



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**Determinação de Cádmio e Chumbo em Alimentos e
Bebidas Industrializados por Espectrometria de
Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica**

Adriano Duarte Tavares



João Pessoa - PB

Maio de 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**Determinação de Cádmio e Chumbo em Alimentos e
Bebidas Industrializados por Espectrometria de
Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica**

Adriano Duarte Tavares

**Tese apresentada
como requisito para
obtenção do título de
Doutor em Química pela
Universidade Federal da
Paraíba.**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

2º Orientador: Prof^a. Dr^a. Antônia Lúcia Souza

João Pessoa - PB

Maio de 2010

Tese de Doutorado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Química

Aprovada pela banca examinadora:

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Sousa
Orientador

Profª. Drª. Antônia Lúcia de Sousa
2º Orientador

Prof. Dr. José Almir de Almeida Sales
Examinador Interno

Profª. Drª. Teresa Cristina Bezerra Saldanha
Examinador Interno

Profª. Drª. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima
Examinador Externo

Profª. Drª. Marta Maria da Conceição
Examinador Externo

João Pessoa, 28 de maio de 2010

DEDICATÓRIA

À minha esposa Millena e aos meus filhos Déborah e Davi, por
serem essenciais em minha.
Amo Vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao finalizar esta tese de doutorado resta-me registrar os meus sinceros agradecimentos às individualidades que de várias formas contribuíram para que se tornasse numa realidade.

A Deus, pois sem Ele, nada seria possível e não estaríamos aqui reunidos, desfrutando, juntos, destes momentos que nos são tão importantes.

À minha esposa Millena e aos meus filhos Déborah e Davi, por sua paciência e estímulos nos momentos difíceis que não foram poucos.

Aos meus familiares que me ajudaram muito quando necessitei.

Ao Professor Antônio de Gouveia Souza pela orientação e empenho para sanar todas as dificuldades materiais.

À Professora Antônia Lúcia Souza pela co-orientação e pelo estímulo e exigência crescente.

À Universidade Federal do Tocantins – UFT pelo apoio e afastamento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa PICDT.

A todos do LACOM destacando os colegas Raul, Manoel Dantas e Marcus Aurélio pela ajuda indispensável.

Aos técnicos Lúcia e Rogério e aos secretários Marco Pequeno e Glória pelo companheirismo.

Ao LAMBIO pelo fornecimento de água MilliQ e ao LAQA também pela água MilliQ e suporte durante o conserto do equipamento.

A todos o meu muito obrigado.

Jovem, aproveite a sua mocidade e seja feliz enquanto é moço. Faça tudo o que quiser e siga os desejos do seu coração. Mas lembre de uma coisa: Deus o julgará por tudo o que você fizer.

Eclesiastes 11:9

Título: Determinação de Cádmio e Chumbo em Alimentos e Bebidas Industrializados por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

Autor: Adriano Duarte Tavares

Orientadores: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Prof^a. Dr^a. Antônia Lúcia Souza

RESUMO

Elementos metálicos, como o cádmio e o chumbo, uma vez absorvidos pelo organismo, não são completamente eliminados, provocando alterações metabólicas como redução de tempo de vida e de capacidade de trabalho nos indivíduos expostos. A variação na ingestão de contaminantes através de alimentos é resultado de diferentes hábitos alimentares e de vários tipos de exposição ambiental. O presente trabalho visou obter dados sobre a incidência de cádmio e chumbo em amostras de açúcar refinado, sal de cozinha refinado e água de coco industrializada utilizando o $Mg(NO_3)_2$ como modificador químico. A técnica de análise utilizada foi a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite com injeção direta das amostras. Foram injetados 20 μL das amostras juntamente com 6 μL do modificador químico $Mg(NO_3)_2$. Foram realizados diversos testes para se obter a programação ideal de aquecimento das amostras. O modificador conseguiu elevar a temperatura de atomização de todas as amostras. A maioria das amostras de açúcar não se mostrou contaminada por cádmio e chumbo. Todavia naquelas em que houve contaminação, os metais estiveram na faixa de $13,54 \pm 0,29 \mu g/kg$ a $80,75 \pm 3,02 \mu g/kg$ para o chumbo e $17,66 \pm 0,25 \mu g/kg$ a $20,39 \pm 0,51 \mu g/kg$ para o cádmio. As amostras de sal de cozinha refinado não se mostraram contaminadas por cádmio e as amostras que tiveram incidência de chumbo variaram entre $13,54 \pm 0,13 \mu g/kg$ a $85,04 \pm 3,03 \mu g/kg$. Apenas uma amostra de água de coco apresentou contaminação por chumbo ($4,91 \pm 0,50 \mu g/L$) e nenhuma apresentou contaminação por cádmio. Os níveis encontrados, de cádmio e chumbo, em todas as amostras foram bastante baixos, não apresentando risco à saúde de adultos e crianças.

