

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

CLEBER PINTO DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS CIGARROS
CONTRABANDEADOS NO BRASIL

PONTA GROSSA
2015

CLEBER PINTO DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS CIGARROS
CONTRABANDEADOS NO BRASIL

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos

PONTA GROSSA

2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S581 Silva, Cleber Pinto da
Caracterização e avaliação da qualidade dos cigarros contrabandeados no Brasil/
Cleber Pinto da Silva. Ponta Grossa, 2015.
121f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos.

1.Cigarros contrabando. 2.Avaliação da qualidade. 3.Absorção Atômica. 4.Tabaco.
I.Campos, Sandro Xavier de. II.
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Química Aplicada. III. T.

CDD: 543


TERMO DE APROVAÇÃO

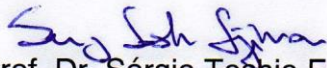
CLEBER PINTO DA SILVA


**“CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS
CIGARROS CONTRABANDEADOS NO BRASIL.”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos
UEPG/PR


Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
UEPG /PR


Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves
UTFPR/PR

Ponta Grossa, 23 de fevereiro de 2015.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus;

Ao meu orientador Prof. Dr^o Sandro Xavier de Campos pela atenção, incentivo e auxílio em todos os momentos;

À minha esposa Michelly, que é o amor da minha vida e está sempre comigo em todos os momentos;

À minha filha Nathally, que é minha fonte de inspiração e luz da minha vida;

À minha sogra Tereza, que presente em todos os momentos;

Aos meus pais Valdemiro e Judite (*in memoriam*), que sempre apoiaram minhas decisões;

Aos meus amigos do grupo de pesquisa (QAAS) Thiago, Carmen, Rosimara, Tatiana e Cinthia pelo incentivo, parceria, colaboração e amizade;

Ao Januário que colaborou com informações e forneceu gentilmente as mudas, solo e fertilizantes para estudo dos elementos em plantas de tabaco;

À professora Ivana, que colaborou nas determinações de sujidades;

À Capes pela bolsa concedida;

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU);

À Delegacia da Receita Federal 9^a Região Fiscal em Ponta Grossa;

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

“No meio de toda dificuldade encontra-se a oportunidade”

Albert Einstein

RESUMO

Um em cada quatro cigarros consumidos pela população no Brasil é proveniente do contrabando, os quais não são fiscalizados e podem aumentar o risco a saúde de quem os consome. Nesse trabalho, foram realizadas determinações por Espectrometria Absorção Atômica de Chama (FAAS) de cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), cobalto (Co), cromo (Cr), cádmio (Cd), chumbo (Pb), ferro (Fe) e níquel (Ni), Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS) para o arsênio (As) em trinta marcas dos cigarros mais contrabandeados no Brasil. Além disso, esses mesmos elementos foram analisados em órgãos de duas variedades híbridas de tabaco juntamente com solo e fertilizante na pretensão de se obter as diferenças de absorção destes elementos durante o período de cultivo de 90 dias. Um estudo complementar foi realizado para caracterizar as trinta marcas de cigarros contrabandeados através de determinações gravimétricas, de sujidades, de pH do tabaco e pH da fumaça lateral. Os resultados apontam que 65% das marcas de cigarros contrabandeados possuem elevadas concentrações de elementos tóxicos, com valores de até onze vezes superior para o Cr, Ni, Cd e Pb encontrado em cigarros legalizados no Brasil. Foi observado que 46,6% das marcas apresentaram o dobro da concentração média de As descritos na literatura em cigarros brasileiros legalizados. Os resultados mostraram que o Cr, Ni, Pb e As acumulam-se em maiores concentrações nas raízes do tabaco. Não foram observadas diferenças significativas através do teste U nas concentrações destes elementos entre as duas variedades ao decorrer do cultivo. Para os testes de qualidade, 50% das marcas apresentaram elevados teores de umidade, 96% apresentaram elevados teores de cinzas e 90% possuem pH da fumaça alcalina. Nos testes de sujidades 81,2% das marcas apresentaram algum tipo de contaminante dos tipos fungos, fragmentos de insetos, gramíneas ou ácaros acima do indicado como boas práticas de higiene pela ANVISA. Estas características apontam para contaminação por elementos tóxicos, através de práticas de higiene inadequadas, as quais podem contribuir para contaminação do tabaco através de agentes químicos e biológicos. Desta forma, o consumo deste tipo de cigarro, os quais não possuem o mínimo de controle, podem potencializar os riscos a saúde de quem os consome.

Palavras chave: Cigarros contrabando; Avaliação da qualidade; Absorção Atômica; Tabaco.

ABSTRACT

One in four cigarettes consumed by the population in Brazil comes from smuggling, which are not monitored and may increase the risk the health of those who consume them. In this study, determinations were performed by Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS), copper (Cu), manganese (Mn), zinc (Zn), cobalt (Co), chromium (Cr), cadmium (Cd), lead (Pb) , iron (Fe) and nickel (Ni), Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (GFAAS) for arsenic (As) in thirty brands of cigarettes smuggled more in Brazil. In addition, those elements were analyzed in two tobacco hybrid varieties with soil and fertilizer in the pretense of obtaining differences of absorption of these elements during the 90-day culture period. An additional study was conducted to characterize the thirty contraband cigarette brands by gravimetric measurements in soils of pH and pH tobacco smoke from the side. The results show that 65% of smuggled cigarette brands have high concentrations of toxic elements, with values of up to eleven times higher than for Cr, Ni, Cd and Pb found in cigarettes legalized in Brazil. It was observed that 46.6% of the marks were twice the average concentration As described in a Brazilian authenticated cigarettes. The results showed that Cr, Ni, Pb and As accumulate at higher concentrations in tobacco roots. No significant differences were determined using the U test in the concentrations of these elements between the two varieties over the course of cultivation. For quality testing, 50% of the brands had high moisture content, 96% had high levels of ash and 90% have pH alkaline smoke. In soil tests 81.2% of the brands had some type of contaminant types of fungi, insect fragments, grass and mites above rated as good hygiene practices by ANVISA. These characteristics point to contamination by toxic elements through poor hygiene practices, which may contribute to tobacco contamination by chemical and biological agents. Thus, the consumption of this type of cigarette, which do not have the least control, can increase the risks to health of those who consume them.

Keywords: Cigarettes smuggling; Quality Assessment; Atomic absorption; Tobacco.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Componentes de Espectrômetro de Absorção Atômica.....	17
Figura 2- Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite.....	19
Figura 3- Canteiros de mudas de tabaco.	44
Figura 4- Sistema de irrigação de mudas de tabaco.	45
Figura 5- Histograma das concentrações dos elementos do fertilizante.	60
Figura 6- Histograma das concentrações de Cu nas raízes, caules, folhas e solo.	62
Figura 7- Histograma das concentrações de Mn nas raízes, caules, folhas e solo.	63
Figura 8- Histograma das concentrações de Zn nas raízes, caules, folhas e solo.	65
Figura 9- Histograma das concentrações de Fe nas raízes, caules, folhas e solo.	66
Figura 10- Histograma das concentrações de Co nas raízes, caules, folhas e solo.	67
Figura 11- Histograma das concentrações de Ni nas raízes, caules, folhas e solo.	68
Figura 12- Histograma das concentrações de Cd nas raízes, caules, folhas e solo.	69
Figura 13- Histograma das concentrações de Pb nas raízes, caules, folhas e solo.	71
Figura 14- Histograma das concentrações de Cr nas raízes, caules, folhas e solo.	72
Figura 15- Histograma das concentrações de As nas raízes, caules, folhas e solo.	73
Figura 16- Histograma das concentrações de Cu em cigarros contrabandeados.	75
Figura 17- Histograma das concentrações de Mn em cigarros contrabandeados.	77
Figura 18- Histograma das concentrações de Zn em cigarros contrabandeados.	79
Figura 19- Histograma das concentrações de Fe em cigarros contrabandeados.	81
Figura 20- Histograma das concentrações de Co em cigarros contrabandeados.	83
Figura 21- Histograma das concentrações de Ni em cigarros contrabandeados.	84
Figura 22- Histograma das concentrações de Cd em cigarros contrabandeados.	86
Figura 23- Histograma das concentrações de Pb em cigarros contrabandeados.	88
Figura 24- Histograma das concentrações de Cr em cigarros contrabandeados.	89
Figura 25- Histograma das concentrações de As em cigarros contrabandeados.	91
Figura 26- Análise de Componentes Principais em cigarros contrabandeados.	93
Figura 27- Histograma do teor (%) de umidade.	95
Figura 28- Histograma do teor (%) cinzas totais.	97
Figura 29- Histograma do teor (%) de cinzas insolúveis.	98
Figura 30- Histograma do pH do tabaco e fumaça lateral.	100
Figura 31- Tipos de contaminantes detectados nos cigarros contrabandeados.	103
Figura 32- Análise de Componentes Principais.	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de trabalho utilizadas nas técnicas de FAAS.....	52
Tabela 2 – Programa de aquecimento para determinação de As em GFAAS.	52
Tabela 3– Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) média dos elementos após o processo de recuperação.	55
Tabela 4 – DPR dos três níveis de enriquecimento.	56
Tabela 5 – Resultados para os testes de recuperação de padrão.	57
Tabela 6 – Resultados do teste U.....	61
Tabela 7 – Quantidade de cigarros contaminados por quantidade total de sujidade.	102

SIGLAS

CVAAS Espectrometria de absorção Atômica de vapor frio, do inglês Cold Vapor Atomic Absorption

CV Coeficiente de Variação

DP Desvio Padrão

DPR Desvio Padrão Relativo

FAAS Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry

GFAAS Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

HPLC Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês High Performance Liquid Chromatography

ICP-OES Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado do inglês Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

LQ Limite de Quantificação

LD Limite de Detecção

MS Espectrometria de Massa, do inglês Mass Spectrometry

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	12
2.REVISÃO BIBLIOGRAFICA	16
2.1. UTILIZAÇÃO DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA PARA DETERMINAÇÕES ELEMENTARES.	16
2.2. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM CIGARROS.....	19
2.2.1. Cobre	26
2.2.2. Manganês	28
2.2.3. Zinco	29
2.2.4. Ferro	30
2.2.5. Cobalto.....	32
2.2.6. Níquel.....	32
2.2.7. Cádmio.....	34
2.2.8. Chumbo	35
2.2.9. Cromo.....	37
2.2.10. Arsênio.....	39
2.2.11. Determinações de elementos em plantas de tabaco	40
2.2.12. Determinações Gravimétricas, Sujidades e pH em cigarros contrabandeados	41
3.OBJETIVOS	43
3.1.1. Objetivos gerais.....	43
3.1.2. Objetivos específicos.....	43
4.MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	44
4.2. SISTEMA DE CULTIVO DAS PLANTAS DE TABACO	45
4.3. VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO DE RECUPERAÇÃO DOS ELEMENTOS COBRE (Cu), MANGANÊS (Mn), ZINCO (Zn), FERRO (Fe), COBALTO (Co), CÁDMIO (Cd), CROMO (Cr), CHUMBO (Pb), NÍQUEL (Ni) E ARSÊNIO (As) NAS AMOSTRAS DE FOLHAS DE TABACO	46
4.4. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA (FAAS) E ESPECTROMETRIA DE	

ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE (GFAAS) NAS PLANTAS DE TABACO, SOLO, FERTILIZANTE E NO TABACO DE CIGARROS CONTRABANDEADOS.	49
4.5. DETERMINAÇÕES GRAVIMÉTRICAS DE AMOSTRAS DE TABACO DE CIGARROS	53
4.6. DETERMINAÇÃO DO pH NO TABACO E NA FUMAÇA LATERAL.....	54
4.7. DETERMINAÇÃO DE SUJIDADES LEVES POR MICROSCOPIA	54
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1. VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS	55
5.2. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM PLANTAS DE TABACO..	59
5.3. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM CIGARROS CONTRABANDEADOS NO BRASIL.	74
5.3.1. Cobre	74
5.3.2. Manganês	76
5.3.3. Zinco	78
5.3.4. Ferro	80
5.3.5. Cobalto	82
5.3.6. Níquel	84
5.3.7. Cádmió	86
5.3.8. Chumbo.....	87
5.3.9. Cromo	89
5.3.10. Arsênio.....	90
5.4. ESTUDO SOBRE A QUALIDADE DOS CIGARROS CONTRABANDEADOS E DISTRIBUÍDOS NO BRASIL	95
5.4.1. Determinações gravimétricas.....	95
5.4.2. Determinações de pH	99
5.4.3. Determinações de sujidades.....	101
6.CONCLUSÕES	106
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1. INTRODUÇÃO

A nicotina é a droga mais consumida no mundo, sendo o uso de cigarros a base de tabaco a forma mais comum de disponibilização ao organismo. É uma droga licita na maioria dos países e seu mercado cresceu aproximadamente 7% no período 2001 a 2013, sendo comercializados cerca de 5,7 trilhões de cigarros em todo mundo no ano de 2013 (CFTK, 2014). Durante este período houve uma redução na produção de cigarros legalizados no Brasil, passando de aproximadamente 106 bilhões para pouco mais de 76,5 bilhões de cigarros (RFB, 2014). Entretanto as exportações brasileiras de tabaco pré-processado neste mesmo período aumentou de 353,022 para 627,226 mil toneladas, abastecendo diversos países dos continentes asiático, europeu e norte americano (INCA, 2014). Este grande volume de produção contribui para o fornecimento de cigarros a mais de 1 bilhão de fumantes em todo mundo (WHO, 2013). No Brasil esse índice corresponde a aproximadamente 32 milhões de pessoas, cerca de 16,2 % da população total do país (MADRUGA, FERRI, *et al.*, 2010). Os estados onde se concentram os maiores índices de fumantes é a região sul com (20,2%) e região sudeste (17,7%). A média de cigarros consumidos diariamente subiu de 12,9 em 2006 para 14,1 em 2012 (LARANJEIRA, MADRUGA, *et al.*, 2013).

Todavia, este hábito é apontado pela Organização Mundial da Saúde como um dos principais fatores de risco para a saúde da população, sendo que doenças cardiorrespiratórias e diversos tipos de câncer são correlacionadas ao tabagismo,

matando mais de 5 milhões de pessoas anualmente no mundo, das quais mais de 600 mil ocorrem em não fumantes devido à exposição à fumaça lateral do cigarro, conhecida por tabagismo passivo (WHO, 2013).

Desta forma para conter o consumo de cigarros e evitar estas mortes, surgiu um tratado internacional para tentar reduzir o tabagismo no mundo conhecida por Convenção-Quadro para o controle do tabaco (CQTC) da Organização mundial da saúde. Esse tratado possibilitou a implementação de um plano de medidas para reverter a epidemia do tabagismo chamada *MPOWER*, das quais se destacam a proibição de publicidade e implementação de altos impostos sobre os cigarros (LEVY, ELLIS, *et al.*, 2013).

Neste sentido a facilidade de transporte e lucratividade, fez do mercado ilegal de cigarros uma atividade extremamente atrativa e rentável em toda América Latina, quando comparados com outros países ou até continentes (BIASON, 2009; JOOSSENS e RAW, 2012; EUROPEAN UNION, 2014).

Estimativas sugerem que cerca de 11,6% de todos os cigarros consumidos no mundo sejam obtidos de forma ilícita via contrabando ou falsificação (COOPER e WITT, 2012). Em 2013 em toda união europeia foram apreendidos pouco mais de 653 milhões de cigarros, o que representa um aumento de 9% no volume de apreensões quando comparado com resultados obtidos em 2012. A China foi o maior fornecedor de cigarros ilegais para Europa com 58,58% do volume total, seguido pelos Emirados Árabes Unidos com 18,47% (EUROPEAN UNION, 2014).

No Brasil estimativas mostram que cerca de 30% dos cigarros consumidos são provenientes do contrabando (JOOSSENS, MERRIMAN, *et al.*, 2010). Segundo o Ministério Público Federal apenas 5 a 10% de todo material que atravessa a fronteira do Brasil com o Paraguai é apreendido (BARBOSA, 2014). Somente no primeiro semestre de 2014, foram apreendidos mais de 1,78 bilhões de cigarros, que correspondem a 6,44% acima do volume apreendido no período equivalente em 2013 (RECEITA FEDERAL DO BRASIL, 2014). Em contraste com o volume total de cigarros produzidos legalmente, os quais somaram durante o mesmo período de 2014, cerca de 28, 22 bilhões de cigarros (RFB, 2014).

O Paraguai é país apontado como principal responsável pelo fornecimento de cigarros contrabandeados para o Brasil (BIASON, 2009). Desta forma o Governo Federal do Brasil ao longo dos anos combate esta prática criminosa. Entretanto, o comércio ilegal de cigarros está fortemente disseminado em todo país. O comércio de cigarros contrabandeados ocorre com maior frequência através de estabelecimentos irregulares, onde a facilidade do acesso e o preço baixo são os principais atrativos (CAVALCANTE, 2005).

Apesar das mais de 2.500 toxinas conhecidas presentes na planta do tabaco, e mais de 4.000 substâncias presente na fumaça do tabaco, apenas parte destas substâncias como por exemplo Nicotina, alcatrão e monóxido de carbono são controladas por agências reguladoras em diversos países (HAUSTEIN e GRONEBERG, 2010).

Assim, a *US-Food and Drug Administration (FDA)*, vem demonstrando preocupação sobre as concentrações de elementos presentes no tabaco, mas que ainda não foram regularizados. Em março de 2012 a *FDA* elaborou um projeto com orientações, a qual classifica alguns elementos como por exemplo Arsênio (As), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Níquel (Ni) e Chumbo (Pb) como nocivos e potencialmente prejudiciais à saúde humana (FDA, 2012). No Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2012) publicou a resolução RDC nº 14/2012, a qual restringe o uso de aditivos em produtos derivados do tabaco, entretanto até o final do segundo semestre de 2014 a resolução não foi implementada devido a divergência entre os órgãos governamentais e a indústria legalizada de tabaco.

Desta forma se faz necessário um estudo sobre as características e a determinações de elementos presentes nos cigarros contrabandeados. Isso é importante devido ao fato de que este tipo de produto é amplamente consumido pela população brasileira e até o presente momento poucos dados são disponibilizados na literatura sobre sua qualidade e determinação de seus elementos com potencial tóxico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. UTILIZAÇÃO DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA PARA DETERMINAÇÕES ELEMENTARES.

Existem diversas técnicas que utilizam o princípio da Absorção Atômica para determinação de diversos elementos, das quais se destacam a Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) e a Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS).

A FAAS é uma das técnicas mais utilizadas na determinações elementares em níveis traço, consiste de atomizar amostras em uma chama e direcionar sobre ela comprimentos de ondas específicos, a qual poderá ser absorvida pelos átomos livres no estado fundamental, desta forma, a redução de energia da radiação no comprimento de onda característico do analítico é uma medida da quantidade desse elemento na amostra (SKOOG, WEST, *et al.*, 2006).

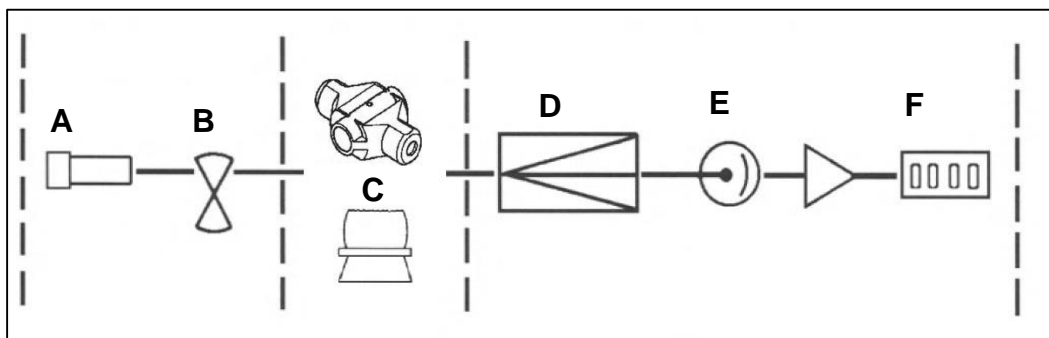
O espectrômetro de absorção atômica de chama possui basicamente lâmpadas que fornecem o comprimento de onda específico através de um cátodo emissor, confeccionado a partir do elemento que está sendo medido. A raia espectral específica oriunda do processo de absorção atômica é separada através de monocromadores e detectada através de sistemas eletrônicos capazes de transformar a luz transmitida através do sistema em um sinal mensurável (WELZ e SPERLING, 1999).

Apesar desta técnica ser muito eficaz, em certas condições o sistema enfrenta limitações como, por exemplo, radiação de fundo, concentrações muito diluídas, contaminação dos gases de combustão e elementos relativamente voláteis para a técnica (WELZ e SPERLING, 1999; SKOOG, WEST, *et al.*, 2006).

Estas limitações podem ser contornadas através da adição de lâmpada de deutério para estimar a radiação de fundo, pré-concentração dos elementos através de processos químicos e físicos, adição de filtros na linha dos gases e trabalhar com acessórios capazes de gerar vapores de hidreto em casos de elementos voláteis (WELZ e SPERLING, 1999; SKOOG, WEST, *et al.*, 2006; FARRUKH, 2012).

A Figura 1 apresenta o esquema dos principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica.

Figura 1- Componentes de Espectrômetro de Absorção Atômica.



Fonte: (SCHLEMMER e RADZIUK, 1999).

A = Lâmpada de cátodo Oco; B= Modulador de sinal; C= Porta amostras (Chama para FAAS) e (tubo de grafite para GFAAS); D= Monocromador; E= Detector; F= Registrador de sinal

A técnica de GFAAS segue os mesmos princípios da FAAS, com exceção do sistema de introdução de amostra e atomização. Consiste basicamente em introduzir uma alíquota de amostra em um tubo de grafite, a qual funciona como

uma resistência elétrica através de um par de contatos metálicos localizados nas duas extremidades, sendo um espaço restrito para um volume de átomos a qual é aquecido e submetido a comprimentos de ondas específicos (SCHLEMMER e RADZIUK, 1999; SKOOG, WEST, *et al.*, 2006).

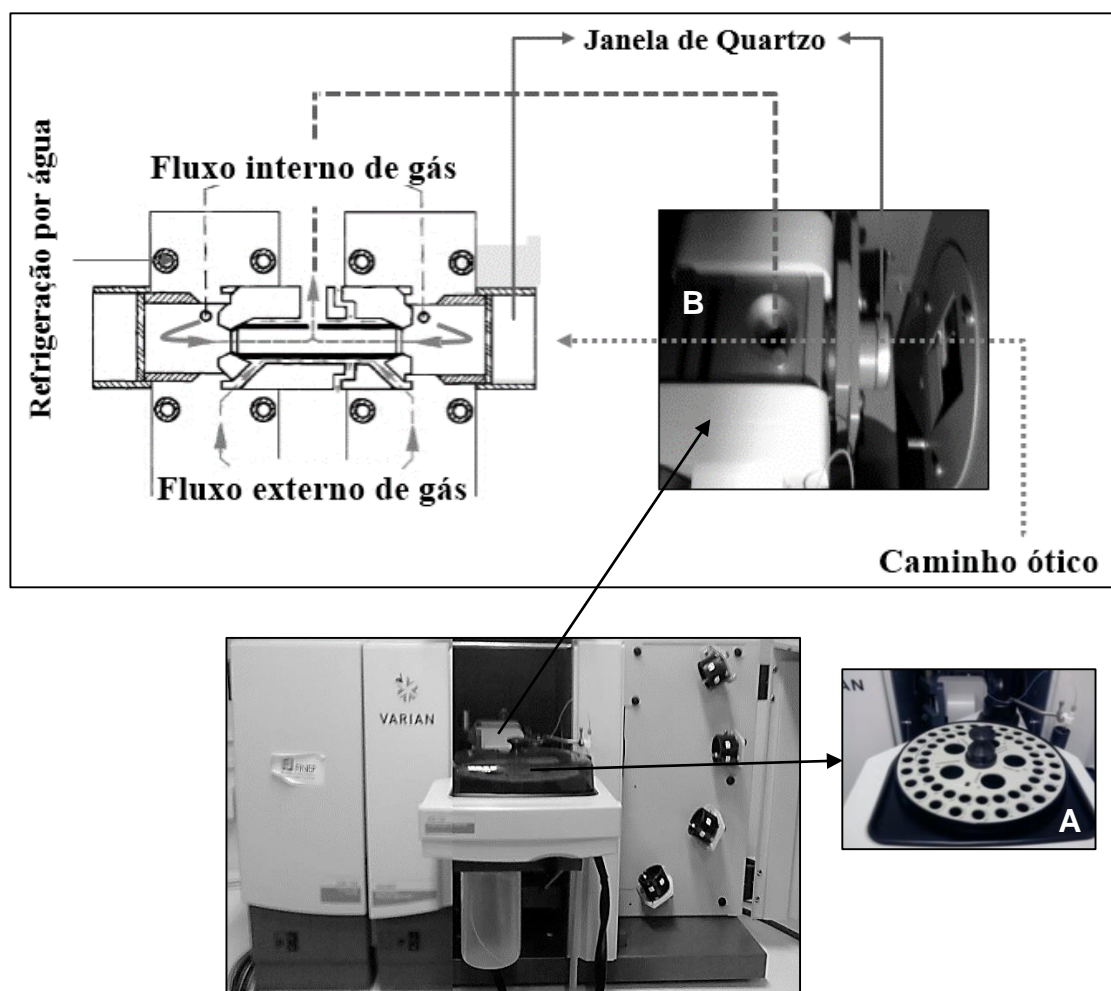
Esta técnica possui limite de detecção de cerca de duas ordens de magnitude superior a FAAS e utiliza volumes reduzidos de amostras na ordem de microlitros (SCHLEMMER e RADZIUK, 1999).

Usualmente é utilizado argônio como gás inerte, em um fluxo externo com a função de eliminar a entrada de ar e evitar danos ao tubo de grafite, outro fluxo é direcionado pelas extremidades saindo pelo orifício de instrução da amostra, a qual tem a finalidade de retirar vapores gerados pelo processo de aquecimento da amostra (SCHLEMMER e RADZIUK, 1999; WELZ e SPERLING, 1999; SKOOG, WEST, *et al.*, 2006).

A técnica de GFAAS possibilita a programação de uma rotina de trabalho com as seguintes etapas básicas: Secagem, pirólise, atomização e limpeza do tubo, as quais tem a função respectivamente de evaporar o solvente, remover a matriz, atomizar analitos da amostra e remover resíduos das etapas anteriores, quando necessário novas etapas podem ser adicionadas para melhorar as condições da técnica (CANTLE, 1982; SCHLEMMER e RADZIUK, 1999; WELZ e SPERLING, 1999; FARRUKH, 2012).

A Figura 2 apresenta um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite com sistema de injeção de amostra automática.

Figura 2- Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite.



A = Amostrador automático; B= Sistema de Atomização. Os itens Lâmpadas de cátodo Oco, modulador de sinal, Monocromador e fotodetector encontram-se nas mesmas posições apresentadas na Figura2.

2.2. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM CIGARROS.

Na literatura são descritos inúmeros trabalhos relativos a determinação da concentração de elementos inorgânicos em tabaco de cigarros e em diversos países (HAUSTEIN e GRONEBERG, 2010; VIANA, GARCIA e MENEZES-FILHO,

2011; RODGMAN e PERFETTI, 2013). Porém, poucos dados são descritos para cigarros contrabandeados na América Latina ou no Brasil (VIANA, GARCIA e MENEZES-FILHO, 2011). Estes trabalhos sugerem existir relações entre as concentrações dos elementos presentes no tabaco, suas transferências para a fumaça do cigarro durante a queima e o grau de absorção pelo organismo (BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005; PAPPAS, 2011; RODGMAN e PERFETTI, 2013).

Várias metodologias são utilizadas para determinação de elementos presentes no tabaco, como por exemplo, os estudos realizados por Swami et al. (2009), que utilizaram a digestão por microondas para abertura das amostras de cigarros comercializados nos Estados Unidos, sendo 2 marcas legalizadas e 3 marcas de cigarros falsificados e posteriormente realizaram as determinações de berílio (Be), vanádio (V), Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, selenio (Se), molibdenio (Mo), Cd, antimônio (Sb), bário (Ba), tálio (Tl) e Pb através de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, e mercúrio (Hg) por Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio.

O método proposto apresentou limite de detecção entre 0,003 a 0,142 $\mu\text{g g}^{-1}$, com recuperações entre 64 a 73% para V, Cr, Ni, Cu, e Zn, e 90 a 120% para os demais elementos estudados. Assim concluíram que as concentrações de Mo, Cd, Tl, Pb, Hg foram significativamente superior nas marcas falsificadas quando comparado com as marcas originais. Enquanto as quantidades de V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Se,

e Ba foram semelhantes para todas as marcas, a quantidade de Ni foi superior nos cigarros originais.

Taebunpakul et al. (2011), desenvolveram uma metodologia utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) acoplada a (ICP-MS), para determinação de diferentes estados oxidativos de arsênio em cigarros certificados pela *Tobacco Research & Development Center* (Kentucky, Louisville, USA). Verificaram que 89% de As solúvel em água pode ser encontrado em condensados da fumaça de tabaco como compostos inorgânicos e que aproximadamente 51% do total de As solúveis em água foi encontrado nas formas As^{3+} e As^{5+} , entretanto, apenas 63% do As total no tabaco no cigarro foi recuperado. Assim, concluíram que os resultados apresentados são consistentes com o mecanismo sugerido para o comportamento redox de partículas da fumaça do cigarro, e que o método utilizado necessita de mais estudos devido a presença de espécies de As que ainda não foram identificadas.

Jung et al. (1998), determinaram as concentrações de As, Cd, Cu, Pb e Zn em diferentes marcas de cigarros vendidos na Coreia do sul e no Reino Unido por Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Como resultado obtiveram as seguintes concentrações médias em cigarros coreanos e do Reino Unido As (0,2 e 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$); Cd (1,0 e 0,9 $\mu\text{g g}^{-1}$); Cu (7,7 e 13,0 $\mu\text{g g}^{-1}$); Pb (1,3 e 0,7 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Zn (38,5 e 31,9 $\mu\text{g g}^{-1}$) respectivamente. Assim, concluíram que a quantidade de Cd inalado pelo ato de fumar um maço de cigarros

com 20 unidades é estimada entre (1,5 a 3,1 μg) para os cigarros coreanos e para os cigarros do Reino Unido (1,3 a 2,6 μg), a inalação de Pb nas mesmas condições é estimada em (0,4 a 1,2) μg e (0,2 a 0,6 μg).

