D.P µg/g
		63 Cu	63 Cu	65 Cu	65 Cu
a	1	5,14	0,08	5,27	0,37
	2	5,71	0,09	5,64	0,04
	3	2,50	0,00	2,73	0,02
	4	5,90	0,04	5,79	0,06
	5	5,74	0,02	5,67	0,01
Média (µg/g)		5,0		5,0	
D.P. (µg/g)		1,4		1,3	
b	1	6,13	0,04	6,63	0,06
	2	6,44	0,04	6,56	0,41
	3	6,58	0,01	6,69	0,38
	4	5,74	0,01	6,17	0,01
	5	6,17	0,02	6,64	0,04
Média (µg/g)		6,2		6,5	
D.P. (µg/g)		0,3		0,2	
c	1	5,70	0,04	6,10	0,02
	2	5,63	0,02	5,99	0,05
	3	5,67	0,03	6,04	0,02
	4	4,94	0,02	5,22	0,02
	5	1,9	0,01	1,85	0,01
Média (µg/g)		4,8		5,0	
D.P. (µg/g)		1,6		1,8	
Valores globais					
Média (µg/g)		5,3		5,5	
D.P. (µg/g)		1,3		1,4	
Média (µg/g)*		5,8		6,0	
D.P. (µg/g)*		0,5		0,5	

* Concentração média calculada sem os ensaio três do batch a e o cinco do batch c.

Tabela A.7: Resultados obtidos para nozes do tipo 2.

batch	Ensaio	C (µg/g)	D.P µg/g	C (µg/g)	D.P µg/g
		63 Cu	63 Cu	65 Cu	65 Cu
a	1	9,60	0,06	9,37	0,05
	2	3,94	0,01	4,18	0,05
	3	3,60	0,01	3,81	0,03
	4	9,10	0,07	8,94	0,05
	5	10,36	0,04	10,11	0,05
Média (µg/g)		7,3		7,3	
D.P. (µg/g)		3,3		3,0	
b	1	8,68	0,04	8,51	0,04
	2	8,71	0,05	8,53	0,07
	3	8,01	0,06	7,84	0,07
	4	8,73	0,03	8,54	0,01
	5	8,50	0,09	8,36	0,06
Média (µg/g)		8,5		8,4	
D.P. (µg/g)		0,3		0,3	
c	1	8,92	0,08	8,74	0,12
	2	8,29	0,02	8,13	0,03
	3	8,42	0,07	8,27	0,04
	4	8,59	0,07	8,43	0,05
	5	8,32	0,03	8,15	0,05
Média (µg/g)		8,5		8,3	
D.P. (µg/g)		0,3		0,2	
Valores globais					
Média (µg/g)		8,1		8,0	
D.P. (µg/g)		1,9		1,7	
Média (µg/g)		8,8		8,6	
D.P. (µg/g)		0,6		0,6	

* Concentração média calculada sem o ensaio dois e três do batch a.

Tabela A.8: Resultados obtidos para amendoins.

batch	Ensaio	C (µg/g)		C (µg/g)	
		63 Cu	D.P µg/g 63 Cu	65 Cu	D.P µg/g 65 Cu
a	1	3,11	0,02	3,26	0,02
	2	3,04	0,02	3,20	0,01
	3	2,80	0,02	2,92	0,03
	4	3,16	0,02	3,32	0,03
	5	3,20	0,03	3,37	0,06
Média (µg/g)		3,1		3,2	
D.P. (µg/g)		0,2		0,2	
b	1	3,55	0,03	3,62	0,14
	2	3,29	0,01	3,43	0,03
	3	3,28	0,01	3,42	0,01
	4	3,51	0,01	3,57	0,14
	5	3,40	0,02	3,48	0,14
Média (µg/g)		3,4		3,5	
D.P. (µg/g)		0,1		0,1	
c	1	3,25	0,03	3,41	0,01
	2	3,32	0,01	3,48	0,02
	3	3,33	0,00	3,48	0,01
	4	3,22	0,00	3,37	0,03
	5	3,14	0,00	3,29	0,01
Média (µg/g)		3,3		3,4	
D.P. (µg/g)		0,1		0,1	
Valores globais					
Média (µg/g)		3,2		3,4	
D.P. (µg/g)		0,2		0,2	