Palavras Chave: Absorção Atômica, Cádmio, Chumbo, Açúcar refinado e Sal de cozinha refinado.

Title: Determination of Cadmium and Lead in Processed Food and Beverages by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.

Author: Adriano Duarte Tavares

Advisores: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Prof^a. Dr^a. Antônia Lúcia Souza

ABSTRACT

Metallic elements such as cadmium and lead, once absorbed into the body, are not completely eliminated, causing metabolic changes with reduction of the life time and capacity to work in exposed individuals. The variation in the intake of contaminants through food is result of different dietary habits and various types of environmental exposure. This study aimed to obtain data on the incidence of cadmium and lead in samples of refined sugar, refined salt, coconut water industrialized using $Mg(NO_3)_2$ as chemical modifier. The analysis technique used was atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization in graphite furnace with direct injection of samples. Were given 20 μL of samples with 6 μL of the chemical modifier $Mg(NO_3)_2$. Several tests were performed to obtain the ideal programming for heating samples. The modifier could raise the temperature of atomization of all samples. Most of the sugar samples was not contaminated by cadmium and lead. However those in which there was contamination, the metals were in the range of $13.54 \pm 0.29 \mu g/kg$ $80.75 \pm 3.02 \mu g/kg$ for lead and $17.66 \pm 0.25 \mu g/kg$ to 20, $39 \pm 0.51 \mu g/kg$. The samples of refined salt were not contaminated by cadmium and the samples which had effect of lead ranged from $13.54 \pm 0.13 \mu g/kg$ and $85.04 \pm 3.03 \mu g/kg$. Only one sample of coconut water presented contamination by lead ($4.91 \pm 0.50 \mu g/L$) and no contamination by cadmium. The concentration levels of cadmium and lead, in all samples were very low, with no significant health risk to adults and children.

Keywords: Atomic Absorption, Cadmium, Lead, Refined Sugar and salt refined kitchen.

SUMÁRIO

Lista de tabelas.....	v
Lista de figuras.....	vi
Lista de símbolos.....	viii
1 Introdução	2
2 Objetivos	6
2.1 Objetivos específicos	6
3 Fundamentação teórica	8
3.1 Chumbo.....	8
3.2 Cádmió.....	11
3.3 Espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite.....	13
3.3.1 Modificadores químicos	21
3.3.2 Validação de método	24
3.4 Determinações por absorção atômica	27
3.4.1 Açúcar	30
3.4.2 Sal refinado.....	32
3.4.3 Água de coco industrializada.....	34
4 Metodologia	37
4.1 Amostras	37
4.2 Reagentes.....	38
4.3 Equipamentos.....	39
4.4 Limpeza do material	39
4.5 Preparação e obtenção das curvas analíticas	40

