

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Determinação de arsênio em amostras da cadeia
produtiva de frangos de corte por espectrometria de
absorção atômica com forno de grafite**

Amália Geíza Gama Dionísio

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do título de MESTRE EM QUÍMICA,
área de concentração: QUÍMICA
ANALÍTICA.

Orientador: Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

*** bolsista CNPq.**

São Carlos - SP
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

D592da

Dionísio, Amália Geíza Gama.

Determinação de arsênio em amostras da cadeia produtiva de frangos de corte por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite / Amália Geíza Gama Dionísio. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

61 f.

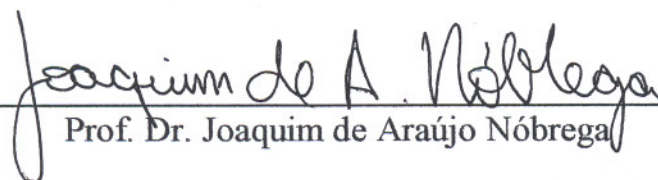
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

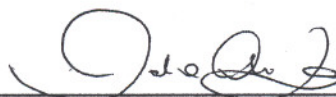
1. Arsênio. 2. Frango de corte. 3. Forno de grafite. I. Título.

CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Amália Geiza Gama Dionisio**, realizada em 21 de janeiro de 2009:*


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega



Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira



Profa. Dra. Solange Cadore

Ser ou Ter?

*Nossa correria diária não nos deixa parar
para perceber se o que temos já não é
o suficiente para nossa vida.*

*Nos preocupamos muito em TER: ter isso,
ter aquilo, comprar isso, comprar aquilo.*

*Os anos vão passando, quando nos damos
conta, esquecemos do mais importante
que é VIVER e SER FELIZ!*

*Muitas vezes para ser Feliz não é preciso
Ter, o mais importante na vida é SER.*

*As pessoas precisam parar de correr atrás
do Ter e começar a correr atrás do SER:
Ser Amigo, Ser Amado, Ser Gente.*

*Tenho certeza de que, quando SOMOS,
ficamos muito mais Felizes do que
quando Temos.*

*O SER leva uma vida para se conseguir e
o Ter muitas vezes conseguimos logo.*

*O SER não se acaba nem se perde com
o tempo, mas o Ter pode terminar logo.*

*O SER é eterno, o Ter é passageiro. Mesmo
que dure por muito tempo, pode não trazer
a Felicidade... E é aí que vem o vazio
na vida das pessoas...*

*Por isso, tente sempre SER e não TER.
Assim você sentirá uma Felicidade
sem preço!*

*Espero que você deixe de cobrar o que
fez e o que não fez nos últimos anos e
que você tente o mais importante:*

SER FELIZ!

(Autor Desconhecido)

Dedico este trabalho a minha querida Vozinha e ao meu Vovô Aiti (in memoriam) pelo apoio, ensinamento e confiança sempre depositados.

Aos meus pais Zaíra e Everaldo, meus irmãos (Alex, Márcio, Airtinho, Renato) por todo apoio, educação, ensinamentos e convivência.

Ao meu Amado Gzinho, por me fazer a pessoa mais feliz e por estar sempre ao meu lado.

Eu dedico!

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus por ter me dado esta oportunidade, e por ser tudo em minha vida.
- ❖ Ao Prof. Dr^o. Joaquim de Araújo Nóbrega, pela orientação, compreensão, dedicação, apoio e amizade. E por ser um exemplo de educador e ser humano.
- ❖ A Prof^a. Dr^a Ana Rita de Araújo da Embrapa Pecuária Sudeste, pela amizade, apoio e discussões durante a realização deste trabalho.
- ❖ Ao Prof^o Dr^o. Edenir Pereira R. Filho, pela amizade, apoio, generosidade e pelas valiosas discussões durante a realização deste trabalho.
- ❖ Ao Prof^o Dr^o Mário César Ugulino de Araújo da UFPB pelos ensinamentos passados durante a Iniciação Científica.
- ❖ Aos Professores Dr^o. Orlando Fatibello Filho e Dr^o. Ronaldo Censi Faria por toda assistência e pelos ensinamentos passados.
- ❖ Aos amigos do CCDM: Telma, Rosi, Juninho e Fernando, pelas risadas e por não medirem esforços em ajudar ao próximo.
- ❖ Ao Dr. Ricardo Steinmetz e ao Dr. Paulo Rosa da Embrapa Suínos e Aves pelas valiosas discussões e pelo apoio dado durante a realização deste trabalho.
- ❖ Ao Dr. Gilberto Batista pela gentileza de conseguir algumas amostras para análises.
- ❖ Aos amigos do grupo GAIA: Adriana Nori, Adriana Alice, Allen, Alexandra, Andrea, Bia, Caio, Carlinha, Carol, Caterinie, Dani, Daniele, Eveline, Fernanda, Guto, Juliana Aparecida, Juliana Pane, Kelber, Larissa, Lilian, Marcelo, Mário, Marquinho, Renata, Rodolfo, Sherlan, Silmara, Silvéria, Sílvia, Simone e Wladiana. Gostaria de escrever um pouquinho para cada um, mais como não posso....fica aqui

meu muito obrigado por tudo, das risadas até as broncas! Vocês são especiais e demais!

- ❖ Aos amigos Alexandra e Mário, pela ajuda e paciência nos primeiros ensinamentos.
- ❖ Ao Osmundo “Gzinho”, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos, pelo amor, paciência e compreensão. Te Amo!
- ❖ A minha mais nova família, Sr. Osmundo (sogro), D. Vânia (sogra), Mana e Victor (cunhados) e Matheus, pela confiança e apoio sempre depositado.
- ❖ Aos meus conterrâneos, Alessandra, Chicão, Glauciene, Marcos Marçal, Renato, Sayonara, Thiago e Vagner, pela união e por nunca negarem as origens.
- ❖ As novas amigas de outros laboratórios, em especial Elen, Estella, Érica e Quésia, pelas reuniões e pelas risadas sempre!
- ❖ Aos amigos de outros laboratórios: Mariele, Joana, Bruno, Geiser, Cyber, Viviane, Luís Humberto, Bruna, Marina (Garça), Fernandinha, Mônica, Heloisy, Willian, Humberto, Andrey, pela amizade conquistada durante esses anos em São Carlos.
- ❖ Aos novos amigos conquistados: Michelle (Galeguinha), Fernanda (Chaveirinho), Lúcio César (irmão) e Théo pela amizade e pelos bons momentos passados.
- ❖ A minha vizinha Luciene e filhos, pela assistência sempre prestada durante todo tempo.
- ❖ Aos meus vizinhos Bruno, Geiser, Rodrigo, Thiago e Vanessa pelos diversos almoços de domingo compartilhados.
- ❖ Aos meus familiares (bisavô, avô, avós, mãe, pai, tias, tios, irmãos, primos e primas) que sempre estiveram comigo me dando força, apoio e pelo convívio durante todo tempo.

- ❖ Aos meus amigos do LAQA – UFPB (os que ainda estão por lá e aos que saíram), pelas amizades, ensinamentos, confianças e pelos encontros na linda cidade de João Pessoa.
- ❖ Aos meus primos e amigos: Bruno, Netto, Gustavo, Pablo, Nildinho, Júnior, Belinha, Cinthia, Talitha, Nanda, Flavinha, Michelle, Raphaella e Keila pelo exemplo de “primos unidos” e pelas risadas durante as férias.
- ❖ As amigas Raíssa (João Pessoa) e Caroline (Londres), que estiveram todo tempo comigo apesar da distância.
- ❖ A todos os funcionários da UFSCar por serem sempre prestativos, em especial às secretárias do Programa de Pós-Graduação: Ariane, Cristina, Carolina e Luciani.
- ❖ Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade.
- ❖ A todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ABEF	Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Frango
AFS	Espectrometria de fluorescência atômica (do inglês <i>Atomic Fluorescence Spectrometry</i>)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
As III	Arsenito
As V	Arsenato
CCA	Cromato de Cobre Arsenato
DMPS	2,3 dimercaptopropanol – 1 – sulfonato
ASE	Extração Acelerada por Solventes
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HG-AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Hidretos (do inglês <i>Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)

ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
LIBBS	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (do inglês <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>)
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MS	Matéria Seca
NIST	National Institute of Science and Technology
PAS	Ácido Fenilarsônico
PB	Proteína Bruta
STPF	Stabilized Temperature Platform Furnace
TMAH	Hidróxido de Tetrametilamônio
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância
WHO	Organização Mundial da Saúde (do inglês <i>World Health Organization</i>)
XRF	Fluorescência de raios-X (do inglês <i>X-ray Fluorescence</i>)

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1.1. Propriedades físicas e químicas do arsênio.....	7
TABELA 2.1.2. Compostos inorgânicos e orgânicos presentes no ambiente.....	8
TABELA 2.1.3. Limites máximos (mg kg^{-1}) permitidos de arsênio em alimentos.....	10
TABELA 4.5.1. Programa de aquecimento utilizado no forno de microondas.....	29
TABELA 4.5.2. Parâmetros operacionais empregados no ICP OES.....	30
TABELA 4.5.3. Parâmetros operacionais empregados no GFAAS.....	31
TABELA 4.5.4. Programa de aquecimento do GFAAS para a determinação de arsênio.....	31
TABELA 5.1.1. Teores de matéria seca (MS), proteína bruta (PB) e extrato etéreo (EE) determinados nas rações do ciclo produtivo de frango.....	33
TABELA 5.2.1. Determinação semi-quantitativa mg kg^{-1} dos elementos por ICP OES.....	34
TABELA 5.4.1. Experimento de adição e recuperação para avaliar a exatidão das medidas por GFAAS.....	37
TABELA 5.4.2. Experimento de adição e recuperação para avaliar o procedimento de preparo de amostra ($n=3$).....	38
TABELA 5.5.1.1. Teores determinados de arsênio nas amostras de ração....	41
TABELA 5.5.1.2. Teores determinados de arsênio nas amostras comerciais de ração adquiridas no comércio local.....	42
TABELA 5.5.1.3. Teores determinados de arsênio nas amostras de ração de diferentes procedência.....	43

TABELA 5.5.2.1. Teores determinados de arsênio nas amostras de pena de frango.....	44
TABELA 5.5.3.1. Teores determinados de arsênio nas amostras de cama de frango.....	44
TABELA 5.5.4.1. Teores determinados de arsênio nas amostras de tecido de frango e fegatelli.....	46
TABELA 5.6.1. Teores determinados de arsênio em água de resfriamento	48
TABELA 5.7.1. Teores determinados de arsênio em águas de descongelamento de frangos comerciais.....	49

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 5.3.1. Curva de temperatura de pirólise e atomização para As 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em meio HNO_3 0,1% v v ⁻¹ com paládio 1000 mg L ¹	35
FIGURA 5.5.1. Curva analítica de calibração para soluções contendo menores teores de As.....	39
FIGURA 5.5.1. Curva analítica de calibração para soluções contendo maiores teores de As.....	40

RESUMO

DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DA CADEIA PRODUTIVA DE FRANGO DE CORTE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE

A carne de frango é amplamente consumida para a nutrição humana e é produzida em larga escala em muitos países, inclusive no Brasil. Aditivos podem ser adicionados às rações para acelerar o desenvolvimento animal. Apesar de restrições legais, um dos aditivos que ainda pode ser indevidamente utilizado é um composto de arsênio conhecido como *roxarsona*. Neste trabalho empregou-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite para determinar os teores de arsênio em diversos tipos de amostras relacionadas ao ciclo produtivo de frango de corte. Amostras foram coletadas em uma granja localizada na região central do estado de São Paulo e em outras localidades. Essas amostras foram digeridas em forno de microondas com cavidade e frascos fechados usando solução de ácido nítrico 7 mol L^{-1} e solução concentrada de peróxido de hidrogênio. A duração do programa de aquecimento foi de 39 min. Os teores de proteína bruta, matéria seca e extrato etéreo foram determinados e observou-se que apenas os teores de extrato etéreo variaram para as amostras de ração de cada ciclo de crescimento da ave. As faixas de concentrações de As obtidas nas amostras do ciclo produtivo de frango de corte foram de $1,30 - 2,14 \text{ mg kg}^{-1}$ para as penas de frango; $2,74 - 4,33 \text{ mg kg}^{-1}$ para as amostras de ração e $6,06 - 29,8 \text{ mg kg}^{-1}$ para as amostras de cama de frango. Os teores de As para as amostras de coxa e peito de frango foram abaixo do limite de detecção. Por outro lado, o teor de arsênio no fígado da ave foi de $0,23 \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores de As nas amostras de rações variaram de $0,35$ a $2,34 \text{ mg kg}^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de $0,069$ e $0,232 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente ($n = 10$). Os maiores teores de arsênio foram determinados em água de descongelamento de frangos comerciais, atingindo teores tão elevados quanto $116 \mu\text{g L}^{-1}$. Buscando avaliar a exatidão do procedimento, o teor de arsênio foi determinado em material de referência certificado de fígado bovino (SRM 1577b) e obteve-se recuperação em torno de 90 % considerando-se o valor de referência. Experimentos de adição-recuperação foram efetuados para as amostras de pena e ração de frango e obtiveram-se recuperações na faixa de 91,5 % e 105,5 %, respectivamente. Trabalhos futuros serão conduzidos para avaliar as formas de As e possíveis implicações sobre a saúde humana e ambiente.

