

## Artigo

## Viabilidade da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) para Discriminação Multivariada de Sais Alimentícios

Nascimento, R. K. S.; Porfírio, D. M.;\* Costa, M. L.

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (3), 724-735. Data de publicação na Web: 28 de Maio de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

### Feasibility of Laser Induced-Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Multivariate Discrimination of Edible Salts

**Abstract:** In the present study, the feasibility of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) was investigated to analyze the main constituent chemical elements of 29 edible salt samples from Germany, Australia, Bolivia, Brazil, Cyprus, United States of America, France, the Himalayas, Iran and Pakistan. Such salts comprise iodized refined, iodized marine, ground iodized marine, hyposodic iodized marine, unrefined *gourmet*, Himalayan *gourmet*, yolk salt and food additive. The LIBS technique identified and evaluated the elements Al, Ca, Sr, Fe, Mg, Mn, K and Na. The data set obtained by LIBS was used in the developed multivariate classification model, principal components analysis (PCA). In the PCA 4 principal components (PC) were defined, which explain 83.77 % of the spectral information matrix that were used to discriminate the origin and identify profiles of edible salts in national and imported salts and hyposodium salts. LIBS then proves to be a tool for origin indication analysis or origin determination, being capable of identifying possible tampering. Therefore, LIBS classification analyzes are very promising and represent a simplification in the handling and preparation of samples for analysis.

**Keywords:** Edible salts; LIBS; PCA.

### Resumo

No presente estudo foi investigada a viabilidade da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para analisar os principais elementos químicos constituintes de 29 amostras de sais alimentícios procedentes da Alemanha, Austrália, Bolívia, Brasil, Chipre, Estados Unidos da América, França, Himalaia, Irã e Paquistão. Tais sais foram classificados em sais refinado iodado, marinho iodado, marinho iodado moído, iodado hipossódico, *gourmet* não refinado, *gourmet* do Himalaia, sal gema e aditivo alimentar. Pela técnica LIBS foram identificados e avaliados os elementos Al, Ca, Sr, Fe, Mg, Mn, K e Na. O conjunto de dados obtidos pelo LIBS foi usado no modelo multivariado de classificação desenvolvido, análise de componentes principais (ACP). Na ACP foram definidas 4 componentes principais (CP) que explicam 83,77 % da matriz de informação espectral que foram utilizadas para discriminar a procedência e identificar perfis dos sais alimentícios em sais nacionais e importados e sais hipossódicos. Sendo assim, análises de classificação por LIBS são muito promissoras e representam uma simplificação no manuseio e preparo das amostras para análises.

**Palavras-chave:** Sais alimentícios; LIBS; ACP.

\* Centro de Tecnologia da Eletronorte Eletrobrás, Rod. Arthur Bernardes, 2172, CEP 66115-000 Belém-PA, Brasil.

## Viabilidade da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) para Discriminação Multivariada de Sais Alimentícios

Rita de Kássia S. do Nascimento,<sup>a,b</sup> Darilena M. Porfírio,<sup>c,\*</sup> Marcondes L. da Costa<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química, Campus Belém, R. Augusto Corrêa 01, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus São Carlos, Rod. Washington Luiz, s/n°, CEP 13565-905, São Carlos-SP, Brasil.

<sup>c</sup> Centro de Tecnologia da Eletronorte Eletrobrás, Rod. Arthur Bernardes, 2172, CEP 66115-000, Belém-PA, Brasil.

<sup>d</sup> Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Campus Belém, R. Augusto Corrêa 01, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

\*[darilenap@yahoo.com.br](mailto:darilenap@yahoo.com.br)

*Recebido em 4 de Novembro de 2019. Aceito para publicação em 12 de Maio de 2020.*

### 1. Introdução

### 2. Parte Experimental

#### 2.1. Identificação das amostras

#### 2.2. Análise das amostras

#### 2.3. Análise de Componentes Principais

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Os espectros de LIBS

#### 3.2. Análise de Componentes Principais

### 4. Conclusões

## 1. Introdução

O sal mais comum é o cloreto de sódio (NaCl) com 39,34 % de Na e 60,66 % de Cl, um composto branco e cristalino, que naturalmente é conhecido como halita, considerado o condimento alimentício mais antigo do mundo.<sup>1,2</sup> A ingestão de sal é acompanhada pela absorção de Na pelo organismo humano o que torna o sal essencial à vida para a manutenção do volume plasmático, equilíbrios ácido-base, transmissão de impulsos nervosos e função celular normal.<sup>3</sup> Contudo o consumo excessivo de sal é relacionado a diversos problemas de saúde como a hipertensão arterial.<sup>3</sup> De acordo com a Organização Mundial da Saúde

(OMS) a ingestão média de sal é de 9-12 g/dia, cerca do dobro do valor recomendado de  $\leq 5$  g/dia (2 g Na/dia).<sup>3</sup> Ressalta-se que o consumo é dependente da cultura e hábitos alimentares de uma população, por exemplo, há ainda uso de sal para a preservação de alimentos que foi a justificativa dada por Powles *et al.* (2013) em seu estudo que observou maiores taxas de ingestão de sal do leste da Ásia à Europa Oriental.<sup>4</sup> Em 2010 no Brasil a média de sal consumido foi de 10 g/dia (4 g Na/dia) por pessoa, segundo estudo que avaliou a ingestão global de Na nos anos de 1990 e 2010.<sup>3,4</sup>

A produção de sal NaCl se dá por evaporação da água do mar (sal marinho) ou por lavra a céu aberto ou subterrânea de jazidas de halita (sal de rocha).<sup>5,6</sup> Geralmente os sais são classificados em:

a) **sal marinho**, sal não (tão) refinado que preserva seus microminerais (p.ex. Ca, Fe, Mg e K) que podem lhe conferir cores;<sup>7</sup>

b) **sal de cozinha** ou de mesa, processado para eliminar impurezas e adicionado de substâncias antiuementantes, com grãos não excedendo o tamanho de 2,0 mm e umidade máxima de 0,5 %;<sup>7,8</sup>

c) **sal iodado**, sal com teor de 15-45 mg de iodo por kg de sal dado pela adição de iodato de potássio ( $KIO_3$ ) segundo resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa);<sup>8</sup>

d) **sal hipossódico**, descrito por portaria da Anvisa como “sal com reduzido teor de sódio” e “sal para dieta com restrição de sódio” que fornecerão no máximo 50 % e 20 % do teor de Na para a mesma quantidade de NaCl, respectivamente, sendo elaborados a partir de uma mistura com cloreto de potássio (KCl) que mantenha poder salgante semelhante ao sal de cozinha;<sup>8</sup>

e) **sais especiais, exóticos e gourmets**, geralmente sais marinhos, não-refinados que podem ou não apresentar colorações devido à presença de espécies elementares (p.ex. C, S e Fe) além de NaCl (p.ex. sal rosa do Himalaia) e sais defumados e aromatizados com ervas.<sup>5,9</sup>

