UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

DANIEL MENEZES SILVESTRE

Determinação direta de elementos potencialmente tóxicos em arroz por GF AAS: desenvolvimento de métodos e aplicações

Versão corrigida da Dissertação conforme resolução CoPGr 6018

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

01/03/2013

DANIEL MENEZES SILVESTRE

Determinação direta de elementos potencialmente tóxicos em arroz por GF AAS: desenvolvimento de métodos e aplicações

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Química)

Orientadora: Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura

São Paulo

2013

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Silvestre, Daniel Menezes
S587d Determinação direta de elementos potencialmente tóxicos em arroz por GF AAS: desenvolvimento de métodos e aplicações / Daniel Menezes Silvestre. -- São Paulo, 2013.
84p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Nomura, Cassiana Seimi

1. Espectrometria de absorção atômica 2. Alumínio 3. Chumbo 4. Cádmio 5. Arsênio I. T. II. Nomura, Cassiana Seimi, orientador.

543.0858 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Determinação direta de elementos potencialmente tóxicos em arroz por GF AAS: desenvolvimento de métodos e aplicações"

DANIEL MENEZES SILVESTRE

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências – Programa: Química.

Aprovado (a) por:

Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. Thiago Regis Longo César da Paixão
IQ - USP

Profa. Dra. Marcia Andreia Mesquita Silva da Veiga
FFCLRP - USP

SÃO PAULO
26 de março de 2013

Aos meus pais Virginia e Gercio, minha irmã Adriana, ao restante da minha família e às pessoas mais próximas e que sempre me apoiaram.

Dedico

À Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura pela chance dada, confiança estabelecida, excelente orientação e grande conhecimento compartilhado.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as oportunidades que surgiram em minha vida e por me dar condições e sabedoria para enfrentar os desafios oriundos dessas oportunidades.

À Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura, pela grande atenção, dedicação, conhecimento compartilhado, confiança, conselhos, amizade e, sobretudo, pela excelente orientação. Muito obrigado!

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira, por apresentar a Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura, por compartilhar todo seu conhecimento e sempre fornecer conselhos valiosos.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade, infraestrutura e docentes que contribuíram para minha formação.

Aos meus pais Virginia e Gercio, à minha irmã Adriana, aos meus avós Darcio e Egle, aos padrinhos Osmar e Lourdes, e à toda minha família e pessoas próximas que sempre me apoiaram.

A todos os amigos do Grupo de Análise e Pesquisa em Espectrometria (GAPE) em especial aos alunos/ex-alunos Angerson, Raquel, Maciel, Gislayne, Rodrigo, Vivian, Fabio, Alexandre Sousa, Alexandre Fioroto, Valeska, Mariana, André, Diego, Bruno, Guilherme, Carol, Isis, Karina, Luiza, Caio, Rosana; às técnicas Luciana e Priscila; e ao Sidnei, Gabriela, Profa. Dra. Juliana Naozuka e à professora de inglês Raquel que convivem muito com o grupo.

Aos professores membros da comissão julgadora no exame de qualificação: Prof. Dr. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão e Prof. Dr. Lucio Angnes; e aos professores membros da banca examinadora deste presente trabalho: Prof. Dr. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão e Profa. Dra. Marcia Andreia Mesquita Silva da Veiga.

Aos funcionários do Instituto de Química, principalmente aos da Secretaria de Pós-Graduação: Cibele, Emiliano, Milton, Marcelo e Paulo; e às secretárias Fátima e Fernanda da diretoria.

À Profa. Dra. Helena Bonciani Nader pela orientação na IC realizada no departamento de Biologia Molecular da Unifesp e à todos meus amigos de laboratório e funcionários, em especial: Grace, Thais, Aline, Carol, Elsa, Ana Carolina, Renata, Daiana, Marcelly e Fran. À Profa. Dra. Perola de Castro Vasconcellos pela orientação na IC realizada na área de Química Atmosférica do IQUSP e aos amigos de laboratório Simone, Davi, Fernando e Guilherme.

A todos meus amigos da época de graduação, em especial: Álvaro, Daniela, Gabriela, Thiago Sakamoto, Cris, Jane, Janaina, Ludmila, Helena, Vinicius, Thiago Garcia, Murilo, Stephan, Francisco, André, Alessandra, Elias, Thiago Tassinari, Murilo, Sergio; e aos agregados: Guilherme, Paula, Sara, Elcio e Daniela Vanni.

Aos meus amigos de infância Vinicius, Leandro, Vitor, e Ricardo; aos meus amigos da época de escola, em especial Filipe, Leonardo, Felipe, Fabio, Steves, Marcelo e Daniel; e aos que vieram um pouco depois como o Edward, Marcelo, Eliana, Ivanildo, Francielli, Luciana, Erika, Patricia Di Giorno, Thairis, Itália, Carmem, Monique, Nathalia Rogers e Patricia Zuanetti.

A todas as pessoas que passaram por minha vida e me ensinaram algo, em especial todos os meus professores que me ajudaram a chegar até aqui.

A todas as pessoas que não foram citadas nos agradecimentos por descuido da minha parte. Desculpem-me e espero sua compreensão.

Ao CNPq pela bolsa concedida. À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

Silvestre, D. M. **Determinação direta de elementos potencialmente tóxicos em arroz por GF AAS: desenvolvimento de métodos e aplicações**. 2013. 84p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O arroz é um dos alimentos mais consumidos no mundo, caracterizando-se como a base da alimentação para mais da metade da população mundial. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO), a ingestão de alimentos contaminados é uma das principais vias de absorção de elementos potencialmente tóxicos pelo ser humano. Por esse motivo, órgãos de fiscalização têm estabelecidos limites máximos permitidos desse tipo de elemento nos alimentos. Nesse sentido, o desenvolvimento de métodos e aplicações visando à determinação de elementos com caráter tóxico, tais como o Al, As, Cd e Pb em alimentos é de suma importância.

Nesse projeto, foram desenvolvidos métodos para determinações diretas de Al, As, Cd e Pb em arroz por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem direta de sólidos (SS-GF AAS) que tem se mostrado uma técnica promissora especialmente devido à sua elevada sensibilidade e detectabilidade, além de dispensar morosos processos de decomposição de amostra. A adequada otimização do programa de aquecimento aliado ao uso de modificadores químicos adequados possibilitou o uso de calibração aquosa. Parâmetros importantes como o tamanho de partícula, massa de amostra e segregação de analito foram investigados. Observou-se que partículas inferiores a 100 μm geravam resultados precisos. A massa mínima ideal de amostra de arroz a ser utilizada na análise foi em torno de 300 μg. A massa máxima recomendada foi 500 μg. Segregação de Al e Cd não foram observadas na amostra de arroz.

A segunda parte do projeto envolveu a aplicação do método de análise desenvolvido em amostras de arroz comercializadas na cidade de São Paulo. Investigou-se também a influência dos processos de lavagem e cozimento dos grãos sobre a concentração de Al, As, Cd e Pb. Todas as 17 amostras de diversos tipos e marcas de arroz analisadas apresentaram concentrações de As, Cd e Pb abaixo dos limites estabelecidos por lei. Com relação ao Al, não há regulamentado o valor de limite máximo. As maiores concentrações desse elemento foram observadas nos grãos de arroz integral. O processo de lavagem removeu significativamente a concentração de Al e Pb na maioria das amostras, entretanto, o mesmo não foi observado para o Cd. O processo de cozimento diminuiu a concentração de Cd e Pb em parte das amostras, e um pequeno aumento na concentração do Al foi observado, o qual pode ser atribuído à contaminação pelo ambiente. O cozimento do arroz em frascos de vidro ou panelas a base de alumínio não alterou a concentração desse elemento no arroz, nem mesmo quando a panela de alumínio foi polida com palha de aço.

Palavras-chave: análise direta, absorção atômica, forno de grafite, elementos potencialmente tóxicos, arroz.

ABSTRACT

Silvestre, D. M. **Direct determination of potentially toxic elements in rice by GF AAS: methods development and applications.** 2013. 84p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Rice is a staple food for more than 40% of the world's population. Considering that the main reason of contamination by potentially toxic element occurs by food ingestion, World Health Organization (WHO) has been controlling the levels of some contaminants. In this context, development of methods and applications associated to determination of potentially toxic elements such as Al, As, Cd and Pb in food are important.

In this work, methods for direct determination of Al, As, Cd and Pb in rice by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-GF AAS) were developed. Solid sampling-GF AAS has shown as a promising technique especially due to its high sensitivity and detectability and the possibility to practice direct analysis of solid samples, dismissing tedious and error prone sample preparation step. The adequate heating program optimization associated to the use of chemical modifier allowed direct rice analysis against aqueous calibration. The influence of some parameters, such as particle size, sample mass size and analyte segregation on the analytical results were investigated. Results showed that particle size smaller than 100 µm generated accurate results. The minimum sample mass size recommended for analysis was around 300 µg and the maximum sample mass size was around 500 µg. Segregation of Cd and Al was not observed in the rice sample.

The second part of the work involved the analysis of 17 rice samples commercially available in São Paulo city. Influence of rice washing and cooking procedure on the Al, As, Cd and Pb concentrations was also investigated. Concentration of all analytes were lower than the maximum allowed by WHO in all samples. The highest concentrations of Al were found in coarse rice. The washing process reduced significantly the concentrations of Al and Pb in most samples, however, the same was not observed for Cd. Cooking process reduced the concentration of Cd and Pb for most samples, probably by volatilization. On the other hand, an increase in Al concentration was observed. This fact could be attributed to the sample contamination during cooking process. Rice cooked in glass or aluminum container presented the same concentration of Al, even when polished aluminum container was used. These results indicated that there is no translocation of Al from container to food.

Keywords: direct analysis, atomic absorption, graphite furnace, potentially toxic elements, rice.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ARS: *Agricultural Research Service*

CONSEA: Conselho Nacional de Segurança Alimentar

CRM : Material de Referência Certificado, *Certified Reference Material*

GF AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

HCL: Lâmpada de Cátodo Oco, *Hollow Cathode Lamp*

IAC: Instituto Agronômico de Campinas

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ETV-ICP MS: Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado e Vaporização Eletrotérmica, *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ETV-ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado e Vaporização Eletrotérmica, *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

INAA: Análise por Ativação Neutrônica Instrumental, *Instrumental Neutron Activation Analysis*

IRRI: *International Rice Research Institute*

LA-ICP MS: Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado e Ablação a Laser, *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

LA-ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado e Ablação a Laser, *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LIBS: Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido por Laser, *Laser-Induced Breakdown Spectrometry*

LOD: Limite de Detecção, *Limit of Detection*

LOQ: Limite de Quantificação, *Limit of Quantification*

LOSAN: Lei Orgânica de Segurança Alimentar e Nutricional

MERCOSUL: Mercado Comum do Sul

m_0: Massa Característica

n: número de replicatas

NBS: *National Bureau of Standards*

NIES: *National Institute for Environmental Studies*

NIST: *National Institute of Standards and Tecnology*

RM: Material de Referência, *Reference Material*

SISVAN: Sistema de Vigilância Alimentar e Nutricional

SS-GF AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite e análise direta de sólidos, *Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

TACO: Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos

WHO: Organização Mundial da Saúde, *World Health Organization*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (...) atomização para Al em solução aquosa (40,0 µg l^{-1}), na (■) ausência, na (▲) presença de modificador químico permanente contendo 300 µg de W depositados termicamente e na (●) presença modificador químico contendo 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg e 300 µg de tungstênio depositado termicamente (n = 2).....52

Figura 2: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (...) atomização para Al em meio a matriz (arroz branco polido), na (■) ausência, na (▲) presença de modificador químico permanente contendo 300 µg de W depositados termicamente e na (●) presença modificador químico contendo 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg e 300 µg de tungstênio depositado termicamente (n = 2).....52

Figura 3: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (...) atomização para As em solução aquosa (50,0 µg l^{-1}), na (■) ausência e na (●) presença de 20,0 µg de Pd + 10,0 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).....54

Figura 4: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (...) atomização para As em meio a matriz (arroz com adição de As), na (■) ausência e na (●) presença de 20,0 µg de Pd + 10,0 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2)....54

Figura 5: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (...) atomização para Cd em solução aquosa (1,0 µg l^{-1}), na (■) ausência e na (●) presença de 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).....56

Figura 6: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (...) atomização para Cd em meio a matriz (CRM Nies 10-a), na (■) ausência e na (●) presença de 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).....57

Figura 7: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (...) atomização para Pb em solução aquosa (25,0 µg l^{-1}), na (■) ausência e na (●) presença de 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).....59

Figura 8: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (...) atomização para Pb em meio a matriz (arroz com adição de Pb), na (■) ausência e na (●) presença de 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).....59

Figura 9: Intervalo linear de Al em solução aquosa. A (●) faixa linear foi definida no intervalo de 20 à 3000 pg de Al, (y = 0,000162x + 0,013200, r^2 = 0,9930) (n = 2).....61

Figura 10: Intervalo linear de As em solução aquosa. A (●) faixa linear foi definida no intervalo de 100 à 3600 pg de As, (y = 0,000170x + 0,008565, r^2 = 0,9989) (n = 2) 61

Figura 11: Intervalo linear de Cd em solução aquosa. A (●) faixa linear foi definida no intervalo de 2 à 60 pg de Cd, (y = 0,001839x + 0,003157, r^2 = 0,9915) (n = 2)....62

Figura 12: Intervalo linear de Pb em solução aquosa. A (●) faixa linear foi definida no intervalo de 20 à 6000 pg de Pb, (y = 0,000165x + 0,013199, r^2 = 0,9967) (n = 2).....62

Figura 13: Curva analítica de calibração para a determinação de Al, construída com (●) solução aquosa (y = 0,000281x + 0,004576, r^2 = 0,9958) e com (■) matriz sólida (arroz branco polido) (y = 0,000250x + 0,012653, r^2 = 0,9860).....63

Figura 14: Curva analítica de calibração para a determinação de As, construída com (●) solução aquosa (y = 0,000205x - 0,000868, r^2 = 0,9983) e com (■) matriz sólida (arroz branco polido com adição de As) (y = 0,000198x + 0,000104, r^2 = 0,9700)....63

Figura 15: Curva analítica de calibração para a determinação de Cd, construída com (●) solução aquosa (y = 0,002455x - 0,000021, r^2 = 0,9910) e com (■) matriz sólida (CRM Nies 10-a) (y = 0,002407x - 0,000424, r^2 = 0,9765).....64

Figura 16: Curva analítica de calibração para a determinação de Pb, construída com (●) solução aquosa (y = 0,000198x + 0,000399, r^2 = 0,9990) e com (■) matriz sólida (arroz branco polido com adição de Pb) (y = 0,000188x + 0,001056, r^2 = 0,9932).....64

Figura 17: Influência da massa de amostra (arroz arboreo) na determinação de Al. As linhas pontilhadas indicam o desvio padrão das medidas. Intervalo ideal de massa definido de 300 à 1000 µg de amostra, (n = 1).....67

Figura 18: Influência da massa de amostra (arroz com adição de As) na determinação de As. As linhas pontilhadas indicam o desvio padrão das medidas. Intervalo ideal de massa definido de 250 à 510 µg de amostra, (n = 1).....67

Figura 19: Influência da massa de amostra (CRM Nies 10-a) na determinação de Cd. As linhas pontilhadas indicam o desvio padrão das medidas. Intervalo ideal de massa definido de 215 à 610 µg de amostra, (n = 1).....68

Figura 20: Influência da massa de amostra (arroz com adição de Pb) na determinação de Pb. As linhas pontilhadas indicam o desvio padrão das medidas. Intervalo ideal de massa definido de 290 à 1000 µg de amostra, (n = 1).....68

Figura 21: Perfil da distribuição de partícula de arroz arbóreo moído criogenicamente.....70

Figura 22: Determinação de Al em diferentes tamanhos de partícula de arroz arbóreo moído criogenicamente (n=7).....71

Figura 23: Determinação de Cd em diferentes tamanhos de partícula de arroz arbóreo moído criogenicamente (n=7).....71

Figura 24: Concentração de Al em arroz (□) cru, (■) lavado e (■) lavado e cozido (n = 3).....73

Figura 25: Concentração de Cd em arroz (□) cru, (■) lavado e (■) lavado e cozido (n = 3).....74

Figura 26: Concentração de Pb em arroz (□) cru, (■) lavado e (■) lavado e cozido (n = 3).....74

Figura 27: Concentração de Al em arroz cru e cozido em béquer, panela de alumínio e panela de alumínio após polimento com palha de aço-carbono.....76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estimativa de consumo de arroz mundial de acordo com a dieta local (gramas/pessoa/dia.....20

Tabela 2: Dados mundiais sobre produção e comércio de arroz no ano de 2008.....21

Tabela 3: Composição do arroz por 100 gramas de parte comestível.....22

Tabela 4: Quantidade de minerais presentes nas diferentes variedades de arroz (porção de 100g).....23

Tabela 5: Limite máximo permitido de contaminantes orgânicos em alimentos de acordo com o decreto n°55.871, de 26 de março de 1965.....30

Tabela 6: Limite máximo permitido de alguns elementos em algumas classes de alimentos de acordo com a portaria n°685, de 27 de agosto de 1998.....31

Tabela 7: Limite máximo permitido de alguns elementos em algumas classes de alimentos de acordo com regulamento n°1881/2006 da Comissão de 19 de dezembro de 2006 (Comunidade Européia).....31

Tabela 8: Parâmetros instrumentais utilizados na determinação de cada elemento.38

Tabela 9: Programas de aquecimento realizados com Al, As, Cd e Pb.....44

Tabela 10: Procedimento para modificação permanente da plataforma de grafite com 300 µg de tungstênio depositados termicamente.....45

Tabela 11: Programa de aquecimento do forno de micro-ondas com cavidade para a decomposição ácida das amostras de arroz.....47

Tabela 12: Programa de aquecimento otimizado para determinação do Al.....53

Tabela 13: Programa de aquecimento otimizado para determinação do As.....55

Tabela 14: Programa de aquecimento otimizado para determinação do Cd.....58

Tabela 15: Programa de aquecimento otimizado para determinação do Pb.....60

Tabela 16: Determinação de Al, Cd e Pb em CRMs de espécies vegetais por SS-GF AAS, (n = 5).....65

Tabela 17: Determinação de Al, As e Pb em arroz por SS-GF AAS e por GF AAS após digestão ácida assistida por microondas, (n = 5).....66

Tabela 18: Parâmetros analíticos dos métodos desenvolvidos para determinação de Al, As, Cd e Pb em arroz por SS-GF AAS.....72

SUMÁRIO

1.Introdução 18

2.Revisão Bibliográfica 19

2.1.Contexto do Arroz 19

2.2.Contaminação por elementos potencialmente tóxicos 25

2.3.Elementos potencialmente tóxicos 28

2.4.Determinação elementar em alimentos por técnicas espectroanalíticas 31

2.5.Análise direta de sólidos 33

2.6. Parâmetros importantes na análise direta de sólidos 35

3.Objetivos 37

4.Experimental 38

4.1.Instrumentação 38

4.2.Materiais e reagentes 39

4.3.Amostras e materiais de referência certificados 40

4.4.Procedimento 41

4.4.1.Descontaminação dos materiais 41

4.4.2.Preparo das amostras 41

4.4.2.1.Moagem das amostras 41

4.4.2.2.Preparo do arroz com adição de As e Pb 42

4.4.3.Estudo do comportamento térmico de Al, As, Cd e Pb 43

4.4.4.Calibração e avaliação da exatidão dos métodos desenvolvidos para determinação de Al, As, Cd e Pb 46

4.4.5.Determinação dos parâmetros analíticos 47

4.4.6.Avaliação da massa de amostra empregada nas análises de arroz 48

4.4.7.Avaliação da segregação de Al e Cd no arroz 48

4.4.8.Análise de arroz 49

4.4.8.1.Determinação de Al, Cd e Pb em arroz por SS-GF AAS..... 49

4.4.8.2.Avaliação do processo de lavagem e cozimento de arroz na concentração de Al, Cd e Pb 49

4.4.8.3.Influência do cozimento do arroz em panelas de alumínio na concentração de Al 50