Entretanto, para determinação de elementos presentes em concentrações traço em cigarros, existe uma preferência por técnicas espectrométricas de análise baseadas em absorção atômica, como (FAAS) e (GFAAS) (YEBPELLA, SHALLANGWA, *et al.*, 2011; VIANA, GARCIA e MENEZES-FILHO, 2011; POURKHABBAZ e POURKHABBAZ., 2012). Isso ocorre devido a sua especificidade, sensibilidade, precisão, simplicidade e custo relativamente baixo por determinação elementar (FARRUKH, 2012).

Assim sendo, Alvarado e Cristiano (1993) desenvolveram um método para determinação de Cd, Co, Fe, Ni e Pb através de GFAAS em constituintes de cigarros venezuelanos antes e depois de fumar. A abertura das amostras foi por meio de digestão assistida por microondas. Os limites de detecção obtidos foram Cd (0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$); Co (0,80 $\mu\text{g L}^{-1}$); Ni (0,96 $\mu\text{g L}^{-1}$); Pb (0,53 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Fe (50,4 $\mu\text{g L}^{-1}$) e as seguintes médias de concentração Cd (2,06 $\mu\text{g g}^{-1}$); Co (0,43 $\mu\text{g g}^{-1}$), Ni (3,90 $\mu\text{g g}^{-1}$); Pb (6,66 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Fe (443 $\mu\text{g g}^{-1}$). Assim concluíram que os cigarros da Venezuela possuem concentrações de elementos em níveis traço semelhantes ao encontrado em outros países como por exemplo os Estados Unidos e Reino Unido.

Massadeh *et al.* (2005), avaliaram as concentrações de Pb e Cd em diferentes marcas de cigarros produzidos e comercializados na Jordânia. As amostras foram

digeridas pela adição de ácidos e aquecimento. Os elementos foram determinados por GFAAS. Os níveis médios encontrados de Cd e Pb foram de (2,64 e 2,67 $\mu\text{g g}^{-1}$) respectivamente. Os valores de recuperação para os elementos a partir do material certificado foi de 101 a 103 %, desvio padrão entre 0,003 a 0,1. Assim, concluíram que os cigarros produzidos na Jordania são uma fonte notável de elementos tóxicos como o Cd e Pb.

Galazyn-Sidorezuk et al. (2008), determinaram as concentrações de Cd e Pb em cigarros e fumaça de cigarros produzidos na Polónia através de GFAAS. As concentrações obtidas para Cd ($1,6 \pm 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$) e Pb ($0,7 \pm 0,08 \mu\text{g g}^{-1}$) em tabaco de cigarros, e as concentrações de Cd ($0,22 \pm 0,08 \mu\text{g g}^{-1}$) e Pb ($0,07 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$) em fumaça de cigarros. Os autores concluíram que, em média 33% do Cd e 11% de Pb presentes em todo o tabaco de cigarros é liberado na fumaça.

Viana et al. (2011), determinaram os elementos Pb, Cd, As, Ni, and Cr em tabaco de cigarros de quatro fabricantes diferentes, os quais são produzidos e comercializados legalmente no Brasil, através de digestão ácida assistida por microondas e detecção por GFAAS. Assim obtiveram através de testes com material certificado, recuperações entre 75 á 96%, limite de detecção 0,01 e 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$ e precisão entre 45 a 95%. Desta forma concluíram que os níveis dos elementos determinados em amostras de cigarros comercializados legalmente Brasil e seus respectivos desvios padrões são: Pb ($0,27 \pm 0,054$), Cd ($0,65 \pm 0,091$), As ($0,09 \pm 0,024$), Ni ($1,26 \pm 0,449$), e Cr ($1,43 \pm 0,630$) $\mu\text{g g}^{-1}$.

YEBPELLA et al. (2011), investigaram as concentrações dos íons elementares Cd, Ni, Co, Zn e Cu em 14 marcas diferentes de cigarros produzidos e comercializados legalmente na Nigéria, utilizando tabaco seco e digestão ácida em temperaturas elevadas e digestão seca através de calcinação, a quantificação foi por meio de FAAS. As recuperações dos elementos ficaram entre 91 a 103 % com desvios padrão entre 0,19 á 6,91. Assim, concluíram que os níveis médios dos elementos para o tabaco de cigarros estudados na Nigéria através da digestão por ácidos foram Ni (1,22 $\mu\text{g g}^{-1}$), Co (1,43 $\mu\text{g g}^{-1}$), Cu (5,98 $\mu\text{g g}^{-1}$), Zn (24,59 $\mu\text{g g}^{-1}$), Cd (0,74 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Pb (10,8 $\mu\text{g g}^{-1}$). Através da digestão seca obteve-se as concentrações: Cd (0,69 $\mu\text{g g}^{-1}$), Co (1,35 $\mu\text{g g}^{-1}$), Cu (6,17 $\mu\text{g g}^{-1}$), Zn (21,67 $\mu\text{g g}^{-1}$), Pb (10,08 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Ni (1,33 $\mu\text{g g}^{-1}$). Desta forma observaram que cerca de 70% dos elementos são mantidos nas cinzas do tabaco quando queimados durante o ato de fumar. O restante é distribuído na corrente primária e secundária de fumaça dos cigarros, estes são responsáveis por anomalias na saúde de fumantes ativos e passivos.

Pourkhabbaz e Pourkhabbaz. (2012), avaliaram 19 marcas de cigarros genuinamente iranianos e importados disponíveis legalmente no comércio local. Foram determinados os elementos Cd, Cu, Ni, Co, Zn e Pb pelo método de digestão assistida em microondas com ácidos nítrico e perclórico, seguido por GFAAS. Como resultados das digestões do material certificado obtiveram desvio padrão máximo de 7,9 com recuperações entre 66 a 113 %. Concluíram que as

concentrações em todas as marcas de cigarros variaram entre Cd (2,7 a 1,8), Cu (5,2 a 17,6), Co (2,6 a 6,5), Ni (10 a 30), Zn (18,1 a 42,2) e Pb (1,1 a 3,1) em $\mu\text{g g}^{-1}$ de tabaco seco.

Pelit et al. (2013) desenvolveram uma metodologia de digestão por ácidos em temperaturas elevadas para abertura das amostras e determinaram os elementos Cd, Cu, Mn e Zn em tabaco de cigarros turcos por FAAS. Obtiveram recuperações entre (94% a 98%) dos analitos, com limites de detecção entre 0,03 a 0,12 $\mu\text{g g}^{-1}$, utilizando material de referência (*GBW 08501-Peach*), sendo observado concentrações de Cd (0,0 a 5,8 $\mu\text{g g}^{-1}$); Zn (10,7 a 125 $\mu\text{g g}^{-1}$); Cu (9,8 a 102 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Mn (21,2 a 233 $\mu\text{g g}^{-1}$). Assim, concluíram que o método proposto pode contribuir na determinação destes elementos para estabelecer uma relação entre a composição dos elementos encontrados no tabaco e suas concentrações nas cinzas do tabaco após a queima.

Ajab et al. (2014), determinaram os elementos Cd, Ni, Pb, Cr através de FAAS em tabaco de cigarros nacionais e importados comercializados legalmente no Paquistão. Obtiveram para os cigarros nacionais e importados as concentrações de Cd ($0,5 \pm 0,1$ e $0,5 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$); Ni ($2,1 \pm 1,1$ e $2,3 \pm 1,9 \mu\text{g g}^{-1}$); Pb ($14,3 \pm 4,9$ e $8,7 \pm 3,1 \mu\text{g g}^{-1}$) e Cr ($1,2 \pm 0,2$ e $0,9 \pm 0,3 \mu\text{g g}^{-1}$) respectivamente. Concluíram que os níveis de Pb foram superiores em marcas locais, as concentrações de Cd foi igualmente observado em marcas locais e importadas, desta forma consideram importante alertar a população sobre os malefícios do cigarros.

A planta do tabaco (*nicotina tabacum*) da qual são feitos os cigarros, absorve do solo alguns elementos tóxicos como por exemplo, As, Pb, Cd e Cr (HAUSTEIN e GRONEBERG, 2010). Outros elementos absorvidos são micronutrientes como Cobre (Cu), Zinco (Zn), Níquel (Ni), Manganês (Mn), Ferro (Fe) e Cobalto (Co), mas dependendo das concentrações destes elementos que são essenciais e benéficos podem se tornar tóxicos para os seres vivos (CASARETT e DOULL, 2008; HERNANDEZ-SORIANO, 2014).

A seguir serão descritos resumidamente algumas informações sobre alguns elementos.

2.2.1. Cobre

As concentrações de Cu dependem da geologia do solo e tipicamente podem variar de 2 a 50 $\mu\text{g g}^{-1}$, a sua utilização antrópica descontrolada resultou em significativas contaminações dos solos através da deposição atmosférica e práticas agrícolas com o uso de insumos concentrados deste íon elementar (ALLOWAY, 2013). O Cu é encontrado principalmente no seu estado de oxidação (Cu^{+2}), possui elevada afinidade para se ligar a matéria orgânica e maior solubilidade em pH ácido, desta forma acima de 90% do Cu dissolvido no solo é complexado rapidamente com a matéria orgânica dissolvida com a exceção de solos ácidos (HUANG, 2010; ALLOWAY, 2013). Além disso, é um elemento essencial para as plantas (ALLOWAY, 2013). Mas sua elevada concentração no solo pode causar intoxicação,

manifestando redução acentuada no vigor e rendimento das plantas, clorose das folhas e morte de galhos associados a concentrações de 150 a 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ na camada superficial do solo (HUANG, 2010). O aumento nas concentrações deste elemento pode reduzir a quantidade de Fe nas folhas, sendo relacionada a redução das células de mesofilo, a qual compreende o tecido fundamental entre as duas faces da epiderme das folhas e são caracterizadas pela grande quantidade de cloroplastos (SRIVASTAVA e GUPTA, 1996).

O Cu é encontrado em uma variedade de enzimas de animais em níveis traço, incluindo Superóxido Dismutase (SOD), Ferroxidases e Citocromo-Oxidase. Seu transporte é regulado através das membranas celulares e vários elementos como por exemplo o Zn e Cd são descritos como interferentes no seu transporte ou disponibilidade em sistemas biológicos, devido ao fato de possuírem estados de oxidação estáveis semelhantes (ASTDR, 2007; NORDBERG, FOWLER e NORDBERG, 2014).

Estudos apontam concentrações significativamente elevadas de Cu no sangue de fumantes quando comparados com não fumantes (MASSADEH, GHARIBEH, *et al.*, 2009). Quando inalado cronicamente é um irritante respiratório, provoca migração de macrófagos alveolares, fibrose pulmonar, aumento da concentração de células do sistema imunológico responsável pela ação contra parasitas multicelulares conhecido por eosinófilos, formação de nódulos de pseudo-cartilagem

e sarcoma histiocítico, sendo esta uma neoplasia maligna de origem histiocitária muito semelhante ao encontrado em silicose (ATSDR, 2004).

2.2.2. Manganês

O manganês é amplamente distribuído na natureza e ocorre em níveis traço em rochas e solos (ALLOWAY, 2013). Sua toxicidade ocorre principalmente em ambientes alagados e sua absorção também é afetada pelo pH, tornando-se solúvel em pH ácidos (HUANG, 2010).

A diminuição do pH do solo de 4,5 a 7,5 aumenta a competição do Mn^{2+} com o Ca^{2+} e Mg^{2+} , o que reduz capacidade de absorção deste elemento pelas plantas (HUANG, 2010; ALLOWAY, 2013). O manganês está envolvido na ativação de enzimas respiratórias das células, em algumas etapas de redução de nitrato para amônia e na produção de oxigênio na fotossíntese (HUANG, 2010). Este elemento em excesso no solo, areia ou água restringe o crescimento de vegetais, sendo observado que plantas de tabaco cultivadas sobre solo severamente contaminado por Mn desenvolveram grave quadro toxicológico de clorose (HOCK e ELSTNER, 2005). Ocorre acentuada interferência na absorção, translocação e utilização de outros elementos essenciais tais como ferro e fósforo (HUANG, 2010).

Por isso, alguns híbridos de tabaco (*Nicotiana tabacum*) foram produzidos com genes da planta *Arabidopsis*, que possui transportador vacuolar mais eficiente e confere um aumento na tolerância de vários elementos incluindo o Mn (HIRSCHI,

KORENKOV, *et al.*, 2000). O manganês é um elemento essencial presente na alimentação, mas também é uma potente neurotoxina (BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005). Os estados de oxidação Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} e Mn^{7+} são geralmente os mais tóxicos em formas não complexadas (PAPPAS, 2011). Elevadas concentrações de Mn podem provocar transtornos psiquiátricos como alucinações e labilidade emocional, sendo associado a outros elementos como por exemplo o Cu^{2+} no desenvolvimento Doença de Parkinson (BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005).

2.2.3. Zinco

A deficiência de Zn tem sido relatada em diversos solos em todo o mundo (HUANG, 2010). A concentração traço e ultra traço apresenta toxicidade para as plantas, sendo normalmente observada nas partes terminais de galhos e folhas, apresentando atraso no crescimento vegetal, necrose e clorose nas partes aéreas (HUANG, 2010). Entretanto são conhecidas fontes primárias da poluição por Zn, as quais incluem resíduos industriais, lodos e fertilizantes (HERNANDEZ-SORIANO, 2014). O excesso deste elemento pode causar a redução do alongamento das raízes, redução da biomassa, redução do número de sementes, redução do peso dos grãos e clorose, esta última pode estar correlacionada com a deficiência induzida dos íons Fe^{2+} , Mg^{2+} pelo excesso de Zn^{2+} (HUANG, 2010). Em animais o Zn é necessário para a síntese do triptofano e proteínas, está envolvido na ação de várias

enzimas particularmente as desidrogenases, participa indispensavelmente da expressão genética (ROUSSEL, ANDERSON e FAVRIER, 2000).

O Zn é encontrado no cigarro em média de ($24 \mu\text{g g}^{-1}$) e cerca de 70% é transferido para a fumaça durante a queima (BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005). Estudos apontam que os rins são suscetíveis a maior presença de Zn, sendo encontrado médias de concentração de ($234 \mu\text{g g}^{-1}$) em não-fumantes e ($328 \mu\text{g g}^{-1}$) em fumantes, e eliminado pela urina ($0,78 \mu\text{g L}^{-1}$) em não fumantes e ($1,11 \mu\text{g L}^{-1}$) em fumantes. Entretanto, condições inversas foram observadas em não fumantes e fumantes respectivamente no couro cabeludo com médias de concentração de ($222,3$ e $189,3 \mu\text{g g}^{-1}$), e no sangue ($11,4$ e $7,9 \mu\text{g L}^{-1}$) (CHIBA e MASIRONI, 1992; AFRIDI, KAZI, *et al.*, 2010).

Assim, é possível que ocorra condições de antagonismo pela absorção de outros elementos em excesso como por exemplo o Cd, o que podem reduzir a absorção de Zn (PAPPAS, 2011; NESLUND-DUDAS, KANDEGEDARA, *et al.*, 2014). Desta forma, em circunstâncias especiais, como por exemplo a gestação, algumas células mononucleares entre outras, possuem uma absorção inferior ao normal para as concentrações de Zn, sendo esta condição apontada como um fator de risco para o desenvolvimento de alguns tipos de câncer, além de afetar o sistema imunológico (CHIBA e MASIRONI, 1992; BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005).

2.2.4. Ferro

O Fe é amplamente distribuído pela crosta terrestre através do solo e rochas, sua toxicidade foi observada em plantas que tenham recebido sais de ferro solúveis em quantidades excessivas. O sintoma inicial de sua toxicidade aparece sob a forma de manchas necróticas, sendo que parte do Fe adicionado aos solos alcalinos na forma de sais inorgânicos, são rapidamente convertidos em formas insolúveis, o que os torna indisponíveis para absorção de plantas (HUANG, 2010).

As propriedades químicas do Fe que o tornam adequado para reações redox importantes nos organismos vivos, também o fazem capaz de produzir espécies reativas de oxigênio tóxicas, sendo conhecido quimicamente por catalisar a formação de radicais hidroxila através de reações de fenton (PAPPAS, 2011; MARSCHNER, 2012). A absorção deste elemento por plantas superiores como por exemplo o tabaco, ocorre por um mecanismo de redução de quelatos férricos na superfície da raiz, através da enzima quelato-férrico redutase, sendo posteriormente absorvidos os íons ferrosos (ROBINSON, PROCTER, *et al.*, 1999).

A exemplo do que ocorre em plantas, os excessos de íons de Fe em animais podem ser tóxicos, contribuindo para doenças tais como osteoporoses, neoplasias e doenças cardiovasculares (WEINBERG, 2009). Assim, estudos indicam que o acúmulo de Fe em macrófagos alveolares está correlacionada com a periodicidade do consumo de cigarros (MCGOWAN e HENLEY, 1998). Além de que a inalação de Fe^{2+} foi demonstrado provocar inflamações pulmonares em ratos (PAPPAS, 2011).

2.2.5. Cobalto

O Co está presente em diversos tipos de solo, sendo comumente encontrado em níveis traço. É um elemento importante para os seres vivos, devido ao fato de ser um constituinte de vitamina B₁₂ (HUANG, 2010). Seu excesso pode ser tóxico e causar o crescimento atrofiado, clorose, necrose e até mesmo a morte de plantas, seu comportamento é semelhante ao Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺ formando quelatos, além de induzir a deficiência na absorção de Fe em diversas espécies de plantas e animais (MENGEL e KIRKBY, 2001).

A inalação de Co resulta na deposição das partículas no trato respiratório superior e inferior, sendo retido e absorvido no sangue após a dissolução ou transferência para o para o trato gastrointestinal através da ação mucociliar e deglutição (KIM, GIBB, *et al.*, 2006). As concentrações encontradas em cigarros são relativamente pequenas na ordem ($\mu\text{g g}^{-1}$) de tabaco, sendo correlacionadas a dermatite de contato alérgica, inflamações pulmonares e pneumoconiose, a qual é uma doença semelhante a silicose causada pela aspiração de poeira (PAPPAS, 2011).

2.2.6. Níquel

O Ni é relativamente abundante na crosta da Terra, e suas concentrações no solo dependem da sua concentração no material de origem e ação antrópica, sendo influenciada pela lixiviação e erosão do solo (ALLOWAY, 2013).

As plantas de tabaco tendem a absorver o Ni^{2+} a partir do solo e acumular este elemento nas folhas (CHIBA e MASIRONI, 1992). É um elemento integrante do ciclo da enzima uréase, a qual evita o acúmulo de ureia em plantas, e forma complexos estáveis com aminoácidos a exemplo da histidina e cisteína (HUANG, 2010). Seu excesso causa toxicidade em dicotiledôneas, tais como o tabaco, que é caracterizada por clorose, sendo sintomas semelhantes ao apresentado pela deficiência de Mg^{2+} (MENGEL e KIRKBY, 2001). Além disso, possui efeito antagônico com outros elementos e seu excesso interfere na translocação do Mn, Fe, Cu e Zn, causando deficiência na absorção destes micronutrientes (HUANG, 2010).

O tabagismo pode ser considerado uma fonte de exposição ao Ni, sendo observado concentrações significativamente maiores deste íon elementar em pulmões de fumantes, quando comparado com não fumantes (TSUCHIYAMA, HIRANAGA, *et al.*, 1997). Um estudo realizado com paquistaneses encontrou níveis superiores de Ni no sangue ($1,95 \mu\text{g L}^{-1}$) de não fumantes e ($2,65 \mu\text{g L}^{-1}$) em fumantes, respectivamente no couro cabeludo encontram ($6,1 \mu\text{g g}^{-1}$) e ($7,85 \mu\text{g g}^{-1}$), e na urina ($6,2 \mu\text{g g}^{-1}$) e ($8,5 \mu\text{g L}^{-1}$) em média (AFRIDI, KAZI, *et al.*, 2010).

A inalação de vapores contendo Ni^{2+} e Tetracarbonila de Níquel a qual podem ser obtidos a partir de queima de tabaco e de certas profissões com soldagem (CHIBA e MASIRONI, 1992). Podem favorecer o desenvolvimento de diversos tipos de doenças como por exemplo fibrose pulmonar, envenenamento dos rins, do

sistema cardiovascular e a contribui no desenvolvimento de neoplasias (DENKHAUS e SALNIKOW, 2002).

2.2.7. Cádmio

Cádmio em solos é praticamente invariável em seu estado de oxidação Cd^{2+} , a precipitação é um mecanismo improvável para controlar a solubilidade, com exceção de contaminações elevadas acima de $55 \mu g L^{-1}$ e pH acima de 7,5, quando ocorre a precipitação (ALLOWAY, 2013). É um elemento tóxico e não tem demonstrado ser essencial para qualquer aspecto de metabolismo de plantas e animais (HUANG, 2010). É análogo químico do Zn, interferindo diretamente na absorção e translocação do mesmo em seres vivos (SANTOS, ACCIOLY, *et al.*, 2014). Esta condição ocorre porque a captação Cd não é regulado pela demanda fisiológica das plantas, ou seja, depende relativamente das concentrações encontradas no solo, ao passo que as concentrações de Zn se mantem relativamente constante (ALLOWAY, 2013).

O cádmio é toxico para o corpo humano e pode acumular-se em vários órgãos com tempo de meia-vida superior a 10 anos (HUANG, 2010; PAPPAS, 2011). As concentrações deste íon elementar em cigarros são muito superiores ao encontrado em alimentos (CHIBA e MASIRONI, 1992). Desta forma, as quantidades de Cd em órgãos, sangue, urina e fezes é significativamente superior em fumantes ativos e passivos quando comparados com pessoas não expostas a fumaça do cigarro

(CHIBA e MASIRONI, 1992; PAPPAS, 2011). No sangue de fumantes jordanianos foram encontradas médias de Cd ($0,03\mu\text{g L}^{-1}$) e em não fumantes a média foi de ($0,004 \mu\text{g L}^{-1}$), o que representa uma concentração superior de (763,4%) para o sangue de fumantes (MASSADEH, GHARIBEH, *et al.*, 2009). A concentração de Cd é significativamente maior em hipertensos, sendo encontrado no sangue a média de ($8,9 \mu\text{g L}^{-1}$) para fumantes e ($5,97 \mu\text{g L}^{-1}$) para não fumantes, respectivamente foi encontrado em couro cabeludo ($3,70$ e $2,86 \mu\text{g g}^{-1}$) e para a urina ($5,86$ e $4,69 \mu\text{g L}^{-1}$) de Cd (AFRIDI, KAZI, *et al.*, 2010). As concentrações médias encontradas em rins foi ($12,9 \mu\text{g g}^{-1}$), sendo observado um aumento de ($3,9 \mu\text{g g}^{-1}$) para cada 10 anos de envelhecimento e um acréscimo de ($3,7 \mu\text{g g}^{-1}$) para o uso de cerca de 2000 cigarros por ao ano (BARREGARD, FABRICIUS-LAGGING, *et al.*, 2010).

O Cd é um elemento considerado cancerígeno e tóxico para os rins, ossos, sistema nervoso central, sistema respiratório, sistema circulatório (PAPPAS, 2011). É suspeito de causar catarata e doenças cardiovasculares (BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005).

2.2.8. Chumbo

O Pb é disposto na litosfera terrestre em concentrações médias de ($16 \mu\text{g g}^{-1}$), em solos agrícolas as concentrações podem variar de (2 a $200 \mu\text{g g}^{-1}$), mas sua fração solúvel ou disponíveis no solo varia entre ($0,05$ e $5,0 \mu\text{g g}^{-1}$) de chumbo (HUANG, 2010). O íon Pb^{2+} absorvido pelas plantas e precipita nas paredes celulares da raiz

em formas pouco solúveis e apenas parte é translocado para as partes aéreas, sendo que a captação e translocação é dependente do estado fisiológico do vegetal (ALLOWAY, 2013).

Assim, é possível existir uma relação positiva entre as concentrações de Pb no solo e a absorção deste elemento pelas plantas. O pH do solo e a concentração de elementos influenciam diretamente na atividade e disposição dos íons livres e/ou biodisponíveis, e desta forma em solos alcalinos a solubilidade pode aumentar devido à formação de complexos solúveis (MURRAY e HENDERSHOT, 2000; ALLOWAY, 2013).

O tabagismo é uma significativa fonte de exposição humana ao Pb^{2+} (CHIBA e MASIRONI, 1992; PAPPAS, 2011). Cada cigarro contém em média (1,2 μg) de Pb, e cerca de 6% é transferido para a corrente principal de fumaça, a qual é tragada diretamente pelo fumante (BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005). A concentração de Pb é significativamente maior em fumantes, sendo observado no sangue de jordanianos fumantes (344 $\mu g L^{-1}$) e (166 $\mu g L^{-1}$) em não fumantes (MASSADEH, GHARIBEH, *et al.*, 2009). Em paquistaneses foi determinado no sangue uma média de (248,6 $\mu g L^{-1}$) para fumantes e (197,9 $\mu g L^{-1}$) para não fumantes, respectivamente no mesmo estudo foi encontrado em couro cabeludo (12,9 e 7,9 $\mu g g^{-1}$) e para a urina (126,3 e 86,5 $\mu g L^{-1}$) de Pb (AFRIDI, KAZI, *et al.*, 2010).

O Pb é inicialmente absorvido através do sistema digestivo ou pelo sistema respiratório e distribuído aos tecidos moles, rins e fígado, e posteriormente redistribuído ao esqueleto e cabelos, com tempo de meia vida de 20 anos, sendo eliminado pelo organismo lentamente através da urina (BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005; CASARETT e DOULL, 2008; PAPPAS, 2011).

Crianças tendem a ser mais suscetíveis ao acúmulo de Pb no cérebro e sistema nervoso, resultando em atraso mental e outros distúrbios neurológicos, sendo observado significativos aumentos de concentração em filhos de fumantes (CHIBA e MASIRONI, 1992; BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005). Outros potenciais efeitos tóxicos do Pb são danos aos rins, células vermelhas do sangue, diversos tipos de câncer e déficit no desenvolvimento de fetos (CASARETT e DOULL, 2008).

2.2.9. Cromo

As principais fontes de Cr são rochas e solos naturais, onde encontra-se normalmente em solos cultiváveis concentrações que variam de (0,5 a 250 $\mu\text{g g}^{-1}$). A contaminação do solo ocorre principalmente pelas emissões descontroladas de indústrias metalúrgicas, disposição inadequada resíduos de corantes e utilização sem controle de lodo de esgoto (ALLOWAY, 2013).

A essencialidade do Cr no metabolismo vegetal não foi definitivamente comprovada, este elemento possui uma fraca correlação entre as concentrações no solo e o encontrado nos tecidos das plantas (ALLOWAY, 2013). O excesso de Cr

pode causar crescimento atrofiado de folhas e raízes, clorose e necrose (HUANG, 2010; ALLOWAY, 2013). No tabaco ocorre deficiência no desenvolvimento da inflorescência e fertilidade, sendo observado concentrações de Cr acima de 20 vezes nas raízes em comparação com as folhas (HUANG, 2010).

A fumaça do cigarro é uma importante via de exposição humana ao Cr, sendo encontradas médias de concentrações em tecidos pulmonares de não fumantes de ($1,3 \mu\text{g g}^{-1}$) em fumantes ($4,3 \mu\text{g g}^{-1}$), aumentando com a idade e consumo de cigarros (CHIBA e MASIRONI, 1992). Os estados de oxidação Cr^{3+} e Cr^{6+} são as formas mais comuns deste elemento, ambos são encontrados na fumaça do cigarro, sendo que grande parte do Cr está em seu estado de oxidação Cr^{3+} , a qual está presente no mecanismo de ação da insulina e faz parte do metabolismo da glicose e da gordura em níveis ultra traço, seu excesso pode causar dermatite de contato alérgica (PAPPAS, 2011; DOBROWOLSKI, PAWLOWSKA-KAPUSTA e DOBRZYNSKA, 2012). Entretanto, óxidos de manganês são conhecidos por oxidar o Cr^{3+} para Cr^{6+} em solos, principalmente em pH próximo a 7,0 e ricos em carbono (KIM, DIXON, *et al.*, 2002; TANG, WEBB, *et al.*, 2014). Considerando que, o Mn em diferentes estados de oxidação, pode ser transportado através de partículas de fumaça, assim, é possível que a oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} ocorra na saliva, partes úmidas das vias aéreas ou em partículas úmidas de fumaça (PAPPAS, 2011).

O Cr^{3+} e Cr^{6+} podem induzir a formação de ligações cruzadas entre o DNA e proteínas, este processo é descrito como intensamente mutagênico e cancerígeno

(BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005; NORDBERG, FOWLER e NORDBERG, 2014). Outros efeitos tóxicos do Cr^{6+} são ulcerações no trato respiratório, rinite, faringite, enfisema e redução da capacidade pulmonar (BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005).

2.2.10. Arsênio

A principal fonte de As é através do intemperismo de rochas contendo concentrações elevadas deste elemento. Em solos agrícolas a contaminação é decorrente da aplicação de fertilizantes inorgânicos e orgânicos, pesticidas e resíduos de pecuária (ALLOWAY, 2013). O arsênio em seu estado de oxidação As^{5+} é absorvido através de transportadores de fosfato e possivelmente interferindo nas vias metabólicas de fosforilação oxidativa. O As^{3+} é considerado a espécie química mais fitotóxica, reagindo com grupos sulfidrila presente em enzimas e proteínas, ocasionando ruptura das funções e morte celular (REQUEJO e TENA, 2005).

No corpo humano o arsênio é prontamente absorvido através da ingestão e/ou inalação, sendo eliminado do sangue com tempo de meia vida estimando em 4 horas (PAPPAS, 2011). A média dos níveis de As na urina de crianças com pais não-fumantes foi de $(4,2 \mu\text{g g}^{-1})$ em creatinina, a qual é produto da degradação da fosfocreatina, sendo observado em crianças com apenas um dos pais fumantes $(5,5 \mu\text{g g}^{-1})$ e crianças com os dois pais fumantes $(13,0 \mu\text{g g}^{-1})$ (CHIBA e MASIRONI,

1992). A exposição de fumantes masculinos ao As está relacionada principalmente a redução da capacidade pulmonar quando comparados com mulheres e indivíduos não fumantes (PARVEZ, CHEN, *et al.*, 2013). Outro dado importante é a significativa incidência de carcinoma de células escamosas nos pulmões, a qual é correlacionada a fumantes, mas também é observado em não fumantes com exposições crônicas ao As (MARTINEZ, VUCIC, *et al.*, 2011). A exposição a este elemento é também correlacionada a vasoconstrição e doenças cardiovasculares, cânceres cutâneos e sensibilização dérmica (PAPPAS, 2011).