A composição química dos sais é variada sendo dependente condições naturais de formação e portanto, em parte do local de origem, processo de fabricação ou manipulação. Além de Na e Cl, nos sais, principalmente os não-refinados, podem ocorrer também Ca, Sr, Mg e K bem como B, C, S, H, N e O como ânions na forma de  $BO_3^{3-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^-$ , respectivamente, os quais, estão presentes na água do mar.<sup>10-12</sup> Atipicamente os sais podem conter ainda Al, Fe, Si e Ti, advindos de partículas de componentes minerais associados, principalmente minerais de argila.<sup>10,13</sup> Em sais refinados outros elementos podem ser adicionados de agentes antiuementantes como ferrocianeto de cálcio ( $Ca_2[Fe(CN)_6]$ ) ou de potássio ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ), carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) ou de magnésio ( $MgCO_3$ ), silicato de cálcio ( $CaSiO_3$ ) ou de magnésio ( $MgSiO_3$ ) e fosfato de cálcio ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) e também iodeto ou iodato de potássio (KI ou  $KIO_3$ ).<sup>5,14</sup>

Análises químicas de sais alimentícios se fazem necessárias para avaliação da qualidade, monitoramento das espécies elementares presentes, bem como para distinção da origem e/ou determinação do método de produção.<sup>5</sup> Nesse âmbito, os estudos sobre análises químicas quantitativas de sais

alimentícios foram realizados por técnicas de espectrofotometria UV/VIS,<sup>15</sup> espectrometrias com plasma acoplado indutivamente (ICP),<sup>9,16-20</sup> espectrometria com plasma induzido por laser (LIBS),<sup>10,13,14,19-21</sup> espectrometrias de absorção atômica (AAS),<sup>17,22-25</sup> espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier (FTNIR),<sup>26</sup> fluorescências de Raio-X (XRF)<sup>27,28</sup>, microscopia eletrônica de varredura (MEV)<sup>29</sup> e voltametria<sup>30</sup>.

Atualmente, variados tipos de sais estão disponíveis nos supermercados e esses geralmente carregam uma identidade geográfica a qual são atribuídas qualidades de sabor, cor, odor e funções nutricionais (muitas vezes não comprovadas) que agregam valor econômico.<sup>5</sup> Baseada nestas considerações análises da composição química de sais se fazem desejáveis para identificação, regulação e até mesmo proteção dos consumidores à falsificação. Com resultados apropriados pode-se classificar e discriminar os sais a respeito de suas origens e processos de produção.<sup>9,10,13,19,21,26</sup> Como exemplo, Angeles Herrador *et al.* (1998) reportaram em seu estudo indicadores inorgânicos da origem de sais alimentícios comercializados na Espanha a partir de uma abordagem quimiométrica dos dados de análise por ICP OES.<sup>9</sup>

A ideia de relacionar um produto à sua origem é antiga, embora o uso da expressão “indicação geográfica” seja mais recente. No Brasil, a Lei nº 9.279 de 14 maio de 1996, conhecida como Lei de Propriedade Industrial (LPI), regulamentou a questão definindo a indicação geográfica de duas maneiras: indicação de procedência (IP) e denominação de origem (DO).<sup>31</sup> A primeira DO concedida no Brasil foi para o arroz em função do local de produção, área de cultivo e região de plantio e intitula-se “Arroz do Litoral Norte Gaúcho” que possui como maior peculiaridade a maior porcentagem de grãos inteiros.<sup>32</sup>

De acordo com o art. 177, por **IP** entende-se o nome geográfico de país, cidade, região ou localidade de seu território, que se tornou conhecido como centro de extração, produção de determinado produto; e pelo art.187, **DO**, o nome geográfico de país (p.ex. sal do Paquistão), cidade, região (p.ex. sal azul da Pérsia) ou localidade de seu território (p.ex. sal do Rio Murray), que designe produto cujas qualidades ou características se devam exclusiva ou essencialmente ao meio natural, e no caso particular dos sais,

podem depender de sua composição química e mineralógica.<sup>31,32</sup>

Assim, há que se dispor de técnica analítica rápida, adequada e confiável para essas verificações legais. A LIBS se apresenta com características atrativas para esse propósito por proporcionar análise direta, essencialmente não-destrutiva, rápida, multielementar e adequada para amostras em qualquer estado de agregação. Ela, segundo revisões na literatura, é aplicada em diversas áreas como: metalúrgica, ambiental, arqueológica, espacial, biológica, farmacêutica, forense, alimentícia, resíduos eletrônicos e etc.<sup>33,34</sup> Singh *et al.* (2009) empregaram a LIBS para análise elementar quantitativa de sais alimentícios comercializados na Índia aplicando o método de *calibration-free* para o tratamento dos dados.<sup>14</sup>

LIBS é uma técnica baseada no princípio de emissão da radiação eletromagnética por decaimento em níveis de energia de espécies químicas (moléculas, átomos e íons) anteriormente excitadas. Ela emprega pulso(s) de *laser* sobre a superfície da amostra sólida e o mesmo é responsável pela microamostragem por ablação e por fornecer a energia de entrada que promove e sustenta a alta temperatura do plasma ( $\geq 10.000$  K) na qual as espécies vaporizadas podem ser excitadas.<sup>34</sup> Como reportado, o tratamento quimiométrico dos espectros LIBS se mostram muito promissores como métodos rápidos de classificação de materiais e vem sendo aplicados alternativamente à métodos de calibrações convencionais.<sup>33,34</sup>

Em um trabalho prévio sobre a classificação multivariada de sais alimentícios por LIBS foram analisadas 18 amostras onde se identificou os elementos Al, C, Ca, Pb, Cr, Cu, S, Sc, Sr, Fe, I, Mg, Na, K, Si, Ti, V e Y dos quais Ca, Cr, Sc, Sr, I e K mostraram elevada significância para discriminação da proveniência e métodos de produção.<sup>35</sup>

Neste trabalho o objetivo é analisar 29 amostras de sais alimentícios, com intuito de demonstrar a agilidade da técnica LIBS para análise direta de sólidos e avaliar a viabilidade da aplicação de método multivariado de análise química para discriminar a procedência ou origem dos sais. Serão analisados neste trabalho os elementos Al, Ca, Sr, Fe, Mg, Mn, K e Na, cujos resultados vão ser empregados na análise de componentes principais (ACP), visando a realização de discriminação dos sais. Assim, quer-se demonstrar que a técnica LIBS pode discriminar e ser usada como método classificatório para os sais

alimentícios.