5.Resultados e discussões..... 51

5.1.Otimização do programa de aquecimento..... 51

5.1.1.Avaliação do comportamento térmico do Al 51

5.1.2.Avaliação do comportamento térmico do As 53

5.1.3.Avaliação do comportamento térmico do Cd..... 56

5.1.4.Avaliação do comportamento térmico do Pb 58

5.2.Calibração com solução aquosa e verificação da exatidão dos métodos .. 60

5.3. Avaliação da influência da massa de amostra na análise por SS-GF AAS.66

5.4. Avaliação da segregação de Al e Cd na amostra de arroz..... 69

5.5. Parâmetros analíticos..... 71

5.6.Determinação de Al, Cd e Pb em amostras de arroz comercializadas na cidade de São Paulo..... 73

6.Conclusões 77

7.Referências 79

1. INTRODUÇÃO

O arroz é a base da alimentação para mais da metade da população mundial. Seu consumo é altamente recomendado por nutricionistas por ser uma importante fonte de carboidratos complexos, vitaminas B1 e B2, ferro, magnésio e fibra. Além de ser um grande consumidor, o Brasil também figura entre os dez principais produtores mundiais do grão, sendo a variedade branca e polida a mais consumida. Embora se tenha amplo conhecimento sobre a composição nutricional das mais diversas variedades de arroz, nenhuma informação concreta sobre a concentração de elementos potencialmente tóxicos é conhecida. Elementos como alumínio, arsênio, cádmio e chumbo são considerados tóxicos e quando ingeridos são bioacumulados no organismo e podem ocasionar diversos problemas de saúde, especialmente em crianças, gestantes e idosos. Devido às suas periculosidades, a Organização Mundial de Saúde (WHO), além de legislações nacionais e mundiais têm estabelecido limites máximos permitidos desses elementos nos alimentos. Nesse sentido, há a necessidade da existência de métodos de análise rápidos, simples e sensíveis para a determinação de elementos potencialmente tóxicos em alimentos. Esse trabalho visa desenvolver métodos de análise que contemplem tais características para determinação desses elementos em arroz. A análise direta por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (SS-GF AAS) foi a técnica escolhida por apresentar elevada sensibilidade e detectabilidade, tornando possível a determinação de baixas concentrações desses elementos com mínima manipulação da amostra.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contexto do arroz

O arroz é cultivado pelo homem há muito tempo, sendo impossível afirmar com precisão uma data histórica para o início dessa atividade agrícola. Diversos historiadores apontam o sudeste asiático como região de origem da planta (EMBRAPA[1], 2011). Estudos arqueológicos na China estimam que o cultivo de arroz na região do rio Yang-tsé começou há aproximadamente 11 mil anos. No Brasil, há relatos de arrozais na região da Bahia, os quais foram cultivados pelos primeiros colonizadores em 1587 (BOTTINI, 2008). Atualmente é um dos cereais mais consumidos no mundo, caracterizando-se como a base da alimentação para mais da metade da população mundial (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008). Cerca de 590 milhões de toneladas são produzidas anualmente, sendo 90% cultivadas e consumidas na Ásia (EMBRAPA[2], 2011). A cultura irrigada contribui com 75% do arroz mundial. Outros 20% são cultivados em várzeas inundáveis. O restante da produção é proveniente de culturas secas, sendo essa predominante no Brasil (IRRI, 2011). A população brasileira consome em média aproximadamente 75 kg de arroz por habitante ao ano. De acordo com um levantamento feito pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2003), o consumo mundial médio desse cereal varia de acordo com a região e tipo de arroz (Tabela 1).

Tabela 1: Estimativa de consumo de arroz mundial de acordo com a dieta local (gramas/pessoa/dia).

	Oriente Médio	Extremo Oriente	Africa	América Latina	Europa
Arroz sem casca	0	1,8	34,7	21	2,5
Arroz Polido	48,8	277,5	68,8	65,5	9,3
TOTAL	48,8	279,3	103,4	86,5	11,8

Adaptado de GEMS/Food regional diets. Food Safety Department World Health Organization. 2003

O Brasil destaca-se por ser o único país não asiático que figura como um dos grandes produtores de arroz, ocupando atualmente a nona posição mundial (Tabela 2). De acordo com a produção obtida na safra 2009/2010, foram colhidas 11,26 milhões de toneladas, e há previsão de um aumento anual de 1,15% até a safra de 2019/2020 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2011). Segundo o IBGE[1] (2011), o arroz foi a terceira maior produção nacional na categoria cereais, leguminosos e oleaginosos, ficando atrás apenas da soja e do milho. Os estados de Rio Grande do Sul (57% da produção nacional), Santa Catarina, Mato Grosso e Maranhão são os maiores produtores nacionais do grão.

Tabela 2: Dados mundiais sobre produção e comércio de arroz no ano de 2008.

Posição	Produção	Exportação	Importação
1	China	Estados Unidos	México
2	Índia	China	Nicarágua
3	Indonésia	França	Costa Rica
4	Bangladesh	Paraguai	Honduras
5	Vietnam	Itália	Panamá
6	Tailândia	**Brasil**	Guatemala
7	Mianmar	Grécia	Arábia Saudita
8	Filipinas	Espanha	Itália
9	**Brasil**	Argentina	El Salvador
10	Japão	Índia	Venezuela
11	Paquistão	Bulgaria	Turquia
12	Estados Unidos	Uruguai	Bangladesh
13	Egito	Egito	Reino Unido
14	República da Coréia	Holanda	**Brasil**
15	Camboja	Filipinas	Jamaica

Adaptado de FAO. Disponível em: http://faostat.fao.org/ . Acesso em: 15 novembro 2011.

Segundo o *International Rice Research Institute* (IRRI, 2011), o arroz é cultivado em mais de 100 países. Há diversas culturas em diferentes climas e altitudes. É um alimento popular devido à facilidade no cozimento e armazenamento, além de ser barato e nutritivo. Trata-se de um grão constituído por carboidratos complexos, livre de colesterol e com baixa quantidade de sódio. Importante fonte de vitaminas e minerais como tiamina, niacina, ferro, riboflavina, vitamina D, cálcio, fibra

e proteínas (Tabelas 3 e 4). Constitui a base da alimentação humana por ser um alimento com elevada contribuição calórica, necessárias em uma dieta balanceada (PHILIPPI; CRUZ.; COLUCCI, 2003).

Tabela 3: Composição do arroz por 100 gramas de parte comestível.

	integral, cru	integral, cozido	tipo 1, cru	tipo 1, cozido
Umidade (%)	12,2	70,1	13,2	69,1
Energia (kcal)	360	124	358	128
Energia (kJ)	1505	517	1497	537
Proteína (g)	7,3	2,6	7,2	2,5
Lipideos (g)	1,9	1,0	0,3	0,2
Carboidrato (g)	77,5	25,8	78,8	28,1
Fibra Alimentar (g)	4,8	2,7	1,6	1,6
Cinzas (g)	1,2	0,5	0,5	0,1
Tiamina (mg)	0,26	0,08	0,16	-
Piridoxina (mg)	0,18	0,08	0,07	-
Niacina (mg)	4,18	-	1,12	-

Adaptado de TACO - Tabela brasileira de composição de alimentos / NEPA-UNICAMP.- Versão II. 2. ed. Campinas, SP: NEPA-UNICAMP, 2006.

Tabela 4: Quantidade de minerais presentes nas diferentes variedades de arroz (porção de 100g).

	Ca (mg)	Fe (mg)	Mg (mg)	P (mg)	Zn (mg)	K (mg)	Na (mg)
integral, longo, cru	23	1,47	143	333	2,02	223	7
integral, longo, cozido	10	0,42	43	83	0,63	43	5
integral, médio, cru	33	1,8	143	264	2,02	268	4
integral, médio, cozido	10	0,53	44	77	0,62	79	1
branco, longo, cru	28	0,8	25	115	1,09	115	5
branco longo, cozido	10	1,2	12	43	0,49	35	1
branco, médio, cru,	9	0,8	35	108	1,16	86	1
branco, médio, cozido	3	1,49	13	37	0,42	29	0
branco, curto, cru	3	4,23	23	95	1,1	76	1
branco, curto, cozido	1	1,46	8	33	0,4	26	0
selvagem, cru	21	1,96	177	433	5,96	427	7
selvagem, cozido	3	0,6	32	82	1,34	101	3

Adaptado de Nutrient Database for Standard Reference, Release 14. U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service. 2001. USDA.

Estima-se que existam mais de 130 mil variedades de arroz, sendo 70 mil delas cultiváveis (BOTTINI, 2008). A maioria das variedades de arroz existentes é proveniente de duas espécies silvestres, sendo uma asiática (*Oryza sativa*) e outra africana (*Oryza glaberrima*). O formato do grão pode variar entre longo, médio, curto ou redondo. Quanto às variedades, destacam-se entre as mais comuns o arroz branco polido, o qual é separado da casca; o integral, variedade que retém a maior parte da cutícula que recobre o grão; o parboilizado, semelhante ao integral, mas submetido a um tratamento hidrotérmico; o vermelho e o preto, os quais possuem a

casca com as respectivas cores que os caracterizam; entre outros (ARROZ SOS, 2011).

No Brasil, o arroz branco polido é a principal variedade consumida pela população (EMBRAPA[3], 2011). Esse tipo de arroz passa por um processo de beneficiamento no qual é submetido às etapas de seleção, limpeza, secagem e estocagem, todas cautelosamente realizadas evitando-se a degradação dos grãos e atividade microbiana ou de pragas, além de evitar ou minimizar a geração e permanência de contaminantes. Destacam-se ainda as etapas subsequentes, como o descascamento e o polimento. Após o beneficiamento, o arroz é classificado em tipos (1 a 5) de acordo com a qualidade. Existem também outras subdivisões do arroz: em grupos (beneficiado ou com casca), subgrupos (natural, parboilizado, parboilizado-integral, integral e polido) e em classes de acordo com o tamanho (longo fino, longo, médio, curto e misturado) (ELIAS *et al.*, 2005).

Além do consumo na forma de grão, o arroz pode ser consumido em produtos derivados. A Portaria n°36, publicada no Diário Oficial da União em 1999, cita a farinha de arroz como componente essencial na composição de alimentos à base de cereais para alimentação infantil (BRASIL, 1999). Estima-se que anualmente nos Estados Unidos e Canadá, cerca de 13 a 18 mil toneladas de farinha de arroz sejam utilizadas na fabricação de cereais matinais, alimentos infantis, dentre outros (ORMENESE; CHANG, 2002).

2.2. Contaminação por elementos potencialmente tóxicos.

O arroz é considerado uma peça chave na segurança alimentar mundial. O aumento na produção de arroz nos últimos 30 anos auxiliou na melhoria dos índices na segurança alimentar mundial. Entretanto, 800 milhões de pessoas ainda sofrem com a fome no mundo, sendo que a maioria delas depende do arroz para sua alimentação, emprego e sobrevivência. A biotecnologia tem trabalhado na melhoria genética das variedades de arroz, gerando um incremento na produção, minimizando custos e suprindo a demanda (EMBRAPA[4], 2011).

Doenças vegetais e a necessidade de aumento de produção fazem com que o *Agricultural Research Service* (ARS) desenvolva melhoramentos genéticos de diversas variedades de arroz, promovendo entre as espécies a transferência de genes de resistência e desenvolvendo variedades de arroz que contenham uma maior quantidade de certos compostos considerados essenciais para saúde (ARS, 2011). O Instituto Agronômico de Campinas (IAC) desde 1992 também vem desenvolvendo variedades de arroz que se adapte as condições brasileiras. A primeira espécie disponibilizada foi a IAC 600, uma variedade de arroz preto chinês, submetida a uma intensa seleção genética, sendo selecionada uma variedade que apresentou uma boa estabilidade agronômica e potencial produtivo (IAC, 2011)

Para suprir as necessidades mundiais nos próximos anos, a produção de arroz deve ser aumentada. Além da técnica de seleção genética, o controle químico é amplamente utilizado para atingir tais finalidades. Trata-se de uma técnica bastante utilizada por apresentar resultados em um curto prazo de tempo, aumentando assim as chances de contaminação ambiental e humana (EMBRAPA[5], 2011). Isso é algo preocupante já que segundo o IBGE[2] (2011), grande parte dos

estabelecimentos em que havia cultivo de vegetais informou não realizar práticas alternativas no controle de pragas, lançando mão do uso de agrotóxicos. Este fato ainda era agravado já que na maioria destes locais não houve nenhum tipo de orientação técnica no emprego dos defensivos agrícolas, sendo grande parte das embalagens queimadas, enterradas ou simplesmente deixadas na própria lavoura.

Além do uso de agrotóxicos, o uso de fertilizantes juntamente com as atividades de mineração, incineração de resíduos e deposição de rejeitos industriais são as principais vias antropogênicas de entrada de elementos tóxicos no solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). Dentre os elementos potencialmente tóxicos, destacam-se o alumínio (Al), arsênio (As), cádmio (Cd) e chumbo (Pb). Com o recente avanço tecnológico e aumento do volume de lixo eletrônico, observa-se ainda a preocupação com disseminação ambiental de outros elementos como os terras raras (OLIVEIRA; GOMES; AFONSO, 2010). Os elementos terras raras estão presentes em elevadas concentrações nesses materiais e seus efeitos à saúde humana ainda são desconhecidos.

Elevadas quantidades de alguns elementos potencialmente tóxicos na cadeia alimentar da população de Bangladesh foram constatadas há alguns anos e foram provenientes principalmente da contaminação de cultivos de arroz da região. As contaminações da água de irrigação e do solo de cultivo do arroz na região são decorrentes da utilização de fertilizantes e agrotóxicos de má qualidade (KHAN *et al.*, 2010). Contaminação de arroz por Cd foi observada recentemente na China. Cerca de 10% do arroz chinês estava contaminado por esse elemento, o qual os pesquisadores atribuem à rápida industrialização do país (FOLHA, 2011). Foi encontrado também 0,022 µg de Pb para cada grama de cereais consumidos na dieta árabe, configurando-se como uma das principais fontes desse elemento na

dieta local (OTHMAN, 2010). Em outro estudo realizado na China entre os anos de 2005 e 2008, foi observada a presença de Pb em áreas de cultivo de arroz (QIAN *et al.,* 2010). Outro recente episódio de contaminação de alimentos foi divulgado pela *Royal Geographical Society*. Uma equipe internacional de pesquisadores verificou que água potável de mais de 60 países dos 5 continentes estavam contaminadas com As, sendo o caso mais grave em Bangladesh. Segundo os cientistas, a gravidade desse acontecimento é ainda maior, pois a água contaminada é usada na irrigação de arroz, contaminando-o. Como resultado, milhares de pessoas da região poderiam ser contaminadas, uma vez que esse cereal é a base da alimentação da população asiática (JORNAL DA CIÊNCIA, 2011). Okada e colaboradores (1997), por sua vez, utilizando a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) avaliaram a quantidade de Cd e Pb em leite proveniente de vacas que se alimentavam de gramíneas e água contaminada. Os níveis de Cd estavam abaixo do limite de quantificação da técnica (0,02 mg l^{-1}), entretanto os níveis de Pb estavam acima dos limites máximos permitidos pela legislação brasileira (0,05 mg kg^{-1}) para 20% das amostras analisadas. Embora uma intoxicação aguda na população tenha sido descartada, os efeitos tóxicos do Pb em longo prazo podem surgir.

Um estudo realizado na região serrana do Rio de Janeiro, que teve como objetivo avaliar a quantidade de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de água da região mostrou quantidades acima do máximo permitido pelo Ministério da Saúde. Felizmente nas plantas as concentrações desses elementos estavam abaixo do valor máximo permitido, mesmo fazendo-se uso indiscriminado de defensivos agrícolas e fertilizantes (RAMALHO; SOBRINHO; VELOSO, 2000).

2.3. Elementos potencialmente tóxicos

Segundo a WHO (2011), milhares de pessoas adoecem ou morrem devido à ingestão de alimentos contaminados, atingindo com maior intensidade a população de risco que são as crianças, gestantes e idosos. A ingestão de alimentos contaminados é a principal via de absorção de elementos potencialmente tóxicos pelo ser humano, os quais podem acarretar em diversos problemas de saúde (McLAUGHLIN; PARKER; CLARKE, 1999 In: QIAN *et al*., 2010).

O Pb é um metal não essencial ao organismo, acumulando-se em um primeiro momento em tecidos moles e posteriormente nos ossos. Ele pode atacar enzimas e membranas celulares, alterando dessa forma seus funcionamentos (MOREIRA; MOREIRA, 2004). As crianças são as mais atingidas por esse elemento por estarem em um intenso processo de formação e remodelagem dos ossos e tecidos em geral. Uma vez contaminadas, ocorre uma intensa liberação de espécies de Pb no sangue (BOSSO; ENZWEILER, 2008). Estudos realizados relatam que os principais alvos de ataque neurológicos desse elemento são os astrócitos, afetando os processos de aprendizagem e memória (TIFFANY-CASTIGLIONI, 1993 *In:* FUNAYAMA, 2009).

Outro elemento de elevada toxicidade é o As. Um longo tempo de exposição a este elemento pode acarretar em diversos problemas de saúde, tais como hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele e gangrena nos membros (BARRA *et al*., 2000). A criança quando tem a pele exposta a algumas formas do As pode desenvolver autismo, falta de atenção, retardamento mental, entre outros tantos problemas de saúde (DRUM, 2009).

No caso do Al, acredita-se que esse elemento possa afetar o sistema reprodutivo além de apresentar características neurotóxicas, podendo estar associado ao mal de Alzheimer. Embora ainda não seja possível fazer uma relação direta, observou-se acúmulo de Al no cérebro de indivíduos que apresentaram a neuropatia. Após o aumento das evidencias da toxicidade do Al, a WHO passou a recomendar que a ingestão máxima diária deste elemento não ultrapasse 1,0 mg kg^{-1} de massa corpórea (WHO, 2007)

O Cd também apresenta elevada toxicidade. Trata-se de um metal acumulativo no organismo humano, depositando-se principalmente no fígado, rins e pulmões, provocando problemas como bronquites, arterioesclerose e hipertensão, além de afetar processos de absorção de ferro pelo organismo (GONÇALVES; GONÇALVES; FORNÉS, 2010).

Devido à elevada periculosidade provocada pela ingestão de alimentos contaminados por elementos potencialmente tóxicos, há legislações que estabelecem limites máximos permitidos em diversos tipos de alimentos. Em 1965, o decreto brasileiro n°55.871 estabeleceu limites máximos permitidos em algumas classes de alimentos (Tabela 5). No ano de 1994, o Grupo Mercado Comum, órgão executivo do Mercosul, estabeleceu uma resolução visando à tolerância de níveis máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos (MERCOSUL, 2011). Neste mesmo ano ocorreu, no Brasil, a primeira Conferência Nacional de Segurança Alimentar, pela Ação Cidadania e pelo Conselho Nacional de Segurança Alimentar (CONSEA), na qual foi adotado o Sistema de Vigilância Alimentar e Nutricional (SISVAN), que é responsável pela vigilância nutricional em escolas, sistemas de saúde, entre outros. A Lei Orgânica de Segurança Alimentar e Nutricional (Losan) n°11.346, criada em 2006, traz em seus capítulos a garantia de que o ser humano

deve ter o direito de uma alimentação adequada, com qualidade biológica, sanitária, nutricional e tecnológica dos alimentos (BRASIL, 2006).

Outro órgão responsável pela qualidade alimentar é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). De acordo com a portaria n°685 aprovou-se um regulamento técnico para limites máximos permitidos de contaminantes químicos em algumas classes de alimentos, os quais estão apresentados na Tabela 6. Os valores máximos tolerados são ligeiramente superiores àqueles permitidos na Europa (Tabela 7).

Tabela 5: Limite máximo permitido de contaminantes orgânicos em alimentos de acordo com o decreto n°55.871, de 26 de março de 1965.

	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50	0,40	0,50
Bebidas alcoólicas	0,20	0,50	0,50
Cereais e outros alimentos	1,00	0,50	1,00

Adaptado de Brasil: decreto n°55.871, de 26 de março de 1965.

