

Determinação de metais, umidade, cinzas e pH do tabaco de cigarros consumidos no Brasil

Determination of metals, moisture, ash and pH of cigarette tobacco consumed in Brazil

Cleber Pinto da Silva¹, Carmen Lucia Voigt², Thiago E. de Almeida³, Rosimara Zittel⁴, Tatiana R. de Oliveira Stremel⁵, Cinthia E. Domingues⁶, Sandro Xavier de Campos⁷

Resumo

Neste trabalho foi realizado a determinação por espectrometria de absorção atômica de chama dos metais Cu, Mn, Zn, Fe, Pb, Cr, Co, Cd e caracterizações através de técnicas gravimétricas (umidade e teor de cinzas) e eletroquímica (pH) nas duas marcas de cigarros mais consumidas legalmente no Brasil. Os resultados de recuperação dos analitos foram entre 91,5 a 111,4 % com desvio padrão relativo entre 1,24 a 4,53 %. Os testes realizados nas marcas dos cigarros mostraram média do teor umidade 13,0%, cinzas 14,1% e pH 5,0. A ordem de maior concentração dos metais foi Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Co > Cr > Cd, os resultados apontam, que as marcas de cigarros analisadas possuem concentrações de Cd superior a quarenta e quatro vezes o encontrado em cigarros legalizados nos Estados Unidos, vinte vezes mais Pb que o encontrado em cigarros na Polônia.

Palavras-chave: Metais. Tabaco. Teste de qualidade.

Abstract

In this study, was carried out determine by flame atomic absorption spectrometry of metals Cu, Mn, Zn, Fe, Pb, Cr, Co, Cd and characterizations by gravimetric techniques (moisture and ash content) and electrochemistry (pH) in the two most consumed brands of cigarettes legally in Brazil. Results of recovery of the analytes were between 91.5 to 111.4% with relative standard deviation of 1.24 to 4.53%. Tests conducted on cigarette brands showed average moisture content of 13.0%, ash 14.1% and pH 5.0. The order of highest concentration of metals was Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Co > Cr > Cd the results show that the examined cigarette brands have higher concentrations of Cd forty-four times the legalized cigarettes found in the United States, Pb twenty times that found in cigarettes in Poland.

Keywords: Metals. Tobacco. Quality Test.

¹ Aluno de doutorado em Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa; qaasuepgcleber@gmail.com

² Docente do Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa; carmenluvoigt@yahoo.com.br

³ Graduado e Mestre em Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa; aeu.thiago@gmail.com

⁴ Aluna de doutorado em Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa; r_roseuepg@hotmail.com

⁵ Aluna de doutorado em Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa; tatianaroselena@gmail.com

⁶ Aluna de mestrado em Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa; cinthia_eloise@hotmail.com

⁷ Professor Adjunto da Universidade Estadual de Ponta Grossa; campos@uepg.br

Introdução

O mercado mundial de cigarros aumentou cerca de 7% no período 2001 a 2013 e somente em 2013 foram comercializados 5.7 trilhões de cigarros (CFTK, 2015). Esse grande volume de produção é responsável pelo 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 et al., 2010). A marca mais consumida em 2014 no Brasil chegou a 16,4 bilhões de cigarros o que corresponde a 23% de toda a produção legalizada no país (SOUZA CRUZ, 2014).

O tabaco de cigarros possui diversos elementos que são absorvidos do solo e alguns destes são metais tóxicos (PAPPAS, 2011). A exposição a estes elementos presentes no tabaco, constituem um importante fator de risco ligados a doenças causadas pelo tabagismo (PAPPAS, 2011; SILVA et al., 2014). Este hábito segundo a Organização Mundial da Saúde favorece o desenvolvimento de vários tipos de doenças, das quais destacam-se doenças cardíacas, doenças respiratórias e diversos tipos de câncer, as quais são responsáveis por cerca de 5 milhões de óbitos no mundo anualmente (WHO, 2013).

Os níveis de cádmio (Cd), cromo (Cr) e chumbo (Pb) encontrados na fumaça do cigarro são relativamente pequenos, mas potencialmente tóxicos devido a exposição crônica e suas propriedades redox-ativas (CARUSO et al., 2014; PAPPAS, 2011). Uma orientação emitida pela *Food and Drug Administration* (FDA, 2012) relaciona estes elementos incluindo o Cobalto como possíveis agentes intoxicantes respiratórios, cancerígenos e mutagênicos.