## 2. Parte Experimental

Vinte e nove amostras de sais alimentícios refinados e não-refinados foram analisadas neste estudo. Vinte e cinco sais foram comprados em supermercados no Brasil e na Áustria, 2 foram sais distribuídos gratuitamente em restaurantes e afins, 1 foi aditivo alimentar e 1 foi o sal gema.

Para a avaliação das amostras foi retirada uma pequena massa (cerca de 2 g) de cada sal que foi umedecida, para promover a aglomeração dos grãos, e secas em sistema de aquecimento para eliminação da água e umidade previamente à análise por LIBS – ressalta-se ainda que não foi realizada qualquer homogeneização ou cominuição das amostras. Assim, as amostras foram analisadas, sem réplicas, na forma de pó seco aglomerado com espessura de cerca de 30 mm.

### 2.1. Identificação das amostras

As amostras de sais investigadas procedem da Alemanha, Austrália, Bolívia, Brasil, Chipre, EUA, França, Himalaia, Irã e Paquistão, assim classificadas quanto à industrialização/comercialização em sais: refinado iodado (RI-9); marinho iodado (MI-1); marinho iodado moído (MIM-2); iodado hipossódico (IHNa-3); *gourmet* não refinado (GNR-10); *gourmet* do Himalaia (GH-2); sal gema (SG-1) e aditivos alimentares (AA-1) de acordo com as informações dos rótulos. Essas informações e as demais características como cores, origens, formas e tamanhos de grãos (Tabela 1) similarmente como apresentado por Stergiou et al.<sup>29</sup>

### 2.2. Análise das amostras

O equipamento empregado foi o LA-LIBS J200 Tandem, Instruments Applied Spectra, Inc. equipado com fonte de *laser* Quantel *Q-switched* Nd:YAG. O feixe de *laser* foi focado na superfície da amostra com aumento de 60x para realizar varreduras em rastro com 25 linhas em áreas de 2,0 mm<sup>2</sup> acumulando, em média, 240 tiros.

A análise foi realizada sob as condições: faixa de comprimento de onda de 326,077–596,917 nm; duração da coleta de sinal por rastro de 23,8 s; potência do pulso de 30 %; taxa de repetição de

**Tabela 1.** Identificação numérica e descrição das amostras quanto à classificação comercial, origem, cor e tamanho de grãos

Amostras de sais	Classificação	Origem	Cor	Tamanho do grão
1	RI	Limeira-SP	branco	muito finos $\leq 1$ mm
2	RI	Mossoró-RN	branco	muito finos $\leq 1$ mm
3	RI	Mossoró-RN	branco	muito finos $\leq 1$ mm
4	MI	Mossoró-RN	branco	muito finos $\leq 1$ mm
5	MIM	Areia Branca-RN	branco	muito finos $\leq 1$ mm
6	RI	Areia Branca-RN	branco	muito finos $\leq 1$ mm
7	RI	Mossoró-RN	branco	muito finos $\leq 1$ mm
8	RI	Areia Branca-RN	branco	muito finos $\leq 1$ mm
9	IHNa	Areia Branca-RN	branco	muito finos $\leq 1$ mm
10	MIM	Curitiba-PR	branco	muito finos $\leq 1$ mm
11	IHNa	Itapira-PR	branco	muito finos $\leq 1$ mm
12	GNR	São Paulo-SP	branco	muito finos $\leq 1$ mm
13	GNR	Areia Branca-RN	branco	muito finos $\leq 1$ mm
14	GH	Olinda-PE	rosa/branco	grandes 2-5 mm
15	AA	Limeira-SP	branco	pequenos $\leq 2$ mm
16	RI	São Paulo	branco	muito finos $\leq 1$ mm
17	RI	Alemanha	branco	muito finos $\leq 1$ mm
18	GH	Himalaia	branco	muito grandes $> 5$ mm
19	IHNa	Anápolis-GO	branco	muito finos $\leq 1$ mm
20	GNR	Havaí-EUA	vermelho	muito finos $\leq 1$ mm
21	GNR	Paquistão	rosa/branco	grandes 2-5 mm
22	GNR	Irã	azul/branco	grandes 2-5 mm
23	GNR	Austrália	amarelo pálido	grandes 2-5 mm
24	GNR	Chipre	branco	grandes 2-5 mm
25	GNR	França	amarelo pálido	muito finos $\leq 1$ mm
26	RI	França	branco	muito finos $\leq 1$ mm
27	GNR	EUA	rosa/branco	muito finos $\leq 1$ mm
28	GNR	EUA	preto	pequenos $\leq 2$ mm
29	SG	Uyuni-Bolívia	branco	muito grandes $> 5$ mm

10 Hz; diâmetro do feixe de *laser* de 100  $\mu\text{m}$ ; espectrômetro Czerny-Turner de 2400 linhas/mm; detector ICCD de alta performance com tempo de espera de 0,5  $\mu\text{s}$  e tempo de integração de 3,0  $\mu\text{s}$ .

Além disso as amostras foram fotografadas (com aumentos de 5x e 60x) com câmeras acopladas no próprio equipamento LIBS.

### 2.3. Análise de Componentes Principais

As variáveis de entrada foram as intensidades máximas medidas para os diferentes comprimentos de onda identificados nos espectros LIBS. A ACP trata-se de um tratamento estatístico multivariado

que consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em um novo conjunto de mesma dimensão, denominadas de componentes principais (CP). Cada nova CP é uma combinação linear de todas as variáveis originais, que são independentes entre si e estimadas com o propósito de reter o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados. Esse tratamento reduz a massa de dados, com menor perda de informação útil, e pode ser utilizada para geração de índices e agrupamento por similaridade ou dissimilaridade.