Tabela 6: Limite máximo permitido de alguns elementos em algumas classes de alimentos de acordo com a portaria n°685, de 27 de agosto de 1998.

	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Cereais e produtos a base de cereais	1,0	-	-
Peixes e produtos da pesca	1,0	2,0	1,0
Alimentos para lactantes e crianças até 3 anos	-	0,2	-

Adaptação de Brasil: portaria n°685, de 27 de agosto de 1998.Limite máximo de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos.Brasil.

Tabela 7: Limite máximo permitido de alguns elementos em algumas classes de alimentos de acordo com regulamento n°1881/2006 da Comissão de 19 de dezembro de 2006 (Comunidade Européia).

	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Cereais, legumes e leguminosas	0,20	0,10
Sêmea, gérmen, trigo e arroz	-	0,20
Peixes e produtos da pesca	0,30	0,10 - 0,30*

*valor de acordo com a variedade de alimento avaliado. Adaptado de Regulamento (CE) n°1881/2006 da Comissão de 19 de Dezembro de 2006. Teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios. Comunidade Européia. 2006.

2.4. Determinação elementar em alimentos por técnicas espectroanalíticas

Diversas técnicas espectroanalíticas estão disponíveis para serem empregadas nas determinações elementares em amostras de alimentos. Em grande parte dos casos, há a necessidade de converter o alimento sólido em forma de solução por meio de procedimentos de digestão ou decomposição.

Qian e colaboradores (2010), determinaram As, Cd e Pb em arroz chinês por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS). Para isso as

amostras foram digeridas em forno de micro-ondas empregando solução de HNO_3 e H_2O_2. Concentrações de Pb também foram avaliados nos alimentos da dieta árabe. O preparo das amostras consistiu na secagem prévia a 100°C e posterior digestão empregando HNO_3, HCl, H_2SO_4 e/ou $HClO_4$ com aquecimento em chapa à 150°C. A técnica utilizada foi a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (OTHMAN, 2010), o qual também foi adotado nas análises de azeitonas (LÓPEZ-LÓPEZ; LÓPEZ; GARRIDO-FERNANDEZ, 2008), alimentos presentes na dieta coreana (LEE *et al*., 2006) e no café brasileiro (dos SANTOS; dos SANTOS; CONTI, 2010). Nos dois primeiros casos foram determinados As, Cd e Pb e o procedimento de decomposição da amostra empregado foi a via seca (cinzas) em mufla à uma temperatura que variava de 300 a 550^0C durante 8 à 10 horas. No café brasileiro, avaliou-se a concentração de Cd e Pb e as amostras foram decompostas empregando digestão ácida em forno de micro-ondas.

Bratakos e colaboradores (2012) analisaram diversos tipos de alimentos para obter um panorama da ingestão de Al da população grega. Após digestão ácida assistida por micro-ondas, as amostras foram analisadas por GF AAS. Os temperos apresentaram as maiores concentrações de Al, em torno de 157,0 mg kg^{-1}, entretanto possuem uma contribuição menor na ingestão de Al do que os vegetais e cereais, já que estes são consumidos em maiores quantidades. Wang e colaboradores (1991) em semelhante estudo indicaram que as concentrações de Al geralmente são maiores em produtos processados do que em produtos naturais, pois são adicionados aditivos contendo Al.

2.5. Análise direta de sólidos

Como alternativa às análises que requerem decomposição de amostras, destacam-se as técnicas de analise direta, nos quais as etapas de conversão do alimento sólido em solução límpida são dispensadas. O material sólido e finamente moído ou em pedaços pode ser levado diretamente à análise instrumental. Também pode ser preparada uma suspensão. Nesse caso, a amostra sólida deve ser finamente moída, suspensa em um determinado solvente e uma aliquota é levada à análise instrumental. (KRUG, 2008).

Destacam-se como vantagens das técnicas de análise direta, o menor risco de contaminação e perda de analitos, rápida obtenção de resultados, pequena quantidade de amostra necessária, diminuição nos custos e geração de resíduo além do aumento da detectabilidade, uma vez que a amostra não é diluída, tornando possível a determinação de baixíssimas concentrações de elementos (BELARRA *et al*., 2002).

A análise de suspensões apresenta vantagens como o controle de sua concentração além de ser possível a automatização do processo de inserção da amostra no equipamento (VALE; OLESZCZUK; dos SANTOS, 2006). Entretanto, cuidados com a estabilidade e homogeneidade da suspensão devem ser tomados a fim de se garantir amostragens apropriadas (MAGALHÃES; ARRUDA, 1998). Em um estudo realizado por Bobrowska-Grzesik e Jakobik-Kolon (2008), foi obtido sucesso ao se empregar suspensão para determinação de Cd e Pb em frutas por GF AAS. As amostras foram secas em estufas à temperatura de 105°C, moídas e peneiradas. Cerca de 1 g do pó obtido foi resuspenso em uma solução de 2,5 mL de ácido nítrico 65% (m/v) e 4,0 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio 2,5%, completando-se um

volume de 50,0 mL com água deionizada. Alíquotas de 20,0 μL eram levadas para análise.

Dentre as técnicas de análise direta de sólidos, destaca-se a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), que foi utilizada por Antoine e colaboradores (2012) ao realizar a determinação de 26 amostras de arroz. Dentre os elementos investigados, foram encontrados Al, Cd e As, cujas concentrações variaram de 5,0 à 45,0 mg kg^{-1}, 0,04 à 0,19 mg kg^{-1} e 0,08 à 0,50 mg kg^{-1}, respectivamente. De acordo com a dieta local e segundo as recomendações da WHO, estes valores não foram considerados problemáticos. Entretanto, o autor ressalta que o elevado consumo de arroz em outros países em que o cereal é consumido praticamente em todas as refeições, há uma exposição mais acentuada da população aos elementos potencialmente tóxicos.

Além da INAA, destacam-se outras técnicas de análise direta de sólidos, entre elas, a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite e amostragem direta de sólidos (SS-GF AAS) (ROSSBACH; GROBECKER, 1999), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (ETV-ICP MS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (ETV-ICP OES) (RESANO; VANHAECKE; de LOOS-VOLLEBREGT, 2008), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e ablação a laser (LA-ICP MS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e ablação a laser (LA-ICP OES) e a espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) (RUSSO *et al*., 2002).

2.6. Parâmetros importantes na análise direta de sólidos

Dentre as diversas vantagens associadas à análise direta de amostras sólidas, destaca-se a elevada detectabilidade devido a não diluição da amostra, e a possibilidade em obter resultados analíticos a partir de pequenas massas de amostra, em geral, inferiores a 10 mg, podendo chegar inclusive a ordem de fg (ZEISLER, 1998). Por outro lado, algumas dificuldades como a homogeneidade e a calibração são uma realidade. A homogeneidade é um parâmetro que depende fortemente da massa de amostra. Em geral, a homogeneidade é degradada com a diminuição da massa amostrada podendo gerar resultados imprecisos e muitas vezes, inexatos. Nesse caso, a massa mínima de amostra que será tomada para análise é um fator importante que deve ser considerado para garantir a qualidade dos resultados analíticos.

Com relação à calibração, é comum o uso de materiais de referência certificados (CRM) de matriz semelhante à amostra para construção da curva analítica de calibração em técnicas de análise direta. No entanto, sabe-que a grande maioria desses materiais comercialmente disponíveis apresentam homogeneidade garantida para massas de amostras superiores a 100, 250 ou 500 mg, dificultando o seu emprego em técnicas de análise direta.

Trevizan e colaboradores (2008), por exemplo, encontraram dificuldades na calibração ao empregarem LIBS na determinação de macro e micronutrientes em plantas. Para a calibração, os autores utilizaram CRMs de várias matrizes contendo os elementos determinados. Em muitos casos, os autores tiveram que moer o CRM para obter melhor homogeneidade do material, tornando possível assim o seu uso em LIBS, cuja massa amostrada é da ordem de 100 µg. Muitas vezes, para suprir

essa dificuldade, o preparo de materiais calibrantes com composição similar a amostra ou a adição de padrão à matriz podem ser uma alternativa. Nomura e colaboradores (2008) propuseram o uso de papel de filtro impregnado com Cu e Zn para determinação desses elementos em plantas. Embora tenha funcionado para análise por SS-GF AAS, o mesmo não pôde ser observado para a sua aplicação em LIBS.

3. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi desenvolver procedimentos de microanálise direta de arroz para determinação de Al, As, Cd e Pb por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (SS-GF AAS). Com os métodos desenvolvidos, diversos tipos e marcas de arroz comercializados na cidade de São Paulo foram analisados. Avaliou-se também a variação da concentração dos analitos após os processos de lavagem e cozimento dos grãos.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Instrumentação

As análises diretas das amostras foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (ZEEnit® 60, AnalytikjenaAG, Jena, Alemanha) equipado com corretor Zeeman de 2 e 3 campos, atomizador recoberto com grafite pirolítico aquecido transversalmente e plataforma de grafite pirolítico do tipo *boat*. Como fonte de radiação, foram utilizadas lâmpadas de catodo oco de Al, As, Cd e Pb. As medidas foram baseadas em valores de absorbância integrada. O gás de purga foi argônio 99,998% (v/v) (Air Products, São Paulo, Brasil). Os parâmetros instrumentais utilizados para determinação de cada elemento estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros instrumentais utilizados na determinação de cada elemento.

	Comprimento de onda (nm)	Largura da fenda (nm)	Corrente HCL (mA)
Al	309,3	0,8	6,0
As	193,7	0,8	6,0
Cd	228,8	0,8	4,0
Pb	283,3	0,8	4,0

Uma micro balança (Auto Balance AD-4, Perkin-Elmer, Norwalk, CT, EUA) foi utilizada na pesagem das amostras. A transferência da amostra para a plataforma foi realizada com uma micro espátula de aço inoxidável. Para transferência da plataforma ao tubo de grafite, utilizou-se um amostrador manual de sólidos (AAS

ZEEnit 600 BU, AnalytikJenaAG, AG, Jena, Alemanha). Para secagem das amostras, utilizou-se um liofilizador (Thermo Fisher Scientific, EUA). A moagem foi realizada em um moinho criogênico (Marconi MA 775, Marconi, Brasil). Decomposição em meio ácido da amostra foi realizada em forno de micro-ondas com cavidade (Anton Paar, Multiwave 3000, Graz, Áustria). A separação das amostras em diferentes tamanhos de partícula foi realizada com uma peneiradora vibratória com peneiras de abertura de 500 à 50 μm (Retsch, AS 200, Alemanha). Para o cozimento do arroz, utilizou-se um béquer e uma caneca de alumínio (Brics, S.V.M. Indústria e Comércio Ltda, São Paulo, Brasil) que foram aquecidos em chapa de aquecimento (Fisatom Equipamento Cientíticos Ltda., São Paulo, Brasil). O procedimento de polimento da caneca de alumínio foi realizado com uma palha de aço (Bombril, Bombril Industria e Comercio Ltda, Brasil).

4.2. Materiais e Reagentes

Para o preparo das soluções, utilizou-se água deionizada de alta pureza (18 MΩ cm^{-1}) obtida pelo sistema de ultrapurificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Soluções analíticas de referência de Al(III), As(III), Cd(II) e Pb(II) foram preparadas em meio de 0,1% v/v de HNO_3 (Merck, Darmstadt, Alemanha) por sucessivas diluições da soluções estoques de 1000 mg l^{-1} de $AlCl_3$, $NaAsO_2$, $CdCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ (Sigma-Aldrich, Alemanha). Os modificadores químicos foram preparados por diluição de soluções contendo 10 g L^{-1} de $Pd(NO_3)_2$ e $Mg(NO_3)_2$ (Suprapur, Merck), em meio de HCl, além de solução 1000 mg l^{-1} de $Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$ para realização da modificação permanente. Para decomposição da amostra, além de ácido nítrico foi utilizado peróxido de hidrogênio (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno previamente descontaminados (Sarstedt AG & Co, Alemanha).

4.3. Amostras e materiais de referência certificados

Dezesseis amostras de arroz e uma de farinha de arroz foram adquiridas no comércio da cidade de São Paulo. Entre as variedades de arroz adquiridas, encontram-se o arroz branco polido (4 amostras), parboilizado-integral (2 amostras), japonês (2 amostras), integral japonês (1 amostra), integral cateto (1 amostra), integral agulhinha (1 amostra), integral com vermelho (1 amostra), integral vermelho (1 amostra), integral preto (1 amostra), arbóreo (1 amostra) e parboilizado (1 amostra).

Para avaliação da exatidão dos métodos desenvolvidos foram utilizados CRMs fornecidos pelo *National Institute of Standards and Tecnology* (NIST), *National Institute for Environmental Studies* (NIES) e *National Bureau of Standards* (NBS): farinha de arroz (NIES 10-a - Rice Flour Unpolished - Low Level Cd; NIES 10-c Rice - Flour Unpolished - High Level Cd), folhas de pêssego (NIST 1547 - Peach Leaves) e farinha de trigo (NBS 1567a – Wheat Flour).

4.4. Procedimento

4.4.1. Descontaminação dos materiais

Toda a vidraria e frascos de polipropileno utilizados para preparo e armazenamento das soluções analíticas de referência e amostras foram lavados com água e detergente, enxaguados com água destilada, preenchidos com solução de ácido nítrico 10% (v/v) durante 24 horas, novamente enxaguados três vezes com água deionizada e levados para secar em estufa (Quimis, São Paulo, Brasil) à 50°C. Materiais metálicos foram lavados com água e detergente, enxaguados com água de torneira e posteriormente com água deionizada.

4.4.2. Preparo das amostras

4.4.2.1. Moagem das amostras

A moagem da amostra de arroz foi realizada em moinho criogênico. Cerca de 30 mg da amostra de arroz foram introduzidas em um tubo cilíndrico de policarbonato juntamente com uma barra magnética de aço inoxidável. O tubo foi fechado nas extremidades com duas tampas de aço inoxidável. Após um período de pré-congelamento do conjunto por imersão em nitrogênio líquido, um campo magnético alternado de frequência de 20 Hz foi aplicado, fazendo com que a barra magnética atingisse as tampas do tubo em alta velocidade. A moagem da amostra ocorre devido ao atrito desta com as peças do moinho. O programa de moagem utilizado consistia em uma etapa inicial com 5 minutos de pré-congelamento,

seguido de 4 ciclos com períodos de 2 minutos de moagem intercalados com 1 minuto de congelamento.

4.4.2.2. Preparo do arroz com adição de As e Pb

Para o desenvolvimento de métodos para determinação de As e Pb em arroz, utilizou-se uma amostra de arroz branco polido (branco polido A). Entretanto, devido à baixa concentração desses elementos na matriz e ausência de CRMs, fez-se a adição desses analitos.

Aproximadamente 3,5 g de arroz branco polido moído foram transferidos a um tubo de polipropileno de 50 ml e sobre ele adicionaram-se 5,0 ml de soluções aquosas contendo 0,7 mg l^{-1} de As e 0,14 mg l^{-1} de Pb, além de água deionizada até completar volume final de 20 ml. A solução resultante foi homogeneizada por meio de agitação durante 2 min em agitador vórtex (Quimis, São Paulo, Brasil). Posteriormente, a solução foi congelada por imersão em nitrogênio líquido por 2 min e então levada para secagem em liofilizador por 72 horas até obtenção massa constante. O material seco foi submetido à moagem criogênica utilizando um programa que consistia em uma etapa inicial com 5 minutos de pré-congelamento seguido de 7 ciclos com períodos de 2 minutos de moagem intercalados com 1 minuto de congelamento. Com esse procedimento, obteve-se um arroz adicionado com valores teóricos de 1,0 µg g^{-1} de As e 0,2 µg g^{-1} de Pb.

4.4.3. Estudo do comportamento térmico de Al, As, Cd e Pb

Para estabelecer o programa de aquecimento visando à determinação direta de Al, As, Cd e Pb em arroz por SS-GF AAS, o estudo do comportamento térmico dos analitos foi efetuado por meio da construção das curvas de temperatura de pirólise e atomização em soluções aquosas e nas amostras sólidas. Para a construção das curvas de temperatura de pirólise, a temperatura de atomização foi fixada de acordo com as informações contidas no *cook-book* do equipamento e a temperatura de pirólise variada. Encontrada a melhor temperatura de pirólise, fixou-se esta enquanto a temperatura de atomização foi variada. A Tabela 9 mostra os programas de aquecimento utilizado na determinação de Al, As, Cd e Pb.

Para a avaliação do comportamento térmico dos analitos em solução aquosa, foram utilizados volumes de 10,0 µl de soluções de 40,0 µg l^{-1} de Al; 50,0 µg l^{-1} de As; 1,0 µg l^{-1} de Cd e 25,0 µg l^{-1} de Pb, todas em meio de 0,1% (v/v) de HNO_3. Para a avaliação do comportamento térmico dos analitos na matriz sólida, foi utilizado o CRM NIES 10-a para o Cd por ser um material de composição matricial semelhante à amostra, amostra de arroz branco polido (Branco Polido A) para o Al e o arroz adicionado com As e Pb para o estudo desses elementos. As alíquotas das amostras foram pesadas diretamente sobre a plataforma de grafite e com auxílio do amostrador manual de sólidos foram introduzidas no espectrômetro.

Tabela 9: Programas de aquecimento realizados com Al, As, Cd e Pb.

	Etapa	Temperatura (°C)	Aquecimento (°C s^{-1})	Tempo (s)	Vazão de Ar (L min^{-1})
Al	Secagem	130	10	20	1
	Pirólise	600 – 1800	100	20	1
	Atomização	2300 – 2600	2500	5	0
	Limpeza	2550	1200	3	1
As	Secagem	130	10	20	1
	Pirólise	400 – 1550	100	40	1
	Atomização	2100 – 2500	2500	5	0
	Limpeza	2500	1200	3	1
Cd	Secagem	130	10	20	1
	Pirólise	300 – 1000	100	40	1
	Atomização	2000 – 2400	2500	5	0
	Limpeza	2500	1200	3	1
Pb	Secagem	130	10	20	1
	Pirólise	500 – 1200	100	40	1
	Atomização	2000 – 2400	2500	5	0
	Limpeza	2500	1200	3	1

A ação dos modificadores químicos em solução também foi avaliada. Foi empregado o volume de 10,0 µl de um modificador químico que continha 0,5 mg l^{-1} de Pd + 0,25 mg l^{-1} de Mg + 0,1% m/v de triton x-100 nas determinações de Cd e Pb; e 2,0 mg l^{-1} de Pd + 1,0 mg l^{-1} de Mg + 0,1% m/v de triton x-100 nas determinações de As. O surfactante triton x-100 foi utilizado para aumentar a molhabilidade da

amostra. Entretanto, para as determinações de Al, não foi possível a utilização de tal surfactante, já que este gerava um alto sinal no branco analítico. Dessa forma, foi utilizado o modificador químico que continha 0,5 mg l^{-1} de Pd + 0,25 mg l^{-1} de Mg nas determinações de Al. Para o Al, também foi realizado estudos com o modificador permanente de W contendo 300 μg do metal depositado termicamente. A modificação permanente visava o aumento do tempo de vida útil da plataforma de grafite e foi realizada de acordo com o procedimento realizado por Lima e colaboradores (Lima, 1998), o qual é apresentado na Tabela 10:

Tabela 10: Procedimento para modificação permanente da plataforma de grafite com 300 μg de tungstênio depositados termicamente.