B – Elemento Cobalto

Tabela B.1: Resultados obtidos para feijão do tipo vermelho.

batch	Ensaio	C (µg/g) 59 Co	D.P µg/g 59 Co
a	1	0,0254	0,0001
	2	0,0238	0,0001
	3	0,0282	0,0003
	4	0,0252	0,0003
	5	0,0223	0,0002
Média (µg/g)		0,025	
D.P. (µg/g)		0,002	
b	1	0,0246	0,0001
	2	0,0276	0,0001
	3	0,0283	0,0002
	4	0,0255	0,0001
	5	0,0255	0,0001
Média (µg/g)		0,026	
D.P. (µg/g)		0,002	
c	1	0,0261	0,0001
	2	0,0296	0,0002
	3	0,0270	0,0002
	4	0,0284	0,0001
	5	0,0255	0,0003
Média (µg/g)		0,027	
D.P. (µg/g)		0,002	
Valores globais			
Média (µg/g)		0,026	
D.P. (µg/g)		0,002	

Tabela B.2: Resultados obtidos para feijão do tipo castanho.

batch	Ensaio	C (µg/g) 59 Co	D.P µg/g 59 Co
a	1	0,100	0,002
	2	0,101	0,001
	3	0,104	0,001
	4	0,097	0,001
	5	0,106	0,000
Média (µg/g)		0,102	
D.P. (µg/g)		0,004	
b	1	0,105	0,002
	2	0,102	0,001
	3	0,109	0,001
	4	0,103	0,001
	5	0,117	0,000
Média (µg/g)		0,107	
D.P. (µg/g)		0,006	
c	1	0,105	0,001
	2	0,113	0,001
	3	0,111	0,001
	4	0,112	0,001
	5	0,105	0,000
Média (µg/g)		0,109	
D.P. (µg/g)		0,004	
Valores globais			
Média (µg/g)		0,106	
D.P. (µg/g)		0,005	

Tabela B.3: Resultados obtidos para feijão do tipo branco.

batch	Ensaio	C (µg/g) 59 Co	D.P µg/g 59 Co
a	1	0,0598	0,0004
	2	0,0669	0,0005
	3	0,2286	0,0034
	4	0,0865	0,0025
	5	0,0732	0,0002
Média (µg/g)		0,103	
D.P. (µg/g)		0,071	
b	1	0,0648	0,0003
	2	0,0716	0,0001
	3	0,0607	0,0001
	4	0,0579	0,0001
	5	0,0539	0,0002
Média (µg/g)		0,062	
D.P. (µg/g)		0,007	
c	1	0,0964	0,0007
	2	0,1013	0,0007
	3	0,0987	0,0009
	4	0,0970	0,0004
	5	0,0882	0,0008
Média (µg/g)		0,096	
D.P. (µg/g)		0,005	
Valores globais			
Média (µg/g)		0,087	
D.P. (µg/g)		0,042	
Média (µg/g)*		0,08	
D.P. (µg/g)*		0,02	

* Concentração média calculada sem o ensaio três do batch a.

Tabela B.4: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 1.

batch	Ensaio	C (µg/g) 59 Co	D.P µg/g 59 Co
a	1	0,0253	0,0006
	2	0,0222	0,0004
	3	0,02085	0,00004
	4	0,0249	0,0002
	5	0,0240	0,0004
Média (µg/g)		0,023	
D.P. (µg/g)		0,002	
b	1	0,0335	0,0002
	2	0,0355	0,0006
	3	0,0319	0,0001
	4	0,0336	0,0001
	5	0,0311	0,0001
Média (µg/g)		0,033	
D.P. (µg/g)		0,002	
c	1	0,0322	0,0001
	2	0,0345	0,0001
	3	0,0340	0,0005
	4	0,0343	0,0001
	5	0,0322	0,0001
Média (µg/g)		0,033	
D.P. (µg/g)		0,001	
Valores globais			
Média (µg/g)		0,030	
D.P. (µg/g)		0,005	
Média (µg/g)*		0,033	
D.P. (µg/g)*		0,001	

* Concentração média calculada sem usar os pontos do batch a.