O tratamento estatístico foi realizado no Programa PAST Paleontological Statistics versão 3.16, do Museu de História Natural da Universidade

de Oslo (Uyvind Hammer, 2017). A ACP foi obtida utilizando uma matriz de 29 amostras e 26 variáveis – elementos ou comprimentos de onda identificados de acordo com a base de dados NIST para linhas de emissão.

A Tabela 2 traz as linhas de emissão que foram selecionadas de cada elemento. Complementarmente para a ACP, adicionaram-se as regiões identificadas como 1, 2 e 3 e as linhas de I 511,929 nm e S 469,413 nm, apesar dessas não estarem identificadas nos espectros exibidos na Figura 1.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Os espectros de LIBS

Os espectros LIBS para amostras selecionadas de cada um dos tipos de sais, segundo a classificação do presente trabalho, no geral,

apresentam os elementos identificados (Figura 1). Os espectros dessas e das demais amostras com mais detalhes se encontram no Material Suplementar. Foram observadas diversas linhas de emissão que foram atribuídas aos elementos Al I, Ca I e II, Sr I e II, Fe I, Mg I, Mn I e Na I segundo a base de dados NIST para espectros de linhas de emissão, exibidas na Tabela 3.<sup>36</sup>

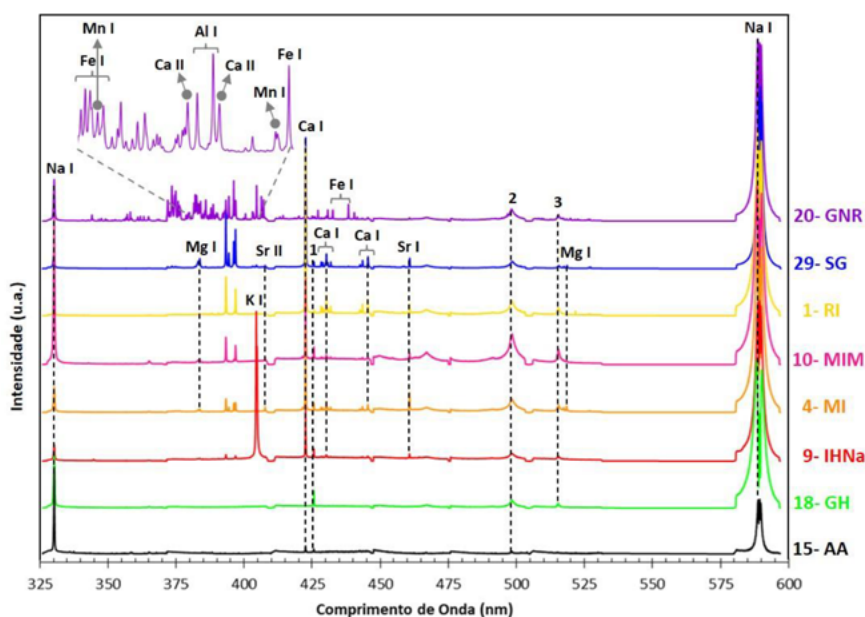
Observou-se também o pico 1 e as regiões de bandas 2 e 3 que não puderam ser identificados inequivocamente preferindo-se assim deixá-los apenas numerados. Contudo supõe-se que o pico 1 e as regiões 2 e 3 possam ser respectivamente Cr I e Cl II que foram observados em estudos anteriores sobre sais alimentícios.<sup>18,21,37,38</sup>

Os aspectos físicos das amostras foram obtidos com as câmeras internas com aumento de (a) 5x (macrocâmera) e, em detalhe, (b) 60x (microcâmera) estão indicadas na Figura 2. As imagens das demais amostras se encontram no Material Suplementar.

**Tabela 2.** Elementos e suas respectivas linhas de emissão (nm) selecionadas para a ACP

Al	Ca	Sr	Fe	Mg	Mn	K	Na
394,400 I	393,366 II	407,771 II	381,584 I	383,230 I	383,386 I	404,414 I	330,237 I
396,152 I	396,847 II	421,552 II	382,043 I	383,829 I	403,076 I	404,721 I	
	422,673 I	460,733 I	432,576 I	518,361 I	403,307 I		
			438,354 I				

I – linha de emissão atômica. II – linha de emissão iônica.



**Figura 1.** Espectros LIBS para as amostras de sais de RI, MI, MIM, IHNa, GNR, GH, SG e AA na faixa de comprimento de onda de 326,077-596,917 nm

**Tabela 3.** Elementos químicos identificados (Al, Ca, Sr, Fe, Mg, Mn, K e Na) nas amostras de sais

Amostras de sais	Al I	Ca I	Ca II	Sr I	Sr II	Fe I	Mg I	Mn I	K I	Na I
1	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+
2	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+
3	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+
4	+	+	+	+	-	-	+	-	-	+
5	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+
6	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+
7	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+
8	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+
9	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+
10	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+
11	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+
12	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+
13	-	+	+	+	-	-	+	-	-	+
14	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+
15	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+
16	-	+	+	+	-	-	+	-	-	+
17	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
19	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+
20	+	+	+	-	-	+	-	+	-	+
21	-	+	+	-	-	-	-	-	-	+
22	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+
23	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+
24	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+
25	+	+	+	+	-	-	+	-	-	+
26	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+
27	+	+	+	+	-	-	+	-	-	+
28	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+
29	+	+	+	+	-	-	+	-	-	+