ABSTRACT

DETERMINATION OF ARSENIC IN CHICKEN AND CHICKEN PRODUCTION-RELATED SAMPLES USING GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Chicken meat is largely consumed in human nutrition and it is produced in extremely large scale in some countries, including Brazil. Additives may be added to the animal feed for speeding up its development. In spite of restrictive legislation, one of the possible additives that may be used is based on an arsenic compound, named as roxarsone. In this work graphite furnace atomic absorption spectrometry was used for determining arsenic in chicken and chicken production-related samples. Some of these samples were collected in a chicken farm located at the central area of the São Paulo State and other samples were acquired in local markets. Several feed samples were also obtained from different sources. These samples were digested employing a microwave-assisted procedure in closed vessels using a 7 mol L⁻¹ nitric acid solution plus concentrated hydrogen peroxide. The heating program was implemented in 39 min. The contents of crude protein, dry matter and ether extract were determined, obtaining significant differences only for ether extracts of feed samples. The concentration range of total As determined in chicken production-related samples were: 1.30 – 2.14 mg kg⁻¹ for chicken feathers, 2.74 – 4.33 mg kg⁻¹ for feed samples, and 6.06 – 29.8 mg kg⁻¹ for poultry litter samples. Arsenic contents for chicken legs and chicken breast samples were below the limit of detection. In chicken liver it was determined a content of 0.23 ± 0.03 mg kg⁻¹ As. Arsenic concentrations in feed samples were in the 0.35 – 2.34 mg kg⁻¹ range. The detection and quantification limits reached were 0.069 and 0.232 mg kg⁻¹, respectively (n = 10). The greatest content of arsenic, as high as 116 µg L⁻¹, was determined in melted water from frozen chickens. In order to assess the accuracy of the developed procedure, a certified reference sample of bovine liver (SRM 1577b) was analyzed obtaining a recovery of 90 % compared to the reference value. Addition-recovery experiments also confirmed the accuracy for feather and feed samples with recovered values around 91.5 % and 105.5 %, respectively. Further work will be carried out for evaluating arsenic forms and their implication for both human health and environment.

SUMÁRIO

1 – Introdução	1
2 – Revisão Bibliográfica	6
2.1 – O elemento arsênio.....	6
2.2 – Preparo de Amostra.....	11
2.2.1 – Preparo de Amostra para a determinação de arsênio	13
2.3 – Determinação de As por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica com Forno de Grafite.....	16
3 – Objetivo	25
4 – Procedimento Experimental	26
4.1 – Equipamentos e Acessórios.....	26
4.2 – Soluções e Reagentes.....	27
4.3 – Amostras.....	27
4.4 - Descontaminação dos materiais.....	28
4.5 – Procedimentos.....	28
4.5.1–Determinação dos teores totais de arsênio.....	30
4.5.2–Determinação da composição química das rações.....	31
4.5.2.1–Determinação da Proteína Bruta.....	32
4.5.2.2 –Determinação de Matéria Seca.....	32
4.5.2.3–Determinação de Extrato Etéreo.....	32

5 – Resultados e Discussão	33
5.1 – Análise da composição química das rações do ciclo produtivo.....	33
5.2 – Análise semi-quantitativa por ICP OES.....	34
5.3 – Programa de aquecimento: Curvas de Temperatura de Pirólise e Atomização para Arsênio.....	34
5.4 – Figuras de Mérito Relativa à Determinação de As nas amostras do Ciclo Produtivo de Frango de Corte.....	36
5.5 – Determinação de As nas amostras do ciclo produtivo do frango de corte.....	39
5.5.1.1– Determinação de As nas amostras de ração do ciclo produtivo do frango de corte.....	40
5.5.1.2– Determinação de As em diferentes tipos de ração de frango adquiridas no comércio local.....	41
5.5.1.3– Determinação de As em diferentes tipos de ração de frango adquiridas em diferentes localidades.....	42
5.5.2– Determinação de As nas amostras de pena do ciclo produtivo do frango de corte.....	43
5.5.3– Determinação de As nas amostras de cama de frango do ciclo produtivo do frango de corte.....	44
5.5.4– Determinação de As nas amostras de tecido de frango e Fegatelli.....	46
5.6 – Determinação de As nas amostras de água de resfriamento.....	47
5.7 – Determinação de As nas amostras de água de descongelamento de frangos comerciais.....	48

6 – Conclusões.....50

7 – Referências Bibliográficas.....53

1 – INTRODUÇÃO

O arsênio é um metalóide amplamente distribuído na crosta terrestre, com uma concentração média de 2 mg kg^{-1} , estando presentes em rochas, solos, água e ar. Esse elemento pode apresentar quatro estados de oxidação: -3, 0, +3 e +5, e pode estar presente em mais de 200 tipos de minerais, sendo que o mais comum é a arsenopirita. A atividade vulcânica é a principal fonte de liberação de arsênio no ambiente. Além disso, o arsênio também está presente em águas subterrâneas que frequentemente são utilizadas como água potável em várias partes do mundo, como, por exemplo, Bangladesh ^[1].

O arsênio pode ser encontrado em diversas formas químicas na natureza, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas, como resultado de sua participação em processos biológicos, químicos e aplicações industriais. Compostos contendo arsênio também são utilizados no tratamento de algumas doenças e na agricultura, uma vez que esse elemento pode ser encontrado em herbicidas e inseticidas e também pode ocorrer na flora e fauna marinha, porque as vias metabólicas podem substituir o nitrogênio e o fósforo por esse elemento ^[2].

Os primeiros indícios do uso de arsênio em organismos vivos estão relacionados com camponeses na Áustria que alimentavam cavalos com rações à base desse elemento, acreditando que os animais ficariam mais fortes e capazes de trabalhar em altas altitudes. Especula-se que a partir dessa época homens também passaram a ingerir arsênio para poder controlar os animais que estavam ficando cada vez mais ferozes e o fizeram com tanta frequência que originaram os famosos comedores de arsênio por volta do século XIX ^[3].

A contaminação por arsênio pode ocorrer por inalação, ingestão e absorção. Entretanto, a maioria dos seres humanos está sujeita à exposição crônica a níveis baixos desse elemento ^[4]. Essas exposições longas aos compostos de arsênio podem causar várias doenças, entre elas: conjuntivite, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele, hiperqueratose, hiperpigmentação e gangrena de membros. No entanto, os altos níveis de toxicidade são bem conhecidos, uma vez que compostos de arsênio são facilmente absorvidos, tanto pela via oral como pela inalação, assim quando um ser humano sofre uma exposição a um composto contendo arsênio frequentemente sua concentração é monitorada na urina, podendo ser determinado também no cabelo. Essas monitorações podem abranger um período de 2 – 5 meses nas unhas e 12 – 18 meses no cabelo ^[5]. Essa bioacumulação de metais no cabelo e na urina é resultado de um processo complexo que depende da idade, sexo, dose e duração de exposição, forma química e estado de oxidação em que o elemento se encontra em uma determinada amostra ^[6].

A produção de aves domésticas tem se tornado um grande atrativo no mercado mundial e o Brasil ocupa uma posição de destaque nesse mercado, atuando como um grande exportador de carne de frango ^[7].

O consumo de carne de frango de corte tem apresentado um crescimento considerável nos últimos anos. Segundo o relatório anual da ABEF (Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Frango – 2007), a produção de frangos de corte em 2006 foi de 9,336 milhões de toneladas, um desempenho considerado bem acima da média mundial e que manteve o país como o terceiro maior produtor, ficando atrás dos Estados Unidos e China. Além disso, com uma participação de 43% nas exportações mundiais, o Brasil assumiu o posto de maior exportador de

carne de frango, bem como consolidou a posição do país como tendo o maior crescimento em vendas nos últimos anos ^[7].

O êxito da cadeia produtiva do frango de corte é dependente de cuidados com a alimentação das aves. Como parte das estratégias nutricionais, ocasionalmente tem-se feito o uso de um estimulante organoarsênico denominado roxarsone (*i.e.* ácido 3-nitro-4-hidroxifenilarsênico) para a alimentação das aves visando garantir uma melhor pigmentação da carne, promover uma aceleração do crescimento, aumentar o peso das aves e eliminar os parasitas causadores de doenças. Esse composto é considerado relativamente benigno, mas sob certas circunstâncias anaeróbicas no organismo da ave e no ambiente pode ser facilmente convertido nas formas mais tóxicas desse elemento, que são as formas inorgânicas As(III) (arsenito) e As(V) (arsenato) ^[8]. Esse composto apresenta um ciclo que se inicia na alimentação das aves, sendo que em condições anaeróbicas origina o arsênio na forma inorgânica, que pode ficar alojado tanto na carne do frango ou ser excretado na cama de frango. Em seguida, a cama de frango, apesar de ser de uso proibido, pode ser utilizada na alimentação bovina e na forma de adubos para a agricultura por conter altos níveis de uréia e, dessa forma, pode-se contaminar o ambiente e uma série de produtos de alto consumo na cadeia alimentar humana. Ressalta-se que o uso desse composto não é permitido no Brasil.

De acordo com estudos realizados, a ingestão média de arsênio pode variar de 1,3 a 5,2 µg por dia, proveniente da carne de frango ^[8]. Vale salientar que não é somente pela ingestão de aves que ocorre a contaminação por esse elemento no organismo humano, uma vez que esta também pode ocorrer por meio de água contaminada, uso de pesticidas e

herbicidas à base de arsênio, materiais semicondutores, eletrônicos, mineração, produção de vidros, plásticos e produtos químicos.

Um problema encontrado na determinação de arsênio é a baixa concentração do elemento na amostra, sendo necessário empregar técnicas com alta sensibilidade. Existem várias técnicas instrumentais que podem ser utilizadas para a determinação desse elemento em amostras de água, solos e alimentos, tais como a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS), espectrometria de fluorescência atômica (AFS), espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) e a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS).

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é considerada como uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de elementos presentes em baixas concentrações. Entre os possíveis atomizadores, a atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS) é a mais utilizada, por apresentar limites de detecção adequados e a vantagem de consumir reduzido volume de amostra. O crescente uso dessa técnica decorre de mudanças ocorridas na instrumentação e procedimentos analíticos, tais como: incorporação dos amostradores automáticos, fontes de alta potência, sistemas eficientes para a correção do sinal de fundo, ambiente de atomização isotérmico e o uso do grafite pirolítico em tubos e plataformas [9].

A GFAAS oferece a vantagem de proporcionar alta sensibilidade para baixos volumes de amostra. Os atomizadores eletrotérmicos proporcionam um aumento na sensibilidade devido à eficiente atomização da amostra sob altas temperaturas e ao maior tempo de residência dos átomos no caminho óptico. Além disso, a alíquota de amostra selecionada é

totalmente transferida para o atomizador, contrariamente ao que ocorre em sistemas com introdução de amostra por nebulização pneumática ^[10,11].

Considerando a presença deste elemento em baixas concentrações, propõe-se neste trabalho a determinação empregando GFAAS. As amostras enfocadas estão relacionadas ao ciclo produtivo do frango de corte.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O elemento arsênio

Arsênio está contido em uma variedade de minerais, sendo o mais comum a arsenopirita. Esse elemento pode estar presente na água e no solo, podendo ser utilizado na agricultura ou na indústria como conservante de madeira para evitar a deterioração e ataque de insetos. A mistura mais comum é a que contém CrO_3 , CuO e As_2O_5 na seguinte proporção 47,5; 18,5 e 34 % m/m/m, respectivamente, conhecida como CCA (cromato de cobre arsenato) ^[12].

O arsênio elementar foi obtido em 1520 D.C. por Paracelso pela redução de compostos de arsênio. Esse elemento tem uma trágica história relacionada com envenenamentos, sendo que um dos casos mais antigos está relacionado com a morte de Britannicus, causada pela mãe de Nero, para que o mesmo não assumisse o poder do Roma ^[13]. No entanto, a primeira observação sobre sua ação cancerígena, ocorreu em Paris em 1822, quando detectaram que o gado que pastava perto das fundições estava apresentando neoplasias nas ancas e atribuíram a origem desses tumores aos gases emitidos contendo As ^[3].

O As tem propriedades físicas e químicas que são intermediárias entre os metais e os não-metais. Pertence ao Grupo V da tabela periódica. Algumas propriedades físico-químicas de As estão apresentadas na **Tabela 2.1.1.**

TABELA 2.1.1 – Propriedades físicas e químicas do arsênio.

Propriedade	Valor
Número atômico	33
Massa atômica (u.m.a)	74,92
Configuração eletrônica	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Densidade (g cm ⁻³)	5,77
Ponto de fusão (°C)	615
Ponto de ebulição (°C)	816
Raio atômico (pm)	121
Eletronegatividade	2,0
Cor	Cinza
Cheiro	Inodoro
Solubilidade em água	Insolúvel
Solubilidade em ácidos	solúvel em HNO ₃

Tabela modificada a partir das referências 13 e 14.

O arsênio apresenta um comportamento químico diversificado no ambiente natural e ocorre em quatro estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e na forma elementar (0). Contudo, as espécies solúveis geralmente ocorrem nos estados de oxidação +3 e +5 [13].

No meio ambiente, geralmente o arsênio está ligado a outros elementos, tais como oxigênio, cloro e enxofre, sendo que quando está ligado a esses elementos é chamado de arsênio inorgânico. No entanto, quando está ligado ao carbono e ao hidrogênio é chamado de arsênio orgânico [15-16]. Na **Tabela 2.1.2.** listam-se alguns compostos inorgânicos e orgânicos de arsênio presentes no ambiente.

TABELA 2.1.2 – Compostos inorgânicos e orgânicos de arsênio presentes no ambiente.