Tabela B.5: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 2.

batch	Ensaio	C (µg/g) 59 Co	D.P µg/g 59 Co
a	1	0,0195	0,0001
	2	0,0213	0,0002
	3	0,0201	0,0001
	4	0,0274	0,0003
	5	0,0233	0,0003
Média (µg/g)		0,022	
D.P. (µg/g)		0,003	
b	1	0,0205	0,0002
	2	0,0200	0,0002
	3	0,0212	0,0001
	4	0,0229	0,0003
	5	0,0198	0,0004
Média (µg/g)		0,021	
D.P. (µg/g)		0,001	
c	1	0,003	0,0004
	2	0,0138	0,0001
	3	0,0170	0,0001
	4	0,0138	0,0002
	5	0,0140	0,0003
Média (µg/g)		0,012	
D.P. (µg/g)		0,005	
Valores globais			
Média (µg/g)		0,012	
D.P. (µg/g)		0,005	
Média (µg/g)*		0,019	
D.P. (µg/g)*		0,003	

* Concentração média calculada sem os ensaios quatro do batch a e o primeiro do batch c

Tabela B.6: Resultados obtidos para nozes tipo 1.

batch	Ensaio	C (µg/g) 59 Co	D.P µg/g 59 Co
a	1	0,0340	0,0004
	2	0,0311	0,0002
	3	0,0151	0,0004
	4	0,0276	0,0003
	5	0,0288	0,0003
Média (µg/g)		0,027	
D.P. (µg/g)		0,007	
b	1	0,0205	0,0004
	2	0,0247	0,0002
	3	0,0228	0,0004
	4	0,0237	0,0004
	5	0,0234	0,0001
Média (µg/g)		0,023	
D.P. (µg/g)		0,002	
c	1	0,021	0,0003
	2	0,0220	0,0000
	3	0,0214	0,0001
	4	0,0223	0,0001
	5	0,0114	0,0000
Média (µg/g)		0,020	
D.P. (µg/g)		0,005	
Valores globais			
Média (µg/g)		0,023	
D.P. (µg/g)		0,006	
Média (µg/g)*		0,025	
D.P. (µg/g)*		0,004	

* Concentração média calculada sem os ensaios três do batch a e o quinto ensaio do batch c.

Tabela B.7: Resultados obtidos para nozes tipo 2.

batch	Ensaio	C (µg/g) 59 Co	D.P µg/g 59 Co
a	1	0,0824	0,0003
	2	0,0340	0,0004
	3	0,0312	0,0001
	4	0,0893	0,0007
	5	0,0842	0,0003
Média (µg/g)		0,064	
D.P. (µg/g)		0,029	
b	1	0,0784	0,0006
	2	0,0777	0,0006
	3	0,0743	0,0004
	4	0,0759	0,0006
	5	0,0722	0,0005
Média (µg/g)		0,076	
D.P. (µg/g)		0,003	
c	1	0,088	0,0001
	2	0,0740	0,0002
	3	0,0764	0,0007
	4	0,0759	0,0011
	5	0,0712	0,0006
Média (µg/g)		0,072	
D.P. (µg/g)		0,017	
Valores globais			
Média (µg/g)		0,072	
D.P. (µg/g)		0,017	
Média (µg/g)*		0,078	
D.P. (µg/g)*		0,006	

* Concentração média calculada sem os ensaios dois e três do batch a

Tabela B.8: Resultados obtidos para amendoins

batch	Ensaio	C (µg/g) 59 Co	D.P µg/g 59 Co
a	1	0,0345	2,50E-05
	2	0,0386	2,49E-04
	3	0,0357	4,99E-04
	4	0,0324	4,96E-05
	5	0,0332	4,24E-04
Média (µg/g)		0,035	
D.P. (µg/g)		0,002	
b	1	0,0327	1,98E-04
	2	0,0437	4,25E-04
	3	0,0351	2,49E-05
	4	0,0355	1,47E-04
	5	0,0347	3,25E-04
Média (µg/g)		0,036	
D.P. (µg/g)		0,004	
c	1	0,0297	2,75E-04
	2	0,0346	9,89E-05
	3	0,0310	7,48E-05
	4	0,0220	1,49E-04
	5	0,0258	4,97E-05
Média (µg/g)		0,029	
D.P. (µg/g)		0,005	
Valores globais			
Média (µg/g)		0,033	
D.P. (µg/g)		0,005	
Média (µg/g)*		0,034	
D.P. (µg/g)*		0,002	