(+) elemento presente. (-) elemento ausente

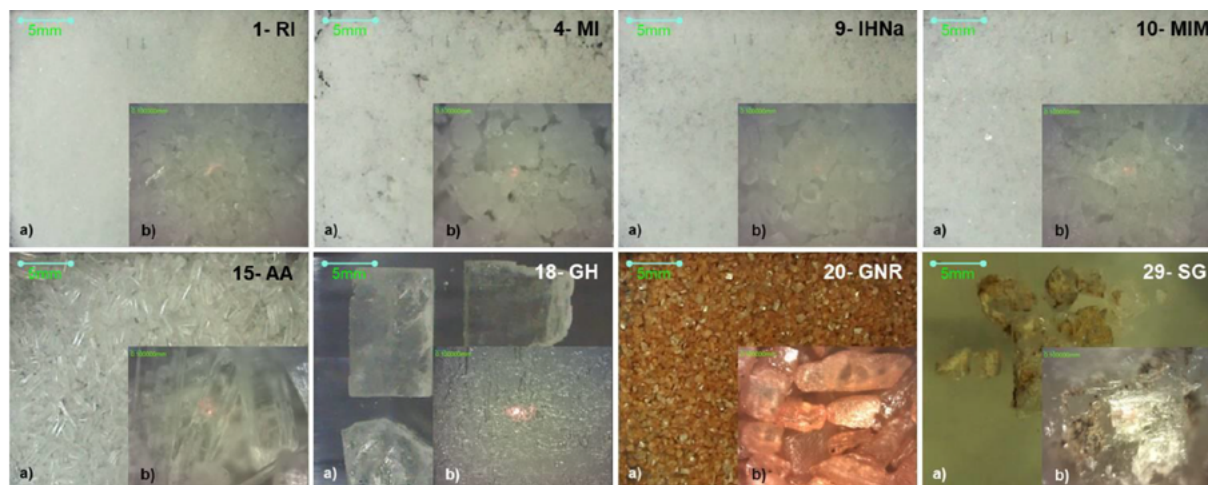
### 3.2. Análise de Componentes Principais

As CP calculadas explicam 83,77% (CP1- 43,41%; CP2- 20,57%, CP3- 11,86%, CP4- 7,93 %) da variação total da informação espectral conforme a Tabela 4 que exhibe também os autovalores de cada CP bem como os elementos que as influenciam.

Os pesos das CPs calculados para os diferentes elementos e comprimentos de onda, sendo delimitado pela linha os valores de correlação limite de 0,50 estão indicados na Figura 3, enquanto os componentes CP1 x CP2, CP1 x CP3, CP1 x CP4 na Figura 4 (a), (b), (c) e CP2 x CP3,

CP2 x CP4 e CP3 x CP4 na Figura 5 (a), (b), (c) respectivamente.

Foi possível distinguir três agrupamentos assinalados com maior similaridade quanto CP1 x CP2 (Figura 4). O primeiro grupo é composto pelos sais refinado iodado (RI), marinho iodado (MI) e marinho iodado moído (MIM). O segundo grupo de amostras é composto pelos aditivos alimentares (AA), sal *gourmet* não refinado (GNR) e sal hipossódico (IHNa) de forma dispersa e distribuída. Por fim, o terceiro grupo, compreende os sais *gourmet* do Himalaia (GH) e sal gema (SG), deslocado mais à direita da figura. Observa-se

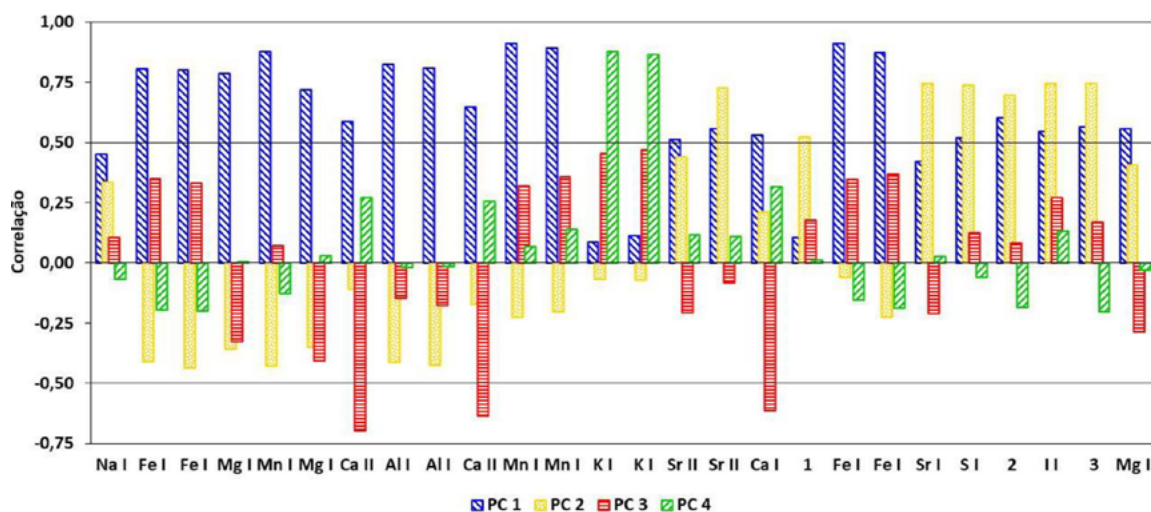


**Figura 2.** Aspectos físicos das amostras 1-RI, 4-MI, 9-IHNa, 10-MIM, 15-AA, 18-GH, 20-GNR e 29-SG com aumento de (a) 5x e (b) 60x

**Tabela 4.** Autovalores e variâncias calculadas para as componentes principais mais relevantes dos espectros LIBS

Componentes Principais	Autovalor	Variância (%)	Elementos
1	11,2877	43,41	Al, Ca, S, Sr, Fe, I, Mg e Mn (+)
2	5,3476	20,57	1, 2, 3, S, Sr e I (+)
3	3,0843	11,86	Ca (-)
4	2,0616	7,93	K (+)