Etapa	Procedimento			
1	Pipetar sobre a plataforma de grafite 50 μL de solução 1,0 g l^{-1} de W			
2	Submeter ao programa de aquecimento a seguir			
		Temperatura (°C)	Rampa (°C s^{-1})	Tempo (s)
	Secagem	120	5	25
	Pirólise	150	3	60
	Atomização	600	5	15
	Limpeza	1000	40	15
3	Repetir a etapa 1 e 2 mais três vezes			
4	Repetir a etapa 1 e correr o programa de aquecimento a seguir			
	Secagem	120, 150, 600	20, 3, 20	25, 60, 15
	Pirólise	1000	40	15
	Atomização	1400	40	5
	Limpeza	2000	200	2
5	Submeter quatro vezes ao programa de aquecimento a seguir			
	Secagem	150	150	10
	Pirólise	600	5	15
	Atomização	1100	40	5
	Limpeza	1400	30	10
6	Submeter quatro vezes ao programa de aquecimento a seguir			
	Secagem	150, 600, 1100, 1400, 1500, 1600	150, 5, 40, 30, 100, 100	10, 15, 5, 10, 1, 1
	Pirolise	1700	100	1
	Atomização	1800	100	1
	Limpeza	1900	100	1

Programa adaptado de Lima e colaboradores (Lima, 1998)

4.4.4. Calibração e avaliação da exatidão dos métodos desenvolvidos para determinação de Al, As, Cd e Pb.

Inicialmente avaliou-se a faixa linear dos analitos nos métodos desenvolvidos. Com o uso de 10 μl de soluções aquosas de Al, As, Cd e Pb variou-se a quantidade de analito inserida no atomizador e verificou-se até que ponto havia linearidade do sinal analítico. As faixas de massa de analito avaliadas foram de 100 – 5000 pg de Al, 100 – 5200 pg de As, 2 - 120 pg de Cd e 20 – 12000 pg de Pb. Posteriormente avaliou-se a possibilidade de utilizar calibração aquosa na análise direta de arroz. Para isso, foram construídas curvas analíticas de calibração utilizando soluções aquosas e amostra sólida. As curvas analíticas de calibração aquosas foram construídas a partir de 10 μl de soluções contendo 10,0 – 40,0 μg l^{-1} de Al, 25,0 – 75,0 μg l^{-1} de As, 0,2 – 1,5 μg l^{-1} de Cd e 4,0 – 100,0 μg l^{-1} de Pb. Curvas analíticas de calibração sólidas foram construídas por meio da pesagem de massas crescentes do CRM e/ou arroz adicionado com As e Pb. O CRM Nies 10-a foi utilizado para construção da curva de calibração de Cd; o arroz branco polido para construção da curva de calibração de Al e o arroz adicionado com As e Pb para construção das curvas de calibração de As e Pb. As alíquotas dos materiais foram pesadas diretamente sobre a plataforma de grafite e com auxílio do amostrador manual de sólidos foram introduzidas no espectrômetro.

A exatidão do método proposto foi avaliada por meio das análises de CRMs, pelo método de adição e recuperação (no caso do As e Pb) e por meio da comparação dos resultados obtidos por SS-GF AAS aos aqueles obtidos por GF AAS após digestão ácida assistida por micro-ondas. O procedimento adotado para a digestão consistiu em pesar cerca de 200 mg de arroz e nele foi adicionada solução oxidante diluída composta por 1,0 ml de HNO_3, 2,0 ml de H_2O_2 e 3,0 ml of H_2O. A

mistura foi submetida ao programa de aquecimento do forno de micro-ondas descrito na Tabela 11. A solução resultante foi avolumada para 10 ml.

Tabela 11: Programa de aquecimento do forno de micro-ondas com cavidade para a decomposição ácida das amostras de arroz.

Etapa	Temperatura (^{o}C)	Rampa (min)	Patamar (min)	Exaustão
1	140	5	1	1
2	180	4	5	1
3	200	4	10	1
4*	0	-	20	2

4.4.5. Determinação dos parâmetros analíticos

Uma vez estabelecidos os programas de aquecimento para SS-GF AAS, foram avaliados para cada um dos elementos o intervalo linear em solução aquosa, o limite de detecção (LOD), o limite que quantificação (LOQ), a massa característica (m_0) e o intervalo de massa de amostra empregada nas análises.

O método de determinação do branco analítico adotado nesse trabalho foi a medida de absorbância na plataforma de grafite isenta de amostra somente contendo modificador químico. Esse procedimento fornece informações sobre contaminações aleatórias ou sinal referente à massa zero. Neste caso, o desvio padrão do branco analítico é aquele proveniente do ruído inerente ao equipamento.

4.4.6. Avaliação da massa de amostra empregada nas análises de arroz

A avaliação da massa de amostra empregada nas análises é um parâmetro importante, pois em muitos casos pequenas massas de amostra geram resultados imprecisos devido à falta de homogeneidade em pequenas massas de amostra. Além disso, massas de amostra muito elevadas podem gerar resultados subestimados devido à oclusão de analito durante a etapa de atomização. Para verificar a massa de amostra que poderia ser empregada nas análises para se obter os resultados mais precisos, foi realizado um estudo variando-se a massa de arroz empregada e verificando-se a dispersão dos resultados. Para tal estudo, foram utilizados o CRM Nies 10-a para Cd, amostra de arroz arbóreo para Al e o arroz adicionado com As e Pb para esses dois analitos. Alíquotas das frações foram pesadas diretamente sobre a plataforma de grafite e com auxílio do amostrador manual de sólidos foram introduzidas no espectrômetro.

4.4.7. Avaliação da segregação de Al e Cd no arroz

Concentração de Al e Cd em diferentes tamanhos de partícula da amostra de arroz foram avaliadas. A amostra de arroz arbóreo foi selecionada para o estudo. Cerca de 30 gramas do arroz arbóreo moído foram colocados na peneiradora por 30 minutos trabalhando com amplitude de 2,0 mm, equipado com peneiras com aberturas de 500 à 50 μm. Posteriormente cada uma das frações foi pesada para obtenção do perfil do tamanho de partícula do material.

Para análise, alíquotas das frações foram pesadas diretamente sobre a plataforma de grafite e com auxílio do amostrador manual de sólidos foram introduzidas no espectrômetro.

4.4.8. Análise de arroz

4.4.8.1. Determinação de Al, Cd e Pb em arroz por SS-GF AAS

Para o preparo das amostras visando à determinação de Al, Cd e Pb, foram utilizados cerca de 30 gramas de cada amostra. Após a retirada das amostras do pacote original estas foram levadas diretamente a moagem com o programa descrito no item 4.4.2.1.

As amostras moídas foram pesadas diretamente sobre a plataforma de grafite e, com auxílio do amostrador manual de sólidos, foram introduzidas no espectrômetro.

4.4.8.2. Avaliação do processo de lavagem e cozimento de arroz na concentração de Al, Cd e Pb.

Além da análise das amostras cruas, avaliou-se a influência dos processos de lavagem e cozimento dos grãos sobre as concentrações de Al, Cd e Pb.

Foram separadas duas porções (I e II) de 30 gramas de cada uma das amostras. A porção I de cada uma das amostras foi lavada com 3 volumes de 10,0 ml de água deionizada, seca em liofilizador por 72 horas até a obtenção de massa constante e então levada a moagem com o programa descrito no item 4.4.2.1. A porção II de cada uma das amostras foi lavada com 3 volumes de 10,0 ml de água

deionizada, colocada individualmente em béquer de vidro contendo 50,0 ml de água deionizada e cozida em chapa de aquecimento à 100°C por 40 minutos até a evaporação total da água. Após o cozimento, as amostras foram secas em liofilizador por 72 horas até obtenção de massa constante e então levadas a moagem com o programa descrito no item 4.4.2.1.

Para a análise, alíquotas das amostras moídas foram pesadas diretamente sobre a plataforma de grafite e, com auxílio do amostrador manual de sólidos, foram introduzidas no espectrômetro.

4.4.8.3. Influência do cozimento do arroz em panelas de alumínio na concentração de Al

O objetivo desse estudo foi avaliar se o cozimento do arroz em panelas de alumínio causa o aumento desse elemento no alimento. Uma das amostras de arroz branco polido foi separada em 7 frações de 15 gramas cada. Uma das frações foi mantida crua, duas foram cozidas em béqueres de vidro, duas foram cozidas na panela de alumínio e duas foram cozidas em panela de alumínio após processo de polimento com palha de aço-carbono. O cozimento foi realizado com 75 ml de água deionizada e aquecimento em chapa elétrica até evaporação total da água (30 minutos). O material cozido foi então liofilizado por 72 horas até a obtenção de massa constante. Finalmente, o material foi submetido à moagem criogênica utilizando o programa de moagem descrito no item 4.4.2.1. As alíquotas das amostras moídas foram pesadas diretamente sobre a plataforma de grafite e, com auxílio do amostrador manual de sólidos, foram introduzidas no espectrômetro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Otimização do programa de aquecimento

A otimização do programa de aquecimento é uma etapa essencial para tornar possível a análise por SS-GF AAS. Temperatura de pirólise e atomização devem ser ajustadas de forma a evitar perdas de analitos, melhorar a eliminação de matriz, formar os precursosres atômicos e por consequencia, possibilitar a atomização do analito. As temperaturas utilizadas dependem do tipo de matriz e do analito a ser determinado. Em alguns casos, o uso de modificadores químicos faz-se necessário para aumentar a estabilização térmica do analito ou simplesmente para facilitar a eliminação da matriz. Utilizando o programa de aquecimento apresentado na Tabela 9, avaliou-se o comportamento térmico do Al, As, Cd e Pb em soluções aquosas e no arroz, na ausência e na presença de modificadores químicos.

5.1.1. Avaliação do comportamento térmico do Al

O comportamento térmico do Al na solução aquosa (40,0 µg l^{-1}) e em meio a matriz de arroz (arroz branco polido) na ausência e na presença de modificador químico de 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg co-injetado com a amostra e modificador químico permante contendo 300 µg de tungstênio depositado termicamente sobre a plataforma de grafite estão apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

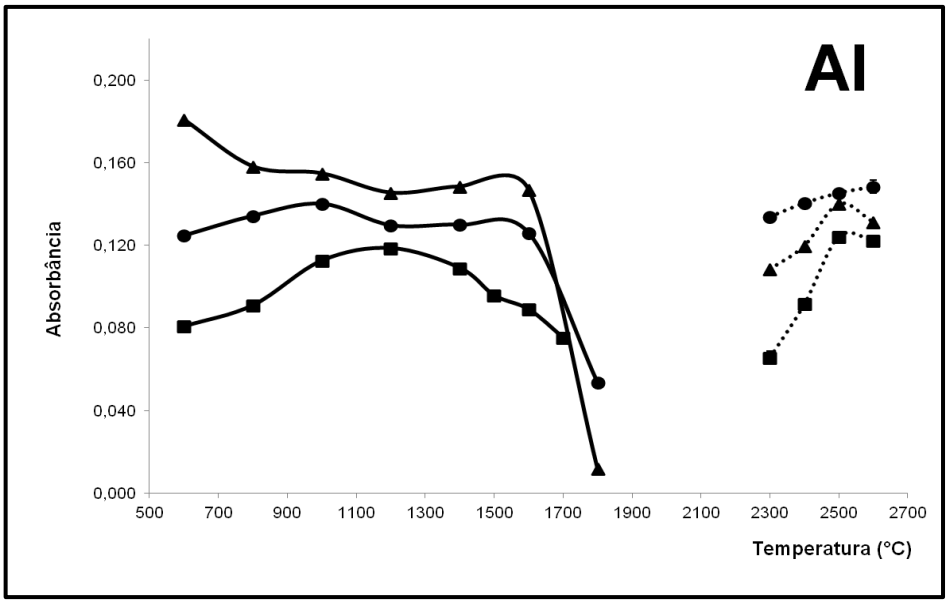

Figura 1: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (···) atomização para Al em solução aquosa (40,0 µg l^{-1}), na (■) ausência, na (▲) presença de modificador químico permanente contendo 300 µg de W depositados termicamente e na (●) presença modificador químico contendo 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg e 300 µg de tungstênio depositado termicamente (n = 2).

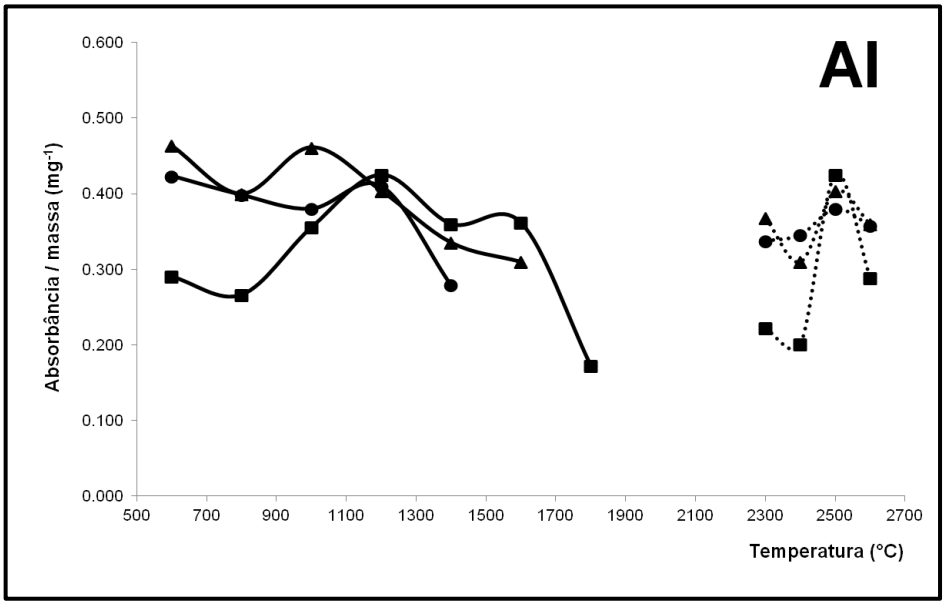

Figura 2: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (···) atomização para Al em meio a matriz (arroz branco polido), na (■) ausência, na (▲) presença de modificador químico permanente contendo 300 µg de W depositados termicamente e na (●) presença modificador químico contendo 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg e 300 µg de tungstênio depositado termicamente (n = 2).

Em solução aquosa, sem adição de modificador químico, Al é volatilizado em temperaturas em torno de 1200°C, enquanto que com a adição dos modificadores químicos de W e/ou Pd+Mg, a maior temperatura de pirólise observada foi em torno de 1600°C. Na presença da matriz de arroz, sem a adição de modificador químico obteve-se temperatura máxima de pirólise próxima a 1100°C, e com a adição dos modificadores, a volatilização do Al ocorreu em torno de 1300°C. A modificação permanente com W minimizou a geração de carbeto implicando em um aumento da sensibilidade assim como observado por Pereira e colaboradores (2004). O uso do modificador químicos permante associado à co-injeção de Pd+ Mg resultou em resultados mais precisos e por isso essa foi a condição adotada. Para atomização foi definido 2500°C como temperatura ideal. O programa de aquecimento otimizado para determinação de Al está apresentado na Tabela 12.

Tabela 12: Programa de aquecimento otimizado para determinação do Al.

Etapa	Temperatura (°C)	Aquecimento (°C s^{-1})	Tempo (s)	Vazão de Ar (L min^{-1})
Secagem	130	10	20	1
Pirólise	1000	100	20	1
Atomização	2500	2500	5	0
Limpeza	2550	1200	3	1

5.1.2. Avaliação do comportamento térmico do As

O comportamento térmico do As em solução aquosa (50,0 µg l^{-1}) e em meio a matriz de arroz (com adição de As), com e sem a co-injeção de modificador químico

contendo 20,0 µg de Pd + 10,0 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 foi avaliado. As curvas de temperatura de pirólise e atomização para As são apresentados nas figuras 3 e 4:

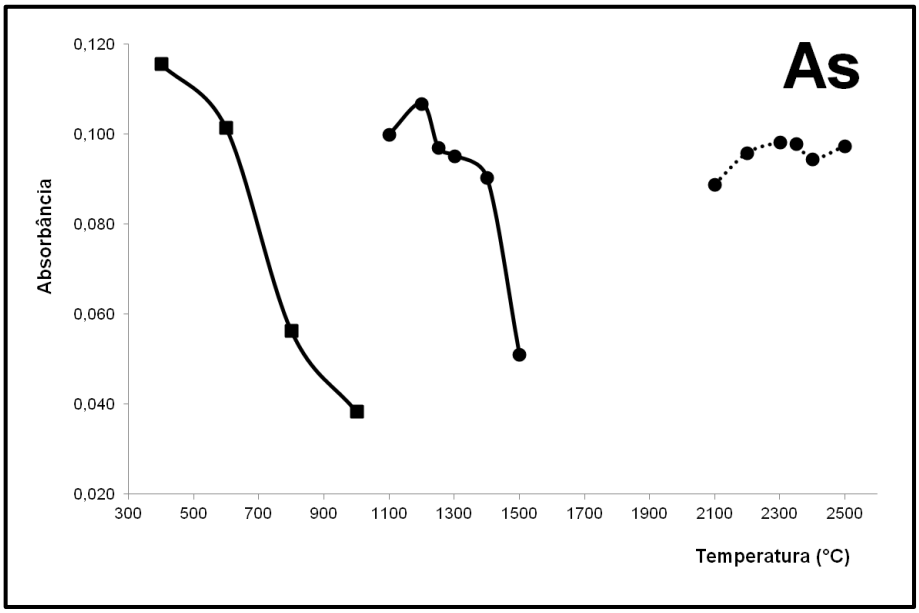

Figura 3: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (···) atomização para As em solução aquosa (50,0 µg l^{-1}), na (■) ausência e na (●) presença de 20,0 µg de Pd + 10,0 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).

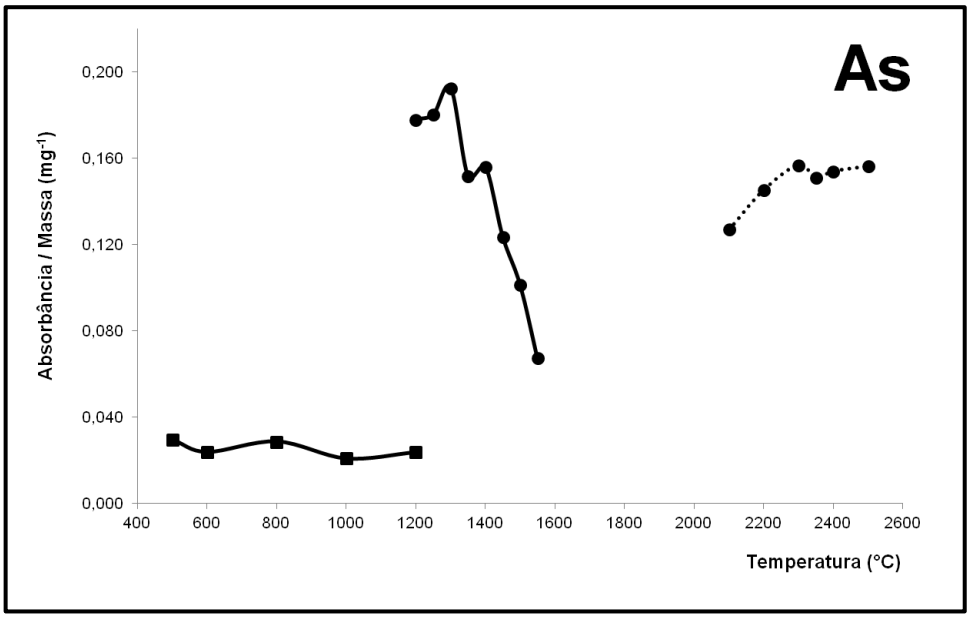

Figura 4: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (···) atomização para As em meio a matriz (arroz com adição de As), na (■) ausência e na (●) presença de 20,0 µg de Pd + 10,0 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).

Em solução aquosa, sem adição de modificador químico, As não é estabilizado nem mesmo em temperaturas tão baixas quanto 500°C, enquanto que com a adição de modificador químico a maior temperatura de pirólise obtida sem perdas significativas de absorbância foi em torno de 1300°C. Na presença matriz de arroz e sem a adição de modificador químico, nenhum sinal analítico transiente foi observado, fato atribuído à perda do analito por volatilização. Quando o modificador químico foi adicionado, houve estabilização térmica até a uma temperatura de 1250°C, indicando que seu uso é imprescindivel. Tanto na solução aquosa como na matriz de arroz, o modificador químico possibilitou um aumento significativo na temperatura de pirólise. Assim, para a determinação de As, definiu-se 1250°C como temperatura ideal para pirólise.

Para atomização foi definido 2350°C como temperatura ideal. O programa de aquecimento otimizado para determinação de As está apresentado na Tabela 13.

Tabela 13: Programa de aquecimento otimizado para determinação do As.