Nome	Fórmula
Arsina	AsH_3
Arsenito de sódio	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ ^-\text{O}-\text{As}-\text{O}^- \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
Arsenato de sódio	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ ^-\text{O}-\text{As}-\text{O}^- \end{array}$
Ácido arsenioso – As(III)	$\text{O}=\text{As}-\text{OH}$
Ácido arsênico – As(V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Ácido monometilarsônico – MMAA (V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Ácido dimetilarsínico – DMAA (V)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Arsenobetaína – AsB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^+-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Arsenocolina – AsC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Tabela modificada a partir das referências 2 e 13.

As toxicidades dos compostos de arsênio diminuem da seguinte forma: arsina (-3) → derivados orgânicos de arsina → arsênio inorgânico

(+3) → arsênio orgânico (+3) → arsênio inorgânico (+5) → compostos orgânicos pentavalentes → compostos de arsênio e arsênio elementar ^[13].

A toxicidade do arsênio é um problema que afeta milhões de pessoas e o seu efeito tóxico depende da forma química que está presente na amostra ^[2]. A exposição a esse elemento pode ser causada por inalação, absorção e ingestão. A ingestão de alimentos contaminados ou água contaminada é responsável por 75% da exposição a esse elemento ^[13].

Uma elevada quantidade de As pode ser liberada por atividades industriais, o que provoca a contaminação de água, ar e solos. Os compostos de arsênio, como por exemplo, arsenato de cálcio, arsenato de chumbo, arsenato de sódio, entre outros, são utilizados na fabricação de herbicidas e inseticidas para o controle de parasitas em bovinos e ovinos e para o controle as ervas nos ambiente aquático ^[17].

A maior fonte de exposição humana é a contaminação por água potável proveniente de fontes geológicas naturais, mas se tem observado que fontes antrópicas, como o uso de pesticidas ou fertilizantes, também contribuem para a exposição local ^[18]. Na **Tabela 2.1.3.** constam os limites máximos aceitáveis em alimentos.

TABELA 2.1.3 – Limites máximos (mg kg⁻¹) permitidos de arsênio em alimentos.

Gorduras vegetais	0,1
Bebidas alcoólicas	0,1
Cereais e derivados	0,1
Ovos e derivados	1,0
Leites e derivados	0,1
Peixes e derivados	1,0
Mel	1,0

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Portaria n° 685 de 27 de agosto de 1998 ^[19].

O elevado teor aceitável de arsênio em peixes e derivados não afeta a saúde humana porque nesses alimentos o arsênio geralmente está ligado às proteínas, ou mesmo na forma de arsenobetaina e de arsenocolina. Ao ingerir esses alimentos, somente uma pequena quantidade é transformada em arsênio inorgânico. Por outro lado, as formas orgânicas são facilmente eliminadas na urina, explicando assim a baixa toxicidade desses alimentos ^[13].

Deve-se atentar ao processamento térmico dos alimentos, uma vez que estudos realizados por DEVESA *et al.* concluíram que transformações podem ocorrer durante o cozimento e o processamento de alimentos. No processo de cozimento podem ocorrer algumas mudanças quantitativas e qualitativas e a eventual degradação de espécies organoarsênicas pode aumentar a toxicidade dos alimentos ^[20].

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO), o limite aceitável de arsênio em água potável é de 10 µg L⁻¹. No entanto, o padrão nacional de água potável em Bangladesh é de 50 µg L⁻¹ devido à contaminação proveniente das águas subterrâneas. Esse alto teor motivou a

UNICEF, o Banco Mundial, a Organização Mundial de Saúde, WHO, e outras instituições a realizarem uma medida de segurança para tentar minimizar essa contaminação ^[21]. Assim, os teores de arsênio foram determinados em poços e aqueles que apresentaram concentrações acima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ foram pintados em cor vermelha, sinalizando que essa água era imprópria para consumo humano. Poços contendo concentrações de arsênio abaixo de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ foram pintados em cor verde, sinalizando que essa água estava apropriada para o consumo humano ^[22-23].

2.2 – Preparo de amostra

Experimentos que consistem na determinação de elementos essenciais e tóxicos em diversas matrizes geralmente requerem uma etapa de pré-tratamento de amostras quando a determinação ocorre empregando técnicas espectroanalíticas. O preparo de amostras tem sido considerado importante no intuito de desenvolver procedimentos compatíveis com a química verde ou química limpa, que consiste na utilização de poucos reagentes e, conseqüentemente, na mínima geração de resíduos tóxicos.

A decomposição da amostra é uma etapa fundamental, já que está diretamente relacionada com a técnica que será adotada para a determinação. Há técnicas que possibilitam a análise direta de amostras sólidas, como por exemplo fluorescência de raios X e ablação por laser associada a plasmas, enquanto outras geralmente são dedicadas ao trabalho com amostras líquidas, tais como AAS e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.

Os sistemas de radiação microondas consistem em ondas eletromagnéticas que são portadoras de energia. Quando um material não transparente à radiação microondas absorve esse tipo de radiação, ocorre

um aumento considerável de temperatura considerando-se as interações da radiação eletromagnética com o solvente e os íons dissolvidos em solução, promovendo assim os dois principais mecanismos envolvidos, de migração iônica e de rotação de dipolos ^[24].

Sistemas para digestões assistidos por radiação microondas podem ser de dois tipos: sistema com cavidade e sistema focalizado, geralmente denominados sistemas aberto e fechado, respectivamente. A utilização de sistemas abertos que operam sob pressão ambiente é viável para amostras orgânicas e inorgânicas. É preciso atentar para a ocorrência de erros sistemáticos, tais como contaminação causada por materiais e reagentes, perdas do analito causadas por adsorção na superfície do recipiente e perdas por volatilização. Como alternativas para se contornar esses erros utilizam-se sistemas fechados, que operam sob altas pressões. Comparativamente aos sistemas abertos, esses sistemas apresentam algumas vantagens, tais como: não ocorrem perdas por volatilização, curto intervalo de tempo de reação, obtenção de baixos valores de branco analítico devido à redução da quantidade de reagentes, contaminação inexistente por fontes externas e a utilização de ácido nítrico para muitas digestões, sendo que esse é de fácil purificação, não apresenta periculosidade tão alta quanto outros ácidos, *i.e.* H₂SO₄, HClO₄, HF etc, e tem custo reduzido ^[11].

A digestão da amostra utilizando ácidos concentrados e diluídos depende de uma maneira geral da composição da amostra, das propriedades químicas e da concentração do elemento a ser determinado. A possibilidade de diminuir o consumo de reagentes utilizado na decomposição da amostra é um aspecto positivo de procedimentos empregando ácidos diluídos, uma vez que minimizam-se os resíduos gerados, diminui-se a periculosidade e geram-se menores valores de brancos analíticos. Assim, a utilização de

ácidos diluídos no preparo de amostras é uma alternativa à convencional utilização de ácidos concentrados [25].

No trabalho de ARAÚJO *et al.* foi estudada a eficiência da digestão ácida assistida por radiação microondas de tecidos vegetais empregando diferentes concentrações ácidas, *i.e.* 2,0, 3,0, 5,0, 7,0 e 14 mol L⁻¹ de HNO₃. Os teores de carbono orgânico residual e a recuperação de minerais em materiais de referência certificados foram avaliados. A utilização da solução 2,0 mol L⁻¹ foi eficiente para a recuperação dos principais analitos e apresentou menor variedade de compostos orgânicos residuais comparativamente à solução de ácido nítrico concentrado [26].

CHAO *et al.* realizaram um estudo de ácidos diluídos associados ao emprego da radiação microondas para a extração de elementos-traço em amostras biológicas e determinação por GFAAS. Utilizou-se uma massa de 300 mg de material de referência certificado (NIST 1515) e digeriu-se com 5 mL de HNO₃ diluído, observando-se que as soluções de ácido nítrico contendo 1,4 e 2,0 mol L⁻¹ apresentaram recuperações acima de 95% para Cu, Fe, Mg e Mn [27].

2.2.1 – Preparo de amostras para a determinação de arsênio

Esta revisão foi elaborada enfatizando os trabalhos envolvendo o preparo de amostras para a determinação de arsênio, uma vez que se trata de um elemento volátil e frequentemente presente em baixas concentrações.

HUANG *et al.* propuseram um método rápido para a digestão de amostras de solos empregando misturas ácidas e sistema de microondas fechado para evitar as perdas de arsênio por volatilização. Esse método envolveu duas etapas: na primeira etapa utilizou-se uma massa de amostra

de 0,1 a 0,5 g e adicionou-se um volume de 3,5 mL de HNO₃ concentrado; na segunda etapa adicionaram-se volumes de 3,5 mL de HNO₃, 1,5 mL de H₂O₂ e 1,0 mL de H₂SO₄. O programa de aquecimento foi aplicado e o digerido foi filtrado anteriormente às medidas ^[28].

No trabalho de CHISWELL *et al.* foi desenvolvido um procedimento de extração para a determinação de arsênio em amostras de solo. Esse procedimento envolvia uma massa de 5 g de amostra e a adição de 20 mL de HCl 10 mol L⁻¹, sendo que a suspensão resultante foi centrifugada a 3000 rpm durante aproximadamente 5 min. Em seguida, o volume final foi ajustado para 100 mL e o sobrenadante foi separado por filtração. Os autores observaram que quando se utilizou uma massa de 5 g de amostra, 86 % do arsênio foi removido. Entretanto, utilizando-se 1 g de amostra, 97 % de arsênio foi removido. Os autores propuseram também um método para a determinação de As(III) que consistia em adicionar 10 mL de KI 50 % m v⁻¹ em alíquota de solo, seguida por imersão em um banho de água a 60 °C por 30 min. Em seguida, a solução foi diluída para 50 mL e a concentração ácida foi ajustada para mais que 9 mol L⁻¹, uma vez que As(III) pode ser facilmente extraído por soluções contendo altas concentrações de HCl ^[29].

MATO-FERNANDÉZ *et al.* desenvolveram um método baseado em extração líquido pressurizada usando uma mistura de solventes composta por H₂O e metanol. A exatidão do procedimento proposto foi confirmada empregando os materiais de referência certificados GBW-08751, BCR-278R de mexilhão de origem da China e da Bélgica, respectivamente, e material de referência certificado de tecidos de peixes e DORM-2 ^[30].

VIITAK & VOLYNSKY *et al.* recomendaram uma digestão assistida por radiação microondas empregando uma mistura composta por 3 mL de HNO₃ concentrado e 1 mL de solução 30 % m m⁻¹ de H₂O₂. A

temperatura foi mantida em torno de 180 °C por um tempo de 30 min para uma massa de aproximadamente 0,2 g de sangue ou soro ^[31].

Em 2006 SERAFIMOVSKI *et al.* recomendaram uma extração assistida por radiação microondas utilizando TMAH para a solubilização dos tecidos biológicos ou o emprego da mistura H₂O-CH₃OH (80:20 v v⁻¹) para a especiação de arsênio em amostras de tecidos marinhos ^[32].

No trabalho de FRANK *et al.* foi recomendado uma digestão ácida em frasco fechado utilizando 3 mL de HNO₃ e 1 mL de H₂O₂ e para a dissolução do precipitado residual adicionou-se 100 µL de ácido tetrafluorobórico para a determinação de arsênio em plantas e turfas ^[33].

SUN *et al.* recomendaram um digestão ácida em forno de microondas com frascos fechados utilizando uma mistura ácida formada por 10 mL de HNO₃ concentrado e 2,5 mL de HClO₄. Depois de resfriada, um volume de 12,5 mL de HCl concentrado foi adicionado ao digerido e o mesmo foi aquecido em um banho sob temperatura de 95 °C, seguida de diluição para 25 mL. Uma massa de 4,4 g de ácido tartárico foi também adicionada ao digerido. Esse procedimento foi utilizado para a determinação de arsênio em ervas chinesa. O emprego dos ácidos clorídrico e tartárico visaram aumentar a intensidade do sinal analítico ^[34].

WANG *et al.* recomendaram a utilização de 0,200 g de amostra seca de cabelo humano. A alíquota de amostra foi tratada com 2 mL de HNO₃ e mantida sob uma temperatura de 160 °C por 4-5 h em frasco fechado, em seguida aqueceram a solução a 110 °C para que o volume fosse reduzido para 0,2 mL. Essa solução resultante foi diluída para 10 mL com H₂SO₄ 0,06 mol L⁻¹ para a determinação de arsênio ^[35].

OLIVEIRA *et al.* recomendaram a utilização de um procedimento composto por duas etapas de digestão, a primeira utilizando 6 mL de HNO₃

e a segunda acrescentando 2 mL de H₂O₂, para a determinação de metais e fósforo em amostras de rações para frango ^[36].

2.3 – Determinação de As por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite

Nesta revisão bibliográfica foi dado destaque aos trabalhos sobre a determinação de arsênio por GFAAS, em alguns casos considerando-se o modificador químico, tipo de amostra e programa de aquecimento empregado nesta determinação.

O primeiro atomizador eletrotérmico foi proposto pelo russo Boris L'vov em 1959, o qual consistia na introdução da amostra em um eletrodo móvel de carbono que era inserido num tubo de grafite recoberto com folha de tântalo. O aquecimento resistivo possibilitava obter uma nuvem atômica mais densa utilizando pequeno volume de amostra. Em 1967, Massmann excluiu o eletrodo móvel de carbono proposto por L'vov e as amostras passaram a ser introduzidas no tubo pré-aquecido usando uma micropipeta. Com base no conceito proposto por L'vov e no projeto proposto por Massmann, em 1970 a Perkin-Elmer lançou comercialmente o primeiro forno de grafite. Posteriormente, visando minimizar as interferências matriciais e para tornar a técnica ainda mais sensível para a determinação de traços, Slavin *et al.* propuseram as condições STPF (do inglês *Stabilized Temperature Platform Furnace*), que consiste em: utilização da plataforma de L'vov, eletrônica compatível com a velocidade do sinal transiente, elevada taxa de aquecimento na etapa de atomização; sinais de absorbância medido em áreas de pico, tubo de grafite recoberto piroliticamente, uso de corretor de fundo e emprego de modificadores químicos. ^[10-11;37-39]

Em 1992, WELZ *et al.* publicaram um estudo sobre o uso da mistura de modificadores $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para 21 elementos. Nesse trabalho, os autores realizaram dois experimentos para As, sendo que o primeiro foi realizado com o emprego do modificador Ni e através dos ensaios realizados em laboratórios possibilitou o emprego de uma temperatura de pirólise de 1200 - 1300 °C, enquanto que os experimentos utilizando a mistura de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ apresentaram a vantagem de empregar uma temperatura maior de pirólise de 1400 °C na presença de altas concentrações da matriz. ^[40].