Além dos metais encontrados nos cigarros, características físicas-químicas do tabaco podem ser utilizadas para medir seu grau de contaminação e qualidade. Seu comportamento depende em parte do teor de umidade e de seus compostos inorgânicos presentes na matéria-prima. Estes fatores são importantes para determinar as

condições ideais de produção e comercialização. Elevado teor de umidade pode decompor o tabaco durante a armazenagem e o transporte (MOSHE; GREENWALD, 2000).

Vários aditivos como açúcares, aromas e agentes formadores de amônia são misturados ao tabaco a fim de tornar o cigarro mais atraente. O excesso destes aditivos podem contribuir para o aumento do pH do tabaco, tornado os cigarros mais alcalinos e disponibilizando grandes quantidades de nicotina livre para ser absorvido pelo organismo (HAUSTEIN; GRONEBERG, 2010).

Diversos estudos relatam as concentrações de metais e características de cigarros em diversos países. Entretanto dados sobre cigarros legalizados no Brasil foram pouco divulgados. Desta forma este trabalho tem como objetivo caracterizar e quantificar os teores de umidade, cinzas, pH e concentrações dos metais cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), ferro (Fe), cobalto (Co), cádmio (Cd), cromo (Cr) e chumbo (Pb) por meio de métodos gravimétricos, eletroquímicos e espectrometria de absorção atômica de chama na primeira e segunda marca de cigarros mais consumidas legalmente no Brasil.

Experimental

Aquisição das amostras

Para a realização dos estudos foi utilizado a amostragem probabilística casual simples. Foram adquiridos um maço contendo dez carteiras com vinte cigarros cada, para a marca (A) e a mesma proporção para a marca (B), as quais foram as mais consumidas legalmente no Brasil em 2014 e juntas correspondem por mais de 35% dos cigarros comercializados no período.

Determinação de metais em amostras de cigarros

Para a determinação dos metais, foi utilizado um cigarro de cada carteira, numerados e sorteados casualmente. Os filtros e os invólucros de papel

foram separados do tabaco e este foi triturado em um moedor Blixer 3 Robot Coupe da Quali Corte e desidratados até a obtenção de massa seca.

Foi adaptado o método US-EPA 3050B (US-EPA,1996), para realização da digestão das amostras, sendo estas conduzidas em triplicatas. Foram acidificadas $2,0 \pm 0,01$ g de cada amostra com 2 ml de HNO_3 concentrado P.A e 3 ml de água ultrapura (osmose reversa e filtro de água Gehaka®), seguido de aquecimento a temperatura de $100 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 6h. Após breve resfriamento, foi adicionado 1 mL H_2O_2 30% v/v seguido por aquecimento a 100°C durante 4h. Devido a presença de sedimentos nas amostras, as soluções obtidas foram filtradas em filtro Whatman nº 540 com lavagens sucessivas de água ultrapura, até o volume total de 50 ml.

Os metais Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr e Pb foram determinados em um espectrômetro de absorção atômica com chama da marca Varian modelo AA 240FS, com bomba de sistema introdutor de amostra (SIPS) e lâmpadas de cátodo-oco contendo cada elemento. Foram utilizados os gases óxido nitroso/acetileno com fluxo de $10,24 / 6,95 \text{ L min}^{-1}$ para o metal Cr e ar/acetileno, com fluxo de $13,50 / 2,00 \text{ L min}^{-1}$ para os demais elementos.

A exatidão e precisão foi verificada por meio do método de recuperação de padrão dos elementos Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr e Pb os quais foram adicionados em amostras de tabaco, com volumes entre $100 \mu\text{L}$ a $4000 \mu\text{L}$ de solução stock 1000 mg L^{-1} em quintuplicatas de três concentrações conhecidas.

A Tabela1 apresenta os resultados dos limites de detecção ($\text{LD} = 3 \cdot S / C$) e limites de quantificação ($\text{LQ} = 10 \cdot S / C$) calculados em $\mu\text{g g}^{-1}$ de tabaco seco. Onde, S representa o desvio padrão das respostas de três alíquotas de soluções contendo apenas os reagentes sem a matriz de interesse (Branco) após o processo de digestão, e C representa o coeficiente angular do gráfico de calibração (BRITO et al., 2003).

Tabela 1. Resultados da curva analítica dos metais analisados em $\mu\text{g g}^{-1}$ de tabaco seco.