2.2.11. Determinações de elementos em plantas de tabaco

A concentração dos elementos nas folhas de tabaco é variável e dependente das condições de cultivo, principalmente em relação a composição e propriedades do solo (ZAPRJANOVA, DOSPATLIEV, *et al.*, 2010). Estudos apontam para a existência de correlações significativas entre a concentração dos elementos total do solo e a quantidade acumulada nas folhas (ANGELOVA, IVANOV e IVANOVA, 2004). Pesquisas concluíram que o cultivo de tabaco em áreas industriais ou próximo a rodovias tendem a concentrar elevados teores de elementos tóxicos como Cd e Pb (KALIČANIN e VELIMIROVIĆ, 2012).

A significativa fitotoxicidade de Cd é devido ao seu alto coeficiente de transferência, por causa de sua sorção relativamente fraca em colóides do solo (ALLOWAY, 2013). Plantas transgênicas demonstraram maior tolerância ao Cd²⁺,

em comparação com as plantas não-transgênicas. Esta alteração fisiológica facilita a absorção e acúmulo deste íon elementar nas raízes, caule, flores e folhas (KRYSTOFOVA, ZITKA, *et al.*, 2012). O acúmulo de Pb é preferencialmente nas raízes, e sua translocação até as folhas é limitada pela fisiologia da planta do tabaco (DEL PIANO, ABET, *et al.*, 2008; ANGELOVA, IVANOV e IVANOVA, 2004).

Outros elementos seguem a mesma tendência de bioacumulação em diferentes órgãos do tabaco. Cerca de 2/3 de Co se acumula nas raízes e 1/3 é translocado as folhas. O ⁶⁰Co, que é um isótopo radioativo, foi detectado principalmente nas folhas mais jovens (VRTOCH, PIPISKA, *et al.*, 2007). O Ni se acumula preferencialmente nas raízes e cerca de 8,36 a 14,7% é translocado para as folhas (PAVLIKOVA, MACEK, *et al.*, 2004).

Assim, o acúmulo destes elementos nas folhas do tabaco representam uma das principais formas de contaminação de fumantes ativos e passivos. A transferência dos elementos ocorre através da fumaça do tabaco e constitui-se de um problema de saúde crônico (ABU-HAYYEH, SIAN, *et al.*, 2001).

2.2.12. Determinações Gravimétricas, Sujidades e pH em cigarros contrabandeados

As características, físicas, químicas e biológicas do tabaco utilizado na confecção dos cigarros podem servir de parâmetro para a sua qualidade. O cigarro é produzido a partir da planta do tabaco e sua degradação esta correlacionada ao

índice de umidade. Este fator é importante e determina as condições ideais de produção e comercialização. O elevado teor de umidade pode decompor o tabaco durante a armazenagem e transporte, favorecendo a formação de fungos e outros microrganismos (MOSHE, ONO, *et al.*, 2000).

Quaisquer materiais indesejados em produtos processados são denominados sujidades. Estes materiais são classificados em sujidades leves como, por exemplo, fragmentos de insetos, ácaros e fungos, ou sujidades pesadas como pedaços metálicos e areia de sílica, os quais podem ser identificados visualmente através de técnicas de microscopia ou através de técnicas de gravimetria (AOAC, 1990; NOLLET, 2004).

Vários aditivos são misturados ao tabaco de cigarros incluindo aromatizantes e agentes formadores de amônia, sendo que a ANVISA estuda a proibição destas adições em decorrência de seu potencial tóxico, a fim de tornar o cigarro menos atrativo para jovens e adolescentes (ANVISA, 2012). Além disso, tramita no congresso nacional brasileiro um projeto de lei pretende proibir a comercialização de cigarros que produzem fumaça com pH acima 7,0 (CONGRESSO NACIONAL, 2013). Assim, o excesso destes aditivos em cigarros adulterados podem contribuir para o aumento do pH do tabaco, e desta forma, cigarros alcalinos são conhecidos por disponibilizar grande volume de nicotina livre para absorção no organismo, o que aumenta a dependência química (HAUSTEIN e GRONEBERG, 2010).

3. OBJETIVOS

3.1.1. Objetivos gerais

Determinar a concentração de (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), ferro (Fe), cobalto (Co), cádmio (Cd), cromo (Cr), chumbo (Pb), níquel (Ni) e Arsênio (As) em diferentes partes da planta de tabaco (*Nicotiana Tabacum*), solo, fertilizante utilizado no cultivo do tabaco e amostras de cigarros contrabandeados no Brasil e realizar caracterização para avaliar a sua qualidade.

3.1.2. Objetivos específicos

1. Determinar as concentrações dos elementos cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), ferro (Fe), cobalto (Co), cádmio (Cd), cromo (Cr), chumbo (Pb), níquel (Ni) e Arsênio (As) nas raízes, caules e folhas de duas variedades de tabaco, no solo, fertilizante utilizado para cultivo das plantas de tabaco, em trinta marcas de cigarros contrabandeados.
2. Determinar o teor de cinzas totais, cinzas insolúveis, umidade, sujidades, pH do tabaco e pH da fumaça do cigarro de trinta marcas de cigarros contrabandeados.
3. Avaliar a qualidade dos cigarros contrabandeados no Brasil por meio destas determinações.

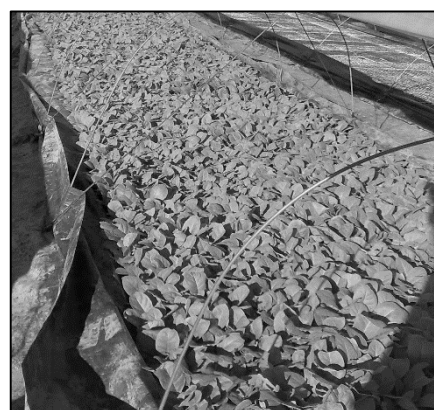
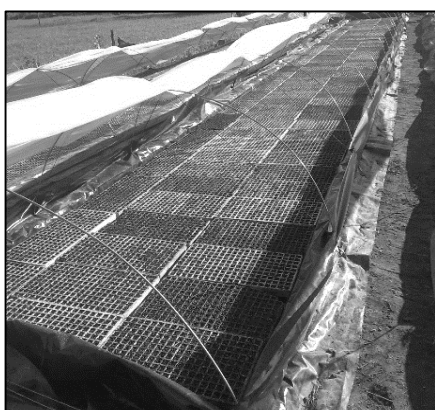
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a realização dos estudos em cigarros contrabandeados foram adquiridas trinta marcas diferentes de cigarros contrabandeados através da parceria entre a Delegacia da Receita Federal 9^a região fiscal em Ponta Grossa e a Universidade Estadual de Ponta Grossa. Os cigarros obtidos estavam em pacotes lacrados com dez carteiras. Cada carteira continha vinte cigarros, sendo mantidas a temperatura ambiente e lacradas até a realização do estudo.

Para o estudo de acumulação dos elementos em plantas de tabaco foram coletadas amostras de solo a partir das raízes a cada planta coletada. Para análise do fertilizante foi coletado uma amostra mista de 3 pacotes diferentes com 20 g de cada pacote. As plantas de tabaco foram adquiridas de uma propriedade localizada na região de Prudentópolis no perímetro Centro-Sul do estado do Paraná.

Figura 3- Canteiros de mudas de tabaco.



Fonte: Autor

A

B

Propriedade no sul do Brasil, latitude de 25° 12' 47" S e longitude de 50° 58' 40" W de Greenwich.

A= primeiro dia de cultivo; B= sexagésimo dia de cultivo.

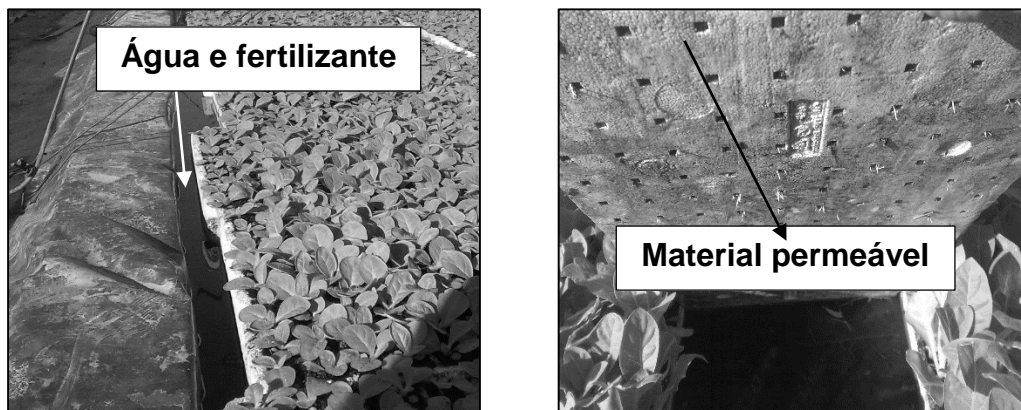
É o terceiro maior município em área territorial do Paraná, com uma superfície de 2,275 km², sendo identificadas nesta área cerca de 2,050 famílias produtoras de tabaco em 2012 (KRAICZEK e ANTONELI, 2012).

Foram adquiridas diretamente da cadeia produtiva, em cada período 30, 45, 60 e 90 dias, 30 plantas da variedade (1) e 30 plantas da variedade (2).

4.2. SISTEMA DE CULTIVO DAS PLANTAS DE TABACO

No início do cultivo foi utilizado 2,5 kg de fertilizante para cada 20000 mudas, sendo dissolvido diretamente na água de irrigação, sendo adicionado 1kg no primeiro dia e 1,5 kg no trigésimo dia, a qual as mudas ficaram expostas durante um período de 60 dias. A Figura 4 apresenta o sistema de irrigação e distribuição de fertilizante para as mudas de tabaco.

Figura 4- Sistema de irrigação de mudas de tabaco.



Fonte: Autor

Com sessenta dias as mudas foram transplantadas do canteiro para o campo. A partir desta data não foi aplicado mais fertilizante no sistema produtivo e a planta

se desenvolveu apenas com o substrato encontrado no campo. Segundo laudo fornecido pela TECSOLO laboratório de análises agronômicas, esta propriedade possui solo argiloso, com 25 % de areia, 28% silte e 47% de argila. O controle de acidez é realizado através da adição de calcário ao solo, sendo encontrado a média de pH 5,0 em média na propriedade.

4.3. VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO DE RECUPERAÇÃO DOS ELEMENTOS COBRE (Cu), MANGANÊS (Mn), ZINCO (Zn), FERRO (Fe), COBALTO (Co), CÁDMIO (Cd), CROMO (Cr), CHUMBO (Pb), NÍQUEL (Ni) E ARSÊNIO (As) NAS AMOSTRAS DE FOLHAS DE TABACO

Para verificar a exatidão do método de determinação dos elementos nas amostras de cigarros contrabandeados e partes das plantas de tabaco foram utilizados figuras de mérito descritas resumidamente abaixo:

Precisão: é o parâmetro avaliativo que mede a semelhança de uma série de medidas na mesma amostra, sendo necessário o enriquecimento por adição de padrão mínimo em cinco replicatas e três níveis diferentes de concentração, sendo expressa como Desvio Padrão Relativo (DPR) através da equação:

$$DPR\% = (S / \bar{X}) \cdot 100$$

S= desvio-padrão das recuperações e \bar{X} = média das recuperações (LATIMER, 2012).

Exatidão: é o parâmetro que avalia a concordância entre os valores estimados e os valores medidos, sendo obtido pela equação:

$$\text{Recuperação \%} = (A - B / C) \cdot 100$$

A = concentração fortificadas; B = concentração não fortificadas; C= concentração teórica (LATIMER, 2012).

Limite de quantificação (LQ): é a menor concentração dos elementos que podem ser estimados com aceitável confiabilidade, e pode ser calculado através da equação:

$$\text{LQ} = 10 \cdot \text{DP} / \text{S}$$

DP = desvio padrão de cinco concentrações de brancos de reagentes e S = coeficiente angular do gráfico de calibração.

Limite de Detecção (LD): é a menor concentração dos elementos que podem ser detectados, mas não necessariamente quantificados, calculado através da equação:

$$\text{LQ} = 3 \cdot \text{DP} / \text{S}$$

DP = desvio padrão de cinco concentrações de brancos de reagentes e S = coeficiente angular do gráfico de calibração.

Para a determinação do teste de recuperação foi preparada uma amostra composta de aproximadamente 120 g de folhas de tabaco previamente liofilizadas em Liofilizador Terroni LD1500A para remoção de umidade, trituradas, peneiradas em uma peneira de malha 0,5 mm em polipropileno e homogeneizadas mecanicamente.

A recuperação dos elementos Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr, Pb, Ni e As em tabaco foi testada a partir do enriquecimento do material obtido das folhas de tabaco, sendo adicionados volumes da solução estoque da marca Qhemis High Purity (1000 mg L⁻¹) em 5 replicações de 3 concentrações conhecidas em um volume final de 0,05L e posteriormente submetidas ao processo de digestão ácida, seguido pela determinação em FAAS e GFAAS (LATIMER, 2012).

O enriquecimento da matriz (tabaco) seguiu as 3 seguintes concentrações: Cu, Mn, Zn, Cd, Cr, Pb com (10, 20 e 40 µg g⁻¹); Co e Ni com (2, 4 e 8 µg g⁻¹); Fe (20, 40 e 80 µg g⁻¹) e As com (0,04, 0,08 e 0,016 µg g⁻¹).

As escolhas dos valores das concentrações de enriquecimento foram baseadas na média de valores encontrados na literatura (STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005; VIANA, GARCIA e MENEZES-FILHO, 2011).

As amostras de folhas de tabaco foram fortificadas com soluções estoque de 1000 mg L⁻¹, sendo as seguintes adições dos volumes de padrões: 100 µL; 200 µL; 400 µL; 500 µL; 750 µL; 1000 µL; 1500 µL; 2000 µL; 3000 µL e 4000 µL.

Para enriquecimento do As foi necessária diluição da solução de 1000 mg L⁻¹ em água ultra pura em uma proporção de 100 µL para 10 ml em água, para obtenção de uma solução de 10 mg L⁻¹, a partir desta foi adicionado os seguintes volumes de 200 µL; 400 µL; 800 µL.

4.4. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA (FAAS) E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE (GFAAS) NAS PLANTAS DE TABACO, SOLO, FERTILIZANTE E NO TABACO DE CIGARROS CONTRABANDEADOS.

Foram coletadas as amostras do solo presente nas raízes, a seguir as mudas foram lavadas em água corrente até a remoção de todo sedimento presente na planta, em seguida cada unidade foi lavada 5 vezes com água ultrapura com condutividade $18,2 \text{ M}\Omega^{-\text{cm}}$. Após a remoção de todo material sedimentar as plantas foram separadas em folhas, caules e raízes, sendo submetidas juntamente com solo e fertilizante ao processo de liofilização.

Para a amostragem do tabaco dos cigarros contrabandeado retirou-se 6 cigarros de cada carteira. Os filtros e os papéis foram separados do tabaco e este foi triturado em moedor Blixer 3 Robot da Qualicorte, posteriormente liofilizadas e peneiradas em peneira de poliuretano de malha 0,5 mm.

Para a digestão das amostras foi utilizado o método US-EPA 3050B em triplicata para cada marca de cigarros. Para isso foi pesado $2,0 \pm 0,02$ de amostras em balança analítica OHAUS PA114C dentro de tubos de borossilicato, em seguida adicionou-se 20 ml de ácido nítrico P.A da marca Biotec, deixando em repouso por 30 min,

seguido de aquecimento em bloco digestor da marca Tecnal TE-040/25 a temperatura de 95°C por um período de 15 min em refluxo sem ebulição, após um breve resfriamento adicionou-se 2,5 ml ácido nítrico seguido de aquecimento a 95°C por 30 min, este processo foi repetido 3 vezes, quando não foi mais possível observar a liberação de fumos marrons, seguido por 2h de aquecimento a 95°C para redução do volume. Após um breve resfriamento foi adicionado 2ml de peróxido de hidrogênio P.A da marca Biotec a 30% v/v e aquecido novamente a 95°C por 1h, este processo foi repetido 2 vezes até o desaparecimento de bolhas de gases. Em seguida manteve os tubos em aquecimento a 95°C por 2h. Os extratos obtidos foram filtrados em papel filtro Whatman nº 540, previamente tratados com uma solução de 20 ml de uma solução de ácido nítrico 1 mol L⁻¹, sendo aferidas até o volume de 50 ml, mantendo a solução refrigerada a 4°C até a determinação dos elementos. Para a realização do teste Branco dos reagentes, foram realizados todos os procedimentos descritos acima, entretanto, não foi adicionado à matriz de interesse.

As determinações de Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr, Pb e Ni foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de chama Varian AA 240FS, utilizando como acessório o sistema para diluição automática de amostras *Sample Introduction Pump System (SIPS)*, equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo.

Para combustão da chama redutora utilizou-se óxido nitroso/acetileno, com fluxo de $10,24 \text{ L min}^{-1}$ e $6,95 \text{ L min}^{-1}$, para o íon elementar cromo e chama oxidante de ar/acetileno, com fluxo de $13,50 \text{ L min}^{-1}$ e $2,00 \text{ L min}^{-1}$, respectivamente para os demais elementos.

Para o preparo das soluções padrão utilizou-se água ultrapura e as soluções estoque de 1000 mg L^{-1} dos elementos Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr, Pb e Ni, sendo realizada a curva analítica a partir destes padrões.

As curvas analíticas foram realizadas a partir de uma solução produzida através da solução padrão, sendo diluídas em 5 pontos distintos automaticamente pelo sistema diluidor SIPS conforme selecionado no programa do instrumento.

As determinações de Arsênio foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica (Varian[®], AA 240Z), com atomização eletrotérmica em forno de grafite (modelo GTA 120), equipado com corretor de radiação de fundo Zeeman e amostrador automático (modelo PSD 120). Utilizou-se lâmpada de catodo-oco de (As) e argônio como gás inerte.

Utilizou-se modificador químico constituído de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ da marca Sigma-Aldrich e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ da marca LAFAN na proporção 5/3 acidificado a 1% com ácido nítrico (SCHLEMMER e RADZIUK, 1999).

A Tabela 1 indica os parâmetros adotados durante as determinações dos elementos Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr, Pb, e Ni, seguindo as recomendações da Agilent (2012).

Tabela 1 – Condições de trabalho utilizadas nas técnicas de FAAS.

Elementos	Comprimento de Onda (nm)	Faixa Trabalho (mg L ⁻¹)
Cu	324,8	0,03 - 10,0
Mn	279,5	0,02 - 5,0
Zn	213,9	0,01 - 2,0
Fe	248,3	0,06 - 15,0
Co	240,7	0,05 - 15,0
Cd	228,8	0,02 - 3,0
Cr	357,9	0,06 - 15,0
Pb	217	0,10 - 30,0
Ni	232	0,10 - 20,0

Fonte: (AGILENT, 2012).

A Tabela 2 indica os parâmetros adotados durante as determinações de As seguindo as orientações da Agilent (2014).

Tabela 2 – Programa de aquecimento para determinação de As em GFAAS.

	Temperatura (C°)	Rampa (S)	Patamar (S)	Vazão de gás (L min ⁻¹)
Secagem 1	90	40,0	5,0	0,3
Secagem 2	120	10,0	5,0	0,3
Pirolise	1400	5,0	2,0	0,3
Atomização	2600	1,0	2,0	0
Limpeza	2800	2,0	1,0	0,3

Fonte: (AGILENT, 2014)

4.5. DETERMINAÇÕES GRAVIMÉTRICAS DE AMOSTRAS DE TABACO DE CIGARROS

Para determinação da umidade utilizou-se o Método da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC 966.02,1990). Foi retirado o lacre de 10 carteiras sendo coletado e separado 3 cigarros de cada unidade. Em seguida foram removidos os filtros e os papeis. O tabaco foi colocado sobre placas de Petri previamente secas em estufa por 2h a 120°C e pesada, sendo que em cada placa foi colocado o tabaco de 1 cigarro de cada carteira analisada somando um total de 10 cigarros e repetidas 3 vezes. As amostras foram aquecidas sucessivamente a uma temperatura de 90 ± 5°C e resfriadas em dessecador até a obtenção de massa com diferença próxima a 1mg.

Para determinação do teor de cinzas totais utilizou-se o Método AOAC 930.05 (1990). Foram coletadas as amostras previamente secas no processo de determinação de umidade e colocadas em cadinhos de porcelana. Em seguida calcinou-se em mufla da marca Jung LF7012 a aproximadamente 550°C por um período de 5h. Após atingir a temperatura ambiente realizou-se a pesagem da amostra.

Para determinação de cinzas insolúveis (sujidades pesadas) utilizou-se o Método AOAC 920.08 (1990). Foram solubilizadas as cinzas totais em HCl da marca Neon a 1,0 mol L⁻¹ aquecidas por 5 minutos a 80±5°C. As amostras foram filtradas em

papel filtro quantitativo Whatman nº 540 e transferidas para cadinhos de porcelana previamente secos em estufa e pesados, seguidos de aquecimento em mufla a 550 °C por 5h e resfriamento em dessecador até a temperatura ambiente e pesagem.

4.6. DETERMINAÇÃO DO pH NO TABACO E NA FUMAÇA LATERAL

Para determinação do pH do tabaco, utilizou-se o Método USEPA 9045D (2004). Foi homogeneizado o tabaco de 2 cigarros por carteira com água ultrapura em uma proporção de 1 para 2 m/v durante 15 minutos em mesa agitadora Kline da marca Cientec e posteriormente realizado aferição do pH em pHmetro da marca Quimis Q400MT no líquido extraído, sendo realizado a determinação em 10 carteiras por marca.

Para determinação do pH da fumaça lateral, utilizou-se o método validado por Brunnemann e Hoffmann (1974). Foi recoberto um eletrodo de vidro combinado com uma fina película de um tampão ajustado com pH próximo a 6,0, a seguir direcionou-se um fluxo de fumaça do cigarro até recobrir o eletrodo, e assim realizada a leitura do pH, sendo realizado a determinação em 1 cigarro de cada carteira em um conjunto de 10 carteiras.

4.7. DETERMINAÇÃO DE SUJIDADES LEVES POR MICROSCOPIA

Para determinação de sujidades leves utilizou-se o Método AOAC 970.66 (1990). Foram identificados os materiais através do uso de um microscópio estereoscópico da marca Nikon SMZ 645/Ni-150 em aumentos de 20 e 50 vezes em duas varrições distintas e separação mecânica de elementos diferentes do produto analisado (tabaco), em 2 cigarros de cada carteira somando um total de 20 cigarros por marca.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS

Tabela 3 apresenta a média dos valores obtidos das concentrações das recuperações dos elementos Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr, Pb, Ni e As nas amostras de folhas de tabaco enriquecidas (E), subtraídos os valores encontrados do branco dos regentes e dos elementos da matriz.

Tabela 3– Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) média dos elementos após o processo de recuperação.

	Cu	Mn	Zn	Fe	Co	Cd	Cr	Pb	Ni	As
E ₁	10,12	9,68	16,81	22,83	1,83	9,42	12,94	10,93	2,16	0,04
E ₂	20,32	18,82	34,47	42,88	3,76	19,74	23,66	21,93	4,39	0,08
E ₃	41,64	37,02	66,50	81,45	6,94	38,06	42,93	41,88	8,7	0,16

Fonte: Autor

A Tabela 4 apresenta os valores de desvio padrão relativo (DPR) em porcentagem para as quintuplicatas em 3 níveis de enriquecimento (E).

Tabela 4 – DPR dos três níveis de enriquecimento.

	Cu	Mn	Zn	Fe	Co	Cd	Cr	Pb	Ni	As
E ₁ %	4,4	3	3,7	5,6	4,1	2,9	8,3	2,5	5,6	10,1
E ₂ %	1,7	1,4	1,3	1,4	1,3	4,4	6,5	3,6	7,7	4,3
E ₃ %	2,1	2,6	6,4	3,5	5	9,1	4,8	2,8	5,4	3,6

Fonte: O autor

Observa-se na Tabela 4 que os valores de DPR para as quintuplicatas em três níveis de enriquecimento estão entre 3,6 a 10,1% para as recuperações dos níveis de As entre 0,04 a 0,16 $\mu\text{g g}^{-1}$ utilizando GFAAS. Para os demais elementos em níveis de 2 a 80 $\mu\text{g g}^{-1}$ os valores do DPR foi de 1,3 a 9,1%

Desta forma os resultados sugerem que o método empregado neste trabalho pode ser utilizado com precisão aceitável segundo a AOAC. Para as determinações de As nas concentrações próximas de 10 ng g^{-1} o índice aceitável de DPR é de até 32%. Para as concentrações próximas de 10 de $\mu\text{g g}^{-1}$ os valores aceitáveis são de no máximo 11% (BRITO, JUNIOR, *et al.*, 2003; GAD, 2008; LATIMER, 2012).

A Tabela 5 apresenta os resultados dos testes de recuperação por adição de padrão, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ).

Tabela 5 – Resultados para os testes de recuperação de padrão.

	Recuperação %	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cu	102	0,05	0,19
Mn	91	0,12	0,40
Zn	111	0,07	0,24
Fe	93	0,23	0,76
Co	90	0,21	0,70
Cd	96	0,03	0,11
Cr	111	0,02	0,08
Pb	107	0,17	0,57
Ni	108	0,03	0,11
As	98	0,004	0,015

Fonte: O autor

Observa-se na Tabela 5 que os LD variaram entre 0,02 a 0,21 $\mu\text{g g}^{-1}$ para as determinações em FAAS e para GFAAS foi de 0,004 $\mu\text{g g}^{-1}$. O LQ variou de 0,08 a 0,70 $\mu\text{g g}^{-1}$ para as determinações em FAAS, e para GFAAS o valor foi de 0,015 $\mu\text{g g}^{-1}$. Desta forma seguem as seguintes ordens de limites de concentrações (As < Cr < Ni \leq Cd < Fe < Cu < Zn < Mn < Pb < Co).

Assim é possível observar que o LD e LQ para os elementos Cu, Mn, Zn e Cd 0,05 e 0,19 $\mu\text{g g}^{-1}$; 0,12 e 0,40 $\mu\text{g g}^{-1}$; 0,07 e 0,24 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,03 e 0,11 obtidos neste estudo foram similares aos resultados encontrados por Pelit et al. (2013) que foram (0,06 e 0,20 $\mu\text{g g}^{-1}$); (0,12 e 0,39 $\mu\text{g g}^{-1}$); (0,08 e 0,26 $\mu\text{g g}^{-1}$) e (0,03 e 0,10) respectivamente, os quais utilizaram para abertura das amostras diferentes tipos

oxiácidos, peróxido de hidrogênio, aquecimento e determinação dos metais através de FAAS.

Os elementos Cr e Ni apresentaram LD e LQ 0,02 e 0,08 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,03 e 0,11 $\mu\text{g g}^{-1}$ e foram similares aos trabalhos realizados por Belete et al. (2014) que foram respectivamente (0,04 e 0,07 $\mu\text{g g}^{-1}$) e (0,05 e 0,11 $\mu\text{g g}^{-1}$), sendo utilizado ácido nítrico e peróxido de hidrogênio como reagentes para digestão assistida por microondas e posteriormente determinados por (FAAS).

Os resultados obtidos para o Fe 0,04 e 0,15 $\mu\text{g g}^{-1}$ foram similares aos encontrados por Soriano (2006), sendo respectivamente (0,07 e 0,23 $\mu\text{g g}^{-1}$) utilizando ácido nítrico como reagentes e digestão assistida por microondas com determinação através de (FAAS). Para o Co o valor encontrado foi de 0,21 e 0,70 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo melhores quando comparados com os resultados encontrados por Lemos et al (2010), que foi de (0,40 e 1,30 $\mu\text{g g}^{-1}$) respectivamente, a qual utilizou ácido nítrico para abertura das amostras e determinação por (FAAS). Os valores encontrados para Pb foi de 0,17 e 0,57 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo similar aos estudos de Marthe (2011) que foi de (0,17 e 0,58 $\mu\text{g g}^{-1}$), utilizando ácido nítrico em digestão assistida por microondas seguido por determinação através de (FAAS).

Os resultado encontrados para o As foi de 0,004 e 0,015 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo superiores aos encontrados por Bakirdere et al (2013) que foi de (0,002 e 0,007 $\mu\text{g g}^{-1}$), a qual utilizaram apenas ácido nítrico e água ultrapura para determinação do branco de reagentes e determinação por GFAAS. Entretanto, deve-se considerar que estes

autores utilizaram gás nitrogênio ultrapuro com gás inerte e não utilizaram peróxido de hidrogenio a qual pode contribuir para um aumento na absorbancia e diminuição da sensibilidade do aparelho.

Verifica-se que todas as concentrações das recuperações estão entre 90 a 111%. Isso indica que todos os valores obtidos estão dentro do limite aceitável que é de 80 a 115% em relação à grandeza de exatidão aceitavel estudada (BRITO, JUNIOR, *et al.*, 2003; GAD, 2008; LATIMER, 2012).

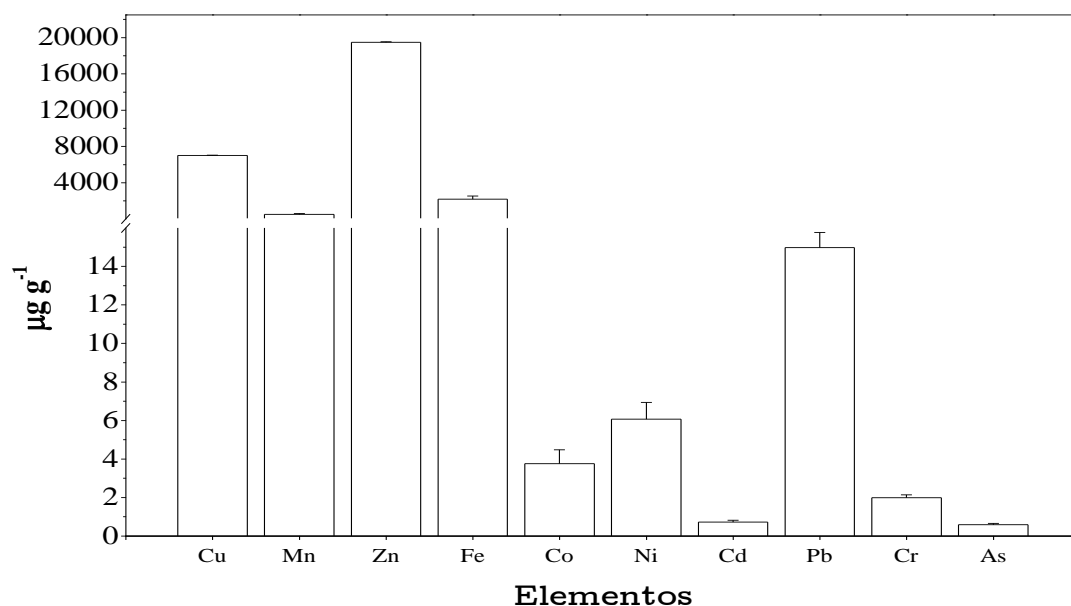
Pode-se concluir que o método apresentou precisão, limites de detecção e quantificação e exatidão satisfatorios, sendo possivel utiliza-lo em amostras de tabaco.