No trabalho de NI *et al.* sobre a minimização da interferência de fosfato na determinação direta de arsênio em urina foi avaliado o uso da mistura composta por $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ e ácido cítrico como modificador químico. Além disso, outros modificadores químicos foram utilizados, tais como paládio, níquel e ródio, para a eliminação da interferência causada por fosfato. O uso de ródio possibilitou o emprego de uma temperatura de pirólise de 1600 °C que viabilizou a volatilização do interferente fosfato de cálcio presente na urina sem perdas de arsênio. O ácido cítrico foi adicionado para remover o íon cloreto que poderia causar a volatilização do analito na forma de AsCl_3 . O procedimento apresentou uma recuperação de 92 – 96 % com desvio padrão de 4 % entre as medidas ^[41].

Em 1997, LÓPEZ-GARCÍA *et al.* propuseram um procedimento para determinação de arsênio e antimônio em suspensões de solos. Para a determinação de arsênio foi adicionada uma solução 0,4 % v/v de ácido fluorídrico, devido ao alto teor de silício presente nas amostras, e 0,5 g de NaHCO_3 . Sinais analíticos adequados foram obtidos sem nenhum dano perceptível à plataforma de L'vov. Usando esse procedimento, foi desnecessária a utilização do modificador químico Ni. A massa

característica obtida foi de 23 ± 3 pg e o limite de detecção foi de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ [42].

Em 1998, BERMEJO-BARRERA *et al.* avaliaram métodos de determinação de arsênio empregando dois corretores de fundo, sendo um deles com fonte contínua de deutério e o outro corretor com base no efeito Zeeman. Empregando-se a fonte contínua como corretor de fundo, as medidas tiveram baixa precisão para a determinação direta de arsênio em água do mar, contudo empregando-se o corretor com base no efeito Zeeman ocorreu efetiva remoção do efeito de matriz causado por ânions interferentes, tais como Cl^- , e por cátions como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , utilizando como modificador químico $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ [43].

No trabalho de HSIEH *et al.* sobre a determinação de As(III) e As(V) em água potável utilizou-se como agente complexante 2,3 dimercaptopropanol-1-sulfonato (DMPS) que reagiu com o As (III) formando um complexo, As (III)-DMPS, que foi retido em uma coluna cromatográfica C-18. Enquanto isso, o As(V) presente na água potável foi reduzido a As(III) com L-cisteína. A determinação do teor de As(V) foi feita subtraindo-se o teor de As(III) na concentração final total [44].

Em 2000, KIKUCHI *et al.* desenvolveram um procedimento para a determinação de As em amostras de água ambientais, que consistia no uso do Pd com modificador químico e, além disso, empregou-se uma plataforma de grafite revestida com tungstênio com uma injeção de $100 \mu\text{L}$ de amostra. Essa combinação de modificadores possibilitou ganho de sensibilidade, sendo que esse parâmetro também foi melhorado pela introdução de um volume de $100 \mu\text{L}$ de amostra [45].

No trabalho de LATVA *et al.* sobre a determinação das diferentes espécies de arsênio, como As(V), As(III), PAS e DMAA por GFAAS desenvolveu-se um estudo com três modificadores para a estabilização de

todas as espécies. Assim, os modificadores testados foram NiCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Os modificadores $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e a mistura $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ apresentaram resultados semelhantes, sendo que os sinais de atomização foram diferentes para cada espécie de arsênio. O modificador NiCl_2 apresentou as melhores condições para a determinação das diferentes espécies e as temperaturas de pirólise e atomização foram 1100 e 2400°C, respectivamente [46].

BENDICHO *et al.* desenvolveram um procedimento para a determinação de arsênio em alimentos marinhos com emprego de um forno de grafite com aquecimento transversal e adoção das condições STPF. Os autores observaram que sem o uso de modificador químico ocorria a perda de algumas substâncias como arsenobetaina e arsenocolina. Dessa forma, recomendaram a utilização de 15 μL da mistura $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. A massa característica obtida foi de 28,6 pg com limite de detecção de 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ [47].

No trabalho de DAKUZAKU *et al.* estudou-se o comportamento termoquímico de três modificadores químicos para a determinação de arsênio em açúcares. O $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ causou perda de sensibilidade e aumento nos sinais de fundo. Já os modificadores $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e a mistura $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ apresentaram as mesmas temperaturas de pirólise e atomização, porém com a utilização da mistura como modificador observou-se menor sensibilidade. Assim, o uso de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ possibilitou os melhores resultados para a determinação de arsênio em amostras de açúcares [48].

AKMAN *et al.* realizaram um estudo com Pd coloidal como modificador. Inicialmente, esses autores construíram um modelo que consistia em uma solução com altas concentrações de NaCl e Na_2SO_4 para simular a matriz estudada. Paládio teve um desempenho adequado e possibilitou a otimização do programa de aquecimento usando-se uma massa de 6 μg . Essa estratégia viabilizou a determinação de As, Sb e Pb

livre de interferências causadas por 450 µg de cloreto e 40 µg de sulfato. Em seguida, esse procedimento foi aplicado para amostras de água de mar com um aumento da massa do modificador para 15 µg, evitando assim interferências causadas pelos sais presentes nesse tipo de amostra ^[49].

No trabalho de ALLER *et al.* investigou-se o comportamento térmico de As empregando Th, V e Zr como modificadores químicos em soluções de HNO₃ e HCl. Constatou-se que ocorriam perdas de arsênio por volatilização na forma de As-Cl, o que não ocorreu na presença de HNO₃ indicando a formação de óxido previamente à etapa de atomização. A afinidade de Th, V e Zr por oxigênio promoveu um melhor comportamento dos modificadores em ambiente oxidante ^[50].

Em 2004, HUANG *et al.* propuseram um método de determinação direto e simultâneo de arsênio, cobalto, manganês e níquel em amostras de urina com emprego de Pd como modificador químico. A presença de um elemento volátil dificultou o estabelecimento do programa de aquecimento para a determinação multielementar, que entretanto foi viabilizada com o uso do modificador ^[51].

ÁVILA *et al.* realizaram um planejamento fatorial com ponto central para otimização das temperaturas de pirólises e de atomização em amostras de água e também avaliaram quatro modificadores permanentes, *i.e.* Pd, Ir, W e Rh, e um modificador combinado, W + Ir. As temperaturas de pirólise variaram de 600 a 1600 °C com os diferentes modificadores, enquanto que as temperaturas de atomização variaram entre 1900 e 2280 °C. Com relação aos modificadores estudados, o Ir e a mistura W + Ir evitaram a perda de As (III) e a estabilização ocorreu até 1080 °C para Ir e 1390 °C para W + Ir, recomendando assim o uso do modificador combinado para estabilizar As(III), que também gerou melhor sensibilidade ^[52].

No trabalho de KARADJOVA *et al* foi desenvolvido um procedimento para a determinação direta de arsênio em amostras de óleos essenciais usados em perfumes. As amostras foram diluídas em etanol ou em propanol na presença de L-cisteína. Uma mistura composta por Pd e ácido cítrico foi utilizada como modificador e, além disso, tratou-se a plataforma com uma mistura composta por Zr e Ir como modificador permanente. Os autores concluíram que o procedimento é rápido, apresentou boa sensibilidade e pode ser aplicado em laboratórios para análises de rotina de óleos essenciais ^[53].

Em 2006, no trabalho de BRANDÃO *et al.* foi estudada a determinação de arsênio em amostras de diesel, gasolina e nafta. Foram realizados planejamentos fatoriais para as otimizações dos seguintes parâmetros: taxa de aquecimento durante a etapa de pirólise, temperatura de pirólise, temperatura de atomização, concentração de ácido nítrico nas microemulsões e a razão do volume de amostra e de propanol. Também foi investigada a eficiência de modificador convencional e permanente na etapa de pirólise, constatando-se que ocorria a perda de arsênio entre as temperaturas de 300 - 400 °C utilizando Ir como modificador permanente. Isso se deve à formação de espécies voláteis que não são estabilizadas com irídio. Por outro lado, quando o modificador convencional de Pd(NO₃)₂ foi utilizado não ocorreram perdas de arsênio até a temperatura de 600°C ^[54].

SERAFIMOVSKI *et al.* compararam alguns modificadores químicos para a determinação de arsênio em amostras de peixes. A estabilidade térmica para o arsênio foi comparada usando-se os seguintes modificadores: Pd, Pd + Mg, Pd + ácido cítrico e Ir. Os modificadores Pd e Pd + Mg apresentaram o mesmo comportamento com relação à estabilização térmica das espécies presentes nas amostras, porém a temperatura de atomização em meio contendo Pd foi de 2000 °C e em meio

contendo a mistura Pd + Mg foi de 2200 °C. Os autores optaram pelo uso de Pd, pois esse modificador gerou menor sinal de fundo e um bom perfil dos sinais transientes para todas as espécies ^[55].

Em 2006, VOLYNSKY *et al.* propuseram um procedimento para determinações de As, Cd, Pb e Se em amostras biológicas utilizando Pd coloidal como modificador. A escolha desse modificador foi devido ao Pd coloidal viabilizar a determinação de Se em amostras com altos teores de NaCl e também as determinações de Sn e Cd na presença de altas concentrações de Na₂SO₄ ^[56].

No trabalho de UDAS *et al.* foi realizada a determinação de arsênio em amostras de águas. Foram estudados os efeitos causados por Ni e Pd como modificadores químicos. Com a utilização do modificador Pd, observaram que os sinais para arsênio foram 1,6 vezes maiores do que aqueles obtidos utilizando-se Ni ^[57].

Em 2007, HUSAKOVÁ *et al.* propuseram um método para determinação direta de arsênio em cerveja com a utilização de corretor de fundo com lâmpada de deutério. Foram comparados os seguintes modificadores: Pd, Pt + ácido cítrico e Ni para eliminar a interferência causada pelo fósforo. O ácido cítrico foi utilizado para remover os íons cloreto provenientes do composto de Pt. Constatou-se que o modificador mais eficiente para a eliminação da interferência espectral causada pelo sinal de fundo estruturado decorrente da presença de fosfato foi o Pd, por promover uma eficiente estabilização térmica de fósforo, causando uma diminuição no sinal de fundo e reduzindo as interferências espectrais pelo efeito do fosfato, demonstrando-se que uma massa de 5 µg de P, na forma de (NH₄)₃PO₄, não afetou a atomização de As na presença de 5 µg de Pd ^[58].

MICHON *et al.* otimizaram um procedimento para a determinação de As(III) e As(V) em água potável. A eficiência de três modificadores, Ni, Pd e Pd + Mg, foi comparada. Esses modificadores foram injetados no tubo pré-aquecido a 100 °C e os melhores resultados foram obtidos para a mistura Pd + Mg com temperaturas de pirólise e atomização de 1178 e 2395 °C, respectivamente. Também foi estudada a razão das massas de cada constituinte da mistura Pd + Mg, sendo que o melhor resultado foi obtido com a razão 1:5, que corresponde a 2 g L⁻¹ de Pd e 10 g L⁻¹ de Mg [59].

Em 2008, AJTONY *et al.* propuseram um procedimento para a determinação direta de As, Cd, Cu e Pb em amostras de vinhos. A etapa de secagem foi cuidadosamente ajustada para promover uma completa evaporação do solvente. Além disso, foi necessário a aplicação de duas etapas de pirólise sob diferentes temperaturas para a eliminação dos resíduos decorrentes do alto teor de açúcar presente na matriz. Por ser tratar de uma determinação multielementar, vários modificadores químicos foram testados, tais como (NH₄)₂HPO₄-Mg(NO₃)₂, Pd, Pd-Mg e Ir como modificador permanente. A utilização do modificador permanente Ir causou perda de sensibilidade. Já os modificadores Pd e a mistura Pd-Mg apresentaram comportamentos parecidos, entretanto uma melhor estabilização térmica, com conseqüente efetiva remoção dos concomitantes, foi observada utilizando-se a mistura Pd-Mg. Também foi constatado que aumentando-se a massa dos modificadores foi possível minimizar as interferências sobre a medida de As causadas pela presença de sulfatos e fosfatos nas amostras [60].

Entre outros aspectos, esta revisão possibilitou um melhor conhecimento sobre um dos parâmetros essenciais na espectrometria de

absorção atômica com forno de grafite, que se refere à escolha do modificador químico para a determinação de arsênio.

3 – OBJETIVOS

O presente trabalho buscou avaliar a ocorrência de arsênio em amostras relacionadas ao ciclo produtivo do frango de corte. Pretende-se gerar dados que possibilitem inferir sobre possíveis implicações ambientais e nutricionais relacionadas à eventual presença de arsênio nos diferentes tipos de amostras, tais como carne de frango, cama de frango, rações e água de descongelamento do produto industrializado. Do ponto de vista metodológico será avaliado o emprego de solução diluída de ácido nítrico para a digestão das amostras da cadeia produtiva do frango de corte e, em seguida, arsênio será determinado utilizando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite.