	LD	LQ
Cu	0,05	0,19
Mn	0,12	0,41
Zn	0,07	0,24
Fe	0,23	0,76
Co	0,21	0,71
Cd	0,03	0,11
Cr	0,02	0,08
Pb	0,17	0,57

Fonte: os próprios autores.

Determinações do teor de umidade, de cinzas e do pH do tabaco de cigarros

A determinação de umidade foi realizada de acordo com o método da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 966.02,1990). Foi retirado o lacre de dez carteiras sendo coletado e separado três cigarros de cada unidade sorteados ao acaso. Em seguida foram removidos os filtros e os invólucros de papéis. O tabaco foi colocado sobre placas de Petri previamente secas em estufa por 2h a 120°C , sendo colocado em cada placa o tabaco de um cigarro de cada carteira formando um conjunto de dez cigarros por placa em triplicatas, sendo em seguida aferidas sua massa. As amostras foram aquecidas a temperatura de $90 \pm 5^\circ\text{C}$ e resfriadas em dessecador a temperatura ambiente até a obtenção de massa constante (variação de massa $< 1,0 \text{ mg}$) em balança analítica.

Utilizou-se o Método AOAC 930.05 (1990) para quantificar o teor de cinzas totais. Foram coletadas as amostras previamente secas no processo de determinação de umidade e colocadas em cadinhos de porcelana previamente secos a 200°C por 2h. Em seguida as amostras foram calcinadas em mufla a cerca de 550°C por um período de 5h. Após atingir a temperatura ambiente em dessecador, foi realizado a pesagem da massa em balança analítica.

A determinação do pH das amostras de tabaco foi realizada conforme descrita pelo Método USEPA 9045D (2004). As amostras provenientes de dois cigarros por carteira foram homogeneizadas com água ultrapura em uma proporção de 1 para 2 (m/v) durante 15 minutos em mesa agitadora (Cientec®) e posteriormente realizado aferição do pH em pHmetro no líquido extraído, sendo realizado a determinação em dez carteiras por marca.

Resultados e discussão

Determinação de metais em amostras de cigarros

A verificação da exatidão do método adaptado para extração dos metais, foi avaliada pela recuperação dos padrões dos elementos Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr e Pb em amostras de tabaco. A média de recuperação dos padrões e desvio padrão relativo (RSD) dos elementos estudados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Recuperação de padrão e RSD em (%) dos metais em tabaco de cigarros.

	Média	RSD (%)
Cu	102,3	1,24
Mn	91,5	2,81
Zn	111,4	2,41
Fe	93,7	1,86
Co	90,8	3,35
Cd	96,0	2,03
Cr	111,1	4,53
Pb	107,8	2,09

Fonte: os próprios autores.

De acordo com os resultados da Tabela 2, a média das recuperações variaram entre 91,5 a 111,4%, as quais segundo as diretrizes de controle de qualidade analítica proposta pela AOAC, devem estar na faixa entre 90 a 115% para a

grandeza estudada. O valor do RSD variou entre 1,24 a 4,53%, estando em conformidade com o valor (<11%) sugerido pela AOAC (AOAC, 2012). Pode-se concluir que o método adaptado apresentou precisão e exatidão satisfatórios, sendo possível utiliza-la em amostras de tabaco.

A Tabela 3 apresenta a média de concentração e desvio padrão dos elementos Cu, Mn, Zn, Fe, Pb, Cr, Co e Cd no tabaco de cigarros produzidos legalmente no Brasil.

Tabela 3. Média de concentração e desvio padrão dos metais determinados no tabaco de cigarros legalizados no Brasil.

	Marca A	Marca B
Cu	27,36 ± 0,51	19,48 ± 0,31
Mn	219,08 ± 0,28	231,09 ± 1,32
Zn	128,4 ± 0,45	136,61 ± 10,8
Fe	824,5 ± 8,83	730,11 ± 8,67
Pb	20,84 ± 0,86	19,25 ± 1,41
Cr	1,91 ± 0,19	2,38 ± 0,14
Co	11,31 ± 0,96	7,7 ± 0,35
Cd	0,83 ± 0,07	0,68 ± 0,07

Fonte: os próprios autores.