5.2. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM PLANTAS DE TABACO

Após a verificação da eficiência da metodologia a ser adotada para determinação dos elementos Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr, Pb, Ni e As, realizou-se a aplicação do método analítico no fertilizante, plantas de tabaco, solo e tabaco de trinta marcas de cigarros contrabandeados para Brasil. A seguir serão mostrados os valores médios e seus respectivos intervalos de confiança para as determinações de elementos no fertilizante utilizado para produção de mudas de tabaco.

A Figura 5 apresenta a concentração de elementos determinados no fertilizante, a qual todas as plantas foram tratadas durante o cultivo.

Figura 5- Histograma das concentrações dos elementos do fertilizante.



Fonte: Autor

Para os elementos com maior potencial tóxico foram encontrados as médias e desvios padrão de As $0,58 \pm 0,07$, Cd $0,71 \pm 0,1$, Pb $14,9 \pm 0,8$ e Cr $1,9 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$. Segundo os valores guia estipulados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2006), os limites máximos para o As, Cd, Pb e Cr admitidos em fertilizantes minerais com micro e macro nutrientes secundários são de 10; 20; 100 e 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente.

Foram encontradas as concentrações e desvio padrão de Cu $7015,6 \pm 17,4$; Mn $495,4 \pm 102,9$; Zn $19468,3 \pm 48,3$ e Fe $2176,6 \pm 364,7 \mu\text{g g}^{-1}$. Isso, significa que seu uso descontrolado pode contaminar o solo devido ao seu excesso (VERMA, YADAV e SINGH., 2010; HERNANDEZ-SORIANO, 2014).

Foi utilizado o teste de Mann-Whitney (teste U) para verificação da existência de diferenças estatísticas de absorção dos elementos estudados em relação as duas variedades. Este teste é indicado para comparação entre dois grupos de amostras independentes com a finalidade de se verificar se pertencem ou não à mesma população (SHESKIN, 2011).

A Tabela 6 apresenta os coeficientes do teste U e p-valores para análise de variância de absorção dos elementos estudados entre as variedades 1 e 2 de tabaco.

Tabela 6 – Resultados do teste U.

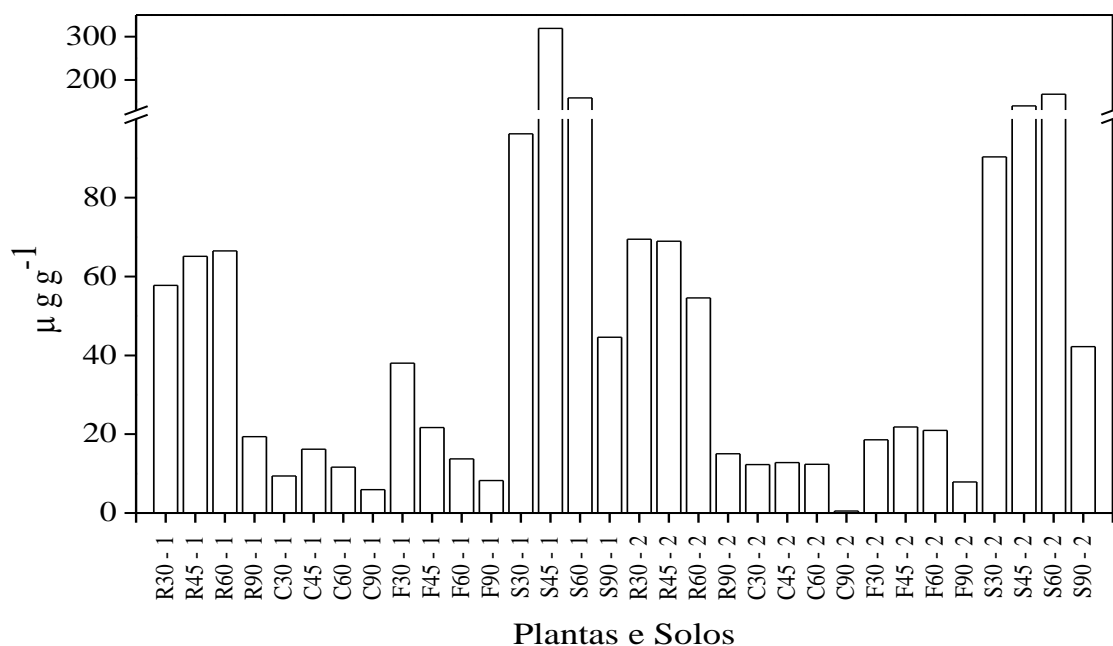
	Cu	Mn	Zn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Cr	As
U	130	131	125	131	164	148	171	106	162	128
p	0,93	0,92	0,93	0,93	0,18	0,44	0,10	0,44	0,20	1,00

Fonte: Autor

Observa-se através da Tabela 6 valores de U entre 106 a 171 e valores descritivos da análise (p-valor) maiores que 0,05, isso indica que as variedades 1 e 2 não diferem estatisticamente uma da outra em relação a absorção dos elementos estudados, apesar de serem geneticamente diferentes. Desta forma, a absorção destes elementos pelo tabaco pode estar correlacionado diretamente a sua disponibilização no solo (CAES, 2009; STEPHENSON e LAHUE, 2006).

A Figura 6 apresenta as concentrações das determinações de Cu realizadas nas raízes (R), caules (C), folhas (F) das plantas de tabaco da variedade 1 e variedade 2 e solo (S).

Figura 6- Histograma das concentrações de Cu nas raízes, caules, folhas e solo.



Fonte: Autor

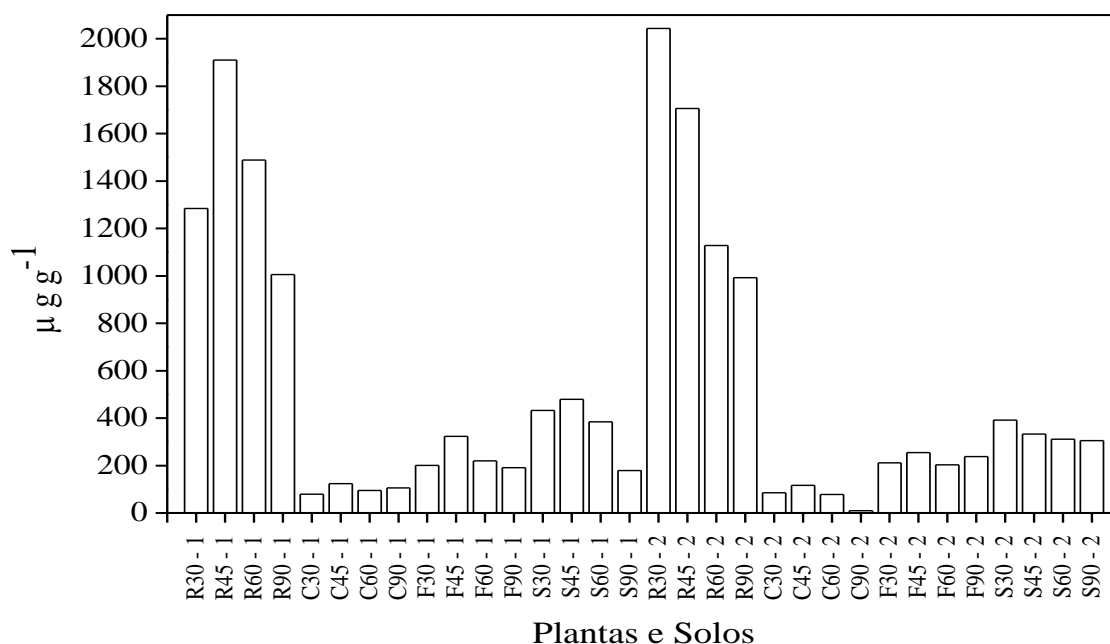
Observa-se que os níveis médios de cobre Cu, respectivamente, nas variedades 1 e 2 foram $52,18 \pm 22,21$ e $52,02 \pm 25,58 \mu\text{g g}^{-1}$ nas raízes, $10,79 \pm 4,29$ e $9,48 \pm 5,97 \mu\text{g g}^{-1}$ nos caules, $20,41 \pm 12,95 \mu\text{g g}^{-1}$ e $17,30 \pm 6,41 \mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas e $154,60 \pm 19,13 \mu\text{g g}^{-1}$ e $110,01 \pm 55,24$ no solo, sendo observada a seguinte ordem de concentração em raízes (R) > folhas (F) > caule (C).

Assim observou-se que teores de Cu nas folhas, raízes e caules aumentaram proporcionalmente com o aumento nas concentrações encontradas no solo. Pode ser observado que as maiores concentrações foram encontradas no período de 45 dias, o que corresponde a 1 coleta após a segunda adição de fertilizante. Isso pode indicar rápida translocação do Cu a partir das raízes até outros órgão do tabaco,

similar a estudos realizados em outras espécies de plantas (MARSOLA, MIYAZAWA e PAVAN, 2005; CHAVES, MESQUITA, *et al.*, 2010).

A Figura 7 apresenta as concentrações das determinações de Mn realizadas nas raízes, caules, folhas das plantas de tabaco da variedade 1 e variedade 2 e solo.

Figura 7- Histograma das concentrações de Mn nas raízes, caules, folhas e solo.



Fonte: Autor

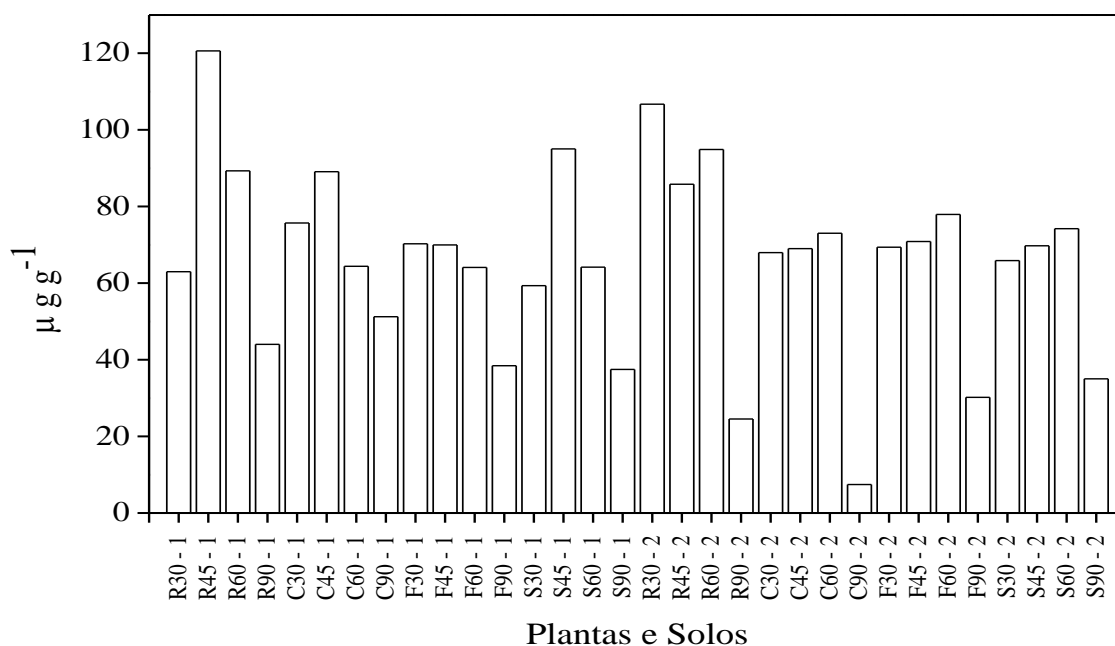
Observa-se através da Figura 7 que as concentrações de Mn nas duas variedades 1 e 2 variaram significativamente com as médias de $1422,38 \pm 380,73$ e $1467 \pm 493,39 \mu\text{g g}^{-1}$ nas raízes, $100,80 \pm 18,51$ e $72,43 \pm 44,86 \mu\text{g g}^{-1}$ nos caules, $233,53 \pm 60,75 \mu\text{g g}^{-1}$ e $226,64 \pm 23,70 \mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas e $368,84 \pm 132,02 \mu\text{g g}^{-1}$ e $334,97 \pm 39,58$ no solo. A ordem de concentração observada foi $R > F > C$, sendo encontrado elevadas concentrações deste íon elementar ($> 1000 \mu\text{g g}^{-1}$) nas raízes muito acima dos encontrados no solo ($< 500 \mu\text{g g}^{-1}$).

Verificou-se uma tendência para diminuição da concentração deste elemento nas raízes, em contraste com a similaridade das concentrações encontradas no solo e nas folhas, o que pode indicar a translocação deste elemento a partir das raízes para as folhas na medida em que o mesmo seja esgotado do solo na rizosfera. Desta forma, este mecanismo pode atuar na compartimentalização do Mn em determinadas partes da planta (MILLALEO, REYES-DÍAZ, *et al.*, 2010).

Assim, o excesso de Mn pode ser tóxico para o tabaco, sendo relacionado com alterações de atividades enzimáticas, absorção e translocação de outros elementos tais como (Ca, Mg, Fe e P), alterando assim as condições normais de estresse oxidativo (DUCIC e POLLE, 2005). O excesso de um íon elementar essencial pode induzir deficiências dos outros elementos não menos importantes. Um exemplo é o excesso de Mn que pode inibir a absorção ferro, a qual produz efeitos tóxicos semelhantes a deficiência de manganês (HUANG, 2010).

A Figura 8 apresenta as concentrações das determinações de Zn realizadas nas raízes, caules, folhas das plantas de tabaco e solo.

Figura 8- Histograma das concentrações de Zn nas raízes, caules, folhas e solo.



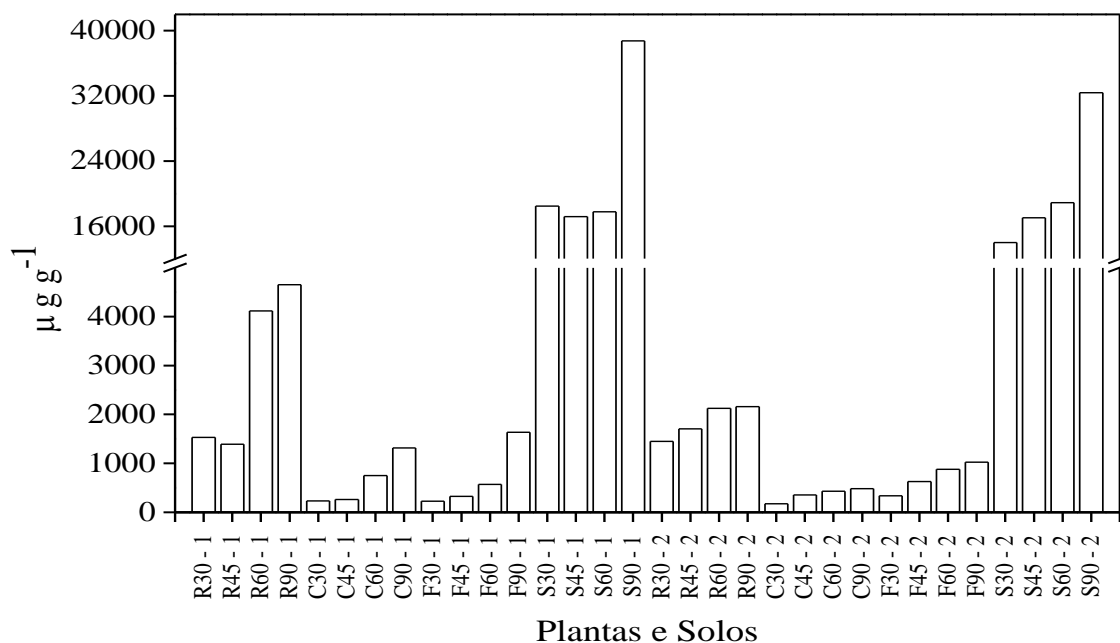
Fonte: Autor

As médias de concentração de Zn nas variedades 1 e 2 foram de $79,22 \pm 33,25$ e $77,98 \pm 36,66 \mu\text{g g}^{-1}$ nas raízes, $70,11 \pm 16,10$ e $54,38 \pm 31,34 \mu\text{g g}^{-1}$ nos caules, $60,70 \pm 15,12 \mu\text{g g}^{-1}$ e $62,10 \pm 21,61 \mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas e $63,99 \pm 23,72 \mu\text{g g}^{-1}$ e $61,21 \pm 17,76$ no solo. O que indica a ordem de concentração $R > C > F$.

Pode ser observado que as concentrações de todos os órgãos da planta seguem diretamente a variação das concentrações no solo, o que significa rápida translocação deste íon elementar a partir do solo para as raízes (MARSOLA, MIYAZAWA e PAVAN, 2005; CHAVES, MESQUITA, *et al.*, 2010). Entretanto a concorrência entre Zn, Cd e Pb, podem interferir na absorção e translocação do Zn analogamente como ocorre em outras plantas (SANTOS, ACCIOLY, *et al.*, 2014).

A Figura 9 apresenta as concentrações das determinações de Fe realizadas nas raízes, caules, folhas das plantas de tabaco e solo.

Figura 9- Histograma das concentrações de Fe nas raízes, caules, folhas e solo.



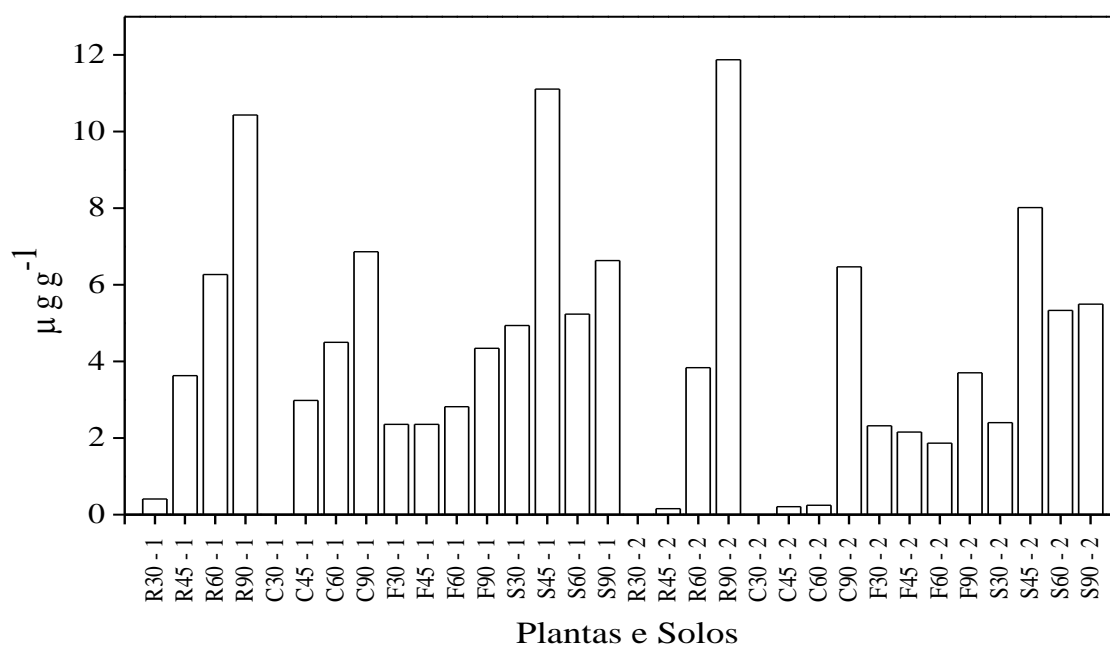
Fonte: Autor

O Fe apresentou respectivamente para variedades 1 e 2 as médias de $2922,43 \pm 17,03,15$ e $1861,10 \pm 344,32 \mu\text{g g}^{-1}$ nas raízes, $640,63 \pm 509,22$ e $361,63 \pm 134,69 \mu\text{g g}^{-1}$ em caules, $691,52 \pm 646,37 \mu\text{g g}^{-1}$ e $718,09 \pm 300,58 \mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas e $23060,21 \pm 10465,25 \mu\text{g g}^{-1}$ e $20588,82 \pm 8116,23$ no solo. Assim, a ordem de concentração é $R > F > C$. Pode-se observar que a concentração deste íon elementar é muito elevado nas raízes acima de $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ de ambas as variedades quando comparada com os demais órgãos da planta. As propriedades químicas do Fe que o tornam adequado para reações redox também o fazem capaz de produzir espécies reativas de oxigênio tóxicas (MARSCHNER, 2012).

Assim sendo, a absorção deste elemento em plantas superiores como por exemplo a *Nicotiana Tabacum*, ocorre por um mecanismo de redução de quelatos férricos na superfície da raiz e a absorção dos íons ferrosos gerados através da membrana plasmática nas raízes, sendo a ocorrência da absorção e armazenamento em função da disponibilidade deste íon elementar no solo (ROBINSON, PROCTER, *et al.*, 1999).

A Figura 10 apresenta as concentrações das determinações de Co realizadas nas raízes, caules, folhas das plantas de tabaco e solo.

Figura 10- Histograma das concentrações de Co nas raízes, caules, folhas e solo.



Fonte: Autor

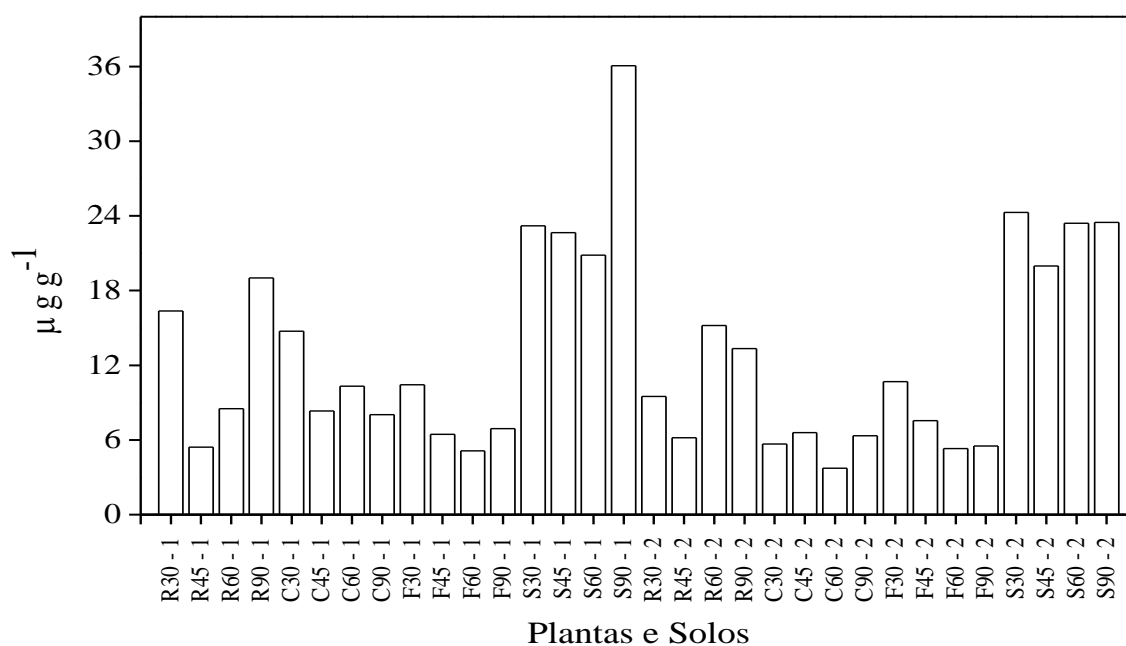
Os níveis médios de cobalto Co encontrados nas variedades 1 e 2 foram, respectivamente, $5,18 \pm 4,24$ e $3,96 \pm 5,56$ $\mu\text{g g}^{-1}$ nas raízes, $3,58 \pm 2,87$ e $1,73 \pm 3,15$ $\mu\text{g g}^{-1}$ nos caules, $2,96 \pm 0,93$ $\mu\text{g g}^{-1}$ e $2,51 \pm 0,81$ $\mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas e $6,97 \pm$

2,84 $\mu\text{g g}^{-1}$ e $5,31 \pm 2,29$ no solo. Assim, a ordem de concentração é $R > F > C$, sendo observado baixas variabilidades de Co nas folhas e acentuado aumento nas concentrações deste íon elementar nas raízes e caule.

O Co apresenta elevada toxicidade para as plantas, sendo demonstrado que $1 \mu\text{g g}^{-1}$ em culturas de feijões foi responsável por efeitos tóxicos, como por exemplo, atrofia, clorose, necrose e morte (HUANG, 2010).

A Figura 11 apresenta as concentrações das determinações de Ni realizadas nas raízes, caules, folhas das plantas de tabaco e solo.

Figura 11- Histograma das concentrações de Ni nas raízes, caules, folhas e solo.



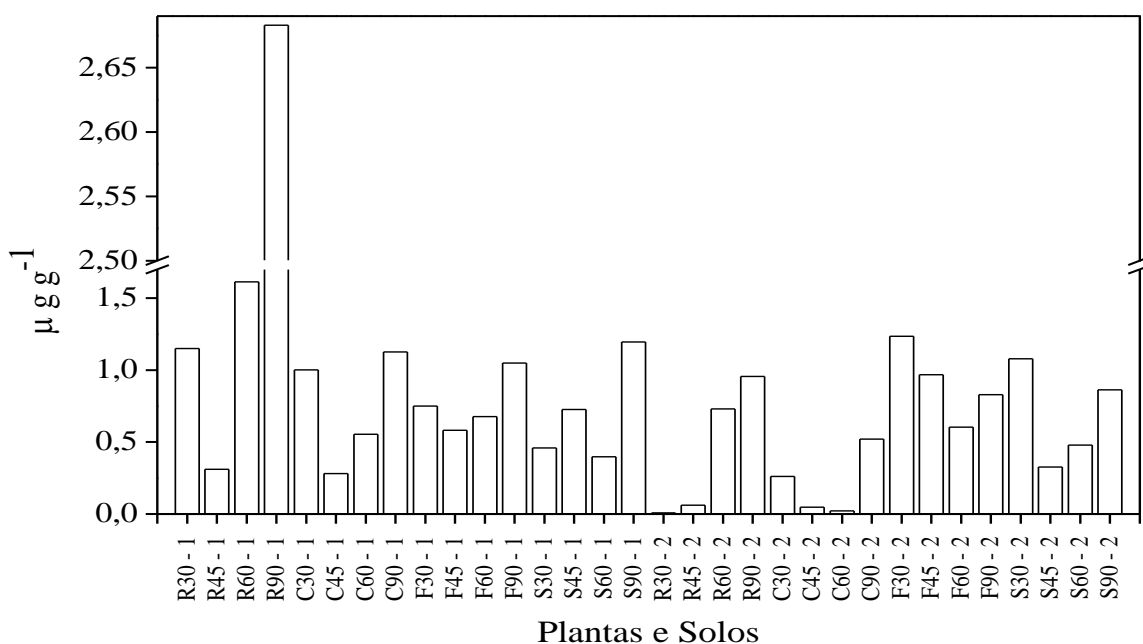
Fonte: Autor

Os níveis médios de níquel Ni encontrados, respectivamente, nas variedades 1 e 2 foram $12,32 \pm 6,41$ e $11,05,29 \pm 4,02 \mu\text{g g}^{-1}$ nas raízes, $10,35 \pm 3,09$ e $5,58 \pm 1,30 \mu\text{g g}^{-1}$ nos caules, $7,32 \pm 2,26 \mu\text{g g}^{-1}$ e $7,26 \pm 2,49 \mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas e $25,69 \pm$

6,98 $\mu\text{g g}^{-1}$ e $22,78 \pm 1,91$ no solo. Dessa maneira, a ordem de concentração é $R > C > F$. Observou-se uma tendência de diminuição da concentração de Ni no decorrer do crescimento das plantas de 10,55 para 6,21 $\mu\text{g g}^{-1}$ em média, o que pode indicar baixa translocação deste íon elementar a partir das raízes, assim como observado em outras plantas (EWAIS, 1997). O Ni forma complexos estáveis com aminoácidos a exemplo da histidina e cisteína. Seu excesso causa toxicidade em dicotiledôneas, tais como a *Nicotiana tabacum*, que é caracterizada por clorose, sendo sintomas semelhantes ao apresentado pela deficiência de manganésio (MENGEL e KIRKBY, 2001).

A Figura 12 apresenta as concentrações das determinações de Cd realizadas nas raízes, caules, folhas das plantas de tabaco e solo.

Figura 12- Histograma das concentrações de Cd nas raízes, caules, folhas e solo.