* Concentração média calculada sem os ensaios quatro e cinco do batch c e o ensaio dois do batch b

C – Elemento Molibdénio

Tabela C.1: Resultados obtidos para feijão do tipo vermelho

batch	Ensaio	C (µg/g)		C (µg/g)		C (µg/g)	
		94 Mo	D.P µg/g	95 Mo	D.P µg/g	96 Mo	D.P µg/g
a	1	0,663	0,007	0,72	0,02	0,637	0,004
	2	0,784	0,015	0,92	0,02	0,755	0,008
	3	0,802	0,008	0,98	0,02	0,709	0,005
	4	0,998	0,003	1,22	0,02	0,924	0,003
	5	0,630	0,006	0,84	0,01	0,579	0,002
Média (µg/g)		0,78		0,9		0,72	
D.P. (µg/g)		0,14		0,2		0,13	
b	6	0,793	0,012	0,99	0,02	0,715	0,004
	7	0,974	0,008	1,22	0,02	0,877	0,010
	8	0,813	0,005	1,06	0,02	0,708	0,008
	9	0,856	0,011	1,10	0,02	0,757	0,008
	10	0,949	0,013	1,22	0,02	0,852	0,008
Média (µg/g)		0,877		1,1		0,78	
D.P. (µg/g)		0,081		0,1		0,08	
c	11	0,845	0,005	1,06	0,02	0,75	0,006
	12	0,946	0,008	1,23	0,01	0,834	0,006
	13	0,750	0,008	1,01	0,01	0,650	0,008
	14	0,954	0,009	1,25	0,02	0,817	0,014
	15	0,949	0,008	1,22	0,02	0,852	0,010
Média (µg/g)		0,889		1,2		0,78	
D.P. (µg/g)		0,090		0,1		0,08	
Valores globais							
Média (µg/g)		0,8		1,1		0,8	
D.P. (µg/g)		0,1		0,2		0,1	

Tabela C.2: Resultados obtidos para feijão do tipo castanho

batch	Ensaio	C (µg/g)	D.P µg/g	C (µg/g)	D.P µg/g	C (µg/g)	D.P µg/g
		94 Mo	94 Mo	95 Mo	95 Mo	96 Mo	96 Mo
a	1	4,05	0,03	4,30	0,06	4,03	0,05
	2	2,71	0,03	2,95	0,02	2,64	0,01
	3	2,89	0,04	3,17	0,04	2,80	0,02
	4	2,30	0,03	2,56	0,05	2,23	0,03
	5	2,34	0,02	2,59	0,03	2,28	0,02
Média (µg/g)		2,9		3,1		2,8	
D.P. (µg/g)		0,7		0,7		0,7	
b	1	2,93	0,03	3,17	0,06	2,84	0,05
	2	2,96	0,03	3,27	0,02	2,87	0,01
	3	2,75	0,04	2,96	0,04	2,63	0,02
	4	2,10	0,03	2,36	0,05	2,00	0,03
	5	2,77	0,02	3,08	0,03	2,73	0,02
Média (µg/g)		2,7		3,0		2,6	
D.P. (µg/g)		0,4		0,4		0,4	
c	1	3,29	0,04	3,54	0,07	3,21	0,03
	2	2,77	0,02	3,06	0,04	2,68	0,01
	3	2,77	0,03	3,02	0,03	2,67	0,02
	4	2,59	0,05	2,88	0,04	2,49	0,03
	5	2,74	0,03	2,99	0,01	2,63	0,02
Média (µg/g)		2,8		3,1		2,7	
D.P. (µg/g)		0,3		0,3		0,3	
Valores globais							
Média (µg/g)		2,8		3,1		2,7	
D.P. (µg/g)		0,5		0,5		0,5	
Média (µg/g)*		2,7		3,0		2,6	
D.P. (µg/g)*		0,3		0,3		0,3	