A média e desvio padrão do valor encontrado entre as marcas A e B para o Cu foi $23,4 \pm 5,5 \mu\text{g g}^{-1}$, representando concentrações acima de cinco vezes ao encontrado em cigarros legalizados nos Estados Unidos e Turquia ($3,7$ e $2,4 \mu\text{g g}^{-1}$) respectivamente (BARLAS et al., 2001; SWAMI; JUDD; ORSINI, 2009). Aproximadamente 1,7% do Cu é transferido para fumaça do cigarro, e portanto podem ser absorvidos através do sistema respiratório de fumantes ativos e passivos (RODGMAN; PERFETTI, 2013). Estudos apontam correlações entre os níveis plasmáticos de Cu e a peroxidação

lipídica em fumantes (BERNHARD; ROSSMANN; WICK, 2005; RODGMAN; PERFETTI, 2013). No organismo humano, os metais de transição mais importantes para a ocorrência dessa reação química é o Cu^{1+} e Fe^{2+} . A consequência disso é um possível aumento na produção de íons instáveis como por exemplo o radical HO^{\cdot} . A produção excessiva deste radical pode originar mutações no DNA e levar ao desenvolvimento de câncer (BARREIROS; DAVID; DAVID, 2006).

Para o Manganês a média e desvio padrão entre as marcas A e B foi $225,1 \pm 8,4 \mu\text{g g}^{-1}$. A concentração média de manganês encontrada é superior a cinco vezes ao encontrado em cigarros vendidos legalmente no Paquistão ($45,03 \mu\text{g g}^{-1}$), e semelhante ao encontrado em cigarros falsificados no Reino Unido ($226 \mu\text{g g}^{-1}$) (AJAB et al., 2008; STEPHENS; CALDER; NEWTON, 2005). Aproximadamente 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; 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 contribui para o desenvolvimento de doenças neurodegenerativas, tais como Alzheimer e esclerose lateral amiotrófica (CORDOVA et al., 2013).

Os valores médios encontrados entre as marcas A e B para o Zn foi $132,5 \pm 5,8 \mu\text{g g}^{-1}$. A média de concentração foi superior a quatro vezes o encontrado em estudos realizados em cigarros legalizados na Índia ($27,0 \mu\text{g g}^{-1}$) e duas vezes acima das concentrações encontradas em cigarros falsificados no Reino Unido ($49,0 \mu\text{g g}^{-1}$) (STEPHENS; CALDER; NEWTON, 2005; VERMA; YADAV; SINGH, 2010). Cerca de 70% do Zn presente no tabaco é transferido para os fumos liberados na queima do cigarro (BERNHARD; ROSSMANN; WICK, 2005). A exposição crônica ao Zn^{2+} podem provocar anemia, danos no pâncreas, além disso, a alta concentração desse elemento no organismo interfere diretamente

na absorção do Cu, o qual também é um elemento importante para o organismo em concentrações traço (PLUM; RINK; HAASE, 2010).

Para o ferro a média e desvio padrão foi $777,3 \pm 66,7 \mu\text{g g}^{-1}$. Essa concentração é superior a duas vezes o encontrado em cigarros legalizados no Reino Unido ($346 \mu\text{g g}^{-1}$) (STEPHENS; CALDER; e NEWTON, 2005). Aproximadamente 1,3% do Fe presente no tabaco é transferido para fumaça do cigarro e pode ser absorvido pelo sistema respiratório (RODGMAN; PERFETTI, 2013). Estudos indicam que o acúmulo de Fe em macrófagos alveolares está relacionada com a periodicidade do consumo de cigarros (MCGOWAN; HENLEY, 1998). A inalação de Fe^{2+} foi demonstrado provocar inflamações pulmonares em ratos, contribuindo para algumas doenças ósseas, neoplasias e doenças cardiovasculares (PAPPAS, 2011; WEINBERG, 2009). Em humanos a presença de metais catalisadores oxidantes tais como o Fe^{2+} e Fe^{3+} , podem formar produtos intermediários como o peróxidos e íons nitrônio, os quais atuam sobre o DNA e possivelmente são capazes de estimular a mutação celular e consequentemente induzir o crescimento de células cancerosas (PÔRTO, 2001).