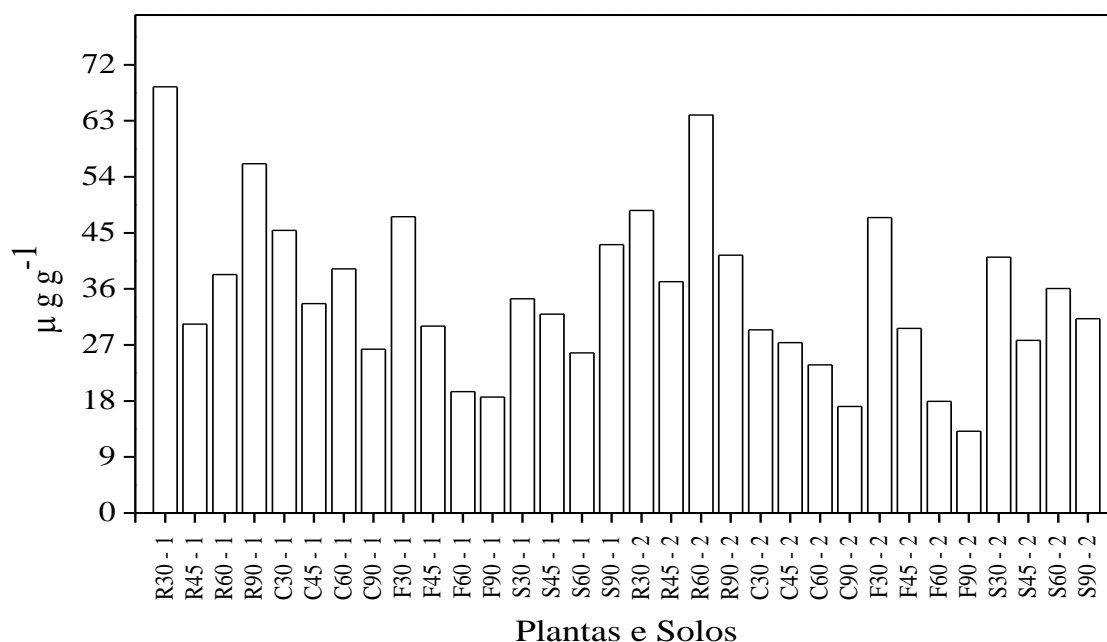


Fonte: Autor

O cádmio (Cd) detectado nas variedades 1 e 2 foi respectivamente $1,43 \pm 0,98$ e $0,43 \pm 0,47 \mu\text{g g}^{-1}$ nas raízes, $0,74 \pm 0,39$ e $0,21 \pm 0,23 \mu\text{g g}^{-1}$ em caules, $0,76 \pm 0,20 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,91 \pm 0,26 \mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas e $0,69 \pm 0,36 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,68 \pm 0,34$ no solo. Assim, a ordem de concentração é $R \geq F > C$, sendo observado que a tendência na concentração deste íon elementar nas plantas não difere da tendência apresentada das concentrações do solo, o que pode indicar elevado potencial de acumulação deste íon elementar em toda a planta. A origem do tabaco pode influenciar na quantidade de Cd presente nos cigarros, devido às condições climáticas, características do solo em diferentes situações de cultivo e processamento do tabaco (LUGON-MOULIN, MARTIN, *et al.*, 2006). A *Nicotiana Tabacum* tende a acumular maiores concentrações de Cd nas folhas quando comparado com caules (MARTIN, BOVET, *et al.*, 2012).

A Figura 13 apresenta as concentrações das determinações de Pb realizadas nas raízes, caules, folhas das plantas de tabaco e solo.

Figura 13- Histograma das concentrações de Pb nas raízes, caules, folhas e solo.



Fonte: Autor

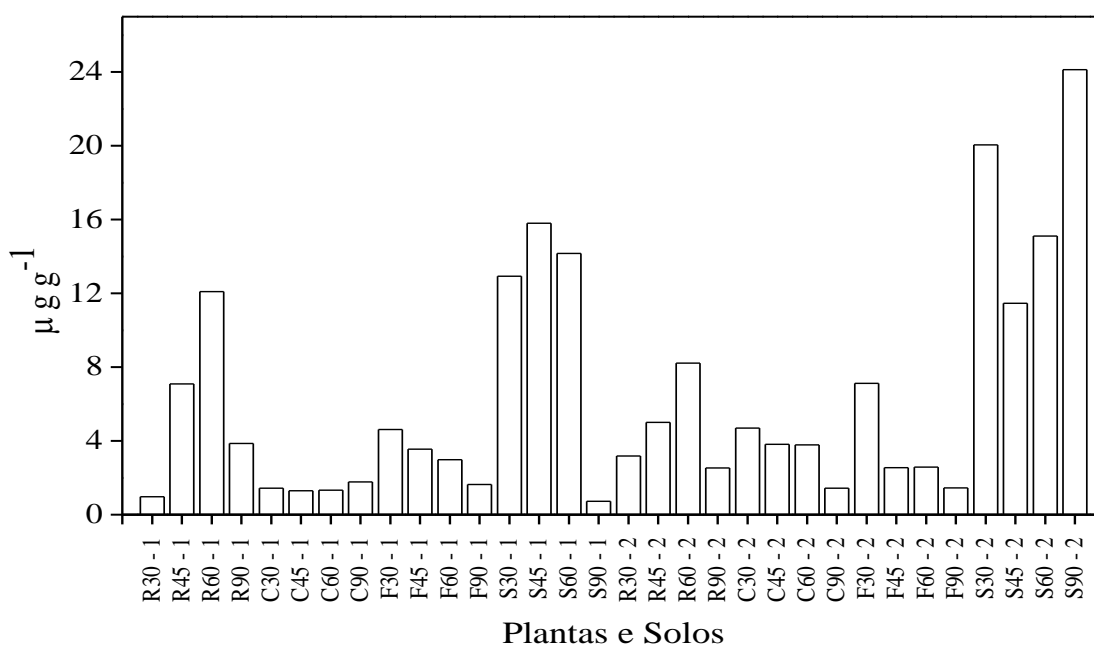
As concentrações médias de Pb detectados nas variedades 1 e 2 foram, respectivamente, $48,31 \pm 17,21$ e $47,78 \pm 11,75 \mu\text{g g}^{-1}$ nas raízes, $36,15 \pm 8,13$ e $24,42 \pm 5,40 \mu\text{g g}^{-1}$ nos caules, $28,93 \pm 13,48 \mu\text{g g}^{-1}$ e $27,05 \pm 15,28 \mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas e $33,79 \pm 7,19 \mu\text{g g}^{-1}$ e $34,03 \pm 5,83$ no solo. Assim, a ordem de concentração foi $R > C > F$, sendo observado um declínio acentuado na concentração das folhas ao decorrer tempo em média de 47,53 para $15,86 \mu\text{g g}^{-1}$, o que pode indicar baixa translocação deste elemento, ocorrendo a deposição de quelatos altamente estáveis nas raízes (CANNATA, BERTOLI, *et al.*, 2013).

Desta forma, as raízes promovem a movimentação de elementos pesados e tóxicos através do solo para a planta (EWAIS, 1997). A distribuição de Pb no solo

não influencia diretamente a concentração de Pb nas folhas, mas pode aumentar concentração deste íon elementar nas raízes (SANTOS, ACCIOLY, *et al.*, 2014).

A Figura 14 apresenta as concentrações das determinações de Cr realizadas nas raízes, caules, folhas das plantas de tabaco e solo.

Figura 14- Histograma das concentrações de Cr nas raízes, caules, folhas e solo.



Fonte: Autor

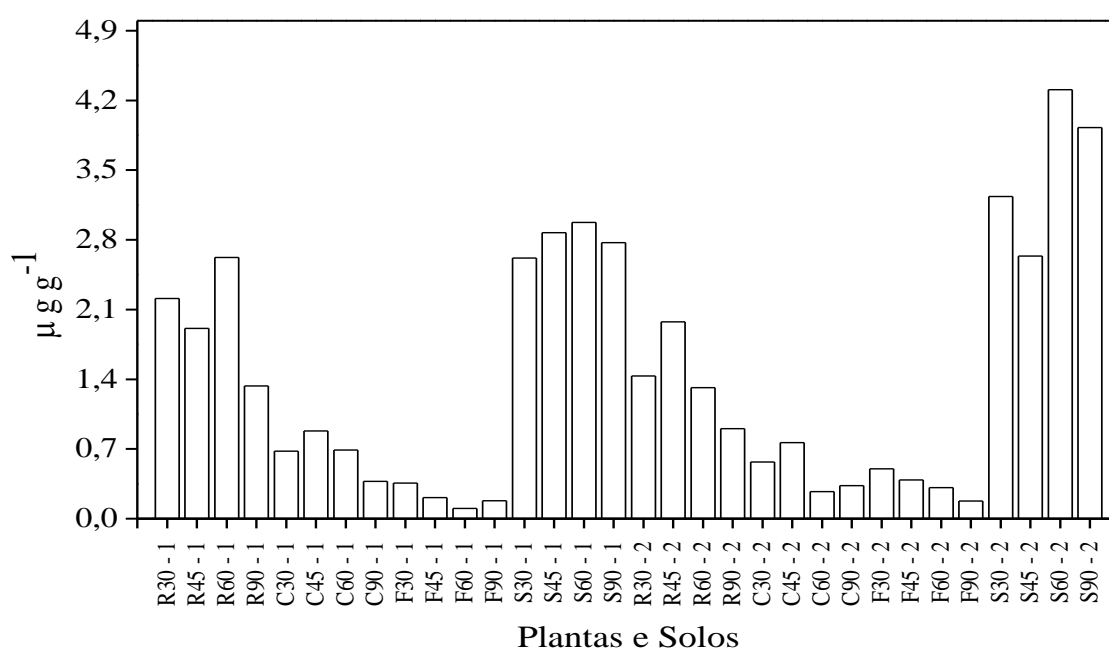
Os valores médios de cromo Cr encontrados, respectivamente nas variedades 1 e 2 foram $6,01 \pm 4,76$ e $4,73 \pm 2,54$ $\mu\text{g g}^{-1}$ nas raízes, $1,46 \pm 0,22$ e $3,43 \pm 1,39$ $\mu\text{g g}^{-1}$ nos caules, $3,19 \pm 1,24$ $\mu\text{g g}^{-1}$ e $3,42 \pm 2,52$ $\mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas e $10,90 \pm 6,88$ $\mu\text{g g}^{-1}$ e $17,68 \pm 5,55$ no solo. Desta forma, a ordem de concentração foi $R > F > C$.

É possível observar através da Figura 14 uma tendência de aumento na concentração deste elemento raízes ao decorrer do tempo de cultivo, sendo observado tendência inversa nos demais órgãos das plantas, o que aponta para

acumulação de Cr nas raízes e o baixo transporte deste íon elementar até partes aéreas. Os sintomas de excesso de Cr dependem da espécie da planta, no milho ocorre atrofia e no tabaco infertilidade aguda (HUANG, 2010).

A Figura 15 apresenta concentrações das determinações de As realizadas nas raízes, caules, folhas das plantas de tabaco e solo.

Figura 15- Histograma das concentrações de As nas raízes, caules, folhas e solo.



Fonte: Autor

Os valores de arsênio (As) detectados, respectivamente nas variedades 1 e 2 foram $2,01 \pm 0,54$ e $1,40 \pm 0,44 \mu\text{g g}^{-1}$ nas raízes, $0,65 \pm 0,20$ e $0,48 \pm 0,22 \mu\text{g g}^{-1}$ nos caules, $0,21 \pm 0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,34 \pm 0,13 \mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas e $2,80 \pm 0,15 \mu\text{g g}^{-1}$ e $3,52 \pm 0,74$ no solo. Assim, a ordem das concentrações são $R > C > F$. É possível observar através da Figura 15 um declínio nas concentrações das folhas no decorrer do cultivo, não sendo observado redução significativa de As no solos, o que pode

indicar a baixa translocação deste íon através das raízes. Este elemento em seu estado de oxidação As^{5+} é um análogo não-funcional de fosfato, sendo absorvido através de transportadores de fosfato, no interior das células, onde é reduzido a As^{3+} através da enzima arsenato redutase. Neste estado de oxidação o As reage com grupos sulfidríla presente em resíduos de cisteína, ocasionando interferência nas funções de proteínas (BIENERT, THORSEN, *et al.*, 2008).

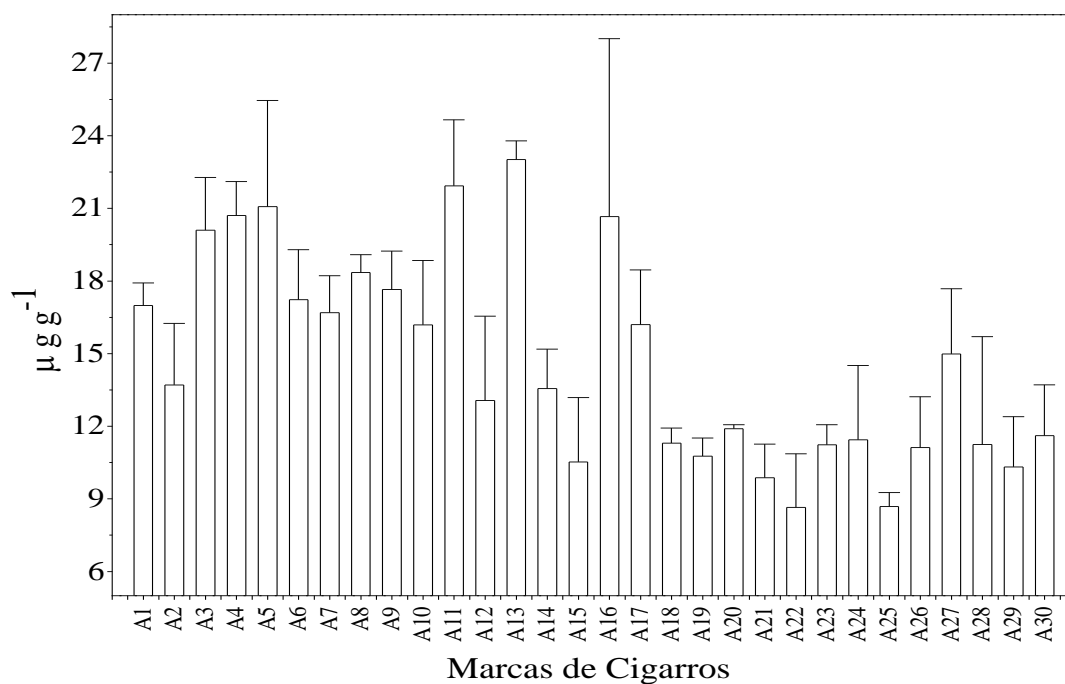
5.3. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM CIGARROS CONTRABANDEADOS NO BRASIL.

A seguir serão mostrados os valores médios e seus respectivos intervalos de confiança para as determinações de elementos em cigarros contrabandeados sendo identificadas as trinta marcas de A1 até A30.

5.3.1. Cobre

A Figura 16 apresenta concentrações de Cu nas trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus respectivos intervalos de confiança a 95%.

Figura 16- Histograma das concentrações de Cu em cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

A média e desvio padrão dos valores encontrados para o Cu foi $14,68 \pm 4,0 \mu\text{g g}^{-1}$. Destacam-se as marcas A13 e A11 com as respectivas concentrações $23,0 \pm 0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ e $21,93 \pm 1,0 \mu\text{g g}^{-1}$, estas duas marcas juntas foram responsáveis pelo volume de aproximadamente 1,2 milhões de unidades de cigarros apreendidos entre 2010 a 2013 (RFB, 2013; KÖNIG e ANTONELLI, 2014). Estas concentrações de Cu representam um valor sete vezes superiores ao encontrado em cigarros legalizados e falsificados nos Estados Unidos com os valores médios de ($3,7$ e $2,9 \mu\text{g g}^{-1}$) respectivamente, e cigarros legalizados na Turquia com ($2,4 \mu\text{g g}^{-1}$) (BARLAS, UBAY, *et al.*, 2001; SWAMI, JUDD e ORSINI, 2009).

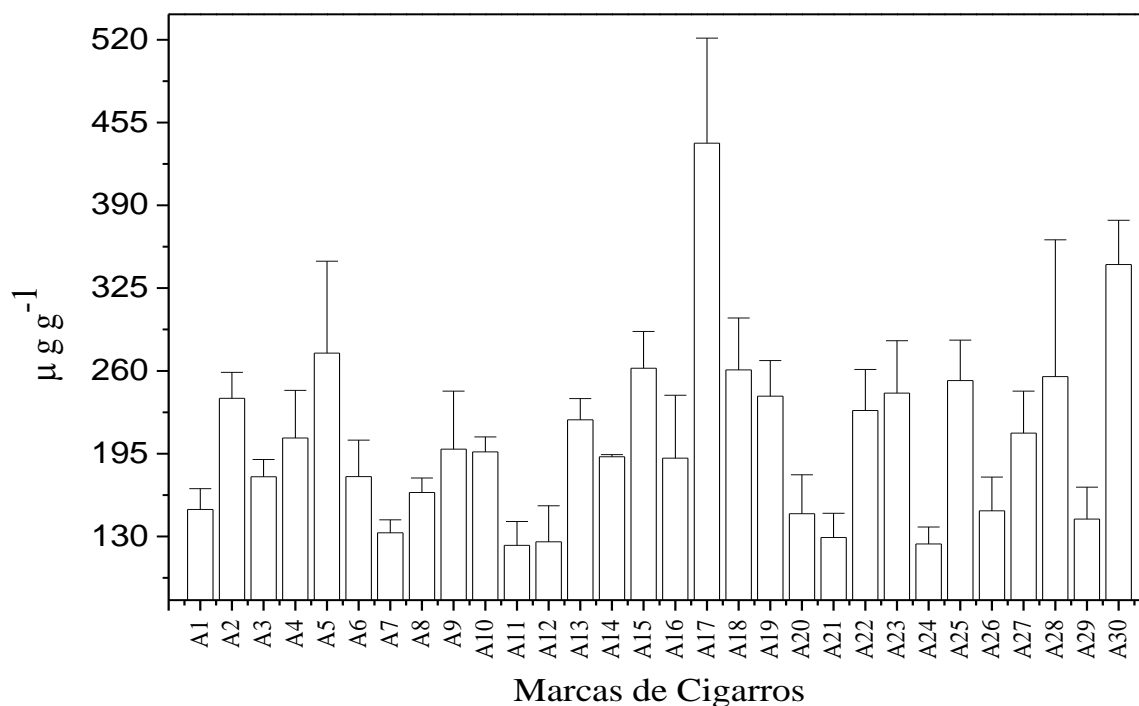
Aproximadamente 0,71 a 1,7% do Cu são transferidos para fumaça do cigarro, e portanto podem ser absorvidos através do sistema respiratório de fumantes ativos

e passivos (RODGMAN e PERFETTI, 2013). Foi descrito na literatura a existência de uma correlação significativa entre os níveis plasmáticos de Cu e a peroxidação lipídica em fumantes, a qual se trata da degradação oxidativa de lipídeos por radicais livres, sendo o íon Cu^{2+} um potente catalizador para as reações de Fenton, nas quais são produzidos radicais a partir de um composto instável como por exemplo o peróxido de hidrogênio, desta forma é possível que ocorra um aumento na produção de radicais livres em alguns órgãos de fumantes (BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005; RODGMAN e PERFETTI, 2013).

5.3.2. Manganês

A Figura 17 apresenta concentrações de Mn nas trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus respectivos intervalos de confiança a 95%.

Figura 17- Histograma das concentrações de Mn em cigarros contrabandeados.



Fonte: O autor

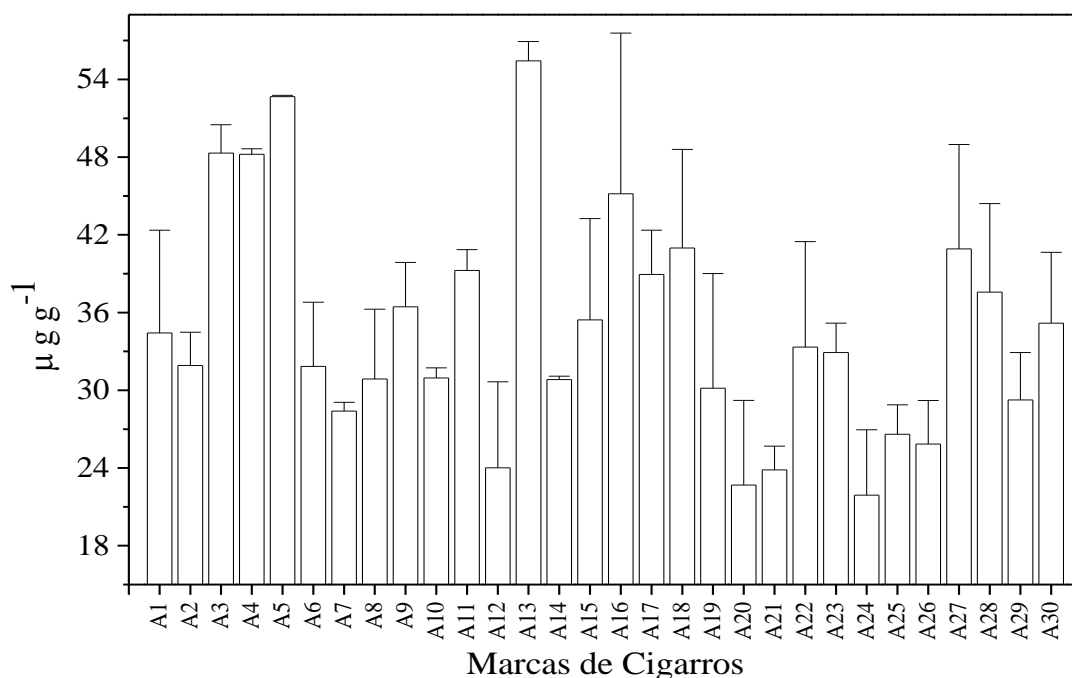
A média e desvio padrão dos valores encontrados para o Mn foi de $206,75 \pm 68,6 \mu\text{g g}^{-1}$. Destacam-se as marcas A17, A30 e A5 com as respectivas concentrações de $438,8 \pm 33,2 \mu\text{g g}^{-1}$; $343,48 \pm 34,8 \mu\text{g g}^{-1}$ e $274,1 \pm 29,0 \mu\text{g g}^{-1}$. As marcas A17 e A5 possuem em suas composições aditivos de Cravo e menta respectivamente. A marca A15 corresponde a decima sétima marca de cigarro mais apreendida no ano de 2012 com cerca de 15,7 milhões de unidades. Estas concentrações de Mn foram superiores ao encontrado em cigarros vendidos legalmente no Paquistão com a média de $(45,03 \mu\text{g g}^{-1})$, e a marca A17 possui cerca de duas vezes acima do valor encontrado em cigarros falsificados no Reino Unido com valor de $226 \mu\text{g g}^{-1}$ (AJAB, YASMEEN, *et al.*, 2008; STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005).

Aproximadamente 0,004 a 0,006% do Mn presente no tabaco é transferido para a fumaça, sendo absorvido pelo sistema respiratório e sistema digestivo através da deglutição e sistema digestivo (RODGMAN e PERFETTI, 2013). A exposição a elevadas concentrações de Mn leva a um grave quadro toxicológico. O Mn preferencialmente se acumula nos gânglios em adultos e pode causar a doença conhecida como manganismo, que possui sintomas semelhantes à doença de Parkinson. Testes realizados em ratos com dopagem controlada entre (5 a 20 $\mu\text{g g}^{-1}$) de Mn durante 8 dias apresentaram deficiência motora. Além disso, a neurotoxicidade pode ser associada ao desenvolvimento de doenças neurodegenerativas, tais como Alzheimer, esclerose lateral amiotrófica (CORDOVA, AGUIAR-JR, *et al.*, 2013).

5.3.3. Zinco

A Figura 18 apresenta concentrações de Zn nas trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus respectivos intervalos de confiança a 95%.

Figura 18- Histograma das concentrações de Zn em cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

A média e desvio padrão dos valores de Zn foi de $34,81 \pm 8,56 \mu\text{g g}^{-1}$. Destacam-se as marcas A13 e A5 com as respectivas concentrações de $55,4 \pm 0,6$ e $48,2 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$, estas duas marcas apresentaram concentrações semelhantes aos encontrados em estudos realizados em cigarros legalizados na Índia ($27,0 \mu\text{g g}^{-1}$), Irã ($27,02 \mu\text{g g}^{-1}$) e cigarros falsificados no Reino Unido ($49,0 \mu\text{g g}^{-1}$) (STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005; VERMA, YADAV e SINGH., 2010; POURKHABBAZ e POURKHABBAZ., 2012). A marca A13 foi a responsável por 0,6 milhões de unidades apreendidas entre 2010 a 2013 e a marca A5 em conjunto com a marca A9 foram as responsáveis por cerca de 192,36 milhões de unidades em 2012 (RFB, 2013; KÖNIG e ANTONELLI, 2014).

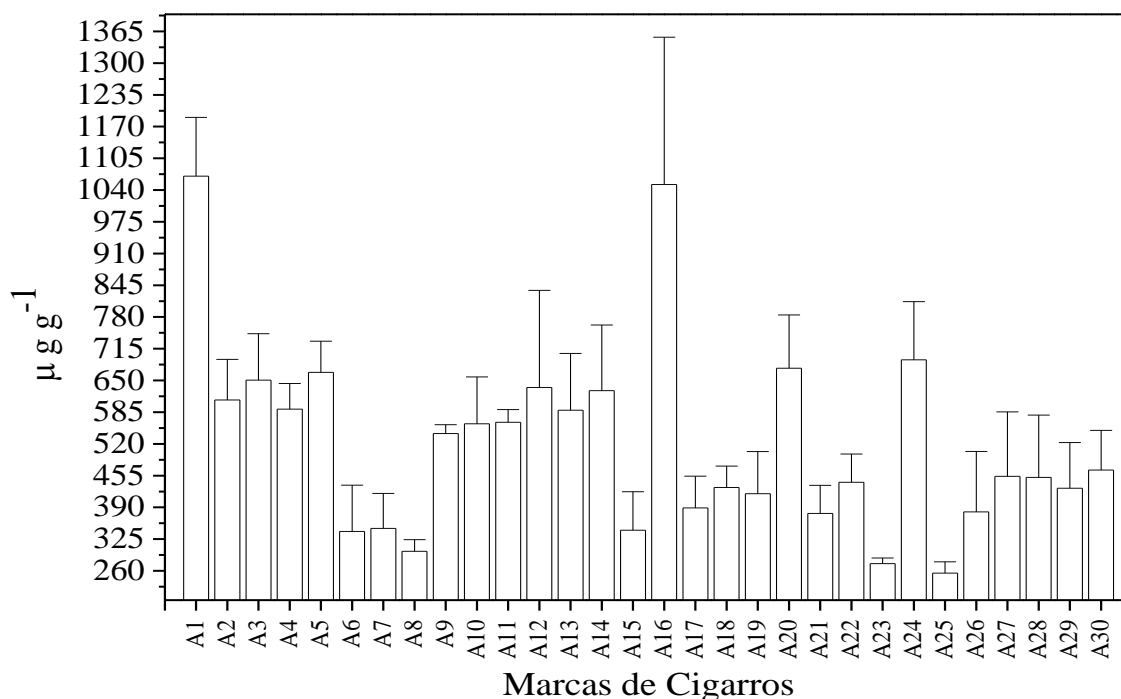
Estudos demonstram que as exposições a altas doses de Zn em curto prazo causam cólicas estomacais, náuseas e vômitos. A exposição crônica a elevadas concentrações de Zn podem provocar anemia, danos no pâncreas, além disso, a alta concentração desse íon elementar no organismo interfere diretamente na absorção do Cobre que também é um íon elementar essencial em concentrações traço no organismo (PLUM, RINK e HAASE., 2010).

Cerca de 70% do Zn presente no cigarro é transferido para a fumaça do cigarro, entretanto o problema aparente está na redução nos teores de Zn no sangue, pois este compete diretamente com o Cd, a qual induz a expressão de metalotioneínas, a qual é uma proteína que contribui no controle e transporte de elementos em níveis traços, porém pode se ligar tanto ao Cd como ao Zn (BERNHARD, ROSSMANN e WICK, 2005).

5.3.4. Ferro

A Figura 19 apresenta concentrações de Fe nas trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus respectivos intervalos de confiança a 95%.

Figura 19- Histograma das concentrações de Fe em cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

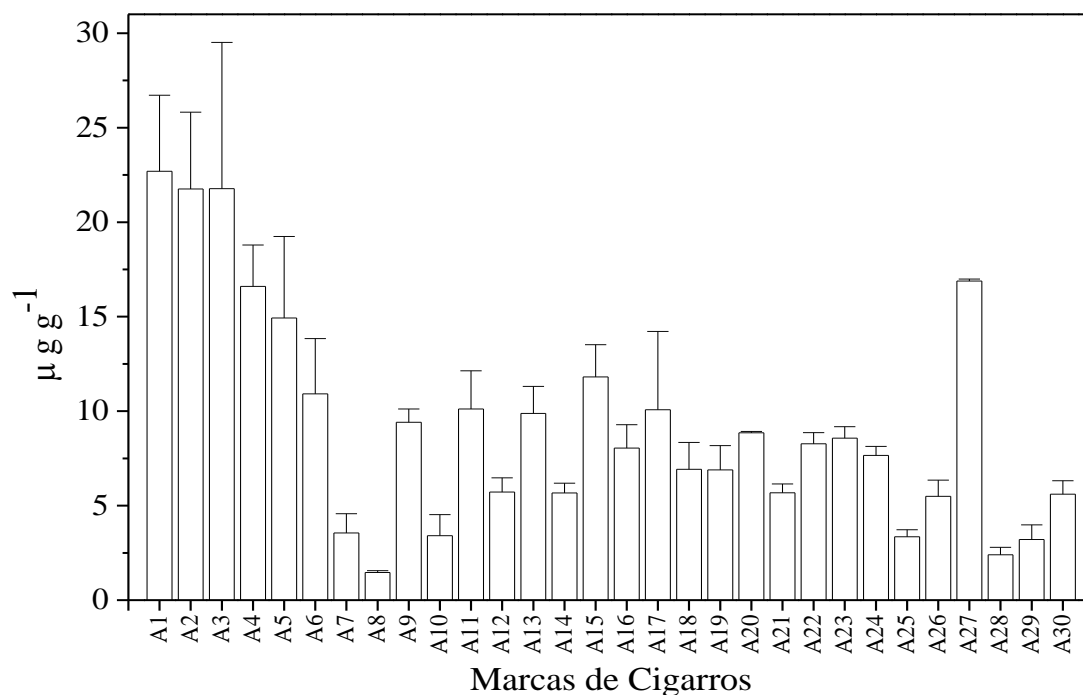
A média e desvio padrão dos valores de Fe encontrado foi de $520,86 \pm 191,14 \mu\text{g g}^{-1}$. Destacam-se as marcas A1 e A16 que apresentaram as respectivas concentrações $1068,4 \pm 48,4$ e $1051,3 \pm 121,5 \mu\text{g g}^{-1}$, estas duas marcas contem aproximadamente duas vezes mais Fe quando comparado com os valores encontrados em cigarros falsificados no Reino Unido ($588 \mu\text{g g}^{-1}$) e cerca de três vezes maior que o encontrado em cigarros legalizados e produzidos no mesmo país ($346 \mu\text{g g}^{-1}$) (STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005). As marcas A1 e A16 foram responsáveis pelo volume de (1,4 e 1,8 milhões de unidades apreendidas) durante o período de 2010 a 2013 (KÖNIG e ANTONELLI, 2014).