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 – Equipamentos e Acessórios

- Espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite – GTA 100 SpectrAA – 800 (Varian), equipado com corretor Zeeman transversal e aquecimento longitudinal;
- Ultra-lâmpada de catodo oco de arsênio (corrente elétrica aplicada de 10 mA, resolução espectral de 0,2 nm e comprimento de onda de 193,7 nm);
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial (Vista AX, Varian, Melbourne, Austrália). Os parâmetros operacionais encontram-se na Tabela 4.5.2.;
- Balança analítica OHAUS, modelo AS200 (Ohaus Corporation, Florham Park, NJ, EUA);
- Moinho criogênico SPEX CertiPrep modelo 6750 (Metuchen, NJ, EUA);
- Moinho criogênico MARCONI modelo MA775 (Marconi, Piracicaba, SP);
- Liofilizador, modelo E-C MicroModulyo;
- Forno com radiação Microondas ETHOS (Milestone, Sorisole, Itália);
- Extrator Ankon, Mod. XP2016 (Ankon, EUA);

4.2 – Soluções e Reagentes

Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de alta pureza analítica e água destilada-desionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

Para o preparo das soluções ácidas foram utilizados HNO₃ (Merck, Darmstadt, Alemanha) purificado no sistema de sub-destilação (SubPur, Milestone) e água destilada-desionizada purificada em sistema Milli-Q[®] (resistividade elétrica inferior a 18 MΩ cm).

Além da solução estoque de arsênio (Tec-Lab, Hexis, São Paulo, Brasil) foram utilizados: argônio, nitrogênio líquido, peróxido de hidrogênio e ácido nítrico. Todas as soluções e amostras foram preparadas e armazenadas em frascos de polietileno descontaminados.

4.3 – Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas em uma granja localizada na região central do estado de São Paulo e pertencentes aos 1º, 15º, 30º e 45º dias do ciclo da cadeia produtiva do frango de corte, esses dias do ciclo foram estipulados pela granja, no intuito de se fazer um controle até o abate dos frangos, contudo essas amostras foram coletadas em pontos distintos, denominados A e B nas demarcações da granja. As amostras coletadas na granja foram ração de frango, cama de frango, pena de frango e amostras de fígado, coxa, pele e peito, essas últimas pertencentes ao frango do último dia do ciclo, no abate. No entanto, outras amostras de diferentes tipos rações de frango como de engorda, postura e crescimento foram adquiridas no comércio local e também no Chile. Verificou-se ainda o teor de arsênio em água proveniente do descongelamento de frangos comerciais e água de resfriamento fornecido

por um frigorífico de aves. Além disso, analisou-se também o suplemento alimentar denominado Fegatelli, cuja base é composta por fígado de aves. Para verificar a exatidão do método foi analisada o material de referência certificado de fígado bovino SRM 1577b (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EUA).

4.4 - Descontaminação dos materiais

Todo material utilizado como vidrarias, ponteiras de micropipetas, copos do amostrador automático e tubos de polietileno (Falcon) foram lavados com água corrente, em seguida com água desionizada e depois foram imersos por 24 h em um banho com solução 10 % v/v de HNO₃. Posteriormente, esses materiais foram lavados com água desionizada (Milli-Q) e secos em capela de fluxo laminar.

4.5 – Procedimento

O procedimento para o preparo de amostras foi empregado em todas as amostras estudadas neste trabalho, e consistia em promover a digestão ácida assistida por radiação microondas, conforme o programa apresentado na **Tabela 4.5.1**, utilizando 8 frascos de PFA e empregando 5 mL de HNO₃ 7 mol L⁻¹ e 3 mL de H₂O₂ (30 % m/m) para uma massa de amostra de aproximadamente 250 mg. Os digeridos foram diluídos para um volume final de 30 mL com água desionizada e, em seguida, foram analisados por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado intuitivamente (ICP OES) com os parâmetros mostrados na **Tabela 4.5.2**. Os teores de arsênio foram determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS).

A exatidão do procedimento foi avaliada pelo método de adição e recuperação do analito e também pela análise de um material de referência

Procedimento Experimental

certificado (SRM 1577b). Para avaliar a exatidão das determinações empregando o GFAAS, o seguinte procedimento foi empregado. Adicionaram-se alíquotas de 20 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As nas amostras de pena 30B e pena 45B, respectivamente, após o processo de digestão no forno com radiação microondas. Em seguida, realizou-se a determinação de As empregando o GFAAS.

Foi realizado outro experimento, para avaliar o procedimento de preparo de amostra empregado neste trabalho, que consistiu na adição de alíquotas de 20 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras de pena 30B e ração 45B, respectivamente. Em seguida, as amostras foram submetidas ao processo de digestão com forno de radiação microondas. Posteriormente, realizou-se a determinação de As empregando o GFAAS para avaliar a recuperação de arsênio.

TABELA 4.5.1. – Programa de aquecimento do forno com radiação microondas.

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
1	3	300	180
2	1	0	180
3	4	500	180
4	3	650	180
5	3	750	180
6*	15	0	180

*ventilação

Tabela 4.5.2. - Parâmetros operacionais adotados para o ICP-OES.

Visão	Axial
Detector	Sólido CCD (167-785 nm)
Potência (kW)	1,0
Vazão do gás plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão gás nebulização (L min ⁻¹)	0,90
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Nebulizador	ranhura em V
Vazão de amostra (ml min ⁻¹)	0,80
Comprimento de onda	nm
As	188,980
Ca	317,933
Cr	267,716
Fe	259,940
K	766,491
Mg	279,553
Mn	257,610
Na	588,995
P	213,618
S	181,972
Zn	202,275

4.5.1 – Determinação dos teores totais de arsênio

Empregou-se GFAAS para a determinação dos teores totais de arsênio nas amostras. Utilizou-se uma solução de Pd 1000 mg L⁻¹ como

Procedimento Experimental

modificador químico, com a introdução do volume de 5 μL de modificador. A **Tabela 4.5.3** mostra as condições operacionais adotadas. O programa de aquecimento foi estabelecido utilizando uma solução contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, em meio de 0,1 % v/v HNO_3 . O programa estabelecido está apresentado na **Tabela 4.5.4**

TABELA 4.5.3. – Condições operacionais do GFAAS.

Corrente da lâmpada	10 mA
Resolução espectral	0,2 nm
Comprimento de onda	193,7 nm
Modificador químico	Pd
Volume de amostra	25 μL
Volume de modificador	5 μL

TABELA 4.5.4. - Programa de aquecimento do GFAAS para a determinação de arsênio.

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (s) (rampa, patamar)	Vazão do gás (L min⁻¹)
Secagem	90	5, 40	3,0
Secagem	120	10, 5	3,0
Pirólise	700	5, 2	3,0
Atomização	2300	1, 2	0
Limpeza	2800	2, 1	3,0

4.5.2 – Determinação da composição química das rações de frango

Para a determinação da composição química das amostras de rações de frango empregaram-se os procedimentos descritos por Nogueira *et al.* [61], conforme apresentado sucintamente nos itens seguintes.

4.5.2.1 – Determinação de proteína bruta

A determinação de proteína bruta foi realizada pelo método Kjeldahl. Esse procedimento baseia-se na decomposição da matriz orgânica por ácido sulfúrico convertendo-se todas as formas de nitrogênio em amônia, que por sua vez é coletada em um sistema de destilação. A proteína contida é calculada pela multiplicação da concentração de N por 6,25. Esse valor refere-se a uma estimativa para a porcentagem de nitrogênio (em torno de 16 %), que estaria presente na maioria das proteínas desse tipo de amostra [62].

4.5.2.2 – Determinação de Matéria Seca

A determinação da matéria seca foi efetuada por análise gravimétrica, pesando no primeiro momento o filtro e, em seguida, pesando-se o filtro e a amostra, que foi colocada em uma estufa a 105 °C por 24 h e pela diferença de massa foi determinado o teor de matéria seca em cada amostra.

4.5.2.3 – Determinação de Extrato Etéreo

A determinação do extrato etéreo foi efetuada pela solubilização da amostra em um sistema de extração acelerada por solventes (SAE), que opera sob altas pressões, realizando as extrações em menor tempo e com redução de até 90 % do volume de solventes utilizados.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Análise da Composição Química das Amostras de Ração do Ciclo Produtivo

Os teores determinados de proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE) e matéria seca (MS) estão apresentados na **Tabela 5.1.1.**

Tabela 5.1.1. : Teores de matéria seca (MS), proteína bruta (PB) e extrato etéreo (EE) determinados nas rações do ciclo produtivo de frango.

Amostra	Matéria Seca (%)	Proteína Bruta (%)	Extrato Etéreo (%)
Ração 1 A	95,7 ± 0,22	24,9 ± 0,30	4,43 ± 0,31
Ração 15 A	94,8 ± 0,45	23,7 ± 0,19	4,33 ± 0,23
Ração 30 A	97,1 ± 0,37	21,6 ± 0,25	4,92 ± 0,41
Ração 45 A	95,5 ± 0,29	21,8 ± 0,29	7,82 ± 0,10

Pode-se observar que os teores determinados de MS não variaram apreciavelmente nas rações de cada ciclo; porém o mesmo não pode ser dito com relação ao EE das rações, sendo que a ração 45 A apresentou elevado teor de gordura, i.e. 7,82 %, em sua composição comparativamente às outras rações. O interesse nesse caso se refere à preocupação com o nível de gordura corporal dos frangos de corte, já que altos teores de gordura causam queda no rendimento industrial e implica também em queda no valor comercial dos frangos ^[63]. Pode-se observar também que não houve uma variação significativa nos teores de PB determinados nas

rações. O teor de PB é importante uma vez que a PB é convertida em proteína muscular no organismo das aves ^[64].

5.2 – Análise Semi-quantitativa por ICP OES

Optou-se por realizar inicialmente uma análise semi-quantitativa, para verificar quais elementos estão presentes nas amostras. Esses dados forneceriam uma primeira visão geral das amostras e subsidiariam outros experimentos **Tabela 5.2.1**.

Tabela 5.2.1. Determinação semi-quantitativa (mg kg⁻¹) dos elementos por ICP OES.

Amostra	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Zn
Cama 1	331	2417	9372	1606	3216	1189	1171	1823	290	3258
Ração	221	901	7035	4826	8623	2819	4475	4689	5457	1366
Cama 45	165	3812	1484	1540	1578	9038	1198	3785	1155	8878
Pena	118	2349	4753	1060	1678	1185	1990	5084	580	1594

5.3 – Programa de Aquecimento: Curvas de Temperatura de Pirólise e Atomização para As

Para o estabelecimento das máximas temperaturas de pirólise e atomização, as curvas foram obtidas experimentalmente em meio de HNO₃ em presença do modificador químico Pd com concentração de 1000 mg L⁻¹. A opção de trabalhar com este modificador está de acordo com estudos realizados por HUSÁKOVÁ *et al.* para minimizar as interferências espectrais causadas pelos elevados teores de fósforo presentes nas amostras, o que pode ser constatado na **Tabela 5.2.1**^[33]. As curvas foram geradas experimentalmente pela variação gradual de temperatura tanto de pirólise como de atomização em intervalos de 100 °C, como mostra a **Figura 5.3.1**.

Como se trata de um elemento volátil optou-se por utilizar Pd como modificador químico, que consiste em adicionar uma solução proveniente de um metal ou um sal de metal para reter o analito durante a etapa de pirólise, evitando assim perdas por volatilização.

O máximo sinal de absorbância integrada para a etapa de pirólise sem perdas do analito e usando-se modificador químico ocorreu em uma temperatura de 700 °C. Acima dessa temperatura ocorreu queda no sinal de absorbância, indicando perdas do analito por volatilização. Fixando-se esse valor para a temperatura de pirólise, efetuou-se um estudo para estabelecer o sinal máximo na etapa de atomização, que ocorreu em 2300 °C. Esses resultados estão concordantes com alguns resultados encontrados na literatura, visto que em muitos trabalhos a temperatura de pirólise pode ser encontrada variando de 700 até 1200 °C, já a temperatura de atomização pode ser encontrada na faixa de 2100 até 2500 °C, sempre considerando o analito estudado e o modificador químico empregado [20, 28,29,32,34,35].

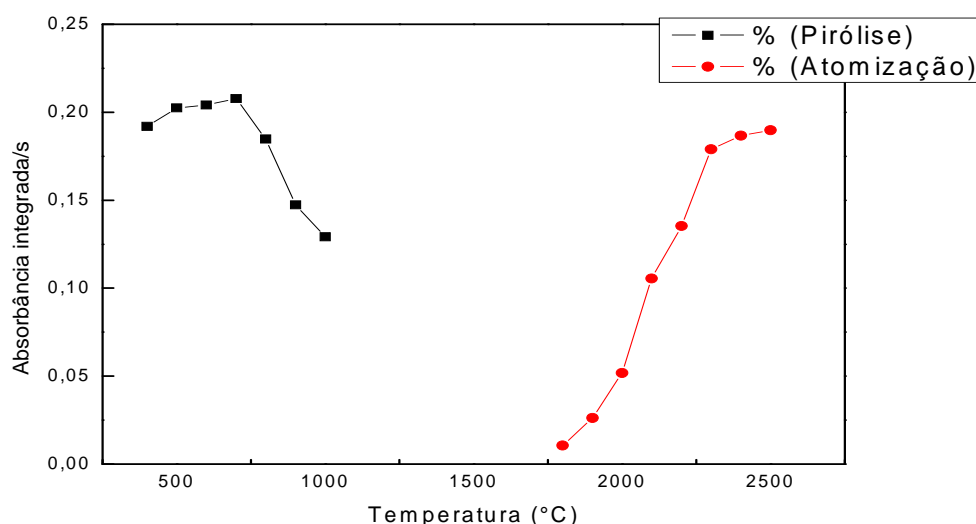


Figura 5.3.1. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização para As 50 µg/L em meio de HNO₃ 0,1 % v/v e com paládio 1000 mg/L

O programa de aquecimento utilizado está indicado na **Tabela 4.5.4.** e corresponde ao recomendado pelo manual do equipamento, alterando-se apenas as temperaturas de pirólise e atomização.