Etapa	Temperatura (°C)	Aquecimento (°C s^{-1})	Tempo (s)	Vazão de Ar (L min^{-1})
Secagem	130	10	20	1
Pirólise	1250	100	40	1
Atomização	2350	2500	5	0
Limpeza	2500	1200	3	1

5.1.3. Avaliação do comportamento térmico do Cd

Solução aquosa de Cd (1,0 µg l^{-1}) e matriz de arroz (CRM Nies 10-a) foram utilizados para os estudos térmicos desse analito. O estudo foi conduzido com e sem a adição de modificador químico contendo 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg + 0,1% de triton x-100. As curva de pirólise e atomização para Cd estão apresentadas nas Figuras 5 e 6:

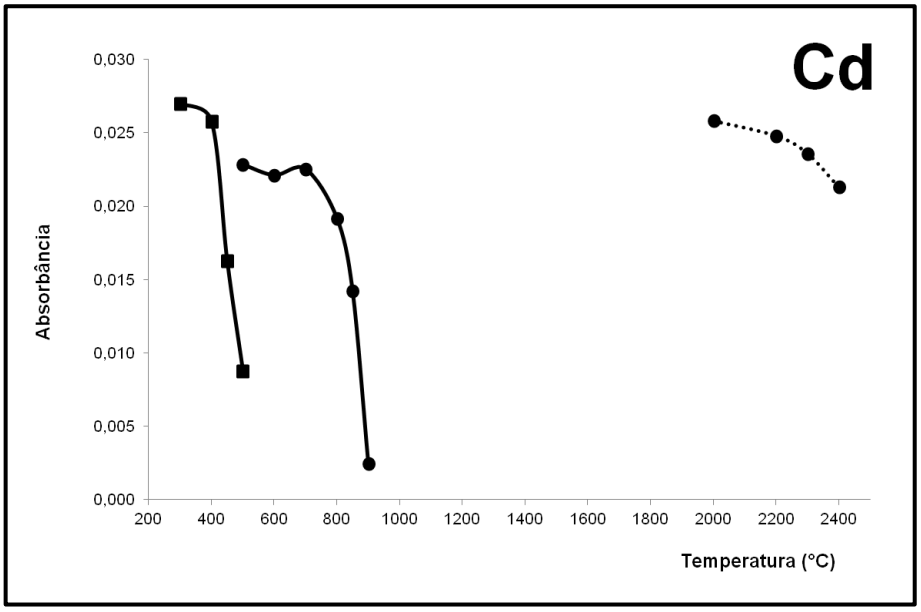

Figura 5: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (···) atomização para Cd em solução aquosa (1,0 µg l^{-1}), na (■) ausência e na (●) presença de 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).

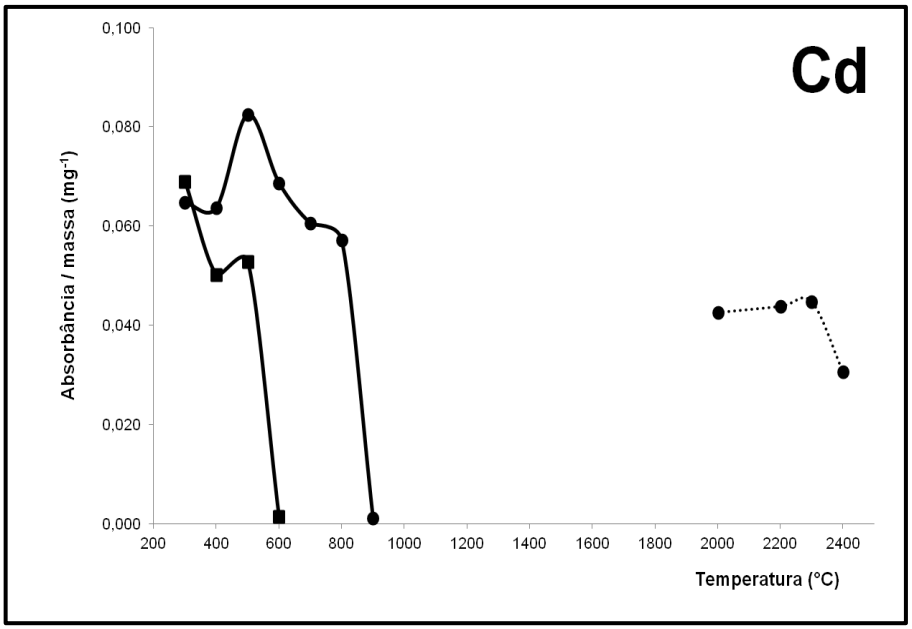

Figura 6: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (···) atomização para Cd em meio a matriz (CRM Nies 10-a), na (■) ausência e na (●) presença de 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).

Em solução aquosa, sem adição de modificador químico, Cd é volatilizado em temperaturas em torno de 400°C, enquanto que com a adição de modificador químico a maior temperatura de pirólise ocorreu em torno de 750°C. Na presença da matriz de arroz, sem a adição de modificador químico foi obtido uma temperatura máxima de pirólise ligeiramente maior do que àquela observada para solução aquosa, em torno de 500°C. Nesse caso, pode-se inferir que o Cd está ligado à estruturas internas da matriz de arroz. Com a adição do modificador químico, a volatilização de Cd ocorreu em torno de 750°C, semelhante à temperatura máxima de pirólise observada para a solução aquosa. Tanto na solução quanto na amostra, observa-se que o modificador químico atuou aumentando a estabilização térmica do analito, possibilitando o uso de uma maior temperatura de pirólise. Assim, definiu-se como 700°C como temperatura ideal para pirólise.

Para atomização foi definido 2300°C como temperatura ideal. O programa de aquecimento otimizado para determinação de Cd é apresentado na Tabela 14.

Tabela 14: Programa de aquecimento otimizado para determinação do Cd.

Etapa	Temperatura (°C)	Aquecimento (°C s^{-1})	Tempo (s)	Vazão de Ar (L min^{-1})
Secagem	130	10	20	1
Pirólise	700	100	40	1
Atomização	2300	2500	5	0
Limpeza	2500	1200	3	1

5.1.4. Avaliação do comportamento térmico do Pb

Para o estudo do comportamento térmico do Pb, foram utilizados solução aquosa de Pb (10,0 µg l^{-1}) e a arroz branco polido adicionado com Pb. Adição de modificador químico contendo 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg 0,1% de triton x-100 foi avaliada em ambos os casos. As curvas de pirólise e atomização para Pb são apresentadas nas Figuras 7 e 8:

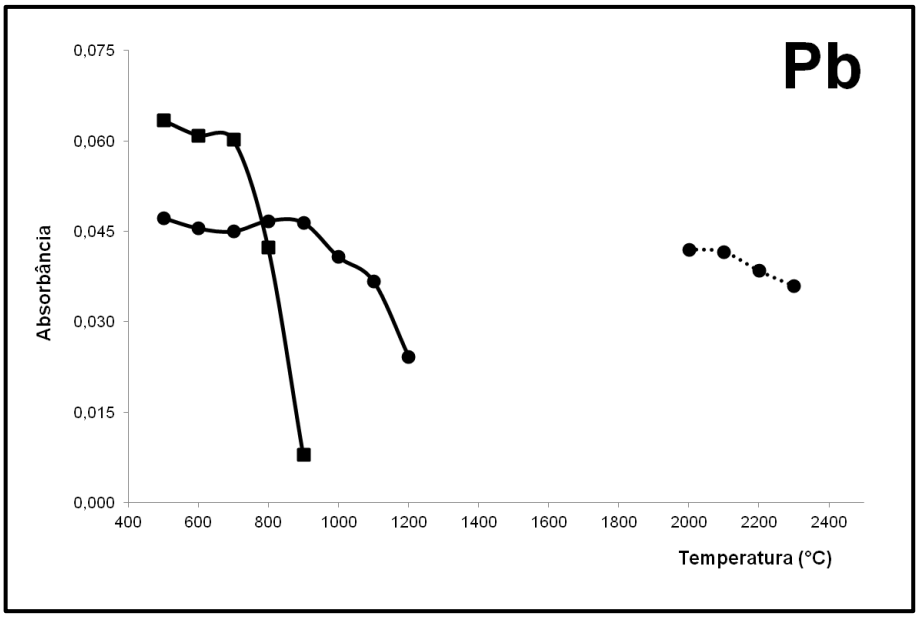

Figura 7: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (···) atomização para Pb em solução aquosa (25,0 µg l^{-1}), na (■) ausência e na (●) presença de 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).

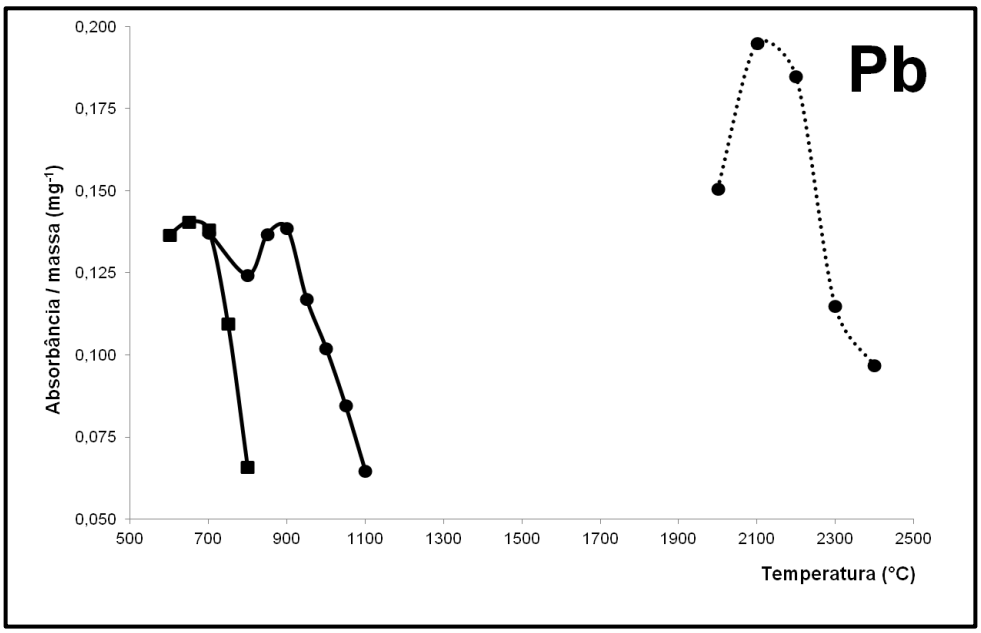

Figura 8: Curvas de temperatura de (—) pirólise e (···) atomização para Pb em meio a matriz (arroz com adição de Pb), na (■) ausência e na (●) presença de 5,0 µg de Pd + 2,5 µg de Mg + 0,1% de triton x-100 como modificador químico (n = 2).

Em solução aquosa, sem adição de modificador químico, Pb é volatilizado em temperaturas em torno de 700°C, enquanto que com a adição de modificador

químico, temperatura de pirólise em torno de 900°C pôde ser utilizado sem perda de analito. Na matriz de arroz, sem a adição de modificador químico foi obtido uma temperatura máxima de pirólise semelhante a obtida em solução aquosa, em torno de 700°C, entretanto, com a adição do modificador químico, a volatilização de Pb ocorreu em torno de 900°C, semelhante a temperatura máxima de pirólise obtida em solução aquosa. Dessa forma, considerou-se como melhor condição, o uso de 850°C como temperatura ideal para pirólise.

Avaliação da temperatura de atomização indicou 2100°C como a melhor condição. O programa de aquecimento otimizado para determinação de Pb é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15: Programa de aquecimento otimizado para determinação do Pb.

Etapa	Temperatura (°C)	Aquecimento (°C s^{-1})	Tempo (s)	Vazão de Ar (L min^{-1})
Secagem	130	10	20	1
Pirólise	850	100	40	1
Atomização	2100	2500	5	0
Limpeza	2500	1200	3	1

5.2. Calibração com solução aquosa e verificação da exatidão dos métodos

O intervalo linear da curva analítica de calibração é um parâmetro importante, pois indica qual a massa de analito que pode ser analisada com exatidão no método desenvolvido. O intervalo linear foi determinado por meio da construção de curvas

analíticas de calibração com soluções aquosas de cada analito, partindo-se de uma pequena massa e a aumentando até a perda de linearidade do sinal (desvios da lei de Lambert-Beer). As Figuras 9, 10,11 e 12 apresentam as faixas lineares para Al, As, Cd e Pb, respectivamente que correspondem de 20 à 3000 pg para Al, 100 à 3600 pg para As, 2 à 60 pg para Cd e 20 à 6000 pg para Pb.

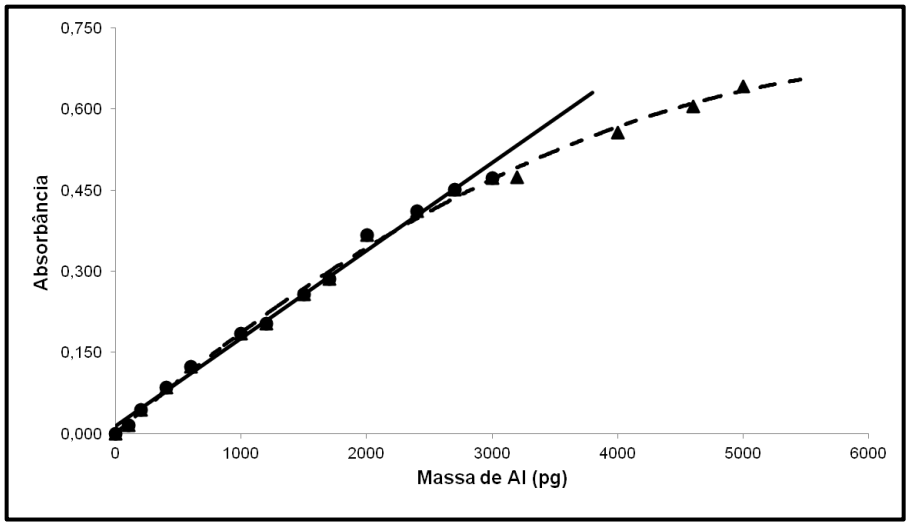

Figura 9: Intervalo linear de Al em solução aquosa. A (●) faixa linear foi definida no intervalo de 20 à 3000 pg de Al, (y = 0,000162x + 0,013200, r^2 = 0,9930) (n = 2).

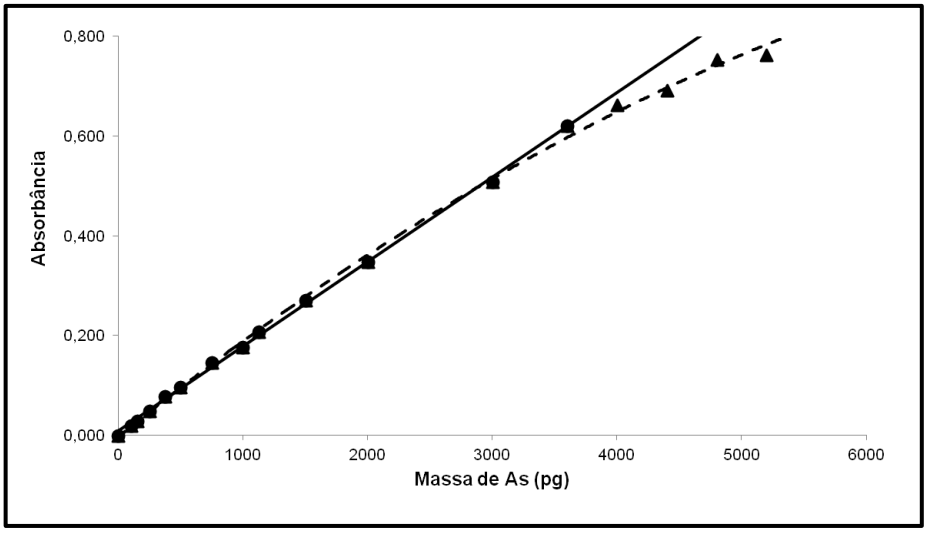

Figura 10: Intervalo linear de As em solução aquosa. A (●) faixa linear foi definida no intervalo de 100 à 3600 pg de As, (y = 0,000170x + 0,008565, r^2 = 0,9989) (n = 2).

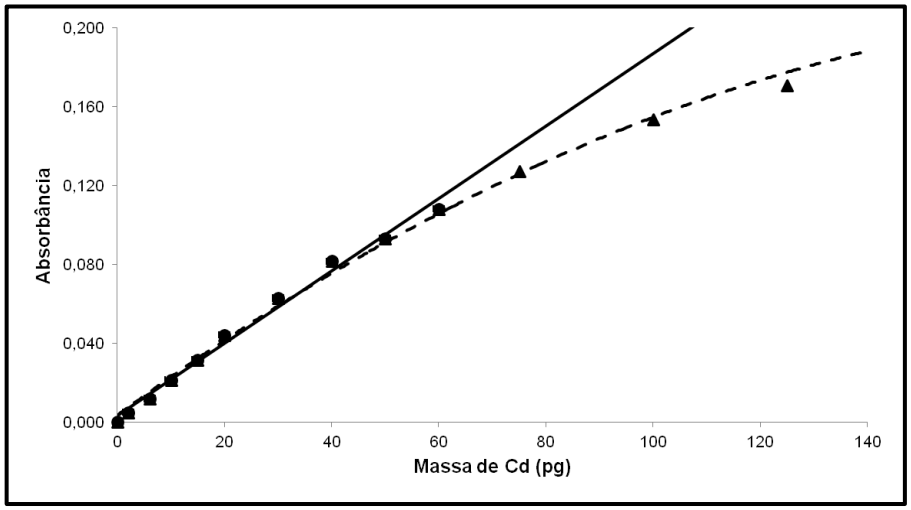

Figura 11: Intervalo linear de Cd em solução aquosa. A (●) faixa linear foi definida no intervalo de 2 à 60 pg de Cd, (y = 0,001839x + 0,003157, r^2 = 0,9915) (n = 2).

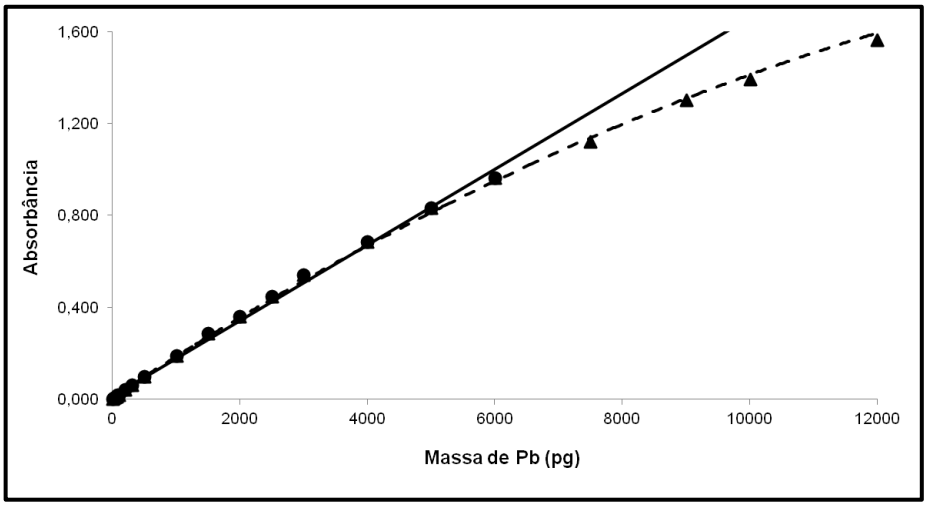

Figura 12: Intervalo linear de Pb em solução aquosa. A (●) faixa linear foi definida no intervalo de 20 à 6000 pg de Pb, (y = 0,000165x + 0,013199, r^2 = 0,9967) (n = 2).