Aproximadamente 0,014 a 1,3% do Fe presente no tabaco é transferido para fumaça do cigarro e pode ser absorvido pelo sistema respiratório (RODGMAN e PERFETTI, 2013). O ferro é um elemento essencial em organismos vivos, porém é tóxico em doses elevadas e pode ser um indício de falsificação quando em excesso no tabaco (RFB, 2002; STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005). Possivelmente estão relacionados ao uso indiscriminado de fertilizantes com altas concentrações deste íon elementar, água de irrigação contaminada, local e uso de equipamentos inadequados para o processamento da matéria prima e também o cultivo em áreas contaminadas por indústrias de transformação (RFB, 2002; BOLAN e DURAISAMY., 2003; GALDURÓZ, NOTO, *et al.*, 2005; STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005).

5.3.5. Cobalto

A Figura 20 apresenta as concentrações de Co nas trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus respectivos intervalos de confiança a 95%.

Figura 20- Histograma das concentrações de Co em cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

A média e desvio padrão dos valores de Co foi de $9,2 \pm 5,71 \mu\text{g g}^{-1}$. Destacam-se as marcas A1, A2 e A3 com as respectivas concentrações de $22,70 \pm 1,6$; $21,70 \pm 1,6$ e $21,8 \pm 3,1 \mu\text{g g}^{-1}$, e corresponde acima de vinte vezes ao encontrado em cigarros legalizados na Índia com valores de $0,91 \mu\text{g g}^{-1}$ (VERMA, YADAV e SINGH., 2010). A marca A2 foi a marca mais apreendida em 2012 com mais de 519,5 milhões de unidades e a marca A3 foi décima sexta marca mais apreendida com cerca de 1,8 milhões de unidades (RFB, 2013).

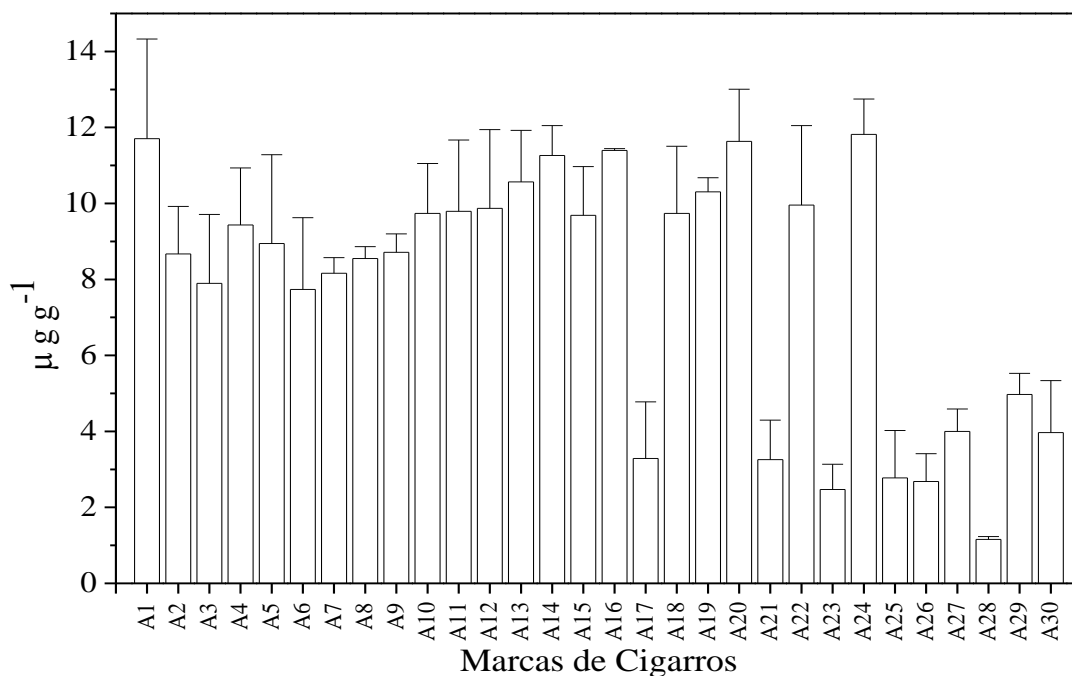
Aproximadamente entre 0,01 a 48,0 ng de Co por cigarro são transferidos para a fumaça, e portanto representa uma fonte de exposição diária de fumantes ativos e passivos a este elemento (US-CDCP, 2010). Seu excesso possivelmente reduz a

atividade da tireoide (BARCELOUX e BARCELOUX, 1999). Estudos realizados com a ingestão controlada de Co em ratos provocaram um aumento na incidência de neoplasias bronquiolares e alveolares, além de ocorrer um aumento na feocromocitoma adrenal nas fêmeas, sendo este um tipo de tumor que dificilmente responde a radioquimioterapia (IARC, 2006; VERMA, YADAV e SINGH., 2010; PAPPAS, 2011).

5.3.6. Níquel

A Figura 21 apresenta as concentrações de Ni nas trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus respectivos intervalos de confiança a 95%.

Figura 21- Histograma das concentrações de Ni em cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

A média e desvio padrão dos valores encontrados para o Ni foi de $7,81 \pm 3,2 \mu\text{g g}^{-1}$. Destacam-se as marcas A1, A20 e A25 que apresentaram as respectivas concentrações $11,7 \pm 1,1$; $11,6 \pm 0,5$ e $11,8 \pm 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo que as marcas A25 e A20 foram respectivamente responsáveis por 77,6 e 27,3 milhões de unidades de cigarros apreendidas em 2012, o que corresponde a terceira e décima quarta marcas mais apreendidas no Brasil. Estas concentrações são superiores às encontradas na literatura em diversos países, com valores cerca de quatro vezes aos encontrados em cigarros legalizados na Índia $3,6 \mu\text{g g}^{-1}$ e cinco vezes ao encontrado em cigarros comercializados legalmente na China $2,23 \mu\text{g g}^{-1}$ (O'CONNOR, LI, *et al.*, 2010; VERMA, YADAV e SINGH., 2010).

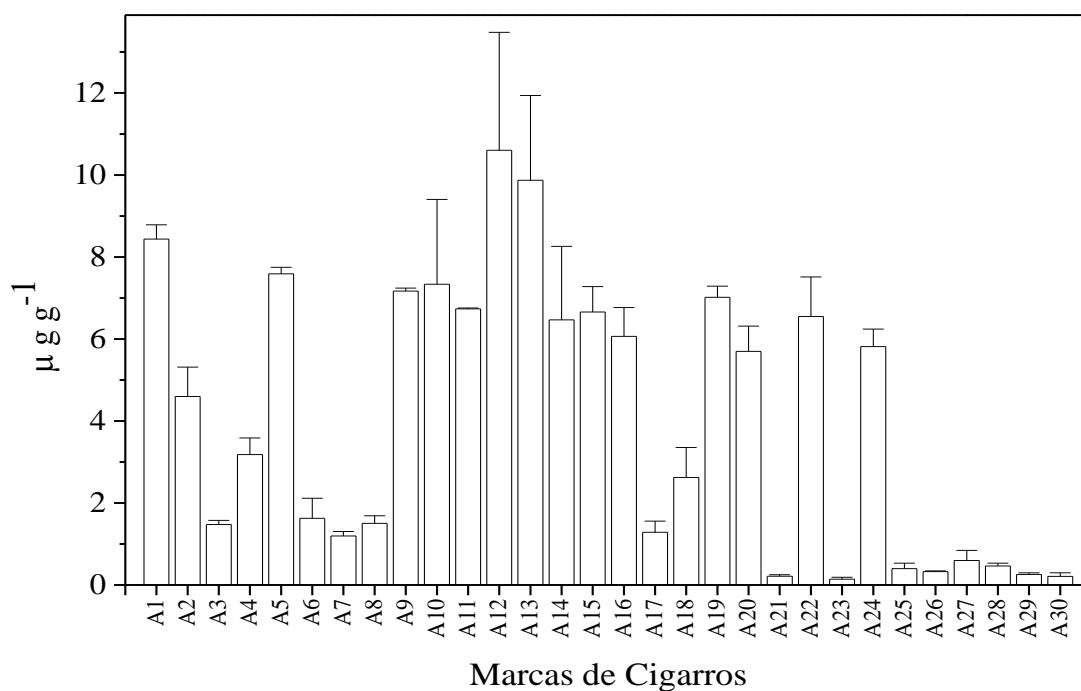
A fumaça do tabaco pode ser considerada uma fonte de exposição ao Ni, estudos observaram concentrações significativamente maiores deste íon elementar em pulmões de fumantes quando comparado com não fumantes (TSUCHIYAMA, HISANAGA, *et al.*, 1997). Aproximadamente 20% do Ni presente no tabaco é transferida para a corrente principal da fumaça, e cerca de 20 a 35% é absorvido nos pulmões (TORJUSSEN, ZACHARIASEN e ANDERSEN, 2003; ATSDR, 2005). O Ni é um agente genotóxico, atuando em reações que causam mutações no DNA. Estudos apontam para toxicidade no desenvolvimento de fetos e recém-nascidos. Os principais efeitos sobre a saúde são alergias de pele, fibrose pulmonar, problemas nos rins, envenenamento do sistema cardiovascular (DENKHAUS e SALNIKOW, 2002). O Ni é apontado pela *International Agency for Research*

on Cancer (IARC) como um íon elementar altamente cancerígeno, principalmente para os tumores de pulmão e cavidade nasal (DAS, DAS e DHUNDASI, 2008).

5.3.7. Cádmio

A Figura 22 apresenta concentrações das determinações de Cd realizadas nas trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus respectivos intervalos de confiança a 95%.

Figura 22- Histograma das concentrações de Cd em cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

A média e desvio padrão dos valores de Cd encontrado foi de $4,07 \pm 3,25 \mu\text{g g}^{-1}$.
¹. Destaca-se a marca A12 com a concentração de $10,60 \pm 2,87 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo superior ao dobro do encontrado em estudo sobre cigarros franceses legalizados com valor de $4,38 \mu\text{g g}^{-1}$ (AGBANDJI, PATRICK, *et al.*, 2012). A marca A12 corresponde a

cerca de 62,8 milhões de unidades e corresponde a 4,24% do volume das apreensões de cigarros em 2012 (RFB, 2013).

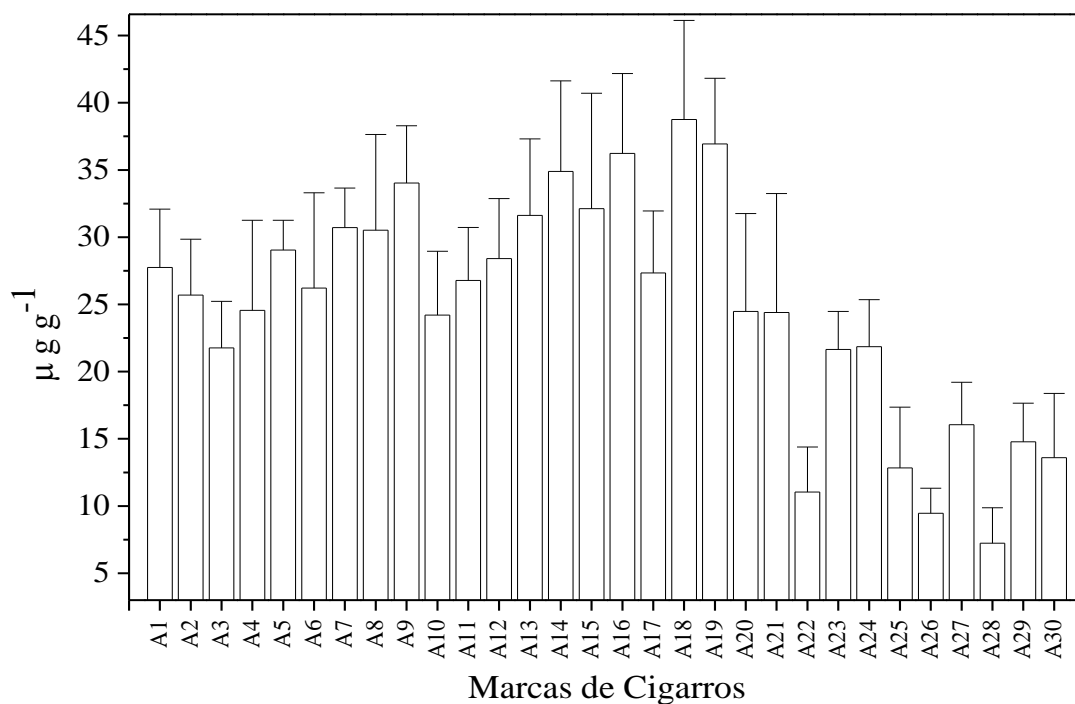
Na queima do cigarro cerca de 33% do Cd é incorporado a fumaça (SIDORCZUK, BRZÓSKA, *et al.*, 2008). Aproximadamente 25 a 50% deste elemento presente na fumaça é absorvida pelo organismo (NNOROM, OSIBANJO e OJI-NNOROM, 2005). Desta forma pode contribuir para o acúmulo deste íon elementar no organismo de fumantes ativos e passivos.

Estudos demonstram que o Cd acumula-se em diversos órgãos do corpo humano e interferem diretamente nas reações envolvendo as células. Parte do mecanismo ocorre pela indução de espécies reativas com oxigênio e contribui para o desenvolvimento de doenças tais como anemia, neurodegeneração, disfunção pulmonar e renal, câncer, doença vascular, hipertensão, doenças coronárias, enfarte do miocárdio, osteoporose, doença de Parkinson, doença de Alzheimer (JOHNSON, 2001).

5.3.8. Chumbo

A Figura 23 apresenta concentrações das determinações de Pb realizadas nas trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus respectivos intervalos de confiança a 95%.

Figura 23- Histograma das concentrações de Pb em cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

A média e desvio padrão dos valores de Pb encontrado foi de $24,83 \pm 8,3 \mu\text{g g}^{-1}$.¹ Destaca-se a marca A18 com a concentração de $38,70 \pm 2,9 \mu\text{g g}^{-1}$, o que representa acima de duas vezes ao encontrado em marcas de cigarros mais consumidas legalmente no Paquistão com média de $14,53 \mu\text{g g}^{-1}$ (AJAB, YASMEEN, *et al.*, 2008). A marca A18 foi a décima oitava marca de cigarros mais apreendida em 2012 e corresponde a um volume de 15,7 milhões de unidades (RFB, 2013).

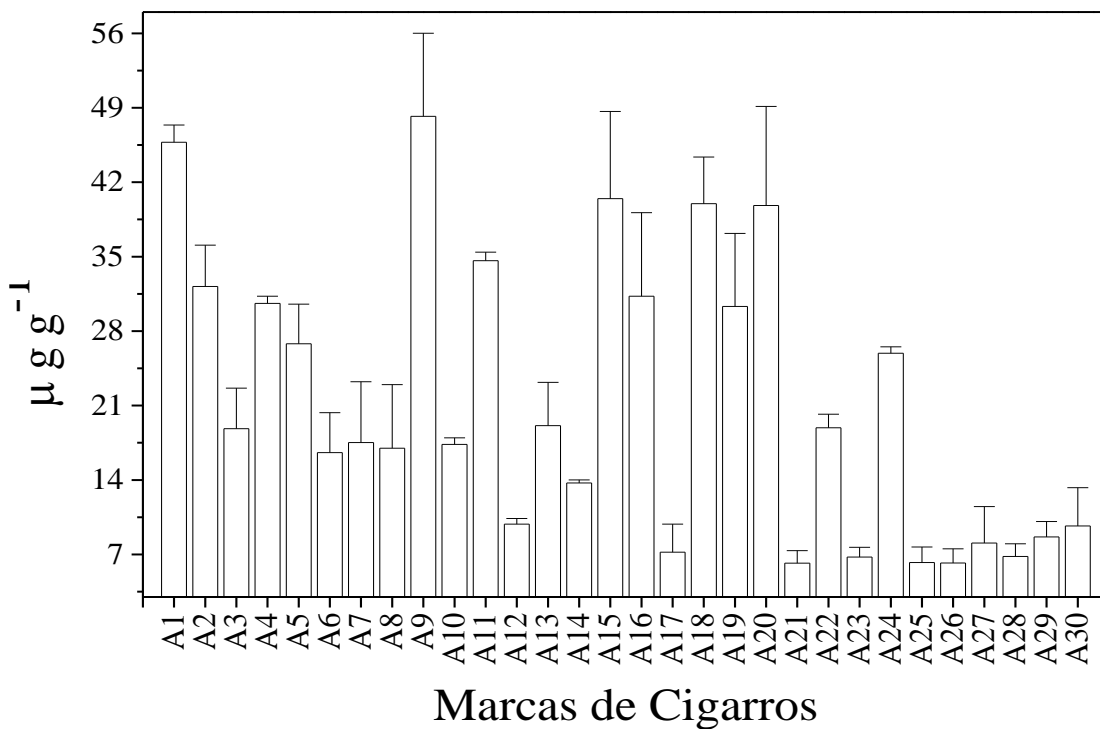
Aproximadamente 2 a 6 % do Pb presente no tabaco é transferido para a fumaça do cigarro sendo absorvido pelo sistema respiratório e transferido para diversos tecidos do corpo humano (CARUSO, O'CONNOR, *et al.*, 2013; AJAB, YAQUB,

et al., 2014). O Pb é um elemento extremamente tóxico e capaz de gerar efeitos graves sobre o cérebro, rins, sistema nervoso e células vermelhas do sangue. Pesquisas relacionaram o aumento nos níveis deste elemento com a redução no quociente de inteligência e recentemente associaram o chumbo presente no tabaco ao mau desenvolvimento de fetos (MASSADEH, ALALI e JARADAT., 2005).

5.3.9. Cromo

A Figura 24 apresenta concentrações das determinações de Cr realizadas nas trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus respectivos intervalos de confiança a 95%.

Figura 24- Histograma das concentrações de Cr em cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

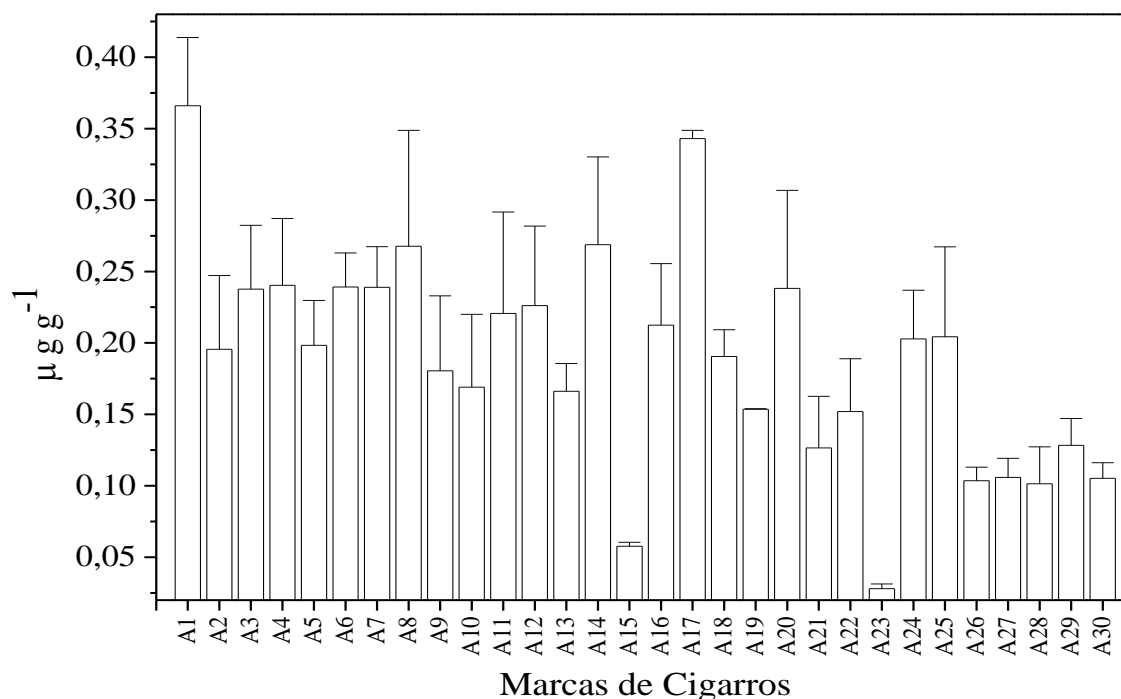
A média e desvio padrão do valor de Cr encontrado foi de $21,35 \pm 8,34 \mu\text{g g}^{-1}$. Destaca-se a marca A9 a qual apresentou a média de concentração de $48,2 \pm 3,1 \mu\text{g g}^{-1}$, o que corresponde acima de onze vezes a maior média encontrada na literatura que foi de (3,5 e $2,3 \mu\text{g g}^{-1}$) em cigarros falsificados e legalizados no Reino Unido respectivamente (STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005). A marca A9 corresponde a 12,9% do volume de apreensões em 2012, e corresponde a mais de 192,3 milhões de unidades, sendo a segunda marca mais apreendida (RFB, 2013).

Cerca de 0,43 a 1,74 % do Cr é transferido para a fumaça, e portanto pode ser absorvido pelo organismo de fumantes ativos e passivos (CARUSO, O'CONNOR, *et al.*, 2013; RODGMAN e PERFETTI, 2013). O Cr ataca o trato respiratório e sua toxicidade aguda está relacionada a dificuldades na respiração, tosse, formação de úlceras, perfuração do septo nasal, bronquite crônica, diminuição da função dos pulmões e pneumonia (SOBASZEK, *et al.*, 2000; CAGLIERI, *et al.*, 2006).

5.3.10. Arsênio

A Figura 25 apresenta concentrações das determinações de As realizadas nas trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus respectivos intervalos de confiança a 95%.

Figura 25- Histograma das concentrações de As em cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

Através dos resultados apresentados na Figura 25 verifica-se que 46,6% das amostras apresentaram concentrações acima de $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$. Estudo realizado com o mesmo objetivo em tabaco de cigarros legalizados no Brasil encontraram ($0,09 \pm 0,02 \mu\text{g g}^{-1}$) (VIANA, GARCIA e MENEZES-FILHO, 2011). Comparando com a média de íons As determinado em cigarros contrabandeados $0,19 \pm 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ é possível observar que a média de As é o dobro da concentração encontrada em cigarros legalizados. Assim destaca-se as marcas A1 e A17 que apresentaram respectivamente as concentrações mais elevadas de íons As $0,366 \pm 0,019$ e $0,343 \pm 0,002 \mu\text{g g}^{-1}$. A marca A1 foi a responsável pelo volume de 1,4 milhões de cigarros

apreendidos entre o período de 2010 a 2013 (RFB, 2013; KÖNIG e ANTONELLI, 2014).

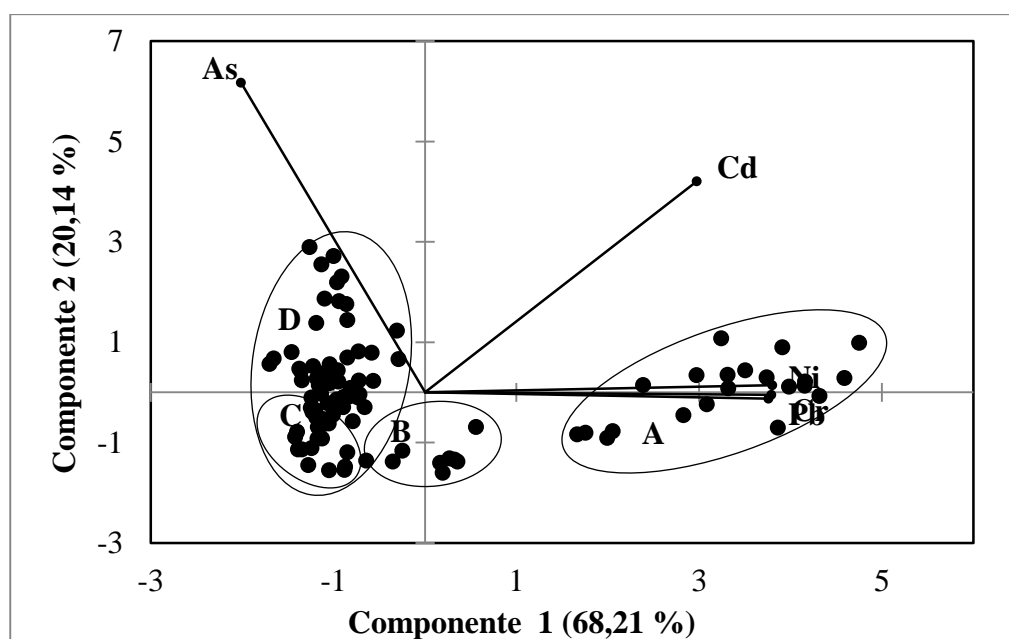
A marca A17 possui aditivos de cravo, a qual propiciam tragadas mais intensas devido a presença de eugenol, o qual é um anestésico natural e diminui a irritação causada pelos componentes do cigarro, favorecendo a absorção de outras substâncias tóxicas como por exemplo o Arsênio (MALSON, LEE, *et al.*, 2003). O cigarro de cravo aumenta cerca de 13 a 20 vezes o risco de problemas pulmonares e na Indonésia aproximadamente 81,1% dos casos de câncer pulmão são diagnosticados em fumantes de cigarros de cravo (PRIGNOT, SASCO, *et al.*, 2008). Cerca de 20% do As é transferido para a fumaça (ASTDR, 2007). Isso representa aproximadamente 1,5 a 21,0 ng/cigarro (US-CDCP, 2010). Assim, pode ocorrer necrose celular após intensa absorção de compostos arsenicais (NORDBERG, FOWLER e NORDBERG, 2014). Isso ocorre porque os íons de As induzem supressões de DNA causando anomalias cromossômicas, atuando como um agente mutagênico secundário, genotóxico e cancerígeno, exercendo sua toxicidade através da inativação de várias enzimas (CASARETT e DOULL, 2008).

Os íons de As também são agentes cardiotoxicos e possuem elevada afinidade por proteínas contendo grupos sulfidril, que estão envolvidos diretamente no metabolismo celular, sendo que a arteriosclerose e doença de blackfoot, a qual trata-se de um distúrbio vascular periférico que resulta em gangrena das extremidades

do corpo, e ambas são associadas à contaminação por arsênio (GONTIJO e BITTENCOURT, 2005; CASARETT e DOULL, 2008).

A Figura 26 apresenta o gráfico de Análise de Componentes Principais (ACP) relacionando as concentrações dos elementos com maior potencial tóxico (As, Ni, Cd, Pb e Cr), dos cigarros contrabandeados, cigarros legalizados no Brasil, Reino Unido, Estados Unidos, Paquistão e cigarros falsificados do Reino Unido e Estados Unidos (STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005; SWAMI, JUDD e ORSINI, 2009; VIANA, GARCIA e MENEZES-FILHO, 2011; MUSHARRAF, SHOAIB, *et al.*, 2012).

Figura 26- Análise de Componentes Principais em cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

Os dados foram autoescalados na média e desvio padrão, devido a grande diferença entre as concentrações encontradas entre os elementos estudados. Através

da Figura 26 é possível verificar que as marcas de cigarros contrabandeadas (A1; A2; A3; A4; A5; A6; A7; A8; A9; A10; A12; A13; A14; A15; A16; A18; A19; A20; A22 e A24) presentes no aglomerado de ponto (A) possuem as maiores concentrações dos elementos Ni, Cr, Pb e Cd, sendo que as marcas A9 e A1 possuem as maiores médias conjuntas de concentrações destes elementos.

O Aglomerado (D) contém dados dos cigarros legalizados do Brasil, Paquistão, Estados Unidos e Reino Unido. Os cigarros legalizados do Reino Unido possuem elevados teores de arsênio seguido por cigarros legalizados do Paquistão. O aglomerado (C) representa cigarros falsificados do Reino Unido e Estados Unidos e cigarros legalizados no Brasil e Estados Unidos. O aglomerado B representa as marcas de cigarros contrabandeadas (A11; A17; A21; A23; A25; A26; A27; A28; A29 e A30) que apresentaram concentrações intermediárias de Ni, Cr, Pb, Cd e As e possuem similaridade com cigarros legalizados do Brasil e Estados Unidos e Cigarros falsificados dos Estados Unidos e Reino Unido.

Desta forma é possível verificar através da Figura 26 que acima de 65% das marcas de cigarros contrabandeados possuem elevadas concentrações dos elementos tóxicos como Ni, Cr, Pb e Cd. Assim, a inalação desses elementos via a fumaça de cigarro pode contribuir para aumentar a concentração destes agentes tóxicos em fumantes ativos e passivos e ocasionar riscos à saúde, devido serem classificados como cancerígenos pela *IARC* (STEPHENS, CALDER e NEWTON, 2005; IARC,

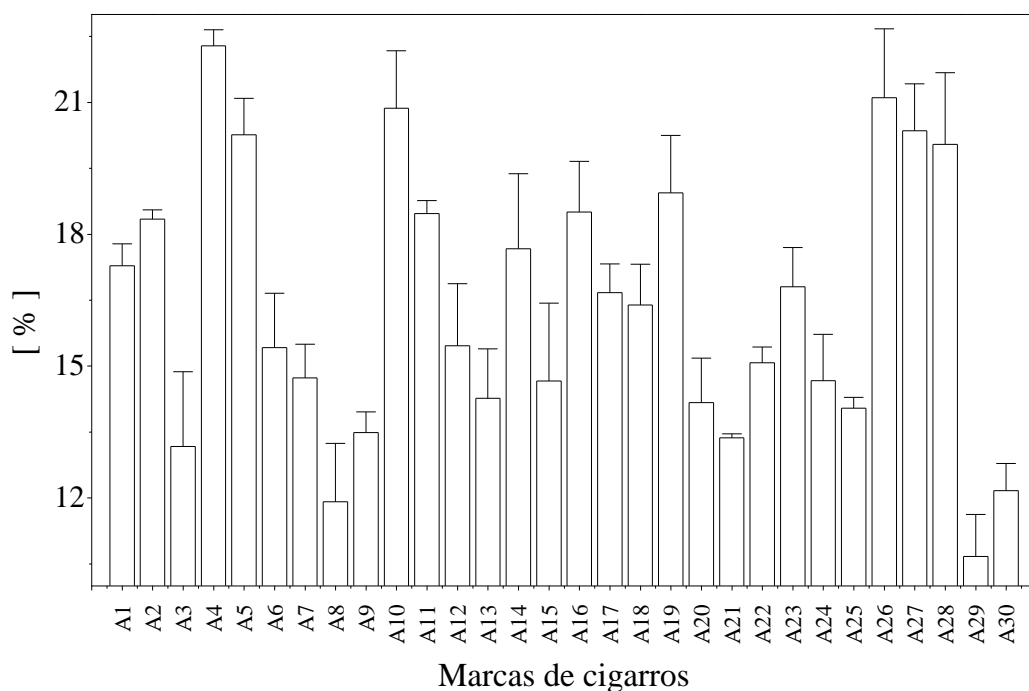
2006; CAGLIERI, GOLDONI, *et al.*, 2006; VIANA, GARCIA e MENEZES-FILHO, 2011).