(+) influencia positivamente a CP. (-) influencia negativamente a CP

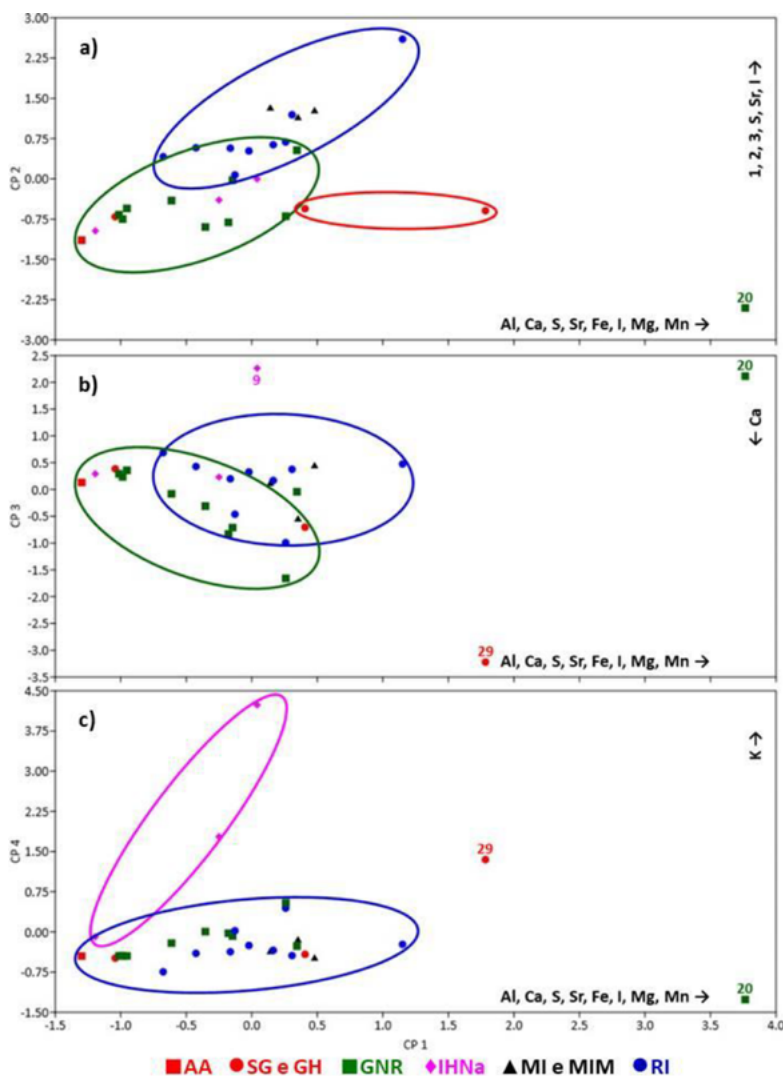


**Figura 3.** Pesos das componentes principais CP1, CP2, CP3 e CP4

que a origem das coordenadas (0,0), corresponde ao valor médio das intensidades dos elementos. Os maiores autovalores estão relacionados às maiores intensidades e consequentemente maiores concentrações, assim o distanciamento da origem é proporcional ao valor em intensidade

e em concentração. Na Figura 4 (a, b, c) destaca-se a amostra 20-GNR (sal vermelho, com influência terrígena e vulcânica) localizado na região inferior da extrema direita, portanto com composição química mais distinta de todos os demais sais sendo o único a conter Fe e Mn.





**Figura 4.** Componentes principais CP1 x CP2, CP1 x CP3 e CP1 x CP4

As componentes CP1 x CP2 (Figura 4 (a)) permitem afirmar que os sais (RI, MI e MIM), agrupados em azul, apresentam concentrações distintas da média para os elementos Al, Ca, Fe, S, Sr, I, Mg e Mn que influenciam a CP1. Assim como as amostras AA, IHNa, GNR, SG e GH, agrupadas em verde, apresentam menores valores quanto a CP1 e menores intensidades de 1, 2, 3, S, Sr e I que influenciam a CP2.

CP1 x CP3 delinea dois agrupamentos com composição dos sais RI, MI e MIM e AA, IHNa, GNR, SG e GH conforme áreas assinaladas em azul e verde, respectivamente (Figura 4 (b)). Nota-se que a CP3 é influenciada negativamente pelo elemento Ca. Os sais 20-GNR e 29-SG demonstram comportamento distinto em seus grupos (com influência de Ca, elemento terrígeno presente).

Pode-se ressaltar que os sais 27-GNR e 29-SG, apresentam a mesma distribuição elemental,

como pode ser verificado na Tabela 3. Mas o fato deles estarem em quadrantes distintos na Figura 4(c), indica que essas amostras possuem diferentes níveis de concentração, ou haja distinção na sua homogeneidade, ou o tamanho dos grãos que estejam proporcionando diferentes interações com o *laser*, que em última análise reflete na diferenciação das intensidades de sinal. O que é consequência de uma variação de composição ou um potencial efeito matriz.

Nas componentes CP1 x CP4 a maioria dos sais apresenta autovalores de CP4 similares, nos agrupamentos azul para os sais RI, MI, MIM, AA, GNR, SG e GH (Figura 4 (c)). Já os sais IHNa (9, 11, 14 e 19) apresentam maiores autovalores da CP4, influenciados exclusivamente por maiores concentrações de K. Sendo essa componente importante para verificar a autenticidade dos sais hipossódicos.