5	Resultados e discussão	44
5.1	Otimização da programação do forno de grafite e resultados para as amostras de açúcar	44
5.2	Otimização da programação do forno de grafite e resultados para as amostras de sal de cozinha refinado.	52
5.3	Otimização da programação do forno de grafite e resultados para as amostras de água de coco industrializada	60
6	Conclusões.....	69
7	Perspectivas.....	71
8	Referencias	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais efeitos sobre a saúde relacionados ao chumbo e os respectivos órgãos críticos. Fonte: (MOREIRA e MOREIRA, 2004).	10
Tabela 2 - Comparação da concentração de chumbo em vinagres balsâmico, por GFAAS e ICP-MS, com e sem digestão com HNO ₃ . Fonte: Ndung'u et al., 2004).	29
Tabela 3 – Limites de Detecção e Quantificação para o chumbo.....	41
Tabela 4 - Limites de Detecção e Quantificação para o Cádmiu.	42
Tabela 5 - Programação do forno de grafite para a determinação de chumbo em amostras de açúcar refinado.	44
Tabela 6 - Programação do forno de grafite para a determinação de cádmio em amostras de açúcar.....	46
Tabela 7 - Quantificação de cádmio e chumbo em amostras de açúcar	48
Tabela 8 - Programação do forno de grafite para a determinação de chumbo em amostras de sal.....	53
Tabela 9 - Programação do forno de grafite para a determinação de cádmio em amostras de sal refinado.	55
Tabela 10 - Quantificação de cádmio e chumbo em amostras de sal refinado de cozinha.	57
Tabela 11 - Programação do forno de grafite para a determinação de chumbo em amostras de água de coco industrializada.	61
Tabela 12 - Programação do forno de grafite para a determinação de cádmio em amostras de água de coco industrializada.	63
Tabela 13 - Quantificação de cádmio e chumbo em amostras de água de coco industrializada.	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema Ilustrativo de um Espectrômetro de Absorção Atômica.....	14
Figura 2 – a) Lâmpada de Catodo Oco. b) Posicionamento dentro do Espectrômetro de Absorção Atômica Shimadzu AA-6300.....	14
Figura 3 – a) Esquema ilustrativo de um Forno de Grafite (SKOOG et al, 2009). b) Fotografia de um Forno de grafite Shimadzu GFA-EX7i.....	17
Figura 4 - Fotografia de uma Secção de Forno de Grafite de Alta Densidade (a) e um forno de Grafite Pirolítico (b). (Lajunen, 1992).....	18
Figura 5 – Fotografia de um de um Tubo de Grafite com Plataforma de L´vov (a) e representação de sua secção transversal (b).....	19
Figura 6 - Posicionamento do capilar do amostrador automático no interior do tubo de grafite, visualização através de um sistema de vídeo incorporado no espectrômetro de absorção atômica.....	19
Figura 7 - Programa de temperaturas típico de atomização eletrotérmica: 1 - secagem, 2 - calcinação ou pirólise, 3 - atomização, 4 - limpeza. Adaptado de Lajunen (1992).....	20
Figura 8 - Visão superior do autoamostrador ASC – 6100.....	39
Figura 9 – Curva analítica para os padrões de chumbo.....	40
Figura 10 - Curva analítica para os padrões de cádmio.....	41
Figura 11 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de chumbo em amostras de açúcar refinado.....	45
Figura 12 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de cádmio em amostras de açúcar refinado.....	47
Figura 13 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com chumbo nas amostras de açúcar refinado, com níveis variando entre 2 a 50 µg/L.....	51
Figura 14 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com cádmio nas amostras de açúcar refinado, com níveis variando entre 2 a 10 µg/L.....	52

Figura 15 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de chumbo em amostras de sal refinado.	54
Figura 16 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de cádmio em amostras de sal refinado.	56
Figura 17 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com chumbo nas amostras de sal refinado, com níveis variando entre 2 a 50 µg/L.	59
Figura 18 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com cádmio nas amostras de sal refinado, com níveis variando entre 2 a 10 µg/L.	59
Figura 19 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de chumbo em amostras de água de coco industrializada.	62
Figura 20 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de cádmio em amostras de água de coco industrializada.	64
Figura 21 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com chumbo nas amostras de água de coco, com níveis variando entre 2 a 50 µg/L.	66
Figura 22 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com cádmio nas amostras de água de coco, com níveis variando entre 2 a 10 µg/L.	67

LISTA DE SÍMBOLOS

AAS - Atomic Absorption Spectrometry

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANSI - American National Standards Institute

APHA - American Public Health Association

ASTM - American Society for Testing and Materials

ETAAS - Eletrotermal Atomic Absorption Spectrometry

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Chama

FAO - Food and Agriculture Organization

GFAAS - Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

ICP - Inductively Coupled Plasma

ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy

JECFA - Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives

PTWI - Ingestão Semanal Tolerável Provisória

STPF - Stabilized Temperature Platform Furnace

WHO - World Health Organization

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O interesse por estudos sobre acumulação e toxicidade de metais tem crescido nos últimos anos como consequência das exposições ocupacionais e ambientais, ou dos distúrbios causados por estes elementos, induzidos por situações especiais de doença como, por exemplo, a insuficiência renal em fase terminal (D'HAESE, 1995).

Nos organismos superiores, a entrada de microelementos ocorre principalmente através do sistema respiratório ou através da cadeia alimentar (ALBERS et al., 2000; ALBERTI-FIDANZA et al., 2003). Particularmente, muitos elementos ou compostos perigosos, como dioxinas, pesticidas, metais e metalóides se acumulam ao longo da cadeia alimentar (RAJARATNAM et al