5.4 – Figuras de Mérito Relativas à Determinação de As nas Amostras do Ciclo Produtivo de Frango de Corte

A partir do programa de aquecimento estabelecido e dos dados experimentais foi possível calcular a massa característica para o analito, que é definida como a massa do analito, em picogramas, requerida para produzir um sinal de absorvância igual a 0, 0044 A.s⁻¹ (absorvância por segundo). Frequentemente esse parâmetro é empregado para avaliar a condição de operação do instrumento ^[65]. Neste trabalho, foi empregado um forno de grafite com aquecimento longitudinal e a massa característica encontrada foi de 23 pg, enquanto na literatura para um forno de grafite com aquecimento longitudinal a massa característica para arsênio situa-se ao redor de 15 pg ^[15]. No entanto, para um forno de grafite com aquecimento transversal a massa característica é de 40 pg ^[10]. Esses valores de massa característica diferem para cada tipo de forno devido ao gradiente de temperatura que ocorre no interior do tubo de grafite durante o aquecimento. Como o aquecimento de um forno longitudinal ocorre de uma extremidade para outra, isso acaba implicando em um maior gradiente de temperatura e, conseqüentemente, no valor da massa característica para cada elemento.

O limite de detecção (LOD), que é calculado como 3 vezes o valor do desvio padrão do branco analítico dividido pelo coeficiente angular da curva analítica de calibração, e o limite de quantificação (LOQ), que é calculado como 10 vezes o valor do desvio padrão do branco analítico dividido pelo coeficiente angular da curva analítica de calibração foram

determinados. Neste caso, o LOD foi de $0,069 \text{ mg kg}^{-1}$ e o LOQ foi de $0,232 \text{ mg kg}^{-1}$, obtendo-se ainda uma repetibilidade de 0,8 % para $n = 15$.

Para efeito de avaliação do procedimento empregado no preparo de amostra, utilizou-se material de referência certificado de fígado bovino (NIST – SRM 1577b), sendo que uma massa de 0,250 g foi submetida ao mesmo procedimento de digestão adotado para as amostras. O teor de arsênio de referência é de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que o valor determinado de As no material certificado pelo procedimento desenvolvido foi de $0,044 \pm 0,02$ (média \pm desvio padrão, para $n = 3$), indicando uma recuperação de 90 %. Esse valor é aceitável considerando-se que o teor expresso para o material certificado é um valor de referência, não se tratando de um valor certificado expresso com o devido desvio padrão.

Foram realizados dois experimentos de adição e recuperação. Um deles para avaliar a eficiência da técnica empregada para a determinação de As e o outro para também comprovar a eficiência do procedimento de preparo de amostra empregado neste trabalho. Os procedimentos experimentais empregados foram citados no item 4.5. Os resultados estão apresentados na **Tabela 5.4.1** para a avaliação a exatidão da técnica e na **Tabela 5.4.2** para avaliação a exatidão do preparo de amostra.

Tabela 5.4.1. Experimento de adição e recuperação para avaliar a exatidão das medidas por GFAAS (n = 3).

Amostra	Concentração mg kg^{-1}	Teor de As adicionado $(\mu\text{g L}^{-1})$	Teor de As determinado $(\mu\text{g L}^{-1})$	Recuperação percentual
Pena 30 B	$1,3 \pm 0,2$	40	36,3	90,2
Pena 45 B	$2,1 \pm 0,5$	20	24,5	104,3

O experimento de adição e recuperação para avaliar a medida por GFAAS foi efetuado com as amostras de pena 30 B e 45 B adicionando-se teores de arsênio de 40 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Pode-se concluir que os teores recuperados são aceitáveis e possibilitam inferir que a exatidão da medida por GFAAS está adequada considerando-se os baixos teores de arsênio adicionados.

Tabela 5.4.2. Experimento de adição e recuperação para avaliar o procedimento de preparo de amostra (n = 3).

Amostra	Concentração mg kg^{-1}	Teor de As adicionado $(\mu\text{g L}^{-1})$	Teor de As determinado $(\mu\text{g L}^{-1})$	Recuperação percentual
Pena 30 B	$1,3 \pm 0,2$	40	37,5	91,5
Ração 45 B	$3,4 \pm 0,8$	20	21,9	105,5

Com relação ao experimento realizado para a adição e recuperação de arsênio visando avaliar o procedimento de preparo de amostra, foram adicionados nas amostras de pena 30 B e ração 45 B concentrações de arsênio de 40 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A partir dos resultados obtidos, pode-se atestar a boa recuperação do analito, que comprova que não ocorreram perdas de arsênio no procedimento de preparo de amostra em frascos fechados e aquecimento assistido por radiação microondas.

A vida útil média do tubo de grafite foi de 210 ciclos de aquecimento para digeridos contendo ao redor de 1 mol L^{-1} de ácido nítrico.

5.5 – Determinação de arsênio nas amostras do ciclo produtivo do frango de corte

As determinações foram realizadas adotando-se o procedimento de preparo de amostras com solução de ácido nítrico diluído 1 + 1 v/v, i.e. 7 mol L⁻¹, e determinação do teor de arsênio nos digeridos por GFAAS.

Optou-se por trabalhar com duas curvas analíticas de calibração. Para as amostras que apresentavam menores teores de As, prepararam-se soluções analíticas de calibração contendo 0; 5; 10; 20; 30 e 40 µg L⁻¹ de arsênio, obtendo-se tipicamente um coeficiente de correlação linear de 0,9996. Para as amostras contendo maiores teores de As, prepararam-se soluções analíticas de calibração contendo 0, 10; 25; 50; 75; 100 e 125 µg L⁻¹, obtendo-se tipicamente um coeficiente de correlação linear de 0,9981. Todas soluções analíticas de calibração foram preparadas em meio 0,014 mol L⁻¹ HNO₃.

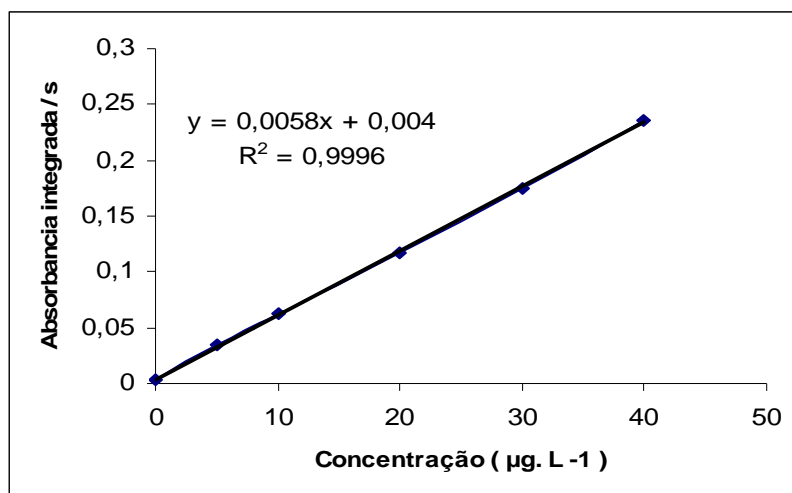


Figura 5.5.1. Curva analítica de calibração para soluções contendo menores teores de As.

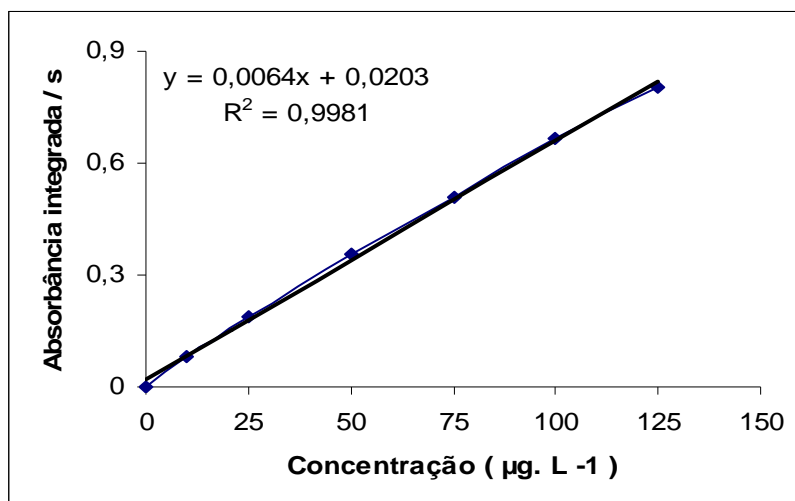


Figura 5.5.2. Curva analítica de calibração para soluções contendo maiores teores de As.

5.5.1.1 – Determinação de As nas amostras de ração do ciclo produtivo do frango de corte

Os teores determinados de arsênio para cada amostra de ração de frango estão apresentados na **Tabela 5.5.1.1**.

Pode-se observar que algumas amostras continham concentrações elevadas de arsênio, o que pode estar relacionado com o uso do estimulante à base de arsênio, sendo que a concentração adicionada nas rações pode variar de 22,7 até 45,4 g por tonelada ^[66]. Caso essa suposição esteja correta, deve-se ressaltar que se trata de procedimento contrário à legislação nacional que regulamenta o setor. Por outro lado, como a utilização desse estimulante visa promover o crescimento e garantir uma melhor pigmentação da carne do frango, acredita-se que isso possa explicar os teores elevados de As determinados nas rações do 15º e do 30º dias, já que é nesse período que o animal começa a adquirir massa muscular. A ração da fase final de crescimento (45 dias) é fornecida em uma fase

próxima do período de abate do animal, não se fazendo necessário o uso do estimulante em sua composição.

Tabela 5.5.1.1. Teores determinados de arsênio nas amostras de ração.

Amostra	As (mg kg ⁻¹)
Ração 1 A	< 0,069
Ração 1 B	< 0,069
Ração 15 A	4,33 ± 0,18
Ração 15 B	4,13 ± 0,16
Ração 30 A	2,90 ± 0,06
Ração 30 B	2,74 ± 0,18
Ração 45 A	< 0,069
Ração 45 B	< 0,069

* média ± desvio padrão, n = 3

5.5.1.2 – Determinação de As em diferentes tipos de ração de frango adquiridas no comércio local

Os teores determinados de arsênio para cada amostra de ração comercial de frango estão apresentados na **Tabela 5.5.1.2**.

Os teores de arsênio em todas as demais amostras são similares, contudo outros aspectos devem ser considerados como o uso de matérias primas e processamentos similares na fabricação dessas rações. Esses aspectos vêm alertando as agências de vigilâncias sanitárias sobre os teores encontrados de arsênio em vários tipos de amostras, inclusive amostras alimentícias.

Tabela 5.5.1.2. Teores determinados de arsênio em amostras comerciais de ração adquiridas no comércio local.

Amostra	As (mg kg⁻¹)
Ração de Crescimento	0,35 ± 0,01
Ração de Postura I	0,40 ± 0,04
Ração de Postura II	0,35 ± 0,02
Ração de Engorda I	0,42 ± 0,03
Ração de Engorda II	0,39 ± 0,04
Ração Granulada	0,40 ± 0,01

* média ± desvio padrão, n = 3

5.5.1.3 – Determinação de As em diferentes tipos de ração de frango adquiridas em diferentes localidades

Os teores determinados de arsênio em cada amostra de ração comercial de frango estão apresentados na **Tabela 5.5.1.3**.

Com relação aos teores de As presentes nas amostras de ração de diversas procedências, observou-se que as amostras de ração tanto para aves como para poedeiras apresentaram teores de arsênio inferiores ao LOD, o que provavelmente pode ser explicado considerando-se as funções do arsênio como estimulante e o modo de criação desses animais. Observou-se um teor elevado de arsênio em uma das amostras, “ração de crescimento I”. Sabia-se previamente que havia sido adicionado o estimulante organoarseniacal (roxarsone) nessa amostra, por isso esse elevado teor de arsênio presente na amostra. Contudo, essas discrepâncias entre os resultados devem ser atribuídos a outros aspectos como: fornecedor de ração, matéria prima utilizada no preparo dessas rações, processo de fabricação, já que estudos relataram que as concentrações de arsênio nas rações podem variar de país para país [8].

Tabela 5.5.1.3. Teores determinados de arsênio nas amostras de ração de diferentes procedências

Amostra	As (mg kg ⁻¹)*
Ração de Crescimento	2,43 ± 0,06
Ração para Aves	< 0,069
Ração de Produção Poedeiras	< 0,069
Ração de Frango Inicial	< 0,069
Ração de Postura	0,46 ± 0,01
Ração de Crescimento	0,54 ± 0,06
Ração de Aves Terminação	< 0,069
Ração Granulada – Chile	0,44 ± 0,01
Ração de Produção Poedeiras - Chile	< 0,069
Ração – Chile	0,25 ± 0,03
Ração	0,97 ± 0,02

* média ± desvio padrão, n = 3

5.5.2 – Determinação de As nas amostras de pena do ciclo produtivo do frango de corte

Os teores determinados para cada amostra de pena de frango estão apresentados na **Tabela 5.5.2.1**.