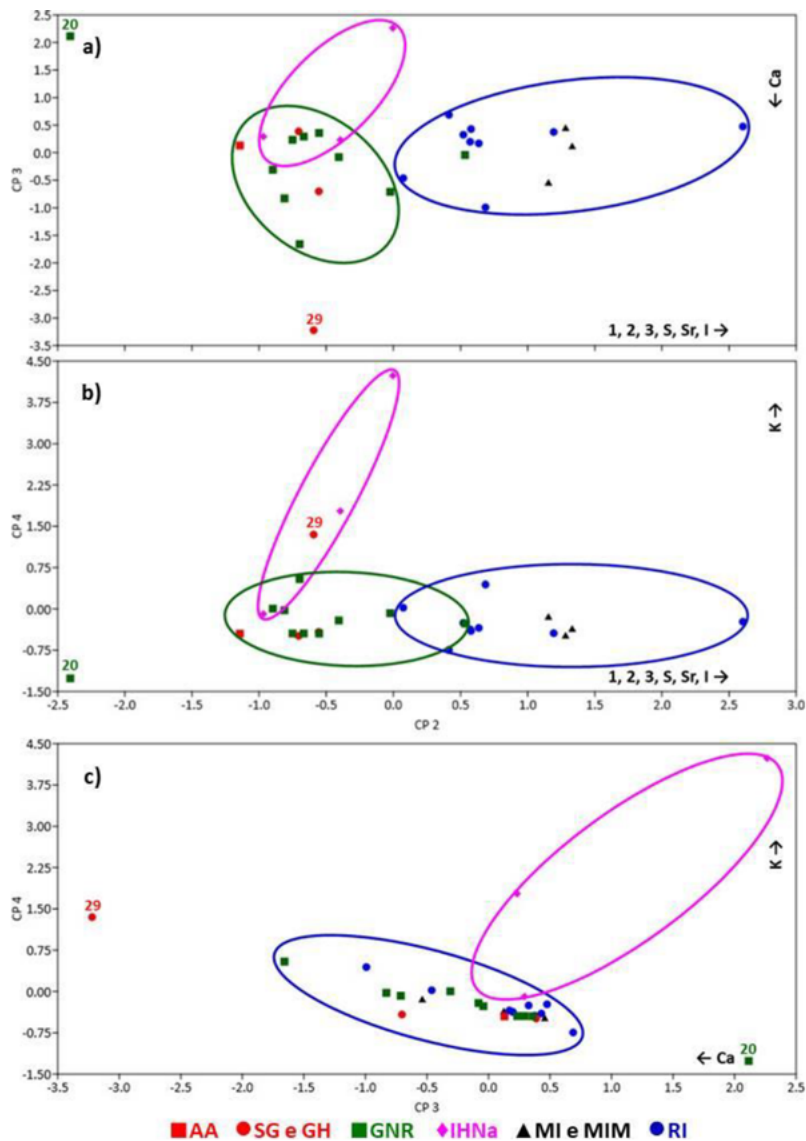


Figura 5. Componentes principais CP2 x CP3, CP2 x CP4 e CP3 x CP4

As componentes CP2 x CP3 (Figura 5 (a)), e CP2 x CP4 (Figura 5 (b)) apresentam agrupamentos similares separando os sais de origem no País (Brasil) RI, MI, MIM dos sais importados AA, GNR, SG e GH; e a distinção mais clara dos sais IHNa. A componente CP3 x CP4 apresenta apenas dois grupamentos distinguidos apenas por dois elementos (Figura 5 (c)), a influência negativa de Ca, que agrupa os sais nacionais e importados, e a influência positiva de K que agrupa os sais IHNa.

#### 4. Conclusões

A proposta de análise direta por LIBS ou, mais adequadamente, com um pré-tratamento simplificado das amostras de sais alimentícios,

é possível diante de uma técnica que exibe as vantajosas características de proporcionar uma análise não destrutiva, rápida e multielementar.

A aplicação da ACP, adotada neste trabalho, permitiu discriminar os sais produzidos no Brasil que agruparam as amostras de sais RI, MI e MIM e os importados representados pelas amostras GNR, AA, SG, GH, a partir da informação espectral (os comprimentos de onda *versus* intensidades medidas) dos 9 elementos químicos analisados em 29 amostras.

A ACP favorece a obtenção de informação espectral, filtrando os comprimentos de onda mais relevantes para o estudo e direciona os esforços de forma assertiva, buscando resolver algumas das dificuldades observadas para quantificações de uma maneira geral. Ainda que de forma

qualitativa a análise espectral dos comprimentos de onda via biblioteca de linhas pode ser utilizada para identificação de espécies. De uma maneira geral a obtenção de informação espectral por LIBS pode claramente ser utilizada para a classificação e avaliação da origem e autenticidade dos sais.

Apesar de não abordada, a quantificação elementar também é desejável e, sendo assim, a otimização aqui obtida deverá conduzir a estudos futuros para a determinação dos elementos identificados neste conjunto de amostras para que associada a análise multivariada essa quantificação possa ser aplicada na discriminação, produção e comercialização dos sais como mais uma informação disponível ao consumidor.

## Agradecimentos

Ao financiamento do projeto “S11 Serra Sul de Carajás”, ITV-UFGA/FADESP, e ao Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações (LaMiGA ICP-MS/LIBS) da UFGA, sem os quais a realização deste trabalho não seria possível e ao CNPq (Grant 305015/2016-8 concedido ao terceiro autor).

## Referências

- <sup>1</sup> Webmineral. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Halite.shtml#XRO2m0hv-Uk>>. Acesso em: 26 junho 2019.
- <sup>2</sup> Instituto de la Sal. Disponível em: <<https://www.institutodelasal.com/pt/sobre-o-sal/historia-do-sal>>. Acesso em: 06 abril 2019.
- <sup>3</sup> World Health Organization. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/salt-reduction>>. Acesso em: 04 agosto 2019.
- <sup>4</sup> Powles, J.; Fahimi, S.; Micha, R.; Khatibzadeh, S.; Shi, P.; Ezzati, M.; Engell, R. E.; Lim, S. S.; Danaei, G.; Mozaffarian, D. Global, regional and national sodium intakes in 1990 and 2010: a systematic analysis of 24 h urinary sodium excretion and dietary surveys worldwide. *BMJ Open* **2013**, *3*, 1. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Galvis-Sánchez, A. C.; Lopes, J. A.; Delgadillo, I.; Rangel, A. O. S. S. Sea salt. *Comprehensive Analytical Chemistry* **2013**, *60*, 719. [CrossRef]
- <sup>6</sup> BOLEN, W. P. 2015 Minerals yearbook: salt. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/salt/myb1-2015-salt.pdf>>. Acesso em: 06 abril 2019.
- <sup>7</sup> O sal e seus substitutos. *Aditivos & Ingredientes* **2011**, *75*, 26. [Link]
- <sup>8</sup> Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/legislacao-por-categoria-de-produto>>. Acesso em: 04 março 2019.
- <sup>9</sup> Angeles Herrador, M.; Gustavo González, A.; G. Asuero, A. Inorganic indicators of the origin of edible salts marketed in Spain from a chemometric approach. *Journal of Food Protection* **1998**, *61*, 891. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Tan, M. M.; Cui, S.; Yoo, J.; Han, S. H.; Ham, K. S.; Nam, S. H.; Lee, Y. Feasibility of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for classification of sea salts. *Applied Spectroscopy* **2012**, *66*, 262. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>11</sup> Millero, F. J.; Feistel, R.; Wright, D. G.; McDougall, T. J. The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **2008**, *55*, 50. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Atkinson, M. J.; Bingman, C. Elemental composition of commercial seasalts. *Journal of Aquaculture and Aquatic Sciences* **1997**, *8*, 39. [Link]
- <sup>13</sup> Lee, Y.; Ham, K. S.; Han, S. H.; Yoo, J.; Jeong, S. Revealing discriminating power of the elements in edible sea salts: Line-intensity correlation analysis from laser-induced plasma emission spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2014**, *101*, 57. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Singh, V. K.; Rai, N. K.; Pandhija, S.; Rai, A. K.; Rai, P. K. Investigation of common Indian edible salts suitable for kidney disease by laser induced breakdown spectroscopy. *Lasers in Medical Science* **2009**, *24*, 917. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Yousefian, F.; Hosseini, S. S.; Mahvia, A. H. Investigation of the fluoride content of edible salt and the fluoride intake from edible salt consumption in Iran. *Fluoride* **2016**, *49*, 495. [Link]
- <sup>16</sup> Oliveira, A. A.; Nóbrega, J. A.; Pereira-Filho, E. R.; Trevizan, L. C. Avaliação de ICP OES com configuração axial ou radial para determinação de iodo em sal de cozinha. *Química Nova* **2012**, *35*, 1299. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Pourgheysari, H.; Moazeni, M.; Ebrahimi, A. Heavy metal content in edible salts in Isfahan and estimation of their daily intake via salt consumption. *International Journal of Environmental Health Engineering* **2012**, *1*, 41. [Link]