A média e desvio padrão dos valores encontrados entre as marcas A e B para o Pb foi $20,1 \pm 1,12 \mu\text{g g}^{-1}$, o que representa aproximadamente $13,6 \mu\text{g}$ /cigarro. Essa concentração é vinte vezes maior que o encontrado em cigarros na Polônia ($0,68 \mu\text{g}/\text{cigarro}$) (SIDORCZUK et al., 2008). Aproximadamente 6 % do Pb presente no tabaco é transferido para a fumaça do cigarro, sendo absorvido pelo sistema respiratório e transferido para tecidos moles, rins e fígado e posteriormente redistribuído ao esqueleto e cabelos (BERNHARD; ROSSMANN; WICK, 2005; CARUSO et al., 2014). A concentração de Pb é significativamente maior em fumantes, sendo observado no sangue de jordanianos fumantes ($344 \mu\text{g L}^{-1}$) e em não fumantes ($166 \mu\text{g L}^{-1}$) (MASSADEH et al., 2009). Condição similar foi observada na urina de fumantes ($126,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e não fumantes e ($86,5 \mu\text{g L}^{-1}$) Paquistaneses (AFRIDI et al., 2010). Crianças tendem a ser mais suscetíveis ao acúmulo

de Pb no cérebro e sistema nervoso, resultando em atraso mental e outros distúrbios neurológicos (BERNHARD; ROSSMANN; WICK, 2005; CHIBA; MASIRONI, 1992). 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; DOULL, 2008).

Os valores médios encontrados entre as marcas A e B para o Cr foi $2,1 \pm 0,3 \mu\text{g g}^{-1}$. Essa concentração é cerca de duas vezes maior que o encontrado em cigarros legalizados ($0,87 \mu\text{g g}^{-1}$) e irregulares ($0,90 \mu\text{g g}^{-1}$) nos Estados Unidos (SWAMI; JUDD; ORSINI, 2009). Aproximadamente 1,74% do Cr é transferido para os fumos dos cigarros durante a queima, e portanto pode ser absorvido pelo organismo de fumantes ativos e passivos (CARUSO et al., 2014; RODGMAN; PERFETTI, 2013). As concentrações de Cr em tecidos pulmonares de fumantes ($4,3 \mu\text{g g}^{-1}$) são significativamente maiores que o encontrado em não fumantes ($1,3 \mu\text{g g}^{-1}$) (BERNHARD; ROSSMANN; WICK, 2005). Os estados de oxidação Cr^{3+} e Cr^{6+} são as formas mais comuns deste elemento, ambos são encontrados na fumaça do cigarro e podem induzir a formação de ligações cruzadas entre o DNA e proteínas, causando deformações genéticas e diversos tipos de câncer (NORDBERG; FOWLER; NORDBERG, 2014). Outros efeitos tóxicos do Cr^{6+} são ulcerações no trato respiratório, rinite, faringite, enfisema e redução da capacidade pulmonar (BERNHARD; ROSSMANN; WICK, 2005).

A média e desvio padrão das concentrações entre as marcas A e B para o Co foi $9,50 \pm 2,5 \mu\text{g g}^{-1}$, e corresponde a mais de oito vezes o encontrado em cigarros legalizados na Índia ($0,91 \mu\text{g g}^{-1}$) e similar ao encontrado em algumas marcas de cigarros contrabandeados no Brasil ($11,8 \mu\text{g g}^{-1}$) (SILVA; VOIGT; CAMPOS, 2014; VERMA; YADAV; SINGH, 2010). Aproximadamente 48 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 metal

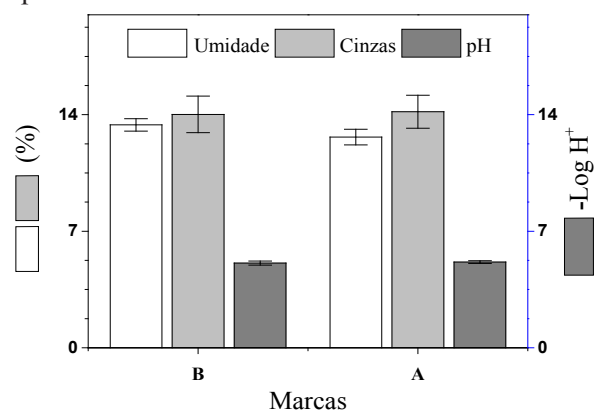
(US-CDCP, 2010). A inalação de Co resulta na deposição das partículas no trato respiratório, sendo retido e absorvido no sangue após a dissolução ou transferência para o trato gastrointestinal através da ação mucociliar e deglutição (KIM et al., 2006). As reações mais conhecidas pela inalação de Co são relacionadas a dermatite de contato alérgica, inflamações pulmonares e pneumoconiose, a qual é uma doença semelhante a silicose causada pela aspiração de poeira (PAPPAS, 2011).