5.4. ESTUDO SOBRE A QUALIDADE DOS CIGARROS CONTRABANDEADOS E DISTRIBUÍDOS NO BRASIL

5.4.1. Determinações gravimétricas

A Figura 27 apresenta o teor de umidade e seus intervalos de confiança a 95% para trinta marcas de cigarros contrabandeados.

Figura 27- Histograma do teor (%) de umidade.



Fonte: Autor

De acordo com os resultados apresentados na Figura 27 é possível verificar que 50% das amostras apresentaram umidade acima de 14% (massa úmida). Das quais podem-

se destacar as marcas A4 $22,3 \pm 0,4\%$ e A26 $21,1 \pm 1,6\%$ que possuem os maiores teores de umidade e estão acima daquele descrito como ideal (12 a 14%) para cigarros industrializados (WIGAND, 2006; RODGMAN e PERFETTI, 2013). As marcas A4 e A 26 estão entre as 13 mais apreendidas em 2012, com um total de apreensão de (29,73) e (56,01) milhões de unidades respectivamente (RFB, 2013).

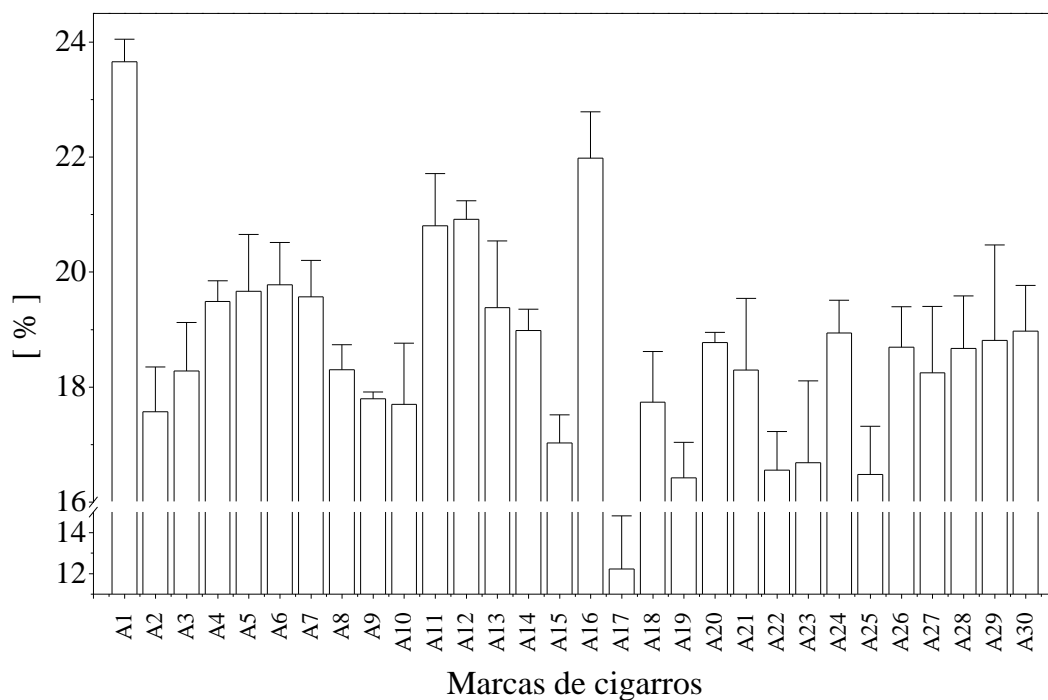
A umidade é um parâmetro importante para se determinar a qualidade do tabaco industrializado, pois quando a umidade está em excesso favorece a proliferação de fungos e acelera a degradação dos cigarros, produzindo substâncias indesejadas que alteram o sabor e odor (MOSHE, ONO, *et al.*, 2000; WIGAND, 2006).

A elevada umidade contribui para o aumento no tamanho das partículas de fumaça, a qual influencia as condições de absorção dos compostos químicos que são rapidamente transferidos para os tecidos. Desta forma, partículas maiores que $0,3 \mu\text{m}$ podem ser absorvidas diretamente na boca e garganta (US-SURGEON GENERAL, 2010). AJAB *et al* (2014) determinaram os teores de umidade em 20 marcas de cigarros comercializados legalmente no Paquistão. Os resultados mostraram que 10 marcas de origem paquistanesa apresentaram valor médio de 10,28% de umidade e para 10 marcas importadas e comercializadas legalmente neste mesmo país a média foi de 8,84%. Em cigarros legalizados nos Estados Unidos a média do teor de umidade encontrado foi de (13 a 15%) (TAEBUNPAKUL, LIU, *et al.*, 2011; CARUSO, O'CONNOR, *et al.*, 2013). Assim é possível observar que as marcas A4 e A26 possuem em média 7,7% acima do observado para cigarros dos Estados Unidos e 12,1% acima

do observado em cigarros no Paquistão. Desta forma a característica observada pode acelerar o processo de decomposição do tabaco alterando sua composição, produzindo substâncias indesejadas e possivelmente aumentando a distribuição de nicotina e outros componentes da fumaça do cigarro, através do aumento no tamanho das partículas.

A Figura 28 apresenta o teor de cinzas e seus intervalos de confiança a 95% de trinta marcas de cigarros contrabandeados.

Figura 28- Histograma do teor (%) cinzas totais.



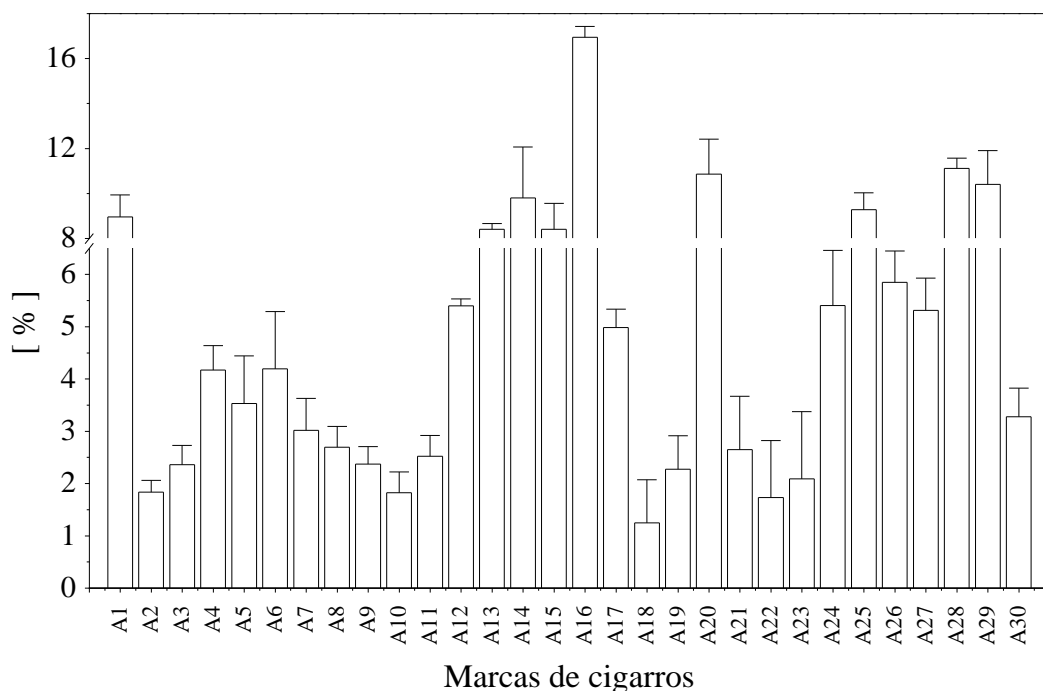
Fonte: Autor

Através da Figura 28 é possível observar que 96% das amostras apresentaram teores de cinzas acima da norma recomendada, a qual possui limite máximo de 12% (ANVISA, 2010). Destacando-se as marcas A1 $23,7 \pm 0,4\%$, A11 $20,8 \pm 0,9\%$, A12

20,9 ± 0,3% e A16 21,9 ± 0,8% que apresentaram as maiores porcentagens do teor de cinzas totais. No período entre 2010 a 2013 foram apreendidos os volumes de A1 (1,4); A11 (0,6); A12 (168,2) e A16 (1,8) milhões de unidades (RFB, 2013; KÖNIG e ANTONELLI, 2014). O teor de cinzas pode ser utilizado como indicador da quantidade de sais minerais e possíveis adulterações por compostos inorgânicos (ARAÚJO, MERCURI, *et al.*, 2006). Teores elevados de cinzas sugerem a presença de substâncias inorgânicas como por exemplo óxidos metálicos e silicatos (NOLLET, 2004).

A Figura 29 apresenta o teor de cinzas insolúveis e seus intervalos de confiança a 95% de trinta marcas de cigarros contrabandeados.

Figura 29- Histograma do teor (%) de cinzas insolúveis.



Fonte: Autor

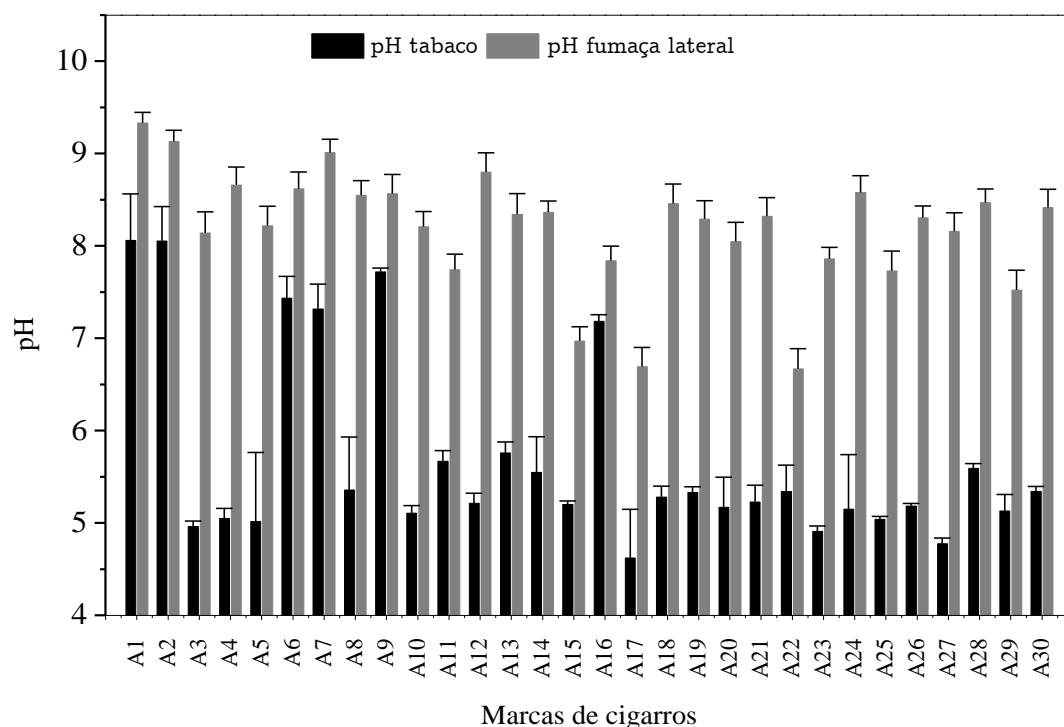
Através da Figura 29 é possível verificar que 33% das amostras possuem acima de 4% do teor de cinzas insolúveis que é o limite máximo recomendado como práticas ideais de higiene para produtos (ANVISA, 2010). Destacam-se as marcas A16 $16,9 \pm 0,5\%$, A28 $11,1 \pm 0,4\%$ e A20 $10,9 \pm 1,5\%$ que apresentaram os maiores teores de cinzas insolúveis.

As marcas A16 e A28 juntas foram responsáveis por cerca de 2,4 milhões de cigarros apreendidos entre 2010 a 2013 (KÖNIG e ANTONELLI, 2014). A marca A20 foi a décima quarta mais apreendida em 2012 representando cerca de 1,8% do volume total apreendido neste período (RFB, 2013). A determinação de cinzas insolúveis indica para presença de sujidades pesadas como por exemplo silicatos presentes no solo, decorrentes de práticas inadequadas de higiene durante o processo de industrialização e armazenamento (NOLLET, 2004).

5.4.2. Determinações de pH

A Figura 30 apresenta os valores médios de pH do tabaco e pH da fumaça lateral de trinta marcas de cigarros contrabandeados e seus intervalos de confiança a 95%.

Figura 30- Histograma do pH do tabaco e fumaça lateral.



Fonte: Autor

A Figura 30 mostra que 90% das marcas apresentaram pH da fumaça lateral acima de 7,0, e considerando o projeto de lei que pretende proibir a comercialização de cigarros que produzem fumaça alcalina, estas marcas são mais nocivas para a saúde (CONGRESSO NACIONAL, 2013). Desta forma, pode-se destacar que as marcas A1 $8,2 \pm 0,1\%$ e A2 $8,1 \pm 0,1$ possuem os maiores valores de pH do tabaco e as marcas A1 $9,3 \pm 0,1$ e A2 $9,2 \pm 0,1$ são as mais alcalinas em relação a fumaça liberada pelo cigarro. A marca A2 foi a mais apreendida em 2012 com um total de 519,9 milhões de unidades, o que corresponde a cerca de 35% do volume total de apreensões (RFB, 2013).

O pH do tabaco é importante, pois dependendo da acidez ou alcalinidade, a nicotina pode estar presente sob formas diferentes de protonação (HAUSTEIN e

GRONEBERG, 2010). Diversas substâncias como por exemplo açúcares e aromatizantes são adicionadas intencionalmente para disfarçar o sabor e odor desagradável e tornar o cigarro atrativo (HAUSTEIN e GRONEBERG, 2010). Por este motivo a ANVISA vem estudando a possibilidade de eliminar ou de reduzir a adição destes produtos em tabaco de cigarros (ANVISA, 2012).

Além disso, alguns aditivos como por exemplo sais de amônio podem alterar o pH do tabaco e conseqüentemente o pH da fumaça do cigarro (CREIGHTON, 1988; HAUSTEIN e GRONEBERG, 2010). A nicotina diprotonada encontra-se na faixa de pH de (0 a 5) na forma de sal ligado e não extraível, a forma intermediária monoprotônica está na faixa de (3 a 9) e a forma livre e desprotonada encontra-se na faixa de (7 a 12) (CREIGHTON, 1988).

Desta forma, é possível observar que o pH do tabaco e da fumaça lateral da marca de cigarros contrabandeados A2 a qual foi a mais apreendida em 2012 é potencialmente uma fonte de nicotina desprotonada. Esta conformação da nicotina em pH 7 a 12 é a forma com maior grau de disponibilidade para o organismo, sendo absorvida facilmente por membranas biológicas (CREIGHTON, 1988; HAUSTEIN e GRONEBERG, 2010). Assim é possível que usuários desta marca tornem-se cada vez mais dependentes químicos devido a possível maior oferta de nicotina.

5.4.3. Determinações de sujidades

A Tabela 7 apresenta o número de sujidades leves observado em 20 unidades de cigarros, o que representa $13,6 \pm 2,0$ g de tabaco analisado para cada marca.

Tabela 7 – Quantidade de cigarros contaminados por quantidade total de sujidade.

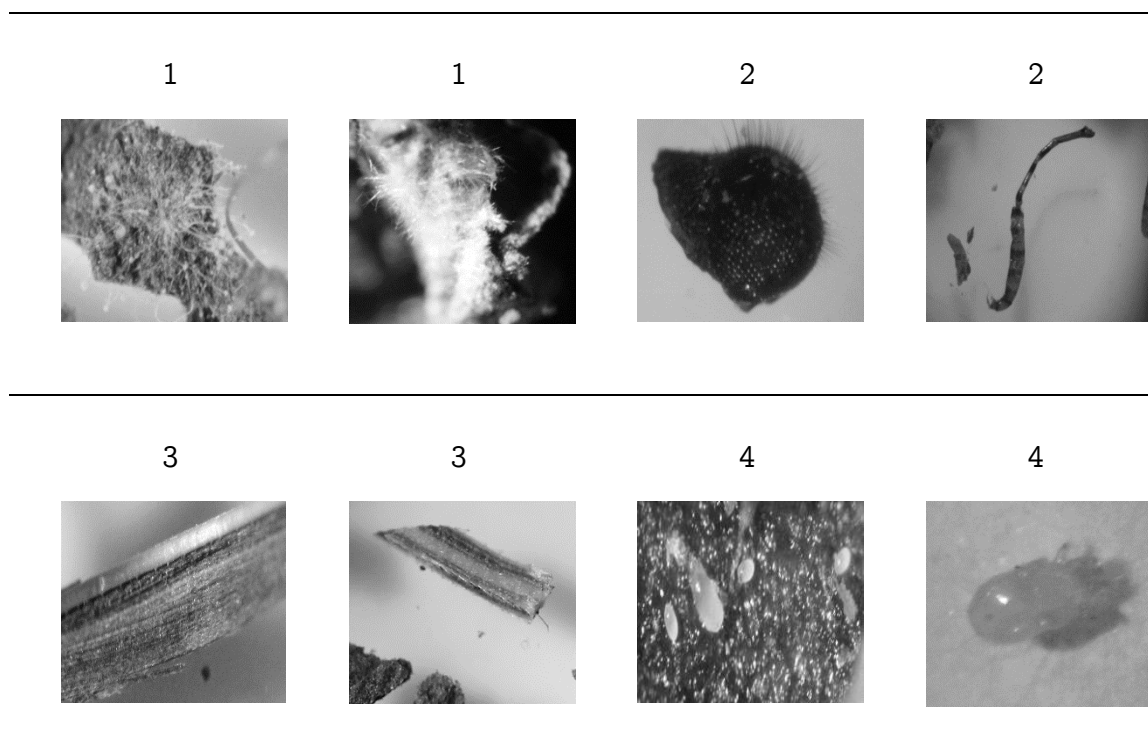
	Fungos	Fragmentos de insetos	Gramíneas	Ácaros
A1	2 - In	-	-	-
A2	-	-	2 - In	-
A3	4 - In	2 - 2	2 - In	-
A4	8 - In	4 - 4	-	-
A5	-	4 - 4	-	-
A6	-	4 - 4	-	4 - 8
A9	-	-	-	19 - In
A10	10 - In	2 - 2	-	4 - 10
A11	5 - In	2 - 2	4 - In	-
A12	-	2 - 2	-	-
A13	-	2 - 2	9 - In	-
A14	-	3 - 4	-	15 - In
A15	-	-	4 - In	-
A16	19 - In	-	-	-
A17	-	-	7 - In	-
A19	-	2 - 3	-	6 - 21
A20	-	-	4 - In	-
A23	-	-	2 - In	-
A24	2 - In	-	-	6 - 16
A26	-	-	-	19 - In
A27	9 - In	2 - 2	-	8 - 20
A28	2 - In	2 - 2	10 - In	-
A29	-	2 - 2	-	9 - 24
A30	-	2 - 2	-	-

Fonte: O autor

In = quantidade incontável de sujidades.

A Figura 31 apresenta os principais tipos de sujidades encontradas nas trinta marcas de cigarros contrabandeados por meio de análise de microscopia.

Figura 31- Tipos de contaminantes detectados nos cigarros contrabandeados.



Fonte: Autor

(1) Fungos; (2) fragmentos de insetos; (3) Gramíneas; (4) Ácaros.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, 30% das marcas apresentaram contaminação por fungos. As marcas A16 e A10 apresentaram respectivamente, (95 e 50%) de cigarros contaminados por colônias de fungos como apresentado no item 1 da Figura 31. A marca A10 foi responsável por aproximadamente 64,6 milhões de unidades apreendidas 2012, o que corresponde a quarta marca mais apreendida durante o período (RFB, 2013).

Em uma pesquisa realizada nos Estados Unidos em 14 diferentes marcas de cigarros, foi observado que 37% das amostras estavam contaminadas por fungos

(VERWEIJ, KERREMANS, *et al.*, 2000). A exposição aos esporos dos fungos no ar é considerada como um importante fator de risco para adquirir infecções principalmente em pacientes com sistema imunológico debilitado (KWON-CHUNG e SUGUI, 2013).

Foram encontrados fragmentos de insetos em 46,6% das marcas. Destacam-se as marcas A4, A5 e A6 que apresentaram 20% de amostras contaminadas. Entre 2010 a 2013 foram apreendidas cerca de 654,2 milhões de unidades destas 3 marcas juntas. Segundo ANVISA (2014), fragmentos de insetos significam práticas inadequadas de manipulação desses materiais e devem ter quantidades máximas de 1 fragmento a cada 10 g de material analisado. Neste sentido é possível verificar que as marcas, A4, A5 e A6 excedem cerca de 3 vezes o valor indicado como boas práticas de higiene.

Foram encontradas folhas diferentes das folhas de tabaco, como por exemplo, gramíneas (Poaceae) em 46,5% das marcas analisadas. Sendo que, as marcas A28 e A13 apresentaram os maiores índices de contaminação por este tipo de sujidade com 50 e 45%, respectivamente (GAZZIERO, BRIGHENTI, *et al.*, 2006). As marcas A28 e A13 juntas foram responsáveis pelo volume de 1,2 milhões de unidades apreendidas entre os anos de 2010 a 2013 (RFB, 2013; KÖNIG e ANTONELLI, 2014).

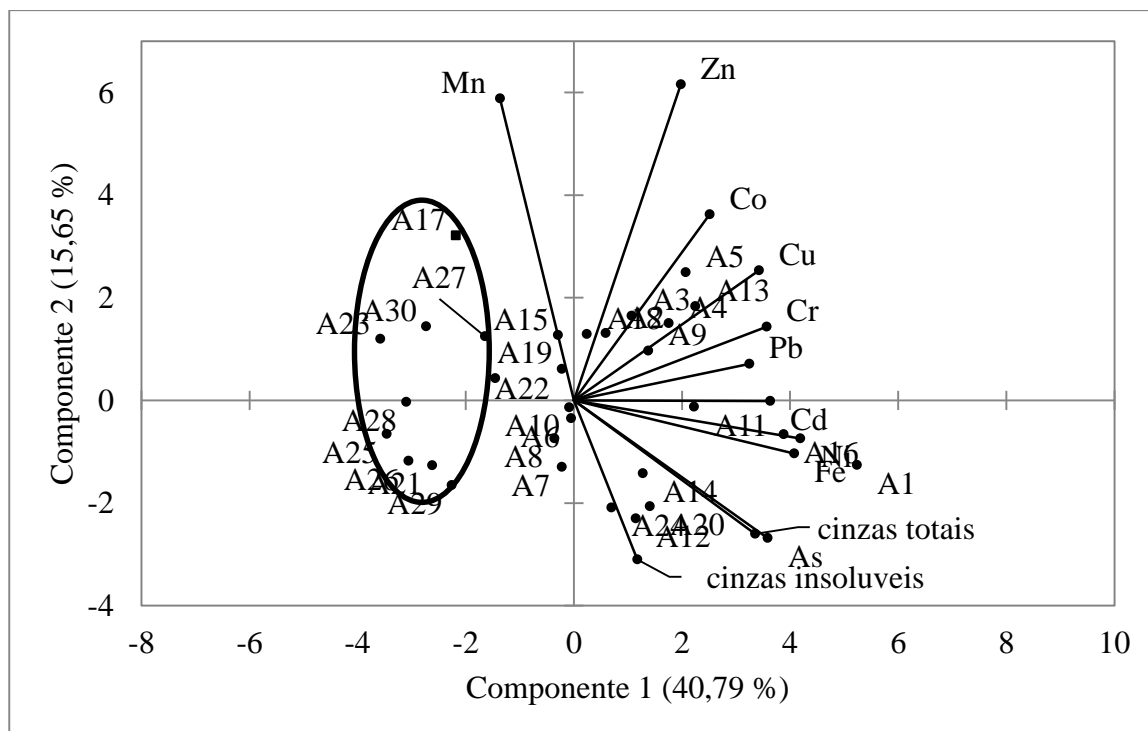
As gramíneas não representam um perigo para a saúde das pessoas que as consomem na forma de cigarro, porém são um indicativo de que o produto foi

produzido sem condições sanitárias ideais. Neste caso, durante a produção dos cigarros, plantas diferentes do tabaco podem ser introduzidas como agente de volume (RFB, 2002).

Foram encontrados ácaros em 30% das marcas analisadas, sendo que as marcas A9 e A26 apresentaram contaminações por ácaros em 95% das amostras. Estas marcas foram responsáveis por A9 (13%) e A26 (3,8%) do volume de apreensões em 2012 (RFB, 2013).

A Figura 32 apresenta os resultados da ACP relacionando as concentrações de Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr, Pb, Ni e As e o teor de cinzas totais e cinzas insolúveis para as trinta marcas de cigarros contrabandeados.

Figura 32- Análise de Componentes Principais.



Fonte: Autor

É possível observar que as marcas (A17; A21; A23; A25; A26; A27; A28; A29 e A30) que apresentaram maior similaridade com cigarros legalizados do Brasil e possuem baixas concentrações de Cd, Cr, Pb, Ni e As relacionados no item B da Figura 26, são as mesmas marcas apresentadas na Figura 32 relacionadas aos menores teores de cinzas totais e cinzas insolúveis. E desta forma as marcas A1, A9, A10, A12, A13, A15, A16, A19 e A20 são as marcas de cigarros contrabandeados com maior teor de elementos tóxicos.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos concluiu-se que 65% das marcas de cigarros contrabandeados possuem elevadas concentrações de elementos, com valores de até onze vezes maior para o Cr, Ni, Cd e Pb. Foi observado que 46,6% das marcas apresentaram o dobro da concentração média de As encontrado em cigarros brasileiros legalizados.

Foram observados as seguintes ordens de concentração dos elementos estudados nos órgãos das plantas de tabaco Cu ($R > F > C$); Mn ($R > F > C$); Pb ($R > C > F$); Zn ($R > C > F$); Fe ($R > F > C$); Ni ($R > C > F$); Cd ($R \geq F > C$); As ($R > C > F$); Cr ($R > F > C$) e Co ($R > F \geq C$). Foi observado que os elementos Cr, Ni, Pb e As acumulam-se em maiores concentrações nas raízes. O Cd acumula-se em todos os órgãos da planta, principalmente nas folhas e raízes. Não foram

observadas diferenças significativas através do teste U para as absorções dos elementos entre as duas variedades estudadas.

Em 90% das marcas foram determinados pH da fumaça alcalina, sendo que a marca com maior volume de apreensões foi o segundo cigarro mais alcalino. Em 96% das marcas foram encontrados elevados teores de cinzas, sendo que a quinta marca mais apreendida foi a que apresentou a terceira maior porcentagem. Em 50% das marcas foram observados elevados teores de umidade, sendo que a sétima marca mais apreendida foi a segunda marca mais úmida. Nos testes de sujidades 81,2% das marcas apresentaram algum tipo de contaminante dos tipos fungos, fragmentos de insetos, gramíneas ou ácaros acima do indicado como boas práticas de higiene pela ANVISA.

Conclui-se que as características observadas apontam elevados teores de elementos tóxicos, introduzidos, de práticas de higiene inadequadas, as quais podem contribuir para contaminação do tabaco através de agentes químicos e biológicos. Desta forma o consumo de cigarros contrabandeados pode potencializar os riscos à saúde de quem os consome.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-HAYYEH, S.; SIAN, M.; JONES, K. G.; MANUEL, A.; POWELL, J. T. Cadmium Accumulation in Aortas of Smokers. *Arteriosclerosis, Thrombosis, and Vascular Biology*, v. 21, p. 863–886., 2001.

AFRIDI, H. I.; KAZI, T. G.; KAZI, N. G.; JAMALI, M. K.; ARAIN, M. B.; SIRAJUDDIN; BAIG, J. A.; KANDHRO, G. A.; WADHWA, S. K.; SHAH, A. Q. Evaluation of cadmium, lead, nickel and zinc status in biological samples of smokers and nonsmokers hypertensive patients. *Journal of Human Hypertension*, v. 24, p. 34–43, 2010.

AGBANDJI, L.; PATRICK, E. A.; GBAGO, G. B.; KOUMOLOU, L.; ADISSO, S.; GUEDENON, P.; AHODJIDE, S.; SINSIN, B.; BOKO, M. Comparison of Heavy Metals contents for some cogarettes brands. *American Journal of Pharmacology and Toxicology*, v. 7, n. 4, p. 149-153, 2012.

AGILENT. *Flame Atomic Absorption Spectrometry Analytical Methods*. 10^a. ed. Santa Clara: Agilent Technologies inc, 2012.

AGILENT. *Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers User's Guide*. 9^a. ed. Santa Clara: Agilent Technologies, 2014.

AJAB, H.; YAQUB, A.; MALIK, S. A.; JUNAID, M.; YASMEEN, S.; ABDULLAH, M. A. Characterization of Toxic Metals in Tobacco, Tobacco Smoke, and Cigarette Ash from Selected Imported and Local Brands in Pakistan. *The Scientific World Journal*, v. 2014, p. 1-5, 2014.

AJAB, H.; YASMEEN, S.; YAQUB, A.; AJAB, Z.; JUNAID., M. Evaluation of trace metals in tobacco of local and imported cigarette brands used in Pakistan by spectrophotometer through microwave digestion. *The Journal of Toxicological Sciences*, v. 33, n. 4, p. 415-420, maio 2008.

ALLOWAY, B. J. (Ed.). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. 3^a. ed. Dordrecht: Springer, v. 22, 2013.

ALVARADO, J.; CRISTIANO, A. R. Determination of Cadmium, Cobalt, Iron, Nickel and Lead in Venezuelan Cigarettes by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 8, p. 253-259, 1993.