Constatou-se a presença de arsênio em todas as amostras, podendo-se inferir que estejam ocorrendo duas frentes de contaminação, uma do animal e outra do ambiente. Ambas as frentes de contaminação têm potencial para inserção na cadeia alimentar humana. O aspecto mais grave está relacionado ao final de ciclo, pois quando o frango vai para o abate essas penas são queimadas ao ar livre ocasionando uma contaminação ambiental. Há casos nos quais as penas são trituradas, misturadas com outros insumos e empregadas como ração animal.

Tabela 5.5.2.1. Teores determinados de arsênio nas amostras de pena de frango.

Amostra	As (mg kg⁻¹)
Pena 15 A	1,98 ± 0,09
Pena 15 B	2,14 ± 0,13
Pena 30 A	1,43 ± 0,02
Pena 30 B	1,30 ± 0,01
Pena 45 A	1,96 ± 0,13
Pena 45 B	2,14 ± 0,25

* média ± desvio padrão, n = 3

5.5.3 – Determinação de As nas amostras de cama de frango do ciclo produtivo do frango de corte

Os teores determinados para cada amostra de cama de frango estão apresentados na **Tabela 5.5.3.1.** e apresentam elevados teores deste semi-metal. Em trabalho futuro deverá ser realizado um estudo de especiação química para estabelecer qual a forma de arsênio presente na amostra.

Tabela 5.5.3.1. Teores determinados de arsênio nas amostras de cama de frango.

Amostra	As (mg kg⁻¹)
Cama de frango 1 A	29,8 ± 2,75
Cama de frango 1 B	26,8 ± 1,77
Cama de frango 15 A	12,5 ± 0,89
Cama de frango 15 B	36,7 ± 1,96
Cama de frango 30 A	6,06 ± 0,14

Resultados e Discussão

Cama de frango 30 B	15,9 ± 0,70
Cama de frango 45 A	22,8 ± 0,34
Cama de frango 45 B	14,6 ± 1,01

* média ± desvio padrão, n = 3

A cama de frango é uma mistura de substrato de excrementos, penas e restos de rações. A partir dos resultados pode-se observar que ocorre uma elevada variação dos teores de arsênio determinados, variando de $6,06 \pm 0,14$ até $36,7 \pm 1,96$ mg kg⁻¹. Como se sabe que essa cama de frango analisada é composta de serragem e capim e o arsênio também é utilizado como conservante de madeira, pode-se supor que parte do arsênio determinado seja proveniente da serragem de madeira e isso poderia explicar esses valores tão discrepantes ^[67]. Um possível problema decorrente desses teores elevados de arsênio na cama de frango é que, apesar da utilização ser proibida por apresentar elevados teores de uréia, em alguns casos esse material é utilizado como adubo agrícola ou até mesmo na alimentação de ruminantes. Outra forma de contaminação poderia ser através da eliminação dos excrementos dos frangos na cama de frango, provenientes da alimentação à base de compostos contendo arsênio, que como consequência acaba contaminando o solo e águas subterrâneas. O roxarsone não é tóxico, mas sob condições anaeróbicas ocorre a transformação em formas tóxicas de arsênio conforme foi comprovado em estudo laboratorial ^[8]. No experimento efetuado constatou-se que, em menos de 10 dias, um microorganismo do gênero *Clostridium* é capaz de converter o roxarsone em arsenato, podendo esse ser facilmente lixiviado para águas subterrâneas ^[8].

5.5.4 – Determinação de As nas amostras de tecido de frango e Fegatelli

Os valores encontrados para cada amostra de tecido de frango e Fegatelli estão apresentados na **Tabela 5.5.4.1**.

Tabela 5.5.4.1. Teores determinados de arsênio nas amostras de tecido do frango e fegatelli

Amostra	As (mg kg⁻¹)
Peito de frango	< 0,069
Pele de frango	< 0,069
Coxa de Frango	< 0,069
Fígado de Frango	0,23 ± 0,03
Fegatelli	0,25 ± 0,03

* média ± desvio padrão, n = 3

Pode-se constatar que, para a maioria das amostras de tecido animal, o teor de arsênio está abaixo do LOD do procedimento empregado. Entretanto, considerando-se que foi constatada a presença de arsênio em rações e na cama de frango, pode-se supor que parte desse elemento é excretada pelo animal. Por outro lado, com relação ao teor determinado no fígado, deve-se considerar que esse é um órgão que atua como um retentor no organismo e, dessa forma, pode acumular produtos do metabolismo. Esse resultado está de acordo com um estudo realizado por SHAH *et al.* que determinaram arsênio em amostras de tecido de frangos de corte provenientes do Paquistão. Esses autores destacaram que os teores de arsênio em gêneros alimentícios varia de país para país, devido ao tipo de alimento, tecnologias e condições de processamento Assim, para frangos de

corte comercializados no Paquistão foi possível constatar a presença de arsênio no fígado, coxa e coração^[66].

Com base no resultado obtido para o fígado de frango, decidiu-se determinar o teor de arsênio em Fegatelli, que é um suplemento alimentar em fase de testes para a suplementação da alimentação infantil, cuja base é composta de fígado de aves^[68]. Constatou-se a presença de arsênio nesse suplemento que, dependendo da concentração e da forma química, poderia ser uma fonte de contaminação para o ser humano.

5.6 – Determinação de As nas amostras de água de resfriamento

Outra hipótese que não pode ser descartada é que a presença de arsênio na água de descongelamento poderia ser decorrente de fraude na massa de produto pela injeção de água na carne de frango previamente ao processo de congelamento. Apenas como uma avaliação preliminar dessa hipótese determinou-se o teor de arsênio em água de sistemas de lavagem do frango no frigorífico (**Tabela 5.6.1**). Esses tanques são compostos de água para o resfriamento dos frangos (água de chiller), apresentando como função uma lavagem da carcaça e resfriamento no tanque 1 e finalizando o processo no tanque 3. O processo total do ciclo é de 25 min e depois desse processo o frango é embalado para fins comerciais. Os teores decrescentes observados nos sucessivos tanques podem indicar a diminuição gradual dos teores de arsênio, já que essa lavagem é efetuada para retirar eventuais contaminantes presentes no frango antes que o mesmo chegue à mesa do consumidor.

Tabela 5.6.1. Teores determinados de arsênio em águas de resfriamento.

Amostra	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)*
Tanque 1	4,45 \pm 0,13
Tanque 2	3,86 \pm 0,03
Tanque 3	0,12 \pm 0,04

* média \pm desvio padrão, n = 3

Salienta-se que devem-se evitar conclusões precipitadas sobre o processo produtivo e quaisquer afirmações mais conclusivas sobre a qualidade do produto requerem experimentos mais detalhados e com uma maior população de amostras.

5.7 – Determinação de As nas amostras de água de descongelamento de frangos comerciais

Como foi previamente constatada a presença de arsênio nas rações, decidiu-se avaliar a eventual ocorrência de arsênio na água de descongelamento proveniente de frango. Esse experimento foi realizado, pois essa água de descongelamento poderia representar de maneira mais global o animal e, além disso, pode-se supor que conteria arsênio caso ocorram formas solúveis desse elemento em qualquer compartimento do animal.

Dessa forma, os teores determinados de arsênio em amostras de água de descongelamento de 4 frangos adquiridos no comércio local estão apresentados na **Tabela 5.7.1.**

Tabela 5.7.1. Teores determinados de arsênio em águas de descongelamento de frangos comerciais.

Amostra	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)*
Frango 1	83,47 \pm 0,96
Frango 2	116,3 \pm 1,4
Frango 3	71,75 \pm 2,36
Frango 4	99,52 \pm 0,71

* média \pm desvio padrão, n = 3

Portanto, esse experimento comprovou a presença de As em todos os frangos comercializados, indicando uma potencial fonte de contaminação para o ser humano dependendo da forma de consumo do produto. Os teores encontrados foram maiores que os limites aceitáveis para a água própria para consumo humano, cujo limite máximo é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, o que acaba implicando em uma expressiva fonte de contaminação [69]. Entretanto, afirmações mais conclusivas somente poderiam ser emitidas a partir da análise de um maior número de amostras e da especiação química das mesmas, uma vez que a toxicidade é criticamente dependente da forma química na qual o arsênio se encontra. Contudo, deve-se ressaltar que se tratam de formas solúveis de arsênio, uma vez que estavam presentes na água decorrente do descongelamento do produto.

6 – CONCLUSÃO

De um modo geral, pode-se concluir que o procedimento desenvolvido com o emprego de digestão ácida assistida por radiação microondas em frascos fechados foi eficiente com relação às eventuais perdas do analito e contaminação. O emprego de ácido diluído para a digestão das amostras foi comprovado como uma alternativa viável e recomendável, reduzindo o consumo de reagentes e, conseqüentemente, gerando brancos analíticos em torno de $0,038 \mu\text{g L}^{-1}$.

A determinação do teor total de arsênio por GFAAS nos digeridos ácidos foi adequada, apresentando desvios entre as medidas menores, o que pode ser comprovado pela repetibilidade ao redor de 0,8 %, geralmente obtida neste trabalho.

Os experimentos de adição e recuperação empregados tanto para avaliar a exatidão da técnica, como para avaliar o procedimento de preparo de amostra, apresentaram recuperações adequadas, atestando a eficiência dos procedimentos adotados.

A determinação do teor total de arsênio nos digeridos indicou a presença desse contaminante em alguns compartimentos, o que provavelmente pode ocasionar a liberação do elemento no ambiente ou na dieta humana, sendo uma potencial fonte de contaminação da cadeia alimentar.

As elevadas concentrações de arsênio encontradas na cama de frango podem ser atribuídas ao fato da mesma ser composta por serragem, uma vez que frequentemente utiliza-se um composto à base de arsênio como conservante de madeira. Além disso, parte desse arsênio provavelmente decorre de produtos de excreção animal. Ressalta-se que todas as amostras

de rações comerciais apresentaram teores de As nos vários estágios de alimentação do frango de corte. Entretanto, com relação às amostras de rações de diversas procedências, pode-se observar que não ocorreu a presença de As nas amostras de ração para aves e de ração para poedeiras, o que poderia ser atribuído ao fato de que as rações para esses animais apresentam outra finalidade considerando-se o ciclo produtivo.

Pode-se também observar que os teores de arsênio variaram significativamente nas amostras do ciclo produtivo do frango e que o contaminante foi principalmente encontrado nas amostras que intercalam o ciclo, eventualmente pela utilização do estimulante nessa fase da produção, já que não foram encontrados teores nas amostras relacionadas ao primeiro e último dias do ciclo produtivo. Com relação aos teores de EE, pode-se observar que ocorreu apreciável variação nas amostras de ração do ciclo produtivo, indicando um aumento do teor de gordura presente em cada ração.

Ainda como parte da avaliação da cadeia produtiva, determinou-se arsênio tanto na água empregada para o resfriamento dos frangos, como na água proveniente do descongelamento de frangos comerciais. Em ambos os casos, particularmente nesse último compartimento, foram determinados teores significativos de arsênio. A presença de arsênio nessas amostras tem significativas implicações ambientais, pois a água de resfriamento e lavagem pode eventualmente ser descartada sem tratamentos prévios, e para a saúde humana dependendo da forma química e do processamento do produto adquirido comercialmente para consumo.

Afirmações mais conclusivas somente poderiam ser emitidas a partir da análise de um maior número de amostras e da especificação química de arsênio nos vários compartimentos investigados.

Este estudo deverá ter continuidade buscando um aprofundamento da compreensão das implicações nutricionais e ambientais. Do ponto de vista de saúde pública, a questão é relevante, pois se trata de um alimento de baixo custo e amplo consumo. Por outro lado, é importante ampliar o universo de amostras, uma vez que é preciso estabelecer se a legislação federal que proíbe o uso de aditivos à base de arsênio está sendo efetivamente obedecida pelo conjunto de produtores.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. www.who.int/ipcs/publications - acessado em 17/10/2008.
2. BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRAO, J.J. & DE LA GUARDIA, M. "Arsenic speciation - A review". *Quimica Nova*. **23** (1): 58, 2000.
3. BASU, A.; MAHATA, J.; GUPTA, S. & GIRI, A.K. "Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review". *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*. **488** (2): 171, 2001.
4. GONTIJO, B. & BITTENCOURT, F. Arsênio – Uma Revisão Histórica. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, 80: 91, 2005.
5. SAMANTA, G.; SHARMA, R.; ROYCHOWDHURY, T. & CHAKRABORTI, D. "Arsenic and other elements in hair, nails, and skin-scales of arsenic victims in West Bengal, India". *Science of the Total Environment*. **326** (1-3): 33, 2004.
6. CHAKRABORTI, D.; SAMANTA, G.; MANDAL, B.K.; CHOWDHURY, T.R.; CHANDA, C.R.; BISWAS, B.K.; DHAR, R.K.; BASU, G.K. & SAHA, K.C. "Calcutta's industrial pollution: Groundwater arsenic contamination in a residential area and sufferings of people due to industrial effluent discharge - An eight-year study report". *Current Science*. **74** (4): 346, 1998.
7. www.abef.com.br – ABEF – Associação dos Produtores e Exportadores de Frango, acessado em 18/10/2008.
8. HILLEMANN, B. Arsenic in chicken production. *C & EN*, 85: 34, 2007.
9. ALEIXO, P.C.; “**Determinação Direta de Fe e Se em leite por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2000. Dissertação de Mestrado.
10. WELZ, B. & SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**.