Para o cádmio a média e desvio padrão dos valores encontrados entre as marcas A e B foi $0,75 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$, e corresponde a mais de quarenta e quatro vezes o encontrado em cigarros legalizados ($0,017 \mu\text{g g}^{-1}$) nos Estados Unidos (SWAMI; JUDD; ORSINI, 2009). Na queima do cigarro cerca de 33% do Cd é incorporado a fumaça e cerca de 50% é absorvido pelo organismo (NNOROM; OSIBANJO; OJI-NNOROM, 2005; SIDORCZUK et al., 2008). Estudo realizado no Brasil verificou concentrações significativamente maior de Cd no sangue de fumantes (NUNES et al., 2010). Em estudo similar na Jordania foram encontrados ($0,03 \mu\text{g L}^{-1}$) de Cd no sangue de fumantes e ($0,004 \mu\text{g L}^{-1}$) em não fumantes, o que representa um incremento de 763,4% de Cd no sangue devido ao hábito do tabagismo (MASSADEH et al., 2009). Em um estudo recente foi observado concentrações médias de ($12,9 \mu\text{g g}^{-1}$) em rins de pessoas fumantes, com aumento de ($3,7 \mu\text{g g}^{-1}$) para o uso de cerca de 2000 cigarros 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 (BERNHARD; ROSSMANN; WICK, 2005; PAPPAS, 2011).

Determinação do teor de umidade, de cinzas e do pH do tabaco de cigarros

A Figura 1 apresenta teor de umidade (%), teor de cinzas (%) e pH ($-\log \text{H}^+$) do tabaco das duas marcas de cigarros estudadas.

Figura 1 - Histograma do teor de umidade, cinzas e pH do tabaco.



Fonte: os próprios autores.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 1 é possível verificar que os valores de umidade (% em massa úmida) para a marca A $12,6 \pm 0,5\%$ e a marca B $13,4 \pm 0,4\%$ estão em concordância como descrito ideal (12 a 14%) para a produção de cigarros (RODGMAN; PERFETTI, 2013; WIGAND, 2006). A umidade é considerado um fator importante na determinação da qualidade do tabaco pronto para o consumo (SILVA et al., 2016). Seu excesso, favorece a proliferação de microrganismos e acelera a degradação, produzindo substâncias de sabor e odor indesejáveis (MOSHE; GREENWALD, 2000; WIGAND, 2006). Teores elevados de umidade podem contribuir para o aumento do tamanho médio das partículas dos fumos liberados durante a queima do tabaco, influenciando as condições de absorção de compostos químicos voláteis, os quais são prontamente transferidos para diversos tecidos do corpo (US-SURGEON GENERAL, 2010).

O teor de cinzas encontrado para a marca A foi $14,2 \pm 1,0\%$ e para a marca B foi $14,1 \pm 1,1\%$. O teor de cinzas pode ser utilizado como indicador do excesso de compostos inorgânicos (ARAÚJO et al., 2006). Teores de cinzas acima de 20% podem indicar a presença de substâncias inorgânicas, tais como silicatos, argilas e óxidos metálicos presentes no solo (NOLLET, 2004;

SILVA et al., 2016). Desta forma é possível observar que as duas marcas estudadas possuem teores de cinzas relativamente pequenos, indicando que o processo de higienização da matéria prima é condizente com boas práticas de higiene (ANVISA, 2014).

É possível observar que a média do pH da marca A foi $5,1 \pm 0,1$ e a média da marca B foi $5,1 \pm 0,2$. Algumas substâncias capazes de alterar o pH do tabaco são adicionadas intencionalmente para tornar o cigarro mais atrativo (HAUSTEIN; GRONEBERG, 2010). Estas substâncias tais como sais de amônio podem alterar o pH do tabaco, subsequentemente quando volatilizadas alteram a acidez da fumaça do cigarro (CREIGHTON, 1988). A nicotina é uma base volátil e pode estar presente sob formas diferentes de protonação, sendo prontamente absorvida na mucosa bucal quando encontra-se no pH entre 7 a 12 (CREIGHTON, 1988; HAUSTEIN; GRONEBERG, 2010). As duas marcas estudadas apresentaram acidez moderada, indicando que a nicotina presente no tabaco pode estar na forma diprotonada ou monoprotônica, dificultando sua absorção pelo organismo quando comparado com cigarros alcalinos (HAUSTEIN; GRONEBERG, 2010; SILVA et al., 2016).