Posteriormente, verificou-se a possibilidade em utilizar calibração aquosa na determinação direta de Al, As, Cd e Pb em arroz. A calibração com solução aquosa é desejável já que simplifica e diminui os custos nos métodos propostos, pois dessa forma não é necessária a utilização de padrões sólidos tais como os CRMs. Sabe-se, no entanto, que o uso de solução aquosa na calibração dos métodos de análise direta não é trivial, uma vez que o processo de atomização dos analitos em solução

aquosa é diferente daquele observado na presença de matriz sólida. Por outro lado, no caso de SS-GF AAS, a adequada otimização do programa de aquecimento aliada ao uso de algumas estratégias tais como a utilização de modificadores químicos, torna a calibração aquosa possível. As curvas de calibração aquosa e com sólido para Al, As, Cd e Pb estão apresentadas nas Figuras 13, 14, 15 e 16.

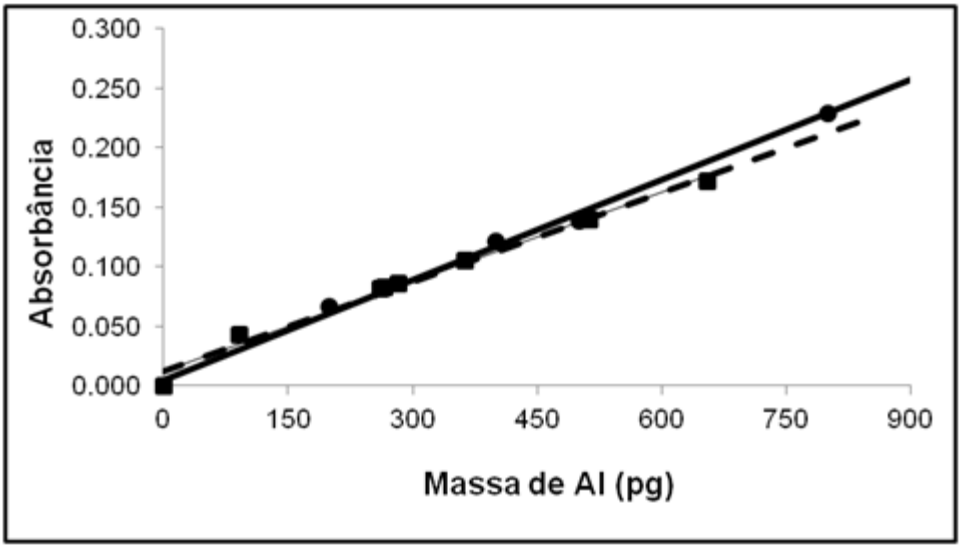

Figura 13: Curva analítica de calibração para a determinação de Al, construída com (●) solução aquosa (y = 0,000281x + 0,004576, r^2 = 0,9958) e com (■) matriz sólida (arroz branco polido) (y = 0,000250x + 0,012653, r^2 = 0,9860).

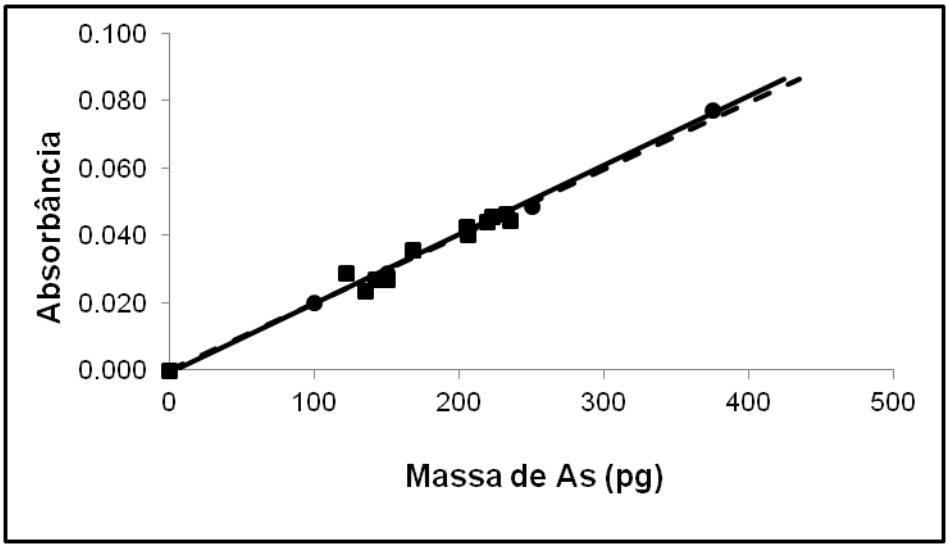

Figura 14: Curva analítica de calibração para a determinação de As, construída com (●) solução aquosa (y = 0,000205x - 0,000868, r^2 = 0,9983) e com (■) matriz sólida (arroz branco polido com adição de As) (y = 0,000198x + 0,000104, r^2 = 0,9700).

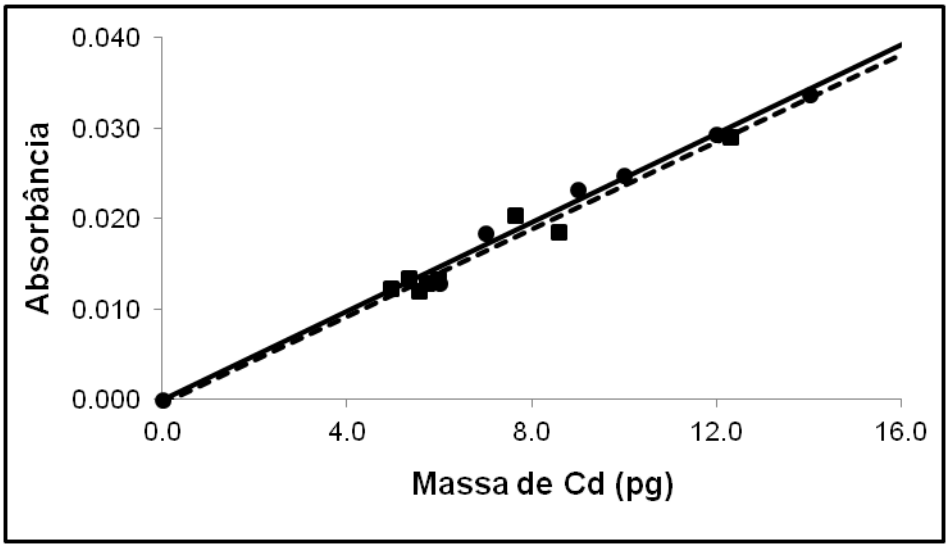

Figura 15: Curva analítica de calibração para a determinação de Cd, construída com (●) solução aquosa (y = 0,002455x - 0,000021, r^2 = 0,9910) e com (■) matriz sólida (CRM Nies 10-a) (y = 0,002407x - 0,000424, r^2 = 0,9765).

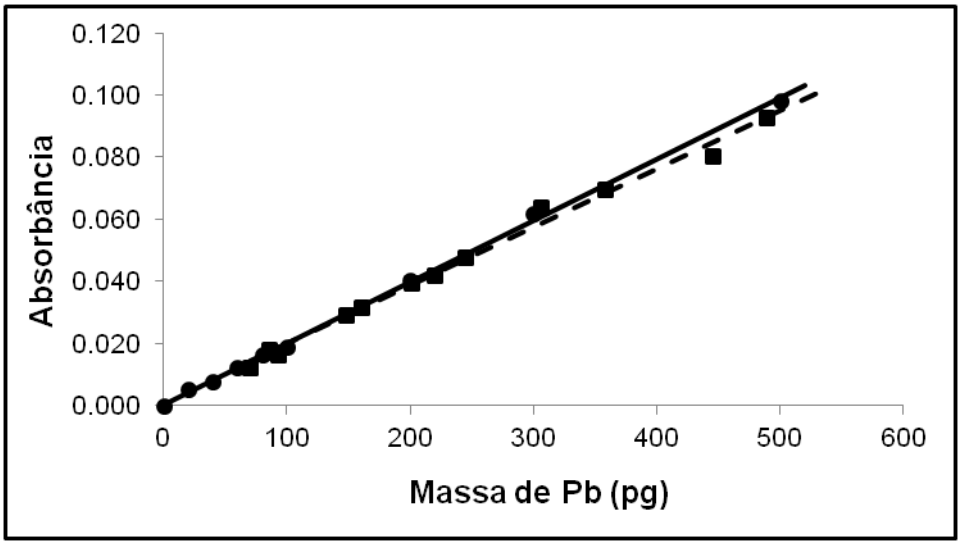

Figura 16: Curva analítica de calibração para a determinação de Pb, construída com (●) solução aquosa (y = 0,000198x + 0,000399, r^2 = 0,9990) e com (■) matriz sólida (arroz branco polido com adição de Pb) (y = 0,000188x + 0,001056, r^2 = 0,9932).

Comparando-se os coeficientes angulares entre as curvas de calibração construídas com sólido e com solução aquosa, foi possível avaliar o efeito causado pela matriz. As razões obtidas entre os coeficiente angulares das curvas de calibração são próximas de 1 para todos os elementos (Al: 0,00028/0,00025 = 1,12;

As: 0,00021/0,00020 = 1,05; Cd: 0,00246/0,00241 = 1,02 e Pb:0,00020/0,00019 = 1,05), indicando em todos os casos um baixo efeito de matriz e sugerindo que a calibração aquosa pudesse ser realizada.

A concordância entre as curvas de calibração com sólido e solução aquosa pode ser explicada ao similar processo de atomização do analito no sólido e em solução aquosa. O perfil do sinal analítico em ambos os casos são similares, e esse fato pode ser atribuido à adequada otimização do programa de aquecimento e ao uso de modificadores químicos.

A avaliação da exatidão dos métodos feita por meio das análises de CRMs está apresentada na Tabela 16 e aquela realizada por meio da comparação com os resultados obtidos por GF AAS após digestão ácida assistida por micro-ondas está apresentada na Tabela 17.

Tabela 16: Determinação de Al, Cd e Pb em CRMs de espécies vegetais por SS-GF AAS, (n = 5).

	CRM	Valor certificado (µg g^{-1})	Valor encontrado (µg g^{-1})
Al	NBS 1567a	5,7±1,3	5,6±0,6
	NIES 10-c	1,5*	1,4±0,5
Cd	NIES 10-a	0,023±0,003	0,023±0,002
Pb	NIST SRM1547	0,87±0,03	0,90±0,10

* valor não certificado

Tabela 17: Determinação de Al, As e Pb em arroz por SS-GF AAS e por GF AAS após digestão ácida assistida por micro-ondas, (n = 5).

	Valor adicionado ($\mu g\ g^{-1}$)	Valor obtido por SS-GF AAS ($\mu g\ g^{-1}$)	Valor obtido por GF AAS ($\mu g\ g^{-1}$)
Al	0	8,3±0,1	7,6±0,8
As	1,00	1,08±0,04	0,99±0,09
Pb	0,20	0,25±0,02	0,21±0,03

Resultados apresentados nas Tabelas 16 e 17 indicam a possibilidade em efetuar determinação direta de Al, As, Cd e Pb em arroz por SS-GF AAS, empregando calibração aquosa, uma vez que os resultados foram concordantes no nível de confiança de 95% quando aplicado o *test-t student.*

5.3. Avaliação da influência da massa de amostra na análise por SS-GF AAS

Por se tratar de técnicas que envolvem análise direta, a influência da massa de amostra exerce forte influência na qualidade dos resultados analíticos. Enquanto massas muito pequenas podem gerar resultados imprecisos, massas elevadas podem causar forte interferência de matriz. Nesse sentido, avaliar o intervalo de massa de amostra que assegura resultados analíticos de qualidade é importante. Os intervalos de massa de amostra de arroz para a determinação de Al, As, Cd e Pb estão apresentados nas Figuras 17, 18, 19 e 20, respectivamente.

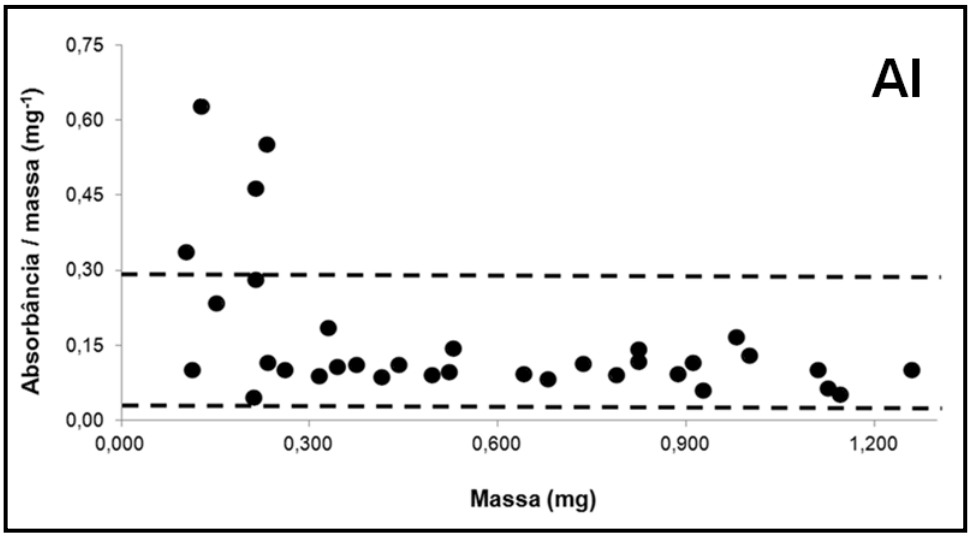

Figura 17: Influência da massa de amostra (arroz arbóreo) na determinação de Al. As linhas pontilhadas indicam o desvio padrão das medidas. Intervalo ideal de massa definido de 300 à 1000 µg de amostra, (n = 1).

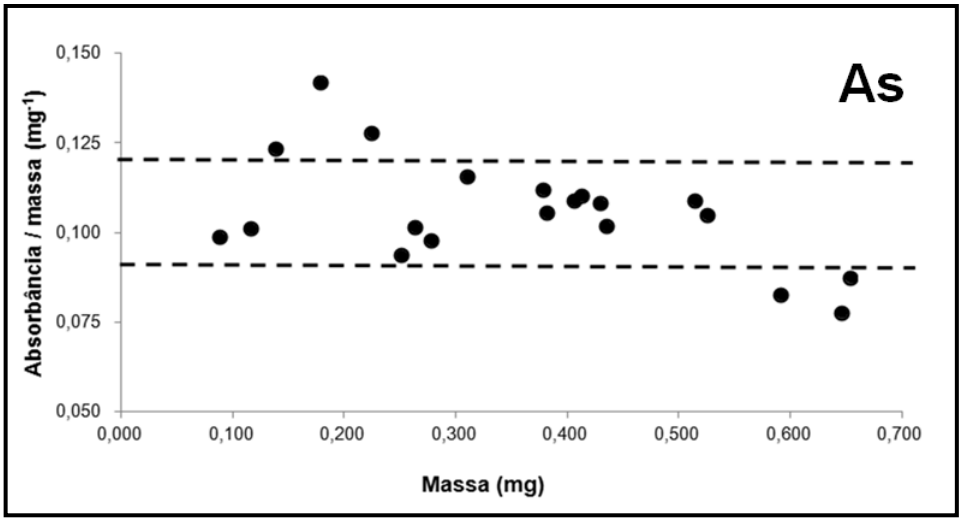

Figura 18: Influência da massa de amostra (arroz com adição de As) na determinação de As. As linhas pontilhadas indicam o desvio padrão das medidas. Intervalo ideal de massa definido de 250 à 510 µg de amostra, (n = 1).

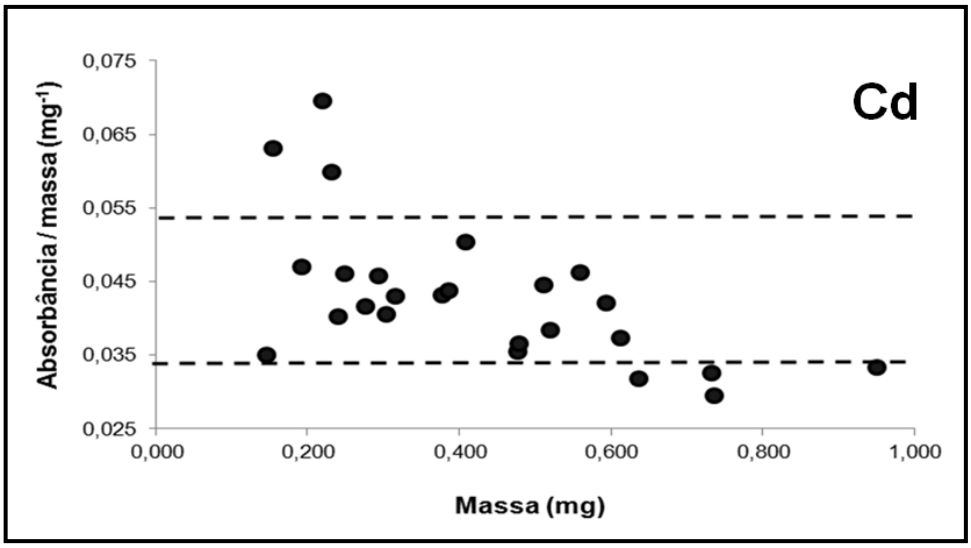

Figura 19: Influência da massa de amostra (CRM Nies 10-a) na determinação de Cd. As linhas pontilhadas indicam o desvio padrão das medidas. Intervalo ideal de massa definido de 215 à 610 µg de amostra, (n = 1).

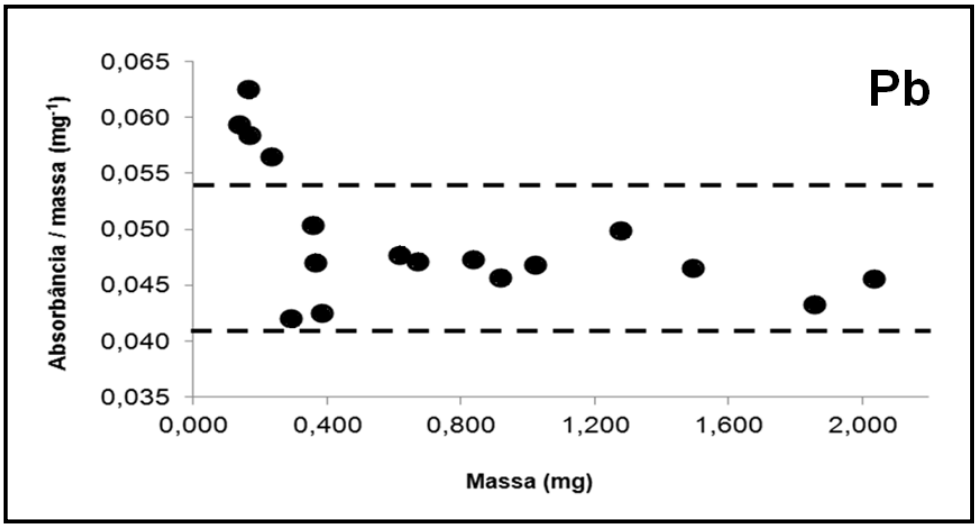

Figura 20: Influência da massa de amostra (arroz com adição de Pb) na determinação de Pb. As linhas pontilhadas indicam o desvio padrão das medidas. Intervalo ideal de massa definido de 290 à 1000 µg de amostra, (n = 1).

Para Al, As, Cd e Pb percebe-se que pequenas massas geram resultados imprecisos, provavelmente devido à falta de homogeneidade comumente encontrada em pequenas massas de amostras. Para massas maiores, resultados abaixo de esperado foram observados para As e Cd, causados possivelmente pela oclusão de

analito pela matriz o qual impede uma efetiva atomização do analito. Resultados similares foram apresentados por Belarra e colaboradores (1997) na determinação de Fe e Zn em arroz. Resultados imprecisos foram encontrados quando pequenas massas de amostras foram analisadas e resultados subestimados foram obtidos ao analisar massas de amostras elevadas.

Para a determinação de Al e Pb, embora elevadas massas não tenham gerado perdas significativas no sinal analítico, é recomendado o uso de no máximo 1,0 mg nas condições experimentais estabelecidas, já que com maiores quantidades de massa foi observado que durante o processo de atomização havia uma grande liberação de fumaça na saída do atomizador, indicando que a matriz não havia sido efetivamente destruída na etapa de pirólise.