* Concentração média calculada sem o primeiro ensaio do batch a

Tabela C.3: Resultados obtidos para feijão do tipo branco

batch	Ensaio	C (µg/g)		C (µg/g)		C (µg/g)	
		94 Mo	D.P µg/g	95 Mo	D.P µg/g	96 Mo	D.P µg/g
a	1	5,85	0,07	6,02	0,03	5,62	0,04
	2	5,07	0,06	5,30	0,07	4,79	0,05
	3	7,18	0,07	4,52	0,05	4,72	0,03
	4	5,41	0,02	5,52	0,05	5,08	0,06
	5	4,71	0,05	5,02	0,05	4,52	0,04
Média (µg/g)		5,6		5,3		4,9	
D.P. (µg/g)		1,0		0,6		0,4	
b	1	5,61	0,04	5,88	0,04	5,41	0,03
	2	4,58	0,01	4,84	0,04	4,38	0,03
	3	5,64	0,04	5,81	0,00	5,34	0,01
	4	5,10	0,03	5,40	0,03	4,93	0,03
	5	4,50	0,03	4,78	0,04	4,36	0,03
Média (µg/g)		5,1		5,3		4,9	
D.P. (µg/g)		0,5		0,5		0,5	
c	1	4,7	0,05	4,86	0,06	4,66	0,03
	2	6,04	0,05	6,27	0,12	6,04	0,02
	3	5,87	0,17	6,19	0,18	5,85	0,05
	4	5,68	0,07	6,07	0,11	5,63	0,05
	5	5,33	0,05	5,68	0,04	5,35	0,02
Média (µg/g)		5,5		5,8		5,5	
D.P. (µg/g)		0,5		0,6		0,5	
Valores globais							
Média (µg/g)		5,4		5,5		5,1	
D.P. (µg/g)		0,7		0,6		0,5	
Média (µg/g)*		5,3		-		-	
D.P. (µg/g)*		0,5		-		-	

* Concentração média calculada sem o terceiro ensaio do batch a para o isótopo 94 Mo

Tabela C.4: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 1

batch	Ensaio	C (µg/g)		C (µg/g)		C (µg/g)	
		94 Mo	D.P µg/g	95 Mo	D.P µg/g	96 Mo	D.P µg/g
a	1	0,549	0,004	0,577	0,007	0,495	0,006
	2	0,650	0,003	0,662	0,007	0,543	0,004
	3	0,643	0,011	0,678	0,012	0,537	0,003
	4	0,618	0,007	0,686	0,010	0,535	0,007
	5	0,698	0,008	0,707	0,012	0,580	0,003
Média (µg/g)		0,63		0,66		0,538	
D.P. (µg/g)		0,05		0,05		0,03	
b	1	0,2873	0,0055	0,2938	0,0002	0,2901	0,004
	2	0,2769	0,007	0,2924	0,007	0,2788	0,007
	3	0,2737	0,002	0,2818	0,004	0,2631	0,002
	4	0,3385	0,004	0,3150	0,004	0,2813	0,001
	5	0,2939	0,001	0,3251	0,003	0,2899	0,001
Média (µg/g)		0,294		0,302		0,281	
D.P. (µg/g)		0,026		0,018		0,011	
c	1	0,233	0,002	0,265	0,005	0,239	0,001
	2	0,2603	0,0008	0,2923	0,0011	0,2500	0,0002
	3	0,2770	0,0050	0,2978	0,0066	0,2614	0,0062
	4	0,2743	0,0041	0,3150	0,0053	0,2581	0,0024
	5	0,2702	0,0024	0,3127	0,0045	0,2596	0,0017
Média (µg/g)		0,26		0,30		0,254	
D.P. (µg/g)		0,02		0,02		0,009	
Valores globais							
Média (µg/g)		0,4		0,4		0,4	
D.P. (µg/g)		0,2		0,2		0,1	
Média (µg/g)*		0,28		0,30		0,27	
D.P. (µg/g)*		0,03		0,02		0,02	