ANGELOVA, V.; IVANOV, K.; IVANOVA, R. Effect of chemical forms of lead, cadmium, and zinc in polluted soils on their uptake by tobacco. *Journal of Plant Nutrition*, v. 27, n. 5, p. 755–771, 2004.

ANVISA. Farmacopeia Brasileira. 5^a. ed. Fundação Oswaldo Cruz: Fundação Oswaldo Cruz, v. 2, 2010.

ANVISA. Resolução RDC14/2012. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2012. Disponível em: <<http://s.anvisa.gov.br/wps/s/r/ecY>>. Acesso em: 29 outubro 2014.

ANVISA. RESOLUÇÃO - RDC N° 14, DE 28 DE MARÇO DE 2014: Dispõe sobre matérias estranhas macroscópicas e microscópicas em alimentos e bebidas, seus limites de tolerância e dá outras providências. Diário oficial da União, v. 61, 2014.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists: Official Methods of Analysis. 15^a. ed. Washington: Aoac Intl, 1990.

ARAÚJO, A. A. S.; MERCURI, L. P.; SEIXAS, S. R. S.; STORPIRTIS, S.; MATOS, J. R. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 42, n. 2, 2006.

ASTDR. Toxicological profile for Arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>>. Acesso em: 26 dezembro 2014.

ATSDR. Toxicological Profile for Copper. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, setembro 2004. 22-23.

ATSDR. Toxicological Profile for Nickel. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>>. Acesso em: 26 dezembro 2014.

BAKIRDERE, S.; YAROĞLU, T.; TIRIK, N.; DEMIRÖZ, M.; FIDAN, A. K.; MARULDALI, O.; KARACA, A. Determination of As, Cd, and Pb in Tap Water and Bottled Water Samples by Using Optimized GFAAS System with Pd-Mg and Ni as Matrix Modifiers. Journal of Spectroscopy, v. 2013, p. 7, 2013.

BARBOSA, A. C. Procuradoria da Republica no Parana. Ministerio Publico Federal, Foz do Iguaçu, p. 1-12, 2014. Disponível em: <<http://www.prpr.mpf.gov.br/pdfs/2014/foz-do-iguacu/5010354-05.2014%20-%20ACP%20seguranca%20agravo.pdf>>. Acesso em: 27 dezembro 2014.

BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Cobalt. Clinical Toxicology, v. 37, n. 2, p. 201-216, 1999.

BARLAS, H.; UBAY, G.; SOYHAN, B.; BAYAT, C. Heavy metal concentrations of cigarettes in Turkey. 10,. Fresenius Environmental Bulletin, v. 10, n. 1, p. 80–83, 2001.

BARREGARD, L.; FABRICIUS-LAGGING, E.; LUNDH, T.; MÖLNE, J.; WALLIN, M.; OLAUSSON, M.; CECILIA, M.; SALLSTEN, G. Cadmium, mercury, and lead in kidney cortex of living kidney donors: Impact of different exposure sources. Environmental Research, v. 110, n. 1, p. 47-54., 2010.

BELETE, T.; HUSSEN, A.; RAO, V. M. Determination of Concentrations of Selected Heavy Metals in Cow's Milk: Borena Zone, Ethiopia. Journal of Health Science , v. 4, n. 5, p. 105-112, 2014.

BERNHARD, D.; ROSSMANN, A.; WICK, G. Metals in Cigarette Smoke. IUBMB life, v. 57, n. 12, p. 805 – 809, dezembro 2005.

BIASON, R. D. C. Novos Desafios no Combate à Corrupção no Brasil. Intellector, Rio de Janeiro, v. 6, n. 11, p. 1-17, dezembro 2009. ISSN 1807-1260.

BIENERT, G. P.; THORSEN, M.; SCHÜSSLER, M. D.; NILSSON, H. R.; WAGNER, A.; TAMÁS, M. J.; JAHN, T. P. A subgroup of plant aquaporins facilitate the bi-directional diffusion of As (OH) 3 and Sb (OH) 3 across membranes. BioMed Central Biology, v. 6, n. 26, p. 1-15, 2008.

BOLAN, N. S.; DURAISAMY., V. P. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. Australian Journal of soil Research., 06 junho 2003. 533-555.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 13, p. 130-137, 2003.

BRUNNEMANN, K. D.; HOFFMANN, D. The pH of tobacco smoke. Food and Cosmetic Toxicology, v. 12, n. 1, p. 115–124, 1974.

BURNS, D. T.; DANZER, K.; TOWNSHEND, A. Use of the terms "recovery " and "aparent recovery " in analytical procedures. Pure and Applied Chemistry: IUPAC, v. 74, n. 11, p. 2201–2205, 2002.

CAES. College of Agricultural and Environmental Sciences, 2009. Disponível em: <www.caes.uga.edu/commodities/fieldcrops/tobacco/tours/2009/ClemsonUniversityTobaccoTourBooklet2009.pdf>. Acesso em: 28 novembro 2014.

CAGLIERI, A.; GOLDONI, M.; ACAMPA, O.; ANDREOLI, R.; VETTORI, M. V.; CORRAD, M.; APOSTOLI, P.; MUTTI, A. The Effect of Inhaled Chromium on Different Exhaled Breath Condensate. *Environmental Health Perspectives*, abril 2006. 542-546.

CANNATA, M.; BERTOLI, A.; CARVALHO, R.; BASTOS, A. R.; FREITAS, M.; AUGUSTO, A.; VARENNE, A. D. Toxic metals in *Raphanus sativus*: assessing the levels of cadmium and lead in plants and damage to production. *Revista de Ciências Agrárias*, v. 36, n. 4, p. 426-434, 2013.

CANTLE, J. E. *Atomic Absorption Spectrometry*. New York: ELSEVIER, v. 5, 1982.

CARUSO, R. V.; O'CONNOR, R. J.; STEPHENS, W. E.; CUMMINGS, K. M.; FONG, G. T. Toxic Metal Concentrations in Cigarettes Obtained from US Smokers in 2009: Results from the International Tobacco Control (ITC) United States Survey Cohort. *International journal of environmental research and public health*, v. 11, n. 1, p. 202-217, 2013.

CASARETT, L. J.; DOULL, J. *Casarett and Doull's Toxicology: the basic science of poisons*. 7^a ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

CAVALCANTE, T. M. O controle do tabagismo no Brasil: avanços e desafios. *Psiquiatria Clínica*, Rio de Janeiro, v. 32, n. 5, p. 283-300, dezembro 2005.

CFTK. The global cigarette industry.. Campaign for Tobacco-Free Kids, 2014. Disponível em: <http://global.tobaccofreekids.org/files/pdfs/en/Global_Cigarette_Industry_pdf.pdf>. Acesso em: 25 novembro 2014.

CHAVES, L. H. G.; MESQUITA, E.; ARAUJO, D.; FRANÇA, C. Crescimento, distribuição e acúmulo de cobre e zinco em plantas de pinhão-manso. *Revista Ciência Agronômica*, v. 41, n. 2, p. 167-176, 2010.

CHIBA, M.; MASIRONI, R. Toxic and trace elements in tobacco and tobacco smoke. *Bulletin of the World Health Organization*, v. 70, n. 2, p. 269-275, 1992.

CONGRESSO NACIONAL. Câmara dos Deputados, 2013. Disponível em: <<http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=584474>>. Acesso em: 14 janeiro 2014.

COOPER, A.; WITT, D. The linkage between tax burden and illicit trade of excisable products: the example of tobacco.. *World Customs Journal* , v. 6, n. 2, p. 41, 2012.

CORDOVA, F. M. et al. Manganese-exposed developing rats display motor deficits and striatal oxidative stress that are reversed by Trolox. *Archives of Toxicology*, v. 87, p. 1231-1244, julho 2013. ISSN 1432-0738.

CREIGHTON, D. E. The significance of pH in tobacco and tobacco smoke: Report issued by T Hirji. Trial exhibit 12228. [S.l.]: BAT, 1988.

DAS, K. K.; DAS, S. N.; DHUNDASI, S. A. Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. *Indian Journal of Medical Research*, v. 128, p. 412-425, outubro 2008.

DEL PIANO, L.; ABET, M.; SORRENTINO, C.; BARBATO, L.; SICIGNANO, M.; COZZOLINO, E.; CUCINIELLO, A. Uptake and distribution of lead in tobacco (*Nicotiana tabacum* L.). *Journal of Applied Botany and Food Quality*, v. 82, p. 21- 25, 2008.

DENKHAUS, E.; SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical reviews in oncology/hematology*, v. 42, n. 1, p. 35-56, 2002.

DOBROWOLSKI, R.; PAWLOWSKA-KAPUSTA, I.; DOBRZYNSKA, J. Chromium determination in food by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry using classical and permanent modifiers. *Food Chemistry*, v. 132, p. 597–602, 2012.

DUCIC, T.; POLLE, A. Transport and detoxification of manganese and copper in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, v. 17, n. 1, p. 103-112, 2005.

EUROPEAN UNION. Report on EU customs enforcement of IPR 2013. European Commission. Luxemburg, p. 1-40. 2014. (978-92-79-38896-5).

EWAIS, E. A. Effects of cadmium, nickel and lead on growth, chlorophyll content and proteins of weeds. *Biologia Plantarum*, v. 39, n. 3, p. 403-410, 1997.

FARRUKH, M. A. (Ed.). *Atomic Absorption Spectroscopy*. Rijeka: InTech, 2012.

FDA. Harmful and potentially harmful constituents in tobacco products and tobacco smoke. US Food and Drug Administration. Rockville, p. 20034-20037. 2012.

GAD, S. C. (Ed.). *Pharmaceutical manufacturing handbook: regulations and quality*. Hoboken: John Wiley & Sons, v. 6, 2008.

GALAZYN-SIDOREZUK, M.; BRZÓSKA, M. M.; MONIUSZKO- JAKONIUK, J. Estimation of polish cigarettes contamination with cadmium and lead, and exposure to these metals via smoking. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 137, p. 481–493, 2008.

GALDURÓZ, J. C. F.; NOTO, A. R.; NAPPO, S. A.; CARLINI, E. A. Uso de drogas psicotrópicas no Brasil: Pesquisa domiciliar. *Revista Latino-Americana de Enfermagem*, São Paulo, v. 13, p. 888-895, outubro 2005. ISSN 0104-1169.

GAZZIERO, D. L. P.; BRIGHENTI, A. M.; LOLLATO, R. P.; PITELLI, R. A.; VOLL, E.; OLIVEIRA, E.; MORIYAMA, R. T. Manual de identificação de plantas daninhas da cultura da soja. Londrina: EMBRAPA, v. 1^a, 2006.

GONTIJO, B.; BITTENCOURT, F. Arsênio: uma revisão histórica. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, v. 80, n. 1, p. 91-95, 2005.

HAUSTEIN, K. O.; GRONEBERG, D. Tobacco or health? Physiological and Social Damages Caused By Tobacco Smoking. 2^a. ed. Berlin: Springer- Verlag, 2010.

HERNANDEZ-SORIANO, M. C. (Ed.). Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. 1^a. ed. Rijeka: InTech Open Science, 2014.

HIRSCHI, K. D.; KORENKOV, V. D.; WILGANOWSKI, N. L.; WAGNER, G. J. Expression of Arabidopsis CAX2 in Tobacco. Altered Metal Accumulation and Increased Manganese Tolerance. *Plant Physiology*, v. 124, n. 1, p. 125-134, setembro 2000.

HOCK, B.; ELSTNER, E. F. (Eds.). Plant Toxicology. 4^a. ed. New York: CRC Press, 2005.

HUANG, B. (Ed.). Plant-environment interactions. 3^a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

IARC. Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide. world health organization international agency for research on cancer, monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Lyon, v. 86, p. 330, 2006. ISSN 1017-1606.

INCA. Exportação de fumo e seus derivados. Instituto Nacional de Câncer, 2014. Disponível em: <http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/observatorio_controle_tabaco/site/home/dados_numeros/exportacao_de_fumo>. Acesso em: 28 novembro 2014.

JOHNSON, S. Gradual micronutrient accumulation and depletion in Alzheimer's disease. *Medical Hypotheses*, Moses Lake, junho 2001. 595-597.

JOOSSENS, L.; MERRIMAN, D.; ROSS, H.; RAW, M. The impact of eliminating the global illicit cigarette trade on health and revenue. *Addiction*, v. 105, n. 9, p. 1640-1649, setembro 2010.

JOOSSENS, L.; RAW, M. From cigarette smuggling to illicit tobacco trade. *Tobacco Control*, v. 21, n. 2, p. 230-234, 2012.

JUNG, M.; THORNTON, I.; CHON, H. T. Arsenic, Cadmium, Copper, Lead, and Zinc Concentrations in Cigarettes Produced in Korea and the United Kingdom. *Environmental Technology*, v. 19, n. 2, p. 237-241, 1998.

KALIČANIN, B.; VELIMIROVIĆ, D. potentiometric Stripping Analysis of Zinc, Cadmium and Lead in Tobacco Leaves (*Nicotiana Tabacum L.*) and Soil Samples. *International Journal of electrochemical science*, v. 7, p. 313 - 323, 2012.

KENKEL, J. *Analytical chemistry for technicians*. 3°. ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

KIM, J. G.; DIXON, J. B.; CHUSUEI, C. C.; DENG, Y. Oxidation of Chromium(III) to (VI) by Manganese Oxides. *Soil Science Society of America Journal*, v. 66, p. 306-315, 2002.

KIM, J. H. et al. (Eds.). *Cobalt and inorganic cobalt compounds*. Geneva : World health organization, v. 69, 2006.

KÖNIG, M.; ANTONELLI, D. *Gazeta do Povo*, 2014. Disponível em: <<http://www.gazetadopovo.com.br/vidaacidania/especial-imperio-das-cinzas/conteudo.phtml?id=1456157>>. Acesso em: 27 dezembro 2014.

KRAICZEK, T.; ANTONELI, V. O avanço do cultivo do tabaco no município de Prudentópolis-pr: estudo de caso da década de 2000. *Revista Percurso*, v. 4, n. 2, p. 59-77, 2012.

KRYSTOFOVA, O. et al. Accumulation of Cadmium by Transgenic Tobacco Plants (*Nicotiana tabacum L.*) Carrying Yeast Metallothionein Gene Revealed by Electrochemistry. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, p. 886 - 907, 2012.

KWON-CHUNG, K. J.; SUGUI, J. A. *Aspergillus fumigatus*-What Makes the Species a Ubiquitous Human Fungal Pathogen? *PLoS pathogens*, v. 9, n. 12, 2013.

LARANJEIRA, R.; MADRUGA, C. S.; PINSKY, I.; MARQUES, A. C.; MITSUHIRO, S. Divulgação dos dados do II LENAD – Consumo de Tabaco no Brasil. Instituto nacional

de Ciência e Tecnologia para Políticas Públicas do Álcool e Outras Drogas, 2013. Disponível em: <http://inpad.org.br/wp-content/uploads/2013/12/Resultados_Preliminares_Tabaco.pdf>. Acesso em: 22 janeiro 2014.

LATIMER, G. (Ed.). *Official Methods of Analysis of AOAC international*. 19^a. ed. Gaithersburg: Aoac Intl, 2012. Acesso em: 28 novembro 2014.

LEMOS, V. A.; SANTOS, L. N.; BEZERRA, M. A. Determination of cobalt and manganese in food seasonings by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with 2-hydroxyacetophenone-functionalized polyurethane foam. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 23, p. 277–281, 2010.

LEVY, D. T.; ELLIS, J. A.; MAYS, D.; HUANG, A. T. Smoking-related deaths averted due to three years of policy progress. *Bulletin of the World Health Organization*, v. 91, n. 7, p. 509-518, 2013.

LUGON-MOULIN, N.; MARTIN, F.; KRAUSS, M. R.; RAMEY, P. B.; ROSSI, L. Cadmium concentration in tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) from different countries and its relationship with other elements. *Chemosphere*, v. 63, p. 1074–1096, 2006.

MADRUGA, C. S.; FERRI, C. P.; PINSKY, I.; BLAY, S. L.; CAETANO, R.; LARANJEIRA, R. Tobacco use among the elderly: The first Brazilian National Survey (BNAS). *Aging & Mental Health*, v. 14, n. 6, p. 720-724, junho 2010.

MALSON, J. L.; LEE, E. M.; MURTY, R.; MOOLCHAN, E. T.; PICKWORTH, W. Clove cigarette smoking: biochemical, physiological, and subjective effects. *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, v. 74, n. 3, p. 739–745, 2003.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2006. Disponível em: <<http://www.adapar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=198#biofertilizantes>>. Acesso em: 29 novembro 2014.

MARSCHNER, P. (Ed.). *Marschner's mineral nutrition of higher plants*. 3^a. ed. Londres: Academic press, 2012.

MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Acumulação de cobre e zinco em tecidos do feijoeiro em relação com o extraído do solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 9, n. 1, p. 92-98, 2005.

MARTHE, D. B. Determinação de Al, Cu, Fe, Pb e Zn em amostras de alcachofra e catuaba por espectrometria de absorção atômica. Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 88. 2011.

MARTIN, F.; BOVET, L.; CORDIER, A.; STANKE, M.; GUNDUZ, I.; PEITSCH, M. C.; IVANOV, N. V. Design of a tobacco exon array with application to investigate the differential cadmium accumulation property in two tobacco varieties. *BMC genomics*, v. 13, n. 1, p. 674, 2012.

MARTINEZ, V. D.; VUCIC, E. A.; BECKER-SANTOS, D. D.; GIL, L.; LAM, W. L. Arsenic Exposure and the Induction of Human Cancers. *Journal of Toxicology*, v. 2011, p. 1–13, 2011.

MASSADEH, A. M.; ALALI, F. Q.; JARADAT., Q. M. Determination of cadmium and lead in different cigarette brands in Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 104, p. 163–170, 2005.

MASSADEH, A.; GHARIBEH, A.; OMARI, K.; AL-MOMANI, I.; ALOMARI, A.; TUMAH, H.; HAYAJNEH, W. Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Zn, and Se in human blood of Jordanian smokers by ICP-OES. *Biological trace element research*, v. 133, n. 1, p. 1-11, 2009.

MCGOWAN, E. S.; HENLEY, S. A. Iron and ferritin contents and distribution in human alveolar macrophages. *J Lab Clin Med*, v. 111, p. 611–617, 1998.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. *Principles of Plant Nutrition*. 5^a. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 2001.

MILLALEO, R.; REYES-DÍAZ, M.; IVANOV, A. G.; MORA, M. L.; ALBERDI, M. Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. *Journal of soil science and plant nutrition*, v. 10, n. 4, p. 470-481, 2010.

MOSHE, D. S.; ONO, K.; GREENWALD, A.; ILLIT, N. Device and Method for Determining the Moisture Content of Tobacco. 6.107.809, 22 agosto 2000.

MURRAY, Y. G. P.; HENDERSHOT, W. H. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental Pollution*, v. 107, p. 137–144, 2000.

MUSHARRAF, S. G.; SHOAIB, M.; SIDDIQUI, A. J.; NAJAM-UL-HAQ, M.; AHMED, A. Quantitative analysis of some important metals and metalloids in tobacco products by

inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Chemistry Central Journal*, v. 6, n. 1, p. 56-68, 2012.

NAVAS-ACIEN, A.; SELVIN, E.; SHARRETT, A. R.; CALDERON-ARANDA, E.; SILBERGELD, E.; GUALLAR, E. Lead, cadmium, smoking, and increased risk of peripheral arterial disease. *Circulation*, v. 109, n. 25, p. 3196-3201, 2004.

NESLUND-DUDAS, C.; KANDEGEDARA, A.; KRYVENKO, O. N.; GUPTA, N.; ROGERS, C.; RYBICKI, B. A.; DOU, Q. P.; MITRA, B. Prostate Tissue Metal Levels and Prostate Cancer Recurrence in Smokers. *Biological Trace Element Research*, v. 157, n. 2, p. 107-112, Fevereiro 2014.

NNOROM, I. C.; OSIBANJO, O.; OJI-NNOROM, C. G. Cadmium determination in cigarettes available in Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, v. 4, n. 10, p. 1128-1132, 2005.

NOLLET, L. M. L. (Ed.). *Handbook of Food Analysis*. 2^a. ed. New York: CRC Press, 2004.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. *Handbook on the Toxicology of Metals*. 4^a. ed. London: Academic Press, v. 1, 2014.

O'CONNOR, R. J.; LI, Q.; STEPHENS, W. E.; HAMMOND, D. Cigarettes sold in China: design, emissions and metals. *Tobacco Control*, 2010. 47-53.

ORISAKWE, O. E.; IGWEZE, Z. N.; OKOLO, K. O.; AJAEZI, G. C. Heavy metal hazards of Nigerian smokeless tobacco. *Tobacco Control*, v. 23, p. 513-517, 2014.

PAPPAS, R. S. Toxic elements in tobacco and in cigarette smoke: inflammation and sensitization. *Metallomics*, v. 3, n. 11, p. 1181-1198, 2011.

PARVEZ, F. et al. Arsenic Exposure and Impaired Lung Function. Findings from a Large Population-based Prospective Cohort Study. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, v. 188, n. 7, p. 813-819, outubro 2013.

PAVLIKOVA, D.; MACEK, T.; MACKOVA, M.; SURA, M.; SZAKOVA, J.; TLUSTOS, P. The evaluation of cadmium, zinc and nickel accumulation ability of transgenic tobacco bearing different transgenes. *Plant Soil Environ. Plant Soil and Environment*, v. 50, n. 12, p. 513-517, 2004.

PELIT, F. O.; DEMIRDÖĞEN, R. E.; HENDEN, E. Investigation of heavy metal content of Turkish tobacco leaves, cigarette butt, ash, and smoke. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, p. 9471-9479, 2013.

PINE, M.; LEE, B.; DEARTH, R.; HINEY, J. K.; DEES., W. L. Manganese acts to stimulate luteinizing hormone secretion: potential influence on female pubertal development. *The Journal of Toxicological Sciences*, v. 85, p. 880-885, 2005.

PLUM, L. M.; RINK, L.; HAASE., H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 26 março 2010. 1342-1365.

POURKHABBAZ, A.; POURKHABBAZ., H. Investigation of Toxic Metals in the Tobacco of Different Iranian Cigarette Brands and Related Health Issues. *Iranian journal of basic medical sciences*, v. 15, n. 1, p. 636, 2012.

RAJU, N. J.; KOFOD, M.; ISENBECK-SCHRÖTER, M.; MÜLLER, G. Heavy metal content of Indian cigarettes. *Toxicological & Environmental Chemistry*, v. 72, n. 3-4, p. 215-219, 1999.

RECEITA FEDERAL DO BRASIL. Relatório aduaneiro. Ministério da Fazenda. Brasil, p. 1-9. 2014.

REQUEJO, R.; TENA, M. Proteome analysis of maize roots reveals that oxidative stress is a main contributing factor to plant arsenic toxicity. *Phytochemistry*, v. 66, p. 1519-1528, 2005.

RFB. Fraudes no setor dos cigarros. Receita Federal do Brasil, 2002. Disponível em: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/>>. Acesso em: 2014 outubro 29.

RFB. Receita Federal do Brasil. Ministério da Fazenda, 2013. Disponível em: <www.receita.fazenda.gov.br/publico/destinacaoMercadorias/MercadoriasApreendidas/RelatorioAduaneiro1semestre2013.doc , acessada em outubro 2013>. Acesso em: 21 dezembro 2013.

RFB. Produção de cigarros no Brasil.. Receita Federal do Brasil, 2014. Disponível em: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/>>. Acesso em: 26 novembro 2014.

ROBINSON, N. J.; PROCTER, C. M.; CONNOLLY, E. L.; GUERINOT, M. L. A ferric-chelate reductase for iron uptake from soils. *Nature*, v. 397, p. 694-697, fevereiro 1999.

RODGMAN, A.; PERFETTI, T. A. The chemical components of tobacco and tobacco smoke. 2^a. ed. Boca Raton: CRC press, 2013.

ROUSSEL, A. M.; ANDERSON, R. A.; FAVRIER, A. E. (Eds.). Trace Elements in Man and Animals. 10. ed. New York: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2000.

SANTOS, A. C. Q.; ACCIOLY, A. M. D. A.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; SANTOS, N. M. D.; MELO, É. E. C. D.; XAVIER, B. T. D. L. Competitive Absorption of Cadmium, Zinc, and Lead by Velvet Bean (*Stizolobium Aterrimum*) and Metal Distribution among Soil Fractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 45, n. 11, p. 1499-1510, MAIO 2014.

SCHLEMMER, G.; RADZIUK, B. Analytical graphite furnace atomic absorption spectrometry: a laboratory guide. Verlag,: Springer, 1999.

SHESKIN, D. J. Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures. 5^a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SHRIVASTAVA, A.; GUPTA, V. B. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, v. 2, n. 1, p. 21-25, 2011.

SIDORCZUK, M. G.; BRZÓSKA, M.; JAKONIUK, M.; MONIUSZKO., J. Estimation of Polish cigarettes contamination with cadmium and lead, and exposure to these metals via smoking. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 137, p. 481-493, 2008.

SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH. Fundamentos de química analítica. ed.8, Thomson, p. 8. ed. [S.l.]: EDITORA THOMSON, 2006.

SOBASZEK, A.; BOULENGUEZ, C.; FRIMAT, P.; ROBIN, H.; HAGUENOER, J. M.; EDME., J. L. Acute respiratory effects of exposure to stainless steel and mild steel welding fumes. *Journal of occupational and environmental medicine*, v. 42, n. 9, p. 923-931, 2000.

SORIANO, S. Avaliação de diferentes estratégias para o tratamento de amostras de suplementos multivitamínicos/multiminerais visando a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn por FAAS. Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal Fluminense. Niterói, p. 101. 2006.

SRIVASTAVA, P. C.; GUPTA, U. C. Trace elements in crop production. New Hampshire: Science Pub Inc, 1996.

STEPHENS, W. E.; CALDER, A.; NEWTON, J. Source and Health Implications of High Toxic Metal Concentrations in Illicit Tobacco Products. *Environmental Science & Technology*, 2005. 479-488.

STEPHENSON, M. G.; LAHUE, S. S. Tobacco: Flue-Cured Tobacco Variety Evaluation in Georgia. College of Agricultural and Environmental Sciences, janeiro 2006.

Disponível em: <www.swvt.uga.edu/2005/pct05/RR703-tobacco.pdf>. Acesso em: 28 novembro 2014.

SWAMI, K.; JUDD, C. D.; ORSINI, J. Trace Metals Analysis of Legal and Counterfeit Cigarette Tobacco Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *Spectroscopy Letters*, v. 42, p. 479–490, 2009. ISSN 1532-2289.

TAEBUNPAKUL, S.; LIU, C.; WRIGHT, C.; MCADAM, K.; HEROULT, J.; BRAYBROOK, J.; GOENAGA-INFANTE, H. Determination of total arsenic and arsenic speciation in tobacco products: from tobacco leaf and cigarette smoke. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 26, p. 1633–1640, 2011.

TANG, Y.; WEBB, S. M.; ESTES, E. R.; HANSEL, C. M. Chromium(III) oxidation by biogenic manganese oxides with varying structural ripening. *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 16, p. 2127–2136, 2014.

TORJUSSEN, W.; ZACHARIASEN, H.; ANDERSEN, I. Cigarette smoking and nickel exposure. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 5, p. 198–201, 2003.

TSUCHIYAMA, F.; HISANAGA, N.; SHIBATA, E.; AOKI, T.; TAKAGI, H.; ANDO, T.; TAKEUCHI, Y. Pulmonary metal distribution in urban dwellers. *International archives of occupational and environmental health*, v. 70, n. 2, p. 77–84, 1997.

US-CDCP. How tobacco smoke causes disease: the biology and behavioral basis for smoking-attributable disease : a report of the Surgeon General. Rockville: Centers for Disease Control and Prevention, 2010. 706 p.

US-SURGEON GENERAL. How Tobacco Smoke Causes Disease: The Biology and Behavioral Basis for Smoking-Attributable Disease: A Report of the Surgeon General. Atlanta: Centers for Disease Control and Prevention, 2010.

VERMA, S.; YADAV, S.; SINGH, I. Trace metal concentration in different Indian tobacco products and related health implications. *Food and Chemical Toxicology*, v. 48, n. 8, p. 2291–2297, 2010.

VERWEIJ, P. E.; KERREMANS, J. J.; VOSS, A.; MEIS, J. F. Fungal contamination of tobacco and marijuana. *Jama*, v. 284, n. 22, p. 2875–2875, 2000.

VIANA, G. F. D. S.; GARCIA, K. S.; MENEZES-FILHO, J. A. Assessment of carcinogenic heavy metal levels. *Environmental Monitoring and Assessment*, 14 dezembro 2011. 255–265.

VRTOCH, L.; PIPISKA, M.; HORNIK, M.; AUGUSTIN, J. Bioaccumulation of $^{60}\text{Co}^{2+}$ ions in tobacco plants. *Nova Biotechnol. Nova Biotechnologica*, v. 7, n. 1, p. 41-49, 2007.

WEINBERG, E. D. Tobacco smoke iron: an initiator/promoter of multiple diseases. *Biometals*, v. 22, n. 2, p. 207-210, 2009.

WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry: Third, Completely Revised Edition*. 3^a. ed. Verlag: John Wiley & Sons, 1999.

WHO. WHO report on the global tobacco epidemic: Enforcing bans on tobacco advertising, promotion and sponsorship. World Health Organization. Luxembourg, p. 202. 2013. (978 92 4 069160 5).

WIGAND, J. S. Additives, cigarette design and tobacco product regulation. World Health Organization: Tobacco free initiative, tobacco product regulation group, Kobe, v. 28, 2006.

YEBPELLA, G. G.; SHALLANGWA, G. A.; HAMMUEL, C.; TECH., B. Heavy metal content of different brands of cigarettes commonly smoked in nigeria and its toxicological implications. *The Pacific Journal of Science and Technology*, v. 12, n. 1, p. 356-362, maio 2011.

ZAPRJANOVA, P.; DOSPATLIEV, L.; ANGELOVA, V.; IVANOV, K. Correlation between soil characteristics and lead and cadmium content in the aboveground biomass of Virginia tobacco. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 163, p. 253-261, 2010.

ZULFIQAR, S.; SHABBIR, S.; ISHAQ, M.; SHAUKAT, M. S.; SARWAR, M. I. Metal distribution in Pakistani and foreign brands of cigarette ash. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, v. 77, n. 5, p. 679-686, 2006.