5.4. Avaliação da segregação de Al e Cd na amostra de arroz

A diminuição do tamanho de partícula melhora a homogeneidade da amostra aumentando a precisão dos resultados analíticos (ROSSBACH; OSTAPCZUK; EMONS, 1998; SONNTAG; ROSSBACH, 1997, ROSSBACH; GROBECKER, 1999). Um parâmetro diretamente relacionado à homogeneidade da amostra é a segregação de analito. É sabido que, durante o armazenamento do material, a ocorrência da segregação de partícula é inevitável. Nesse sentido, para evitar a perda da homogeneidade durante o armazenamento, é recomendado que a amostra apresente estreita distribuição do tamanho das partículas. A segregação de partícula, no entanto, é um problema se estiver associada à segregação de analito. Nesse sentido, conhecer a quantidade de analito nos diferentes tamanhos de partícula é de suma importância, especialmente em casos de microanálise como

aquela praticada em técnicas de análise direta (CARIONI; CHELEGÃO; NAOZUKA; NOMURA, 2011). A estimativa do tamanho de partícula de uma amostra de arroz (arroz arbóreo) submetido à moagem criogênica, bem como a distribuição das partículas estão apresentadas na Figura 21. Observa-se pela Figura 21, que mais de 70% das partículas são menores do que 200 µm. Algumas dessas frações tiveram o teor de Al e Cd avaliados.

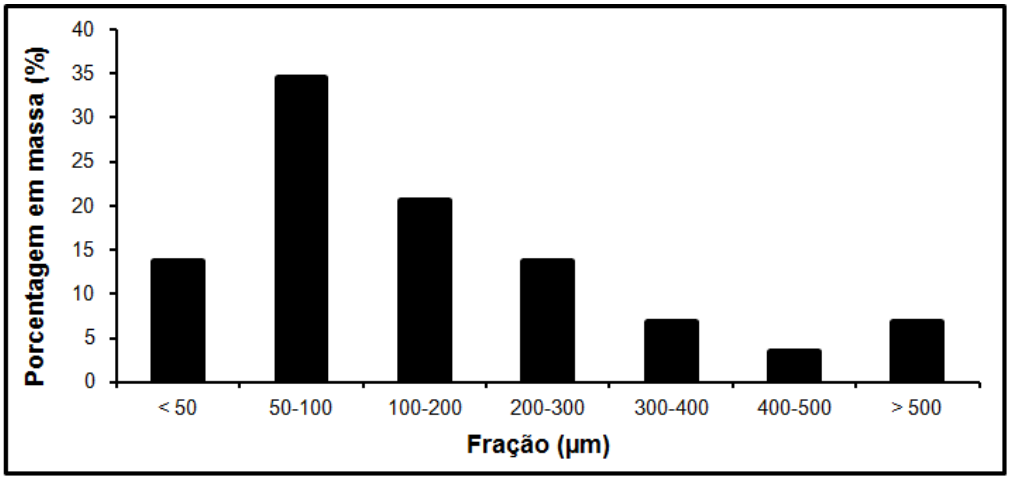

Figura 21: Perfil da distribuição de partícula de arroz arbóreo moído criogenicamente.

Os resultados das determinações de Al e Cd em 4 diferentes frações de arroz arbóreo moído criogenicamente estão apresentados respectivamente nas Figura 22 e 23. De acordo com a Figura 22, observa-se que a concentração de Al é praticamente a mesma em todas as frações, sendo essa similar àquela observada para a amostra moída e não peneirada, indicando ausência de segregação de Al. Na mesma figura, observa-se também que o desvio padrão das medidas (n=7) aumenta com o tamanho de partícula. Resultado similar pode ser observado para o Cd (Figura 23), no qual a segregação de Cd não é observada. Nesse caso, a variação do desvio de padrão com o tamanho da partícula está ainda mais evidente.

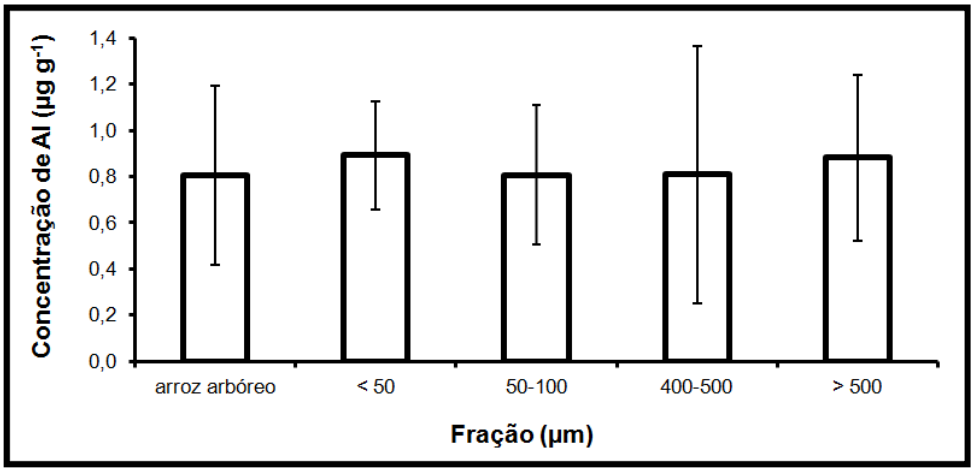

Figura 22: Determinação de Al em diferentes tamanhos de partícula de arroz arbóreo moído criogenicamente (n=7).

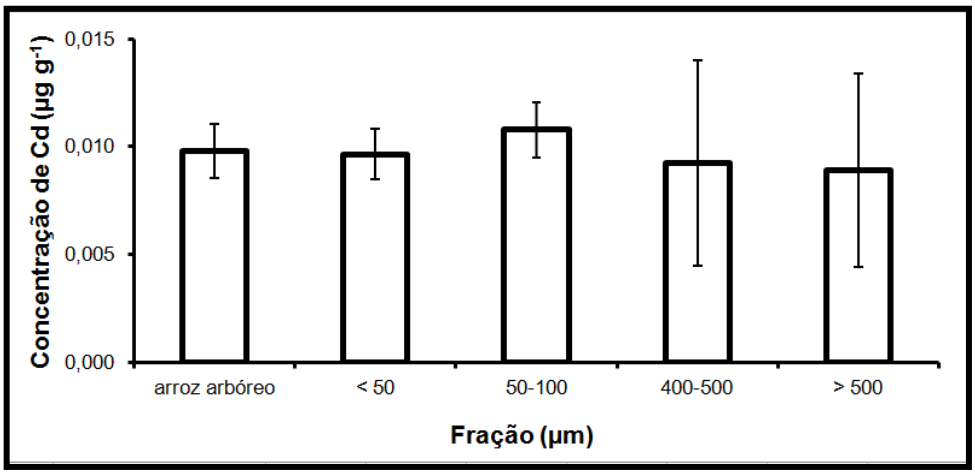

Figura 23: Determinação de Cd em diferentes tamanhos de partícula de arroz arbóreo moído criogenicamente (n=7).

5.5. Parâmetros analíticos

Um primeiro parâmetro avaliado foi o limite de detecção dos métodos propostos, que trata-se da menor concentração de analito que pode ser detectada. Como sugerido por Thompson e colaboradores (2002), o limite de detecção (LOD) foi calculado baseado em parâmetros da curva analítica de acordo com a Equação 1.

$$LOD = (3\ SD)\ \alpha^{-1} \qquad \text{(Equação 1)}$$

Nos quais:

SD = desvio padrão do branco para um conjunto de dados (10 medidas)

α = inclinação da curva de regressão linear

O limite de quantificação (LOQ) é a menor quantidade de analito que pode ser quantificada. Ele foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$LOQ = (10\ SD)\ \alpha^{-1} \qquad \text{(Equação 2)}$$

A massa característica (m_0) proporcional à 1% de absorção da radiação incidente e foi calculada de acordo com a Equação 3.

$$m_0 = 0{,}0044\ \alpha^{-1} \qquad \text{(Equação 3)}$$

Os parâmetros analíticos são apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18: Parâmetros analíticos dos métodos desenvolvidos para determinação de Al, As, Cd e Pb em arroz por SS-GF AAS.

	Massa de analito (pg)	LOD (µg g-1)	LOQ (µg g-1)	m_0 (pg)	Massa de amostra (µg)
Al	20-3000	0,114	0,382	27	300-1000
As	100-3600	0,130	0,434	22	250-530
Cd	2-60	0,003	0,010	2	215-610
Pb	20-6000	0,016	0,055	22	290-1000

5.6. Determinação de Al, Cd e Pb em amostras de arroz comercializadas na cidade de São Paulo.

Utilizando os métodos desenvolvidos, diversas amostras de arroz comercializadas na cidade de São Paulo foram analisadas e o teor de Al, Cd e Pb avaliado. Resultados para o As não estão apresentados, pois os resultados para todas as amostras analisadas ficaram abaixo do LOD do método proposto. Avaliaram-se também, a influência da lavagem e cozimento dos grãos nos resultados de concentração de Al, Cd e Pb. Os resultados estão apresentados nas Figuras 24, 25 e 26, repectivamente para os elementos Al, Cd e Pb.

.

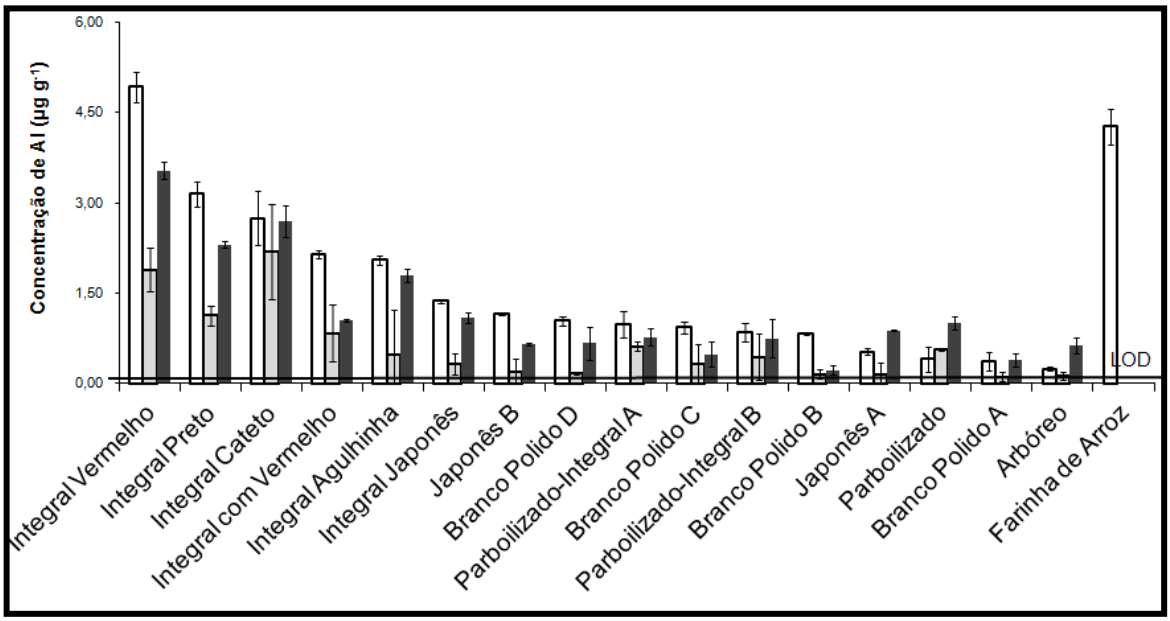

Figura 24: Concentração de Al em arroz (□) cru, (■) lavado e (■) lavado e cozido (n = 3).

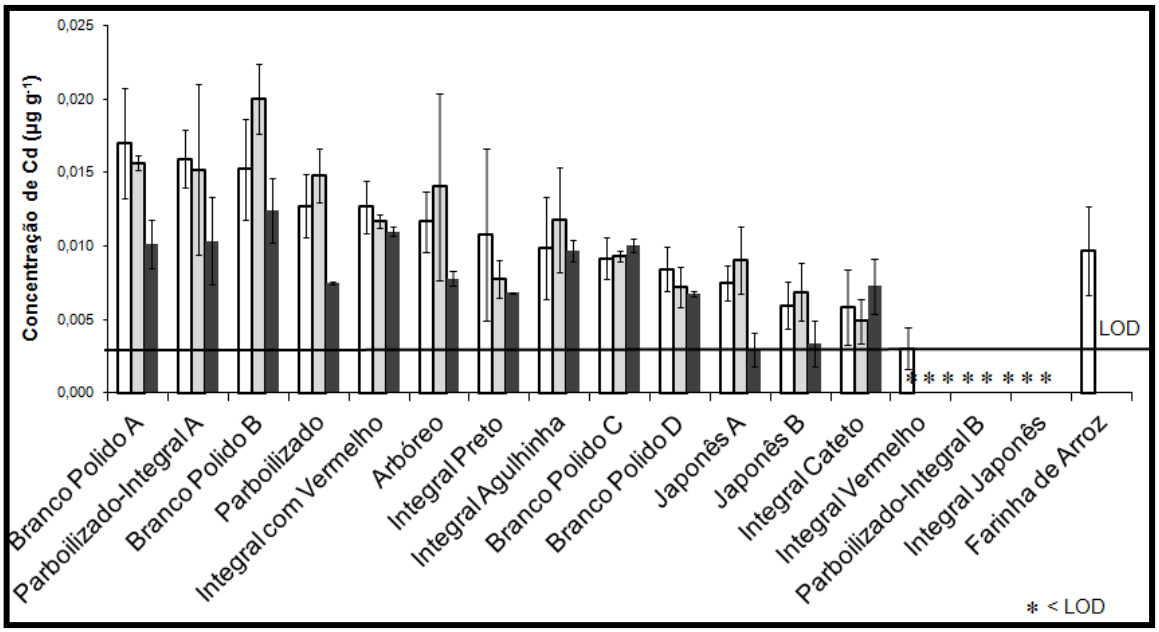

Figura 25: Concentração de Cd em arroz (□) cru, (■) lavado e (■) lavado e cozido (n = 3).

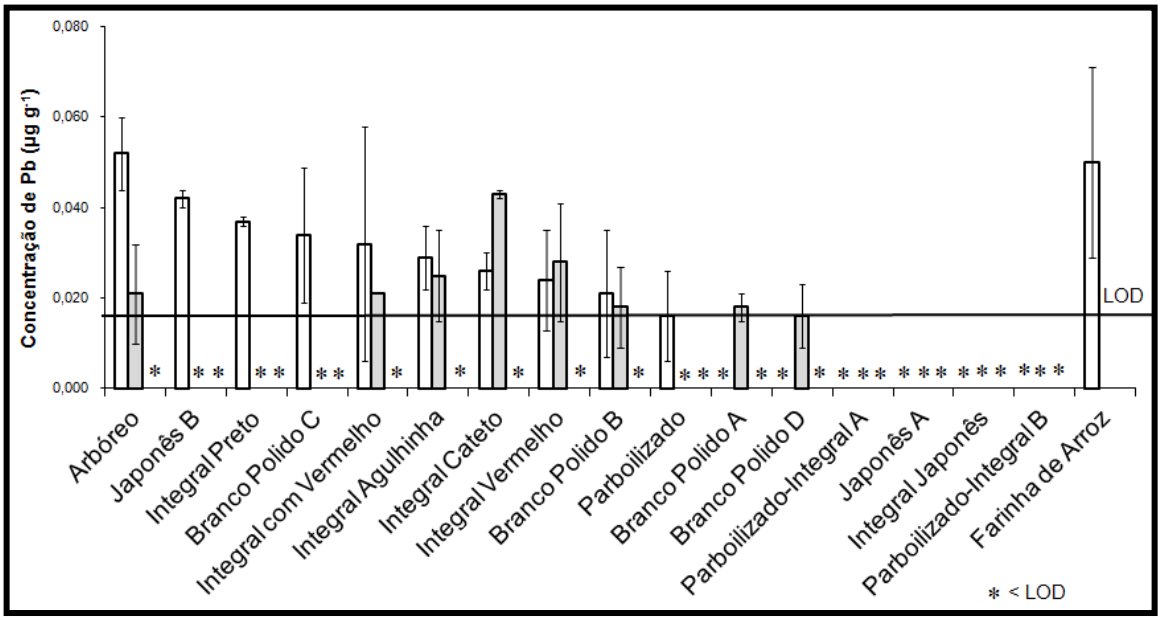

Figura 26: Concentração de Pb em arroz (□) cru, (■) lavado e (■) lavado e cozido (n = 3).

Para Cd e Pb, percebe-se que todas as amostras estão com concentrações muito abaixo dos limites máximos permitidos por lei, que é de 0,2 µg g^{-1} para ambos os elementos (COMUNIDADE EUROPÉIA, 2006). Para o Al não há leis específicas sobre a quantidade máxima permitida nos grãos, apenas recomendações da WHO

sobre ingestões semanais máximas toleráveis (7,0 mg kg^{-1} de massa corpórea), logo a quantidade de Al ingerida varia de acordo com o consumo do grão. Os resultados para o Al indicam que as maiores concentrações de Al foram encontradas nas variedades de arroz integral.

Pecebe-se que a lavagem dos grãos diminui significativamente as concentrações de Pb em parte das amostras e de Al na maioria das variedades de arroz. Este fato sugere que os analitos encontram-se exogenamente adsovidos no arroz, sendo, portanto, facilmente removidos no processo de lavagem. Já para o Cd, não houve diferença signficativa na concentração do analito somente executando o processo de lavagem. Neste caso, é possível que o Cd esteja em estruturas mais internas dos grãos, fazendo com que o analito não seja removido com uma simples lavagem.

Com relação ao cozimento, observa-se que as concentrações de Al e Pb variaram significativamente quando comparadas às amostras cruas. Para o Cd e Pb, observa-se diminuição na concentração desses elementos, possivelmente por volatilização. No caso do Al, houve aumento com relação às amostras somente lavadas, o qual pode ser atribuído a uma contaminação durante o processo de cozimento.

Nos estudos envolvendo o Al, fez-se também o cozimento do arroz em panelas de alumínio para avaliar uma possível lixiviação desse elemento da panela, e consequentemente, o aumento da concentração de Al no arroz. Comparando-se os resultados da concentração de Al em arroz cozido em frasco de vidro e em panela de alumínio (Figura 27), observa-se que não há diferença significativa, nem mesmo quando a panela é submetida ao polimento. Nesse sentido, pode-se concluir com esses estudos que o cozimento de arroz em panelas de alumínio não causa

aumento da concentração desse elemento nos grãos por conta de translocação do metal da panela para o arroz.

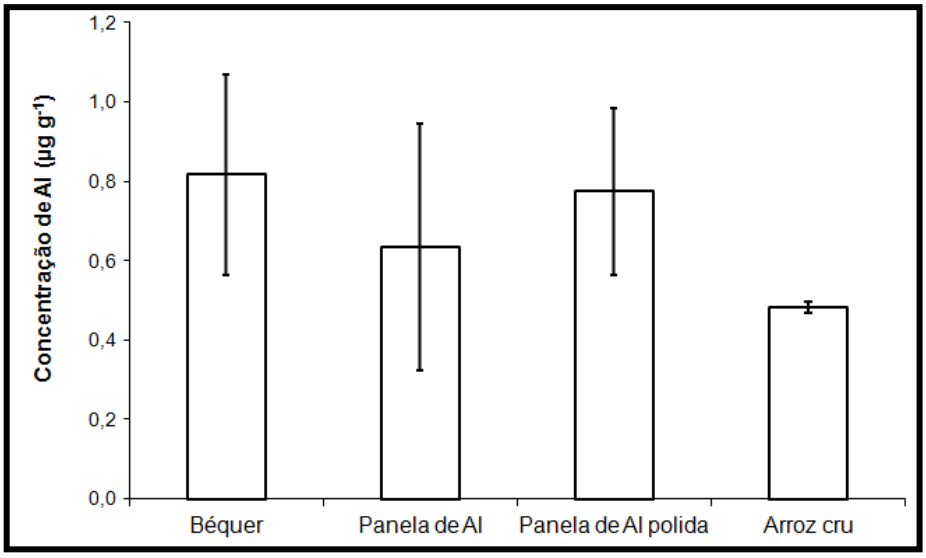

Figura 27: Concentração de Al em arroz cru e cozido em béquer, panela de alumínio e panela de alumínio após polimento com palha de aço-carbono.