* Concentração média calculada sem os ensaios do batch a

Tabela C.5: Resultados obtidos para amêndoas do tipo 2

batch	Ensaio	C (µg/g)		C (µg/g)		C (µg/g)	
		94 Mo	D.P µg/g	95 Mo	D.P µg/g	96 Mo	D.P µg/g
a	1	0,537	0,006	0,555	0,005	0,568	0,003
	2	0,636	0,008	0,689	0,007	0,666	0,003
	3	0,682	0,004	0,675	0,009	0,634	0,003
	4	0,836	0,003	0,860	0,011	0,834	0,004
	5	0,666	0,003	0,739	0,009	0,676	0,006
Média (µg/g)		0,67		0,70		0,68	
D.P. (µg/g)		0,11		0,11		0,10	
b	1	0,651	0,001	0,695	0,007	0,672	0,003
	2	0,616	0,002	0,665	0,006	0,617	0,004
	3	0,866	0,008	0,778	0,008	0,711	0,003
	4	0,708	0,003	0,766	0,006	0,717	0,001
	5	0,622	0,006	0,689	0,003	0,620	0,007
Média (µg/g)		0,69		0,72		0,67	
D.P. (µg/g)		0,10		0,05		0,05	
c	1	0,453	0,004	0,490	0,002	0,485	0,006
	2	0,534	0,007	0,606	0,015	0,546	0,003
	3	0,715	0,004	0,600	0,006	0,547	0,004
	4	0,508	0,005	0,573	0,010	0,525	0,005
	5	0,523	0,005	0,590	0,006	0,530	0,005
Média (µg/g)		0,55		0,57		0,53	
D.P. (µg/g)		0,10		0,05		0,03	
Valores globais							
Média (µg/g)		0,55		0,57		0,53	
D.P. (µg/g)		0,10		0,05		0,03	
Média (µg/g)*		0,7		0,7		0,6	
D.P. (µg/g)*		0,1		0,1		0,1	

* Concentração média calculada sem o primeiro ensaio do batch c

Tabela C.6: Resultados obtidos para nozes do tipo 1

batch	Ensaio	C (µg/g)		C (µg/g)		C (µg/g)	
		94 Mo	D.P µg/g 94 Mo	95 Mo	D.P µg/g 95 Mo	96 Mo	D.P µg/g 96 Mo
a	1	0,1488	0,0007	0,0895	0,0013	0,1810	0,0013
	2	0,1420	0,0007	0,0925	0,0014	0,1715	0,0017
	3	0,1315	0,0011	0,0401	0,0009	0,0920	0,0008
	4	0,1328	0,0021	0,0942	0,0009	0,1614	0,0022
	5	0,1301	0,0015	0,1051	0,0018	0,1643	0,0009
Média (µg/g)		0,137		0,084		0,154	
D.P. (µg/g)		0,008		0,025		0,035	
b	1	0,1438	0,0012	0,1103	0,0018	0,1994	0,0015
	2	0,1518	0,0017	0,1224	0,0010	0,1971	0,0012
	3	0,3629	0,0022	0,1540	0,0038	0,2129	0,0015
	4	0,2062	0,0003	0,1345	0,0009	0,2134	0,0014
	5	0,1609	0,0018	0,1435	0,0031	0,1968	0,0009
Média (µg/g)		0,21		0,13		0,20	
D.P. (µg/g)		0,09		0,02		0,01	
c	1	0,101	0,0003	0,102	0,0016	0,169	0,0010
	2	0,0970	0,0009	0,0966	0,0007	0,1604	0,0009
	3	0,1160	0,0009	0,0929	0,0007	0,1586	0,0002
	4	0,1275	0,0008	0,1114	0,0015	0,1716	0,0010
	5	0,0748	0,0010	0,0752	0,0019	0,1398	0,0014
Média (µg/g)		0,103		0,096		0,160	
D.P. (µg/g)		0,020		0,013		0,013	
Valores globais							
Média (µg/g)		0,15		0,10		0,17	
D.P. (µg/g)		0,07		0,03		0,03	
Média (µg/g)*		0,13		0,11		0,18	
D.P. (µg/g)*		0,03		0,02		0,02	

* Concentração média calculada sem o terceiro ensaio do batch b para o isótopo 94 Mo e sem o terceiro ensaio do batch a para o isótopo 95 e 96 Mo.