Conclusão

A partir dos resultados de verificação da exatidão e precisão da técnica de extração verificou-se a eficiência de recuperação com valores entre 91,5 a 111,4% e desvio padrão relativo entre 1,24 a 4,53 %.

A ordem de maior concentração foi $Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Co > Cr > Cd$. Verificou-se que as concentrações de Cd correspondem a mais de quarenta e quatro vezes o encontrado em cigarros legalizados nos Estados Unidos. A concentração de Pb é vinte vezes maior que o encontrado em cigarros na Polônia. Para o Cr a concentração determinada é duas vezes maior que o encontrado em cigarros nos Estados Unidos.

As marcas estudadas possuem umidade média de 13%, cinzas 14,1% e pH 5,0, estas características indicam que o produto está em conformidade com técnicas adequadas de higiene e industrialização segundo a ANVISA.

Portanto, o consumo de cigarros pode ser considerado como uma fonte de exposição a elementos tóxicos, principalmente o Cd, Pb e Cr, sendo um fator de risco importante. A toxicidade desses metais pode contribuir para o desenvolvimento de vários tipos de doenças, tais como problemas cardiorrespiratórios e diversos tipos de câncer.

Agradecimentos

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG.

Referências

AFRIDI, H. I. et al. Evaluation of cadmium, lead, nickel and zinc status in biological samples of smokers and nonsmokers hypertensive patients. *Journal of Human Hypertension*, Basingstoke, v. 24, n. 1, p. 34-43, 2010.

AJAB, H. et al. 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*, Sapporo, v. 33, n. 4, p. 415-420, 2008.

ANVISA. Resolução RDC nº 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*, Brasília, DF, 31 mar. 2014, Seção 1, n. 61.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. *Official methods of analysis*. 15. ed. Washington: Aoac Intl, 1990.

_____. *Official Methods of Analysis of AOAC international*. 19. ed. Gaithersburg: Aoac Intl, 2012.

ARAÚJO, A. A. S. et al. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, São Paulo, v. 42, n. 2, 2006.

BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 113, 2006.

BARLAS, H. et al. Heavy metal concentrations of cigarettes in Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, Boston, v. 10, n. 1, p. 80-83, 2001.

BARREGARD, L. et al. Cadmium, mercury, and lead in kidney cortex of living kidney donors: Impact of different exposure sources. *Environmental Research*, San Diego, v. 110, n. 1, p. 47-54, 2010.

BERNHARD, D.; ROSSMANN, A.; WICK, G. Metals in cigarette smoke. *IUBMB life*, Philadelphia v. 57, n. 12, p. 805-809, 2005.

BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 13, p. 130-137, 2003.

CARUSO, R. V. et al. Toxic metal concentrations in cigarettes obtained from U.S. Smokers in 2009: results from the International Tobacco Control (ITC) United States Survey Cohort. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Basel, v. 11, n. 1, p. 202-217, 2014.

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

CFTK. The global cigarette industry. *Campaign for Tobacco-Free Kids*. 2015. Disponível em: <http://global.tobaccofreekids.org/files/pdfs/en/Global_Cigarette_Industry_pdf.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2014.