6. CONCLUSÕES

Os procedimentos desenvolvidos permitiram determinação direta de Al, As, Cd e Pb em arroz por SS-GF AAS utilizando pequenas massas (<1,0mg) com uma elevada frequência analítica (cerca de 20 medidas por hora). Em todos os casos foi possível realizar a calibração com solução aquosa. Para isso, a cuidadosa otimização do programa de aquecimento aliado ao uso de modificador químico contendo $Pd(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$ foram imperativos. O uso do surfactante triton X-100 juntamente com o modificador químico foi essencial, pois este aumentou a molhabilidade da amostra e, consequentemente, a interação do modificador químico com os analitos. Entretanto não pôde ser utilizado nas determinaçãoes de Al pois gerava um alto sinal no branco analítico.

A quantidade de massa de amostra inserida no atomizador é um importante parâmetro que deve ser considerado. Pequenas massas de amostra (<300 µg) geraram resultados imprecisos e elevadas massas de amostra (<500 µg) geraram resultados subestimados para As e Cd.

A moagem criogênica das amostras de arroz resultou em partículas que variavam de < 50 µm a > 500 µm, sendo que 70 % estavam abaixo de 200 µm. Partículas de diversos tamanhos foram analisadas e resultados indicaram ausência de segregação dos analitos Al e Cd. Os menores valores de desvio padrão das medidas foram observados nas análises de particulas de tamanhos inferiores a 100 µm.

Amostras de arroz comercializadas na cidade de São Paulo foram analisadas pelos métodos desenvolvidos, obtendo-se resultados que indicam baixa concentração de As (<LOD), Cd (<0,02 µg g^{-1}) e Pb (<0,06 µg g^{-1}), estando todas

dentro dos limites estabelecidos por lei. Em relação ao Al, não há leis sobre os limites máximos permitidos em arroz, entretanto percebe-se uma maior concentração do analito nas amostras de arroz integral. O processo de lavagem reduziu significativamente a concentração de Al na maioria das amostras. Pb também teve a concentração reduzida em parte das amostras após processo de lavagem, entretanto a maioria das amostras não apresentou alteração significativa na concentração de Cd após lavagem. O processo de cozimento diminuiu a concentração de Cd e Pb em parte das amostras, entretando Al teve um leve aumento em sua concentração quando comparado às amostras lavadas, provavelmente por conta de uma possível contaminação durante o processo de cozimento. Além disso, o cozimento de arroz em panelas e aluminio, mesmo quando polidas com palha de aço carbono, não aumentou significativamente a quantidade do metal no alimento.

7. REFERÊNCIAS

ANTOINE, J. M. R.; FUNG, L. A. H.; GRANT, C. N.; DENNIS, H. T.; LALOR, G. C. Dietary intake of minerals and trace elements in rice on the Jamaican market. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.26, p. 111–121, 2012.

ARROZ SOS. Tipos y variedades de arroz. Disponível em: <http://www.arrozsos.com/articulos/ver/tipos_y_variedades_de_arroz>. Acesso em: 22 fevereiro 2011.

ARS. Diponível em: <http://www.ars.usda.gov/is/AR/archive/may10/rice0510.htm> ,Acesso em: 13 agosto 2011.

BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J.; GUARDIA, M. Especiação de arsênio- uma revisão. **Química Nova**, v.23, n.1, 2000.

BELARRA, M. A.; RESANO, M.; VANHAECKE, F.; MOENS, L. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? **Trends in Analytical Chemistry**, v.21, n.12, 2002.

BELARRA, M. A.; CRESPO, C.; MARTÍNEZ-GARBAYO, M. P.; CASTILLO, J. R. Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: does sample mass influence the analytical results? **Spectrochimica Acta Part B**, v.52, p.1855-1860, 1997.

BELARRA, M. A.; RESANO, M.; CASTILLO, J. R. Discrimination of the causes of imprecision in the direct determination of metals in organic solid samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.13, p.489-494, 1998.

BRAGA, J. W. B.; TREVIZAN, L. C.; NUNES, L. C.; RUFINI, I. A.; SANTOS JUNIOR, D.; KRUG, F. J. Comparison of univariate and multivariate calibration for the determination of micronutrients in pellets of plant materials by laser induced breakdown spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. v.65, p.66–74, 2010.

BRASIL. Decreto n.55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprêgo de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. . **Diário Oficial da União**, 09 abril, 1965.

BRASIL. Portaria n.685, de 27 de agosto de 1998. Regulamento técnico- princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos. **Diário Oficial da União**, 24 setembro, 1998.

BRASIL. Portaria n.36, de 13 de janeiro de 1998. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de alimentos à base de cereais para alimentação infantil. **Diário Oficial da União**, 15 abril, 1999.

BRASIL. Lei n.11.346, de 15 de setembro de 2006. Cria o Sistema Nacional de Segurança Alimentar e Nutricional- SISAN com vistas em assegurar o direito

humano à alimentação adequada e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 18 setembro, 2006.

BOBROWSKA-GRZESIK, E.; JAKOBIK-KOLON, A. Leaching of cadmium and lead from dried fruits and fruit teas to infusions and decoctions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.21, p.326–331, 2008.

BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. Ensaios para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**, v.31, n.2, p.394-400, 2008.

BOTTINI, R. L. **Arroz: histórias, variedades e receitas**. Editora Senac, São Paulo, 2008.

BRATAKOS, S. M.; LAZOU, A. E.; BRATAKOS, M. S.; LAZOS, E. S. Aluminium in food and daily dietary intake estimate in Greece. **Food Additives and Contaminants: Part B**, v.5, n.1, p.33-44, 2012.

CARIONI, V. M. O.; CHELEGÃO, R.; NAOZUKA, J.; NOMURA, C. S. Feasibility study for the preparation of a tuna fish candidate reference material for total As determination. **Accreditation and Quality Assurance**, v.16, p.453-458, 2011.

COMUNIDADE EUROPÉIA. Regulamento (CE) n°1881/2006 da Comissão de 19 de Dezembro de2006. Teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios. **Jornal Oficial da União Europeia**, 2006.

CUI, Y.J.; ZHU, Y.G.; ZHAI, R.H.; HUANG, Y.Z.; QIU, Y.; LIANG, J.Z. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China. **Environmental International**, v.31, p.784-790, 2005. In: QIAN, Y.; CHEN, C.; ZHANG, Q.; LI,Y; CHEN,Z.; LI, M. Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk. **Food Control**, v.21, p.1757-1763, 2010.

CUI, X.;WANG, Y.; SHE, X. Determination of Ca, K, Mg and Fe in Four Fish Species by FAAS. **Journal of Ocean University**, v.9, n.3, p.235-238, 2010.

DEMIREL, S.; TUZEN, M.; SARACOGLU, S.; SOYLAK, M. Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some foods materials. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, p.1020-1026, 2008.

dos SANTOS, J.S.; dos SANTOS, M.L.P.; CONTI, M.M. Comparative Study of Metal Contents in Brazilian Coffees Cultivated by Conventional and Organic Agriculture Applying Principal Component Analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.21, n.8, p.1468-1476, 2010.

DRUM, D.A. Are toxic biometals destroying your children's future?. **Biometal**, v.22, p.697-700, 2009.

ELIAS, M. C.; DIAS, A. R. G.; SCHIRMER, M. A.; GULARTE, M. A.; FAGUNDES, C. A. A.; AMATO, G. W. Industrialização do arroz. Disponível em: http://www.unemat-net.br/prof/foto_p_downloads/fot_1371industrializauo_do_ar roz_pdf.pdf . Acesso em: 23 julho 2011.

EMBRAPA[1]. Disponível em: <http://www.cnpaf.embrapa.br/arroz/historia.htm> . Acesso em: 21 julho 2011.

EMBRAPA[2]. Cultivo do arroz irrigado no Brasil- importância econômica, agrícola e alimentar do arroz. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap01.htm>. Acesso em: 22 fevereiro 2011.

EMBRAPA[3]. Cultivo do arroz irrigado no Brasil- consumo, mercado e comercialização do arroz no Brasil. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap18.htm>. Acesso em: 22 fevereiro 2011.

EMBRAPA[4]. Disponível em: <http://www.cnpaf.embrapa.br/publicacao/seriedocumentos /doc_172.pdf> . Acesso: 25 julho 2011.

EMBRAPA[5]. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozTerrasAltasMatoGrosso/normas_gerais_uso_agrotoxicos.htm>. Acesso em: 20 agosto 2011.

FAO. Disponível em: <http://faostat.fao.org/> . Acesso em: 15 novembro 2011.

FOLHA. Arroz cultivado na China contém metais pesados, dIz relatório. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/ambiente/876457-arroz-cultivado-na-china-contem-metais-pesados-diz-relatorio.shtml> . Acesso em: 20 fevereiro 2011.

GONÇALVES, R.M.; GONÇALVES, J.R.; FORNÉS, N.S. Leite materno e a presença de metais pesados. **Brasília Médica**, v.47, n.3, p.338-343, 2010.

IAC. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/Cultivares/Folders/Arroz/>. Acesso em: 10 setembro 2011.

IBGE[1]. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2005/def ault.shtm>. Acesso em: 20 dezembro 2011.

IBGE[2]. Censo Agropecuário 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/default.shtm>. Acesso em: 22 agosto 2011.

IRRI. Disponível em: <http://irri.org/about-rice/rice-facts>. Acesso em: 21 novembro 2011

JORNAL DA CIÊNCIA. A maior catástrofe ambiental provocada pelo homem. Disponível em: <http://www.jornalciencia.com/index.php?option=com_content&view=article&id=554:a-maior-catastrofe-ambiental-provocada-pelo-homem&catid=130:diversos&Itemid=513> . Acesso em: 15 março 2011.

KABATA-PENDIAS A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants** – 2ª ed. CRC Press, 1992.

KAZI, T.G.; JALBANI, N.; BAIG, J.A.; ARAIN, M.B.; AFRIDI, H.I.; JAMALI, M.K.; SHAH, A.Q.; MEMON, A.N. Evaluation of toxic elements in baby foods commercially available in Pakistan. **Food Chemistry**, v.119, p.1313-1317, 2010.

KHAN, S. I.; AHMED, A. K. M.; YUNUS, M.; RAHMAN, M.; HORE, S. K.; VAHTER, M.; WAHED, M. A. Arsenic and Cadmium in Food-chain in Bangladesh - An Exploratory Study. **Journal Healthy, Population and Nutrition**, v.28, n.6, 2010.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**, Piracicaba, 1ª edição, 2008

LIMA, E. C.; KRUG, F. J.; JACKSON, K. W. Evaluation of tungsten-rhodium coating on an integrated platform as a permanent chemical modifier for cadmium, lead and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.53, p.1791-1804, 1998.

LEE, H.S.; CHO, Y.H.; PARK, S.O.; KYE, S.H.; KIM, B.H.; HAHM, T.S.; KIM, M.; LEE, J.O.; KIM, C. Dietary exposure of the Korean population to arsenic, cadmium, lead and mercury. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.19, p.31-37, 2006.

LÓPEZ-LÓPEZ, A.; LÓPEZ, R.; MADRID, F.; GARRIDO-FERNADEZ, A. Heavy Metals and Mineral Elements Not Included on the Nutritional Labels in Table Olives. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, p.9475–9483, 2008.

MAGALHÃES, C. E. C.; ARRUDA, M. A. Z. Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. **Química Nova**, v.21, n.4, 1998.

McLAUGHLIN, M.J.; PARKER, D.R.; CLARKE, J.M. Metals and micronutrients food safety issues. Field Crops Research, v.60, p.143-163, 1999. In: QIAN, Y.; CHEN, C.; ZHANG, Q.; LI,Y; CHEN,Z.; LI, M. Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk. **Food Control**, v.21, p.1757-1763, 2010.

MERCOSUL. Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos. Disponível em: <http://www.mercosur.int/msweb/Normas/normas_web/Resoluciones/PT/94102.pdf> . Acesso em: 03 março, 2011.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Arroz. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/portal/page/portal/Internet-MAPA/pagina-inicial/vegetal/culturas/arroz>. Acesso em: 22 fevereiro 2011.

MOREIRA, F.R.; MOREIRA, J.C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Publica**, v.15, n.2, p.119–29, 2004.

NOMURA, C. S.; INTIMA, P. D.; RUFINI, I. A.; OLIVEIRA, P. V.; KRUG, F. J. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for spiked filter papers preparation with Cu and Zn as standards for direct solid analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.391, p.1135-1137, 2008.

OKADA, I. A.; SAKUMA, A. M.; MAIO, F. D.; DOVIDAUSKAS, S.; ZENEBON, O. Avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite em decorrência de contaminação ambiental na região do Vale do Paraíba, Sudeste do Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v.31, n.2, p.140-143,1997.

ORMENESE, R.C.S.C.; CHANG, Y.K. Massas alimentícias de arroz: uma revisão. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v.20, n.2, 2002.

OTHMAN, Z.A.A. Lead contamination in selected foods from Riyadh City Market and estimation of the daily intake. **Molecules**, v.15, 2010.

PEREIRA, L. A.; AMORIM, I. G.; SILVA, J. B. B. Development of methodologies to determine aluminum, cadmium, chromium and lead in drinking water by ET AAS using permanent modifiers. **Talanta**, v.64, p.395–400. 2004.

PHILIPPI, S.T.; CRUZ, A.T.R.; COLUCCI, A.C.A. Pirâmide alimentar para crianças de 2 a 3 anos. **Revista de Nutrição**, v.16, n.1, p.5-19, 2003.

QIAN, Y.; CHEN, C.; ZHANG, Q.; LI,Y; CHEN,Z.; LI, M. Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk. **Food Control**, v.21, p.1757-1763, 2010.

RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO, N. M. B. A.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, n.7, p.1289-1303, 2000.

RESANO, M.; VANHAECKE, F.; de LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry—a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.23, p.1450–1475, 2008.

ROSSBACH, M.; GROBECKER, K. H. Homogeneity studies of reference materials by solid sampling – AAS and INAA. **Accreditation Quality Assurance**, v.4, p.498–503, 1999.

ROSSBACH, M.; OSTAPCZUK, P.; EMONS, H. Microhomogeneity of candidate reference materials: Comparison of solid sampling Zeeman-AAS with INAA. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.360, p.380–383, 1998.

RUSSO, R. E.; MAO, X.; LIU, H.; GONZALEZ, J.; MAO, S. S. Laser ablation in analytical chemistry—a review. **Talanta**, v.57, p.425–451, 2002.

SONNTAG, T.; ROSSBACH, M. Micro-homogeneity of candidate reference materials characterized by particle size and homogeneity factor determination. **Analyst**, v.122, p.27-31, 1997.

TACO. **Tabela brasileira de composição de alimentos / NEPA-UNICAMP.- Versão II**. 2ª edição. NEPA-UNICAMP , Campinas, SP, 2006.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. **Pure and Applied Chemistry**., v.74, n.5, p.835–855, 2002.

TIFFANY-CASTIGLIONI, E. Cell culture models for lead. **Neurotoxicology,**, v.14, p.513-536, 1993. In: FUNAYAMA, C. A. R. Efeitos do chumbo sobre o cérebro em desenvolvimento. **Medicina (Ribeirão Preto)**, v.42, n.3, p,287-290, 2009.

TREVIZAN, L. C.; SANTOS JUNIOR, D.; SAMAD, R. E.; VIEIRA JUNIOR, N. D.; NOMURA, C. S.; NUNES, L. C.; RUFINI, I. A.; KRUG, F. J. Evaluation of Laser Induced Breakdown Spectroscopy for the Determination of Macronutrients in Plant Materials. **Spectrochimica Acta. Part B**, v.63, p.1151-1158, 2008.

USDA . Nutrient Database for Standard Reference, Release 14. Disponível em: <http://www.unifesp.br/dis/servicos/nutri/>. Acesso em: 03 março 2011.

VALE, M. G. R.; OLESZCZUK, N.; DOS SANTOS, W. N. L. Current Status of Direct Solid Sampling for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry—A Critical Review of the Development between 1995 and 2005. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.41, n.4, p.377-400, 2006.

VERA, Y. M.; CARVALHO, R. J.; CASTILHOS, Z. C.; KURTZ, M. J. R. Mercury bioaccumulation in the Brazilian Amazonian Tucunarés (Cichla SP. Cichlidae, Perciformes). **Revista Ambiente & Água – An Interdisciplinary Journal Applied Science**, v.3, n.2, 2008.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v.38, n.4, p.1184-1192, 2008.

WANG, Y; LU, C; XIAO, Z; WANG, G.. Determination of Aluminum in Foods by Stabilized Temperature Platform Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.39, n.4, 1991.

WHO. GEMS/Food- Regional Diets. **Food Safety Department World Health Organization**. 2003.

WHO. Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. **Sixty-seventh Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**,2007.

WHO. WHO Global Strategy for Food Safety - Safer Food for Better Health. Disponível em: <http://www.who.int/foodsafety/publications/general/en/strategy_en.pdf> . Acesso em: 3 março, 2011.

ZEISLER, R. Reference materials for small-sample analysis. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.360, p.376-379, 1998.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Daniel Menezes Silvestre

Local e data de nascimento: São Paulo, 22 de Agosto de 1985.

EDUCAÇÃO

- Escola Estadual Professora Maria Ribeiro Guimarães Bueno, São Paulo, 1991-2000.
- Escola Estadual Rui Bloem, São Paulo, 2001-2002.
- CEFET-SP, São Paulo, 2005, Física – Licenciatura (interrompido).
- Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2006-2010, Química – Licenciatura.

ESTÁGIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

- Iniciação Científica na Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), acompanhando e executando atividades junto ao Departamento de Bioquímica, no período de 01/08/2008 a 21/06/2010. Foi bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) com o projeto intitulado "Expressão e Purificação de Heparitinase I Recombinante de Flavobacterium heparinum", sob a orientação da Profa Dra. Helena B. Nader.

- Iniciação Científica na Universidade de São Paulo (USP), acompanhando e executando atividades junto ao Departamento de Química Fundamental, no Grupo de Estudos em Química Atmosférica, no período de 01/08/2010 à 15/12/2010, sob a orientação da Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- Minicurso: “Microondas para o preparo de amostras.”, carga horária de 8 horas, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, Brasil, 2011.

- Participação no “Seminário Internacional de Espectroscopia a Laser – LIBS”, carga horária de 4 horas, São Paulo, Brasil, 2012 (Seminário).

OCUPAÇÃO

- Bolsista de Mestrado, CNPq, processo: 132644/11-8, vigência: de 03/2011 à 02/2013.

PUBLICAÇÃO

ARTIGO SUBMETIDO

- SILVESTRE, D. M.; NOMURA, C. S.; Direct determination of potentially toxic elements in rice by SS-GF AAS: methods development and applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry***.**

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO

"Determinação de cádmio em arroz por SS-GF AAS: Desenvolvimento de método e aplicação”, 16º Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão, São Paulo, Brasil, 2011.

"Desenvolvimento de métodos para determinações diretas de Cd, Pb e As em arroz por SS-GF AAS”, 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, São Paulo,Brasil, 2012.

"*Evaluation of parameters in the direct determination of Cd, Pb and As in rice by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*", *12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry*, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 2012.

"*Method development for a direct determination of Yb in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry*", *12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry*, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 2012.

PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

- XVIII Congresso PIBIC, São Paulo, 2010 (Congresso).
- 16º Encontro Nacional de Química Analítica, 2011 (Congresso).
- 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012 (Congresso).
- II Congresso do Instituto de Química, 2012 (Congresso).
-12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2012 (Congresso).

ATIVIDADES ACADÊMICAS

- Monitor da disciplina QFL 4220 (Química Analítica II), sob supervisão da Profa. Dra. Marina Franco Maggi Tavares e do Prof. Dr. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão. Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) – IQ/USP. 1° semestre de 2012.

- Monitor da disciplina QFL 2242 (Química Analítica Instrumental), sob supervisão do Prof. Dr. Paulo Celso Isolani e da Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura. Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) – IQ/USP. 2° semestre de 2012.