- <sup>18</sup> Döker, S.; Uslu, M. Aerosol dilution technique for direct determination of ultra-trace levels of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn in edible salt samples by collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (CRC-ICP-MS). *Food Analytical Methods* **2014**, *7*, 683. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Lee, Y.; Nam, S. H.; Ham, K. S.; Gonzalez, J.; Oropeza, D.; Quarles Jr., D.; Yoo, J.; Russo, R. E. Multivariate classification of edible salts: simultaneous laser-induced breakdown spectroscopy and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2016**, *118*, 102. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Lee, Y.; Chirinos, J.; Gonzalez, J.; Oropeza, D.; Zorba, V.; Mao, X.; Yoo, J.; Russo, R. E. Laser-ablation sampling for accurate analysis of sulfur in edible salts. *Applied Spectroscopy* **2017**, *71*, 651. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>21</sup> Park, G.; Yoo, H.; Gong, Y.; Cui, S.; Nam, S. H.; Ham, K. S.; Yoo, J.; Han, S. H.; Lee, Y. Feasibility of rapid classification of edible salts by a compact low-cost laser-induced breakdown spectroscopy device. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2015**, *36*, 189. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Nafees, M.; Khan, N.; Rukh, S.; Bashir, A. Analysis of rock and sea salts for various essential S and inorganic elements. *J Sci Techol University of Peshawar* **2013**, *37*, 9. [Link]
- <sup>23</sup> Heshmati, A.; Vahidinia, A.; Salehi, I. Evaluation of heavy metals contamination of unrefined and refined table salt. *International Journal of Research Studies in Biosciences* **2014**, *2*, 21. [Link]
- <sup>24</sup> Soylak, M.; Peker, D. S. K.; Turkoglu, O. Heavy metal contents of refined and unrefined table salts from Turkey, Egypt and Greece. *Environmental Monitoring and Assessment* **2008**, *143*, 267. [CrossRef]
- <sup>25</sup> Shariatifar, N.; Mozaffari Nejad, A. S.; Ebadi Fathabad, A. Assessment of heavy metal content in refined and unrefined salts obtained from Urmia, Iran. *Toxin Reviews* **2017**, *36*, 89. [CrossRef]
- <sup>26</sup> Galvis-Sánchez, A. C.; Lopes, J. A.; Delgadillo, I.; Rangel, A. O. S. S. Fourier transform near-infrared spectroscopy application for sea salt quality evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2011**, *59*, 11109. [CrossRef]
- <sup>27</sup> Barakat, A.; Maurice, S.; Roberts, C.; Benvenuto, M. A.; Roberts-Kirchhoff, E. S. Analysis of Salts and Salt Substitutes with a Handheld X-Ray Fluorescence Analyzer. In: *Trace Materials in Air, Soil, and Water*. American Chemical Society **2015**, 101. [CrossRef]
- <sup>28</sup> Duggal, H.; Bhalla, A.; Kumar, S.; Shahi, J. S.; Mehta, D. Elemental analysis of condiments, food additives and edible salts using X-ray fluorescence technique. *Int J Pharm Sci Rev Res* **2015**, *35*, 126. [Link]
- <sup>29</sup> Stergiou, C.; Karageorgiou, S.; Theodoridou, S.; Giouri, K.; Papadopoulo, L.; Melfos, V. Compositional and morphological evaluation of edible salts: Preliminary results. *Bulletin of the Geological Society of Greece* **2016**, *50*, 2018. [CrossRef]
- <sup>30</sup> Eftekhari, M. H.; Mazloomi, S. M.; Akbarzadeh, M.; Ranjbar, M. Content of toxic and essential metals in recrystallized and washed table salt in Shiraz, Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* **2014**, *12*, 10. [CrossRef]
- <sup>31</sup> Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/indicacao-geografica/indicacao-geografica-no-brasil>>. Acesso em: 04 junho 2019.
- <sup>32</sup> Haas, J. M.; Bolter, J. A. G. Em: *Inovação, Gestão e Sustentabilidade 2*; Rodrigues, J. F., org.; Atena Editora: Ponta Grossa, 2019, cap. 19. [CrossRef]
- <sup>33</sup> Pasquini, C.; Cortez, J.; Silva, L. M. C.; Gonzaga, F. B. Laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2007**, *18*, 463. [CrossRef]
- <sup>34</sup> Costa, V. C.; Augusto, A. S.; Castro, J. P.; Machado, R. C.; Andrade, D. F.; Babos, D. V.; Sperança, M. A.; Gamela, R. R.; Pereira-Filho, E. R. Laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS): histórico, fundamentos, aplicações e potencialidades. *Quimica Nova* **2019**, *42*, 527. [CrossRef]
- <sup>35</sup> Porfírio, D. M.; Nascimento, R. K. S.; Costa, M. L.; *Anais do 15o Simpósio de Geologia da Amazônia*, Belém, Brasil, 2017. [Link]
- <sup>36</sup> Sansonetti, J. E.; Martin, W. C. Handbook of basic atomic spectroscopic data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2005**, *34*, 1559. [CrossRef]
- <sup>37</sup> Soylak, M.; Karatepe, A. U.; Elçi, L.; Doğan, M. Column preconcentration/separation and atomic absorption spectrometric determinations of some heavy metals in table salt samples using amberlite XAD-1180. *Turkish Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 235. [Link]
- <sup>38</sup> Kagaya, S.; Mizuno, T.; Tohda, K. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of 27 trace elements in table salts after coprecipitation with indium phosphate. *Talanta* **2009**, *79*, 512. [CrossRef]