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

- CORDOVA, F. M. et al. Manganese-exposed developing rats display motor deficits and striatal oxidative stress that are reversed by Trolox. *Archives of Toxicology*, Berlin, v. 87, n. 7, p. 1231-1244, 2013.
- CREIGHTON, D. E. *The significance of pH in tobacco and tobacco smoke*: report issued by T Hirji. Trial exhibit 12228: BAT, 1988.
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - FDA - U. S. Harmful and potentially harmful constituents in tobacco products and tobacco smoke. *Federal Register*, Rockville, v. 77, n. 64, Apr. 2012.
- HAUSTEIN, K. O.; GRONEBERG, D. *Tobacco or health? Physiological and Social Damages Caused By Tobacco Smoking*. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2010.
- KIM, J. H. et al. (Ed.). *Cobalt and inorganic cobalt compounds*. Geneva: World Health Organization, 2006. v. 69.
- MADRUGA, C. S. et al. Tobacco use among the elderly: The first Brazilian National Survey (BNAS). *Aging & Mental Health*, v. 14, n. 6, p. 720-724, 2010.
- MASSADEH, A. et al. Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Zn, and Se in human blood of Jordanian smokers by ICP-OES. *Biological Trace Element Research*, Clifton, v. 133, n. 1, p. 1-11, 2009.
- MCGOWAN, E. S.; HENLEY, S. A. Iron and ferritin contents and distribution in human alveolar macrophages. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, New York, v. 111, p. 611-617, 1998.
- MOSHE, D. S.; GREENWALD, A. *Device and method for determining the moisture content of tobacco*. U.S. 6107809 A, 22 ago. 2000. Malcam Ltd., 2000.
- NNOROM, I. C.; OSIBANJO, O.; OJI-NNOROM, C. G. Cadmium determination in cigarettes available in Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, Nairobi, v. 4, n. 10, p. 1128-1132, 2005.
- NOLLET, L. M. L. (Ed.). *Handbook of food analysis*. 2. ed. New York: CRC Press, 2004.
- NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. *Handbook on the toxicology of metals*. 4. ed. London: Academic Press, 2014. v. 1.
- NUNES, J. A. et al. A simple method based on ICP-MS for estimation of background levels of arsenic, cadmium, copper, manganese, nickel, lead, and selenium in blood of the Brazilian population. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, Washington, v. 73, n. 13-14, p. 878-887, 2010.
- PAPPAS, R. S. Toxic elements in tobacco and in cigarette smoke: inflammation and sensitization. *Metallomics*, Cambridge, v. 3, n. 11, p. 1181-1198, 2011.
- PLUM, L. M.; RINK, L.; HAASE, H. The essential toxin: impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Basel, v. 7, n. 4, p. 1342-1365, 2010.
- PÔRTO, W. G. Radicais Livres e neurodegeneração. entendimento fisiológico: base para nova terapia? *Revista Neurociências*, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 70-76, 2001.
- RODGMAN, A.; PERFETTI, T. A. *The chemical components of tobacco and tobacco smoke*. 2. ed. Boca Raton: CRC press, 2013.
- SIDORCZUK, M. G. et al. Estimation of Polish cigarettes contamination with cadmium and lead, and exposure to these metals via smoking. *Environmental Monitoring and Assessment*, Dordrecht, v. 137, p. 481-493, 2008.
- SILVA, C. P.; VOIGT, C.; CAMPOS, S. X. Determinação de íons metálicos em cigarros contrabandeados no Brasil. *Revista Virtual de Química*, Rio de Janeiro, v. 6, n. 5, p. 1249-1259, 2014.
- SILVA, C. P.; DE ALMEIDA, T. E.; ZITTEL, R.; DOMINGUES, C. E.; STREMEL, T. R.; BARBOLA, I. F.; CAMPOS, S. X. Determination of smuggled cigarette characteristics in Brazil and their potential risk to the human health. *Orbital-The Electronic Journal of Chemistry*, Campo Grande, v. 8, n. 3, p. 127-137, 2016.

SOUZA CRUZ. *Relatorio anual*. 2014. Disponível em: <[http://www.souzacruz.com.br/group/sites/sou_7uvf24.nsf/vwPagesWebLive/DO9UBM4A/\\$FILE/medMD9VLQ64.pdf?openelement](http://www.souzacruz.com.br/group/sites/sou_7uvf24.nsf/vwPagesWebLive/DO9UBM4A/$FILE/medMD9VLQ64.pdf?openelement)>. Acesso em: 12 maio 2015.

STEPHENS, W. E.; CALDER, A.; NEWTON, J. Source and health implications of high toxic metal concentrations in illicit tobacco products. *Environmental Science & Technology*, Washington, v. 39, n. 2, p. 479-488, 2005.

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, n. 8, p. 479-490, 2009.

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.

US-EPA. U.S. Environmental Protection Agency. *Method 3050B*. 1996. Disponível em: <www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>. Acesso em: 12 maio 2015.

US-EPA. U.S. Environmental Protection Agency. *Method 9045D*. 2004. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9045d.pdf>>. Acesso em: 12 maio 2015.

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*, Oxford, v. 48, n. 8, p. 2291-2297, 2010.

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

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. *WHO report on the global tobacco epidemic: enforcing bans on tobacco advertising, promotion and sponsorship*. Luxembourg, 2013.

WIGAND, J. S. Additives, cigarette design and tobacco product regulation. *World Health Organization: Tobacco free initiative, tobacco product regulation group*, Kobe, 2006. Disponível em: <<http://www.jeffreywigand.com/WHOFinal.pdf>>. Acesso em: 12 maio 2015.

Recebido em 25 Agosto, 2015 – Received on August 25, 2015
Aceito em 04 Abril, 2016 – Accepted on April 04, 2016