Tabela C.7: Resultados obtidos para nozes do tipo 2

batch	Ensaio	C (µg/g)		C (µg/g)		C (µg/g)	
		94 Mo	D.P µg/g	95 Mo	D.P µg/g	96 Mo	D.P µg/g
a	1	0,108	0,001	0,097	0,001	0,1118	0,0005
	2	0,265	0,006	0,296	0,012	0,2511	0,0039
	3	0,273	0,004	0,301	0,005	0,2469	0,0021
	4	0,114	0,001	0,119	0,000	0,1154	0,0006
	5	0,141	0,000	0,114	0,002	0,1229	0,0001
Média (µg/g)		0,18		0,185		0,17	
D.P. (µg/g)		0,08		0,104		0,07	
b	1	0,101	0,001	0,089	0,002	0,1085	0,0008
	2	0,105	0,001	0,091	0,002	0,1091	0,0008
	3	0,145	0,004	0,103	0,003	0,1119	0,0019
	4	0,108	0,001	0,093	0,002	0,1074	0,0013
	5	0,110	0,001	0,085	0,001	0,1053	0,0008
Média (µg/g)		0,11		0,092		0,108	
D.P. (µg/g)		0,02		0,007		0,002	
c	1	0,108	0,001	0,092	0,003	0,114	0,0017
	2	0,066	0,001	0,046	0,001	0,0689	0,0003
	3	0,103	0,001	0,081	0,001	0,1031	0,0011
	4	0,090	0,002	0,082	0,003	0,0999	0,0006
	5	0,100	0,003	0,077	0,001	0,0965	0,0008
Média (µg/g)		0,13		0,12		0,12	
D.P. (µg/g)		0,06		0,08		0,05	
Valores globais							
Média (µg/g)		0,129		0,118		0,125	
D.P. (µg/g)		0,060		0,075		0,052	
Média (µg/g)*		0,11		0,09		0,11	
D.P. (µg/g)*		0,02		0,01		0,01	

* Concentração média calculada sem o segundo e o terceiro ensaio do batch a e o segundo ensaio do batch c.

Tabela C.8: Resultados obtidos para amendoins

batch	Ensaio	C (µg/g)		C (µg/g)		C (µg/g)	
		94 Mo	D.P µg/g 94 Mo	95 Mo	D.P µg/g 95 Mo	96 Mo	D.P µg/g 96 Mo
a	1	0,4913	5,17E-03	0,4793	5,67E-03	0,4903	6,49E-04
	2	0,6143	2,04E-03	0,6142	4,93E-03	0,6153	2,42E-03
	3	0,5072	4,51E-03	0,4976	4,04E-03	0,4877	2,94E-03
	4	0,5488	7,27E-03	0,5615	1,16E-02	0,5378	7,17E-03
	5	0,5502	1,28E-02	0,5502	1,17E-02	0,5294	5,89E-03
Média (µg/g)		0,542		0,541		0,532	
D.P. (µg/g)		0,048		0,054		0,052	
b	1	0,5525	8,40E-03	0,5532	8,55E-03	0,5459	3,01E-03
	2	0,4809	3,87E-03	0,4911	5,92E-03	0,4779	6,50E-03
	3	0,5628	5,48E-03	0,5537	1,01E-02	0,5289	8,22E-03
	4	0,5657	3,45E-03	0,5773	2,44E-03	0,5441	2,35E-03
	5	0,6624	1,01E-02	0,6596	1,34E-02	0,6354	1,30E-02
Média (µg/g)		0,565		0,567		0,546	
D.P. (µg/g)		0,065		0,061		0,057	
c	1	0,5608	6,89E-03	0,5646	2,82E-03	0,5532	2,60E-03
	2	0,5697	3,93E-03	0,5768	3,24E-03	0,5636	4,20E-03
	3	0,5374	8,10E-03	0,5277	1,01E-02	0,4995	4,21E-03
	4	0,5168	3,74E-03	0,5230	2,28E-03	0,5012	1,24E-03
	5	0,5365	6,73E-03	0,5351	7,21E-03	0,5131	8,45E-03
Média (µg/g)		0,544		0,545		0,526	
D.P. (µg/g)		0,021		0,024		0,030	
Média (µg/g)		0,55		0,55		0,53	
D.P. (µg/g)		0,05		0,05		0,04	