Referências Bibliográficas

- 3^a ed. Weinheim, Wiley-VCH, 1999.
11. VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C.B. **Modern Methods for Trace Element Determination**. Chichester; John Wiley & Sons, 1993.
 12. KATZ, S.A. & SALEM, H. "Chemistry and toxicology of building timbers pressure-treated with chromated copper arsenate: a review". *J. Appl. Toxicol.* **25** (1): 1, 2005.
 13. AZEVEDO, F.A. & CHASIN, A.A.M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. Editora Atheneu, São Paulo, 2003.
 14. LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5^a Ed. Editora Edgard Blücher. São Paulo, 1999.
 15. O'DAY, P. "Chemistry and mineralogy of arsenic". *Elements*. **2** (2): 77, 2006.
 16. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2-c1-b.pdf> - Arsenic - Public Health Statement - Agency for Toxic Substance and Disease Registry - acessado em 15/11/2008.
 17. BHATTACHARYA, P.; WELCH, A.H.; STOLLENWERK, K.G.; MCLAUGHLIN, M.J.; BUNDSCHUH, J. & PANAULLAH, G. "Arsenic in the environment: Biology and Chemistry". *Science of the Total Environment*. **379** (2-3): 109, 2007.
 18. DAKEISHI, M.; MURATA, K. & GRANDJEAN, P. "Long-term consequences of arsenic poisoning during infancy due to contaminated milk powder". *Environmental Health: A Global Access Science Source*. **5** (31):1, 2006.
 19. www.anvisa.gov.br – Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998, da Secretaria de Vigilância Sanitária, do Ministério da Saúde. Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos e seu anexo: limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos – acessado em 10/11/2008.
 20. DEVESA, V.; VELEZ, D. & MONTORO, R. "Effect of thermal treatments on arsenic species contents in food". *Food and*

- Chemical Toxicology*. **46** (1): 1, 2008.
21. KINNIBURGH, D.G. & KOSMUS, W. "Arsenic contamination in groundwater: some analytical considerations". *Talanta*. **58** (1): 165, 2002.
22. FELDMANN, J. "On Site Testing for Arsenic: Field Test Kits." *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 197, 2008. [In Press]
23. GARELICK, H. & JONES, H. "Mitigating Arsenic Pollution – Bridging the Gap Between Knowledge and Practice". *Chemistry International*. July-August: 7,2008.
24. KRUG, F.J. **Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. VI Workshop sobre Preparo de Amostras, Santa Maria, 2006.
25. ARRUDA, M. A. Z., Ed., **Trends in Sample Preparation**. Nova Science Publishers, New York, 2007.
26. ARAÚJO, G.C.L., GONZALEZ, M.H., FERREIRA, A.G., NOGUEIRA, A.R.A & NÓBREGA, J.A. **Effect of acid concentration on closed vessel microwave-assisted acid digestion of plant materials**. *Spectrochimica Acta B*, 57: 2121-2132, 2002.
27. CHAO, Y., Z.; WONG, M., K.; KOH, L., L. & WEE, Y., C. Microwave – assisted diluted acid extraction of trace metals from biological samples for atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11: 585, 1996.
28. HUANG, J.; D. GOLTZ & F. SMITH. "A MICROWAVE DISSOLUTION TECHNIQUE FOR THE DETERMINATION OF ARSENIC IN SOILS". *Talanta*. **35** (11): 907, 1988.
29. CHAPPELL, J.; CHISWELL, B. & OLSZOWY, H. "Speciation of Arsenic in a Contaminated Soil by Solvent-Extraction".

Talanta. **42** (3): 323, 1995.

30. MATO-FERNANDEZ, M.J.; OTERO-REY, J.R.; MOREDA-PINEIRO, J.; ALONSO-RODRIGUEZ, E.; LOPEZ-MAHIA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S. & PRADA-RODRIGUEZ, D. "Arsenic extraction in marine biological materials using pressurised liquid extraction". *Talanta*. **71** (2): 515, 2007.
31. VIITAK, A. & VOLYNSKY, A.B. "Simple procedure for the determination of Cd, Pb, As and Se in biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using colloidal Pd modifier". *Talanta*. **70** (4): 890, 2006.
32. SERAFIMOVSKI, I.; KARADJOVA, I.B.; STAFILOV, T. & TSALEV, D.L. "Determination of total arsenic and toxicologically relevant arsenic species in fish by using electrothermal and hydride generation atomic absorption spectrometry". *Microchemical Journal*. **83** (2): 55, 2006.
33. FRANK, J.; KRACHLER, M. & SHOTYK, W. "Direct determination of arsenic in acid digests of plant and peat samples using HG-AAS and ICP-SF-MS". *Analytica Chimica Acta*. **530**(2):307, 2005.
34. LIU, Z.; SUN, H.; SHEN, S.; LI, L. & SHI, H. "Simultaneous of total arsenic and total selenium in Chinese medicinal herbs by hydride generation atomic fluorescence spectrometry in tartaric acid medium". *Analytica Chimica Acta*. **550** (1-2): 151, 2005.
35. LI, X.; JIA, J. & WANG, Z.H. "Speciation of inorganic arsenic by electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry". *Analytica Chimica Acta*. **560** (1-2): 153, 2006.
36. OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L.S.; SANTELLI, R. E.; BEZERRA, M. A.; MAÊDA, S.M.N. & FREIRE, A.S. Desenvolvimento de um procedimento para digestão de amostras de rações de frango utilizando energia microondas e determinação de metais e fósforo por ICP-OES. Livro de Resumo do X Encontro Nacional sobre Contaminantes Inorgânicos, Belo Horizonte-MG,2006.

37. SLAVIN, W.; MANNING, D. C. & CARNRICK, G. R. The Stabilized Temperature Platform Furnace. *Atomic Spectroscopy*, 2 (5): 137, 1981.
38. EVANS, E. H.; EBDON, L.; FISHER, A.; HILL, S. J. **An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry**. Wiley, 1998
39. RIBEIRO, A.S.; ARRUDA, M.A.Z. & CADORE, S "Electrothermal atomic absorption spectrometry with tungsten coil. A critical re-view". *Quimica Nova*. **25** (3): 396, 2002.
40. WELZ, B.; SCHLEMMER, G. & MUDAKAVI, J.R. "Palladium nitrate magnesium-nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. 5. Performance for the determination of 21 elements". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **7** (8): 1257, 1992.
41. NI, Z.M.; RAO, Z. & LI, M. "Minimization of phosphate interference in the direct determination of arsenic in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry". *Analytica Chimica Acta*. **334**(1-2): 177, 1996.
42. LÓPEZ-GARCÍA, I.; SÁNCHEZ-MERLOS, M. & HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. "Arsenic and antimony determination in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **52**(4): 437, 1997.
43. BERMEJO-BARRERA, P.; MOREDA-PINEIRO, J.; MOREDA-PINEIRO, A. & BERMEJO-BARRERA, A. "Direct determination of arsenic in sea water by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry using D-2 and Zeeman background correction". *Mikrochim. Acta*. **128**(3-4): 215, 1998.
44. HSIEH, C.J.; YEN, C.H. & KUO, M.S. "Determination of trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in drinking water and arsenic(III) vapor in air by graphite-furnace atomic absorption spectrophotometry using 2,3-dimercaptopropane-1-sulfonate as a complexing agent". *Analytical Sciences*. **15**(7): 669, 1999.

45. IMAI, S.; FUJIKAWA, K.; YONETANI, A.; OGAWA, N. & KIKUCHI, Y. "Large aliquot injection approach in the electrothermal AAS determination of arsenic in environmental water samples". *Analytical Sciences*. **16**(2): 163, 2000.
46. LATVA, S.; HURTTA, M.; PERANIEMI, S. & AHLGREN, M. "Separation of arsenic species in aqueous solutions and optimization of determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Analytica Chimica Acta*. **418**(1): 11, 2000.
47. SANTOS, C.; ALAVA-MORENO, F.; LAVILLA, I. & BENDICHO, C. "Total As in seafood as determined by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometry-longitudinal Zeeman background correction: An evaluation of automated ultrasonic slurry sampling, ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion methods". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **15**(8): 987, 2000.
48. DAKUZAKU, C.S.; FRESCHI, G.P.G.; DE MORAES, M. & NETO, J.A.G. "Influence of Pd(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, and Ni(NO₃)₂ on thermal behavior of As in sugar by graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Eletica Quimica*. **26**: 143, 2001.
49. VOLYNSKY, A.B.; AKMAN, S.; DOGAN, C.E. & KOKLU, U. "Application of colloidal palladium modifier for the determination of As, Sb and Pb in a spiked sea water sample by electrothermal atomic absorption spectrometry". *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. **56**(12): 2361, 2001.
50. CASTRO, M.A.; GARCIA-OLALLA, C.; ROBLES, L.C. & ALLER, A.J. "Behavior of thorium, zirconium, and vanadium as chemical modifiers in the determination of arsenic by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry". *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. **57**(1): 1, 2002.
51. HSIANG, M.C.; SUNG, Y.H. & HUANG, S.D. "Direct and simultaneous determination of arsenic, manganese, cobalt and nickel in urine with a multielement graphite furnace atomic absorption spectrometer". *Talanta*. **62** (4): 791, 2004.
52. ÁVILA, A.K.; ARAÚJO, T.O.; COUTO, P.R.G. & BORGES,

- R.M.H. "Experimental design applied to the optimization of pyrolysis and atomization temperatures for As measurement in water samples by GFAAS". *Metrologia*. 42: 368-375.
53. KARADJOVA, I.B.; LAMPUGNANI, L. & TSALEV, D.L. "Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of arsenic in essential lavender and rose oils". *Talanta*. **65** (4): 1015, 2005.
54. BRANDÃO, G.P.; DE CAMPOS, R.C.; LUNA, A.S.; DE CASTRO, E.V.R. & DE JESUS, H.C. "Determination of arsenic in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **385** (8): 1562, 2006.
55. SERAFIMOVSKI, I.; KARADJOVA, I.B.; STAFILOV, T. & TSALEV, D.L. "Determination of total arsenic and toxicologically relevant arsenic species in fish by using electrothermal and hydride generation atomic absorption spectrometry". *Microchemical Journal*. **83** (2): 55, 2006.
56. VIITAK, A. & VOLYNSKY, A.B. "Simple procedure for the determination of Cd, Pb, As and Se in biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using colloidal Pd modifier". *Talanta*. **70** (4): 890, 2006.
57. SOUNDERAJAN, S.; UDAS, A.C. & VENKATARAMANI, B. "Characterization of arsenic (V) and arsenic (III) in water samples using ammonium molybdate and estimation by graphite furnace atomic absorption spectroscopy". *Journal of Hazardous Materials*. **149** (1): 238, 2007.
58. HUSAKOVA, L.; CERNOHORSKY, T.; SRAMKOVA, J. & VAVRUSOVA L. "Direct determination of arsenic in beer by electrothermal atomic absorption spectrometry with deuterium background correction (D₂-ETAAS)". *Food Chemistry*. **105** (1): 286, 2007.
59. MICHON, J.; DELUCHAT, V.; AL SHUKRY, R.; DAGOT, C.

- & BOLLINGER, J.C. "Optimization of a GFAAS method for determination of total inorganic arsenic in drinking water". *Talanta*. **71** (1): 479, 2007.
60. AJTONY, Z.; SZOBOSZLAI, N.; SUSKO, E.K.; MEZEI, P.; GYOERGY,K. & BENCS, L. "Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content". *Talanta*. **76** (3): 627, 2008.
61. NOGUEIRA, A.R.A., SOUZA, G.B. **Manual de Laboratório: Solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2005.
62. TOLEDO,G.S.; LÓPEZ, J.; COSTA, P.T.; SOUZAS, H. "Aplicação dos conceitos de proteína bruta e proteína ideal sobre o desempenho de frangos de corte machos e fêmeas criados no inverno". *Ciência Rural*. **34** (6): 1927, 2004.
63. SCHEUERMANN, G.N.; MAIER, J.C.; BELLAVAR, C. & FIALHO, F.B. "Metionina e Lisina no Desenvolvimento de Frangos de Corte". *Rev. Bras. De Agrociência*. **2** (1): 75, 1995.
64. COSTA, F.G.P.; ROSTAGNO, H.S.; ALBINO, L.F.T.; GOMES, P.C.; Toledo, R.S. & Vargas-Júnior, J. G. "Níveis Dietéticos de Proteína Bruta para Frangos de Corte de 1 a 21 e 22 a 42 Dias de Idade". *Rev. Bras. Zootecnia*. **30** (5): 1498, 2001.
65. BEATY, R.D.; KERBER, J.D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. 2 ed. The Perkin Elmer Co.,1993.
66. SHAH, A. Q.; KAZI, T. G.; ARAIN, M. B.; JAMALI, M.K.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; KANDHRO, G.A.; BAIG, J.A.; SARFRAZ, R.A. & ANSARI,R. "Comparison of electrothermal and hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of total arsenic in broiler chicken". *Food Chemistry*. 113: 1351, 2009.
67. ARAÚJO, J.S.; OLIVEIRA, V. & BRAGA, G.C. "Desempenho de frangos de Corte Criados em Diferentes Tipos de Cama e Taxa

Referências Bibliográficas

- de Lotação”. *Ciência Animal Brasileira*. **8** (1): 59, 2007.
68. Da Col, J.A.; “**Desenvolvimento de método analítico com emprego da espectrometria de absorção atômica para a determinação de Cd, Fe, Pb e Zn em amostras de interesse alimentício**”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2008. Dissertação de Mestrado.
69. LASKY, T., SUN, W., KADRY, A., & HOFFMAN, M. K. “Mean total arsenic concentrations in chicken 1998–2000 and estimated exposures for consumers of chicken”. *Environmental Health Perspectives*. 112: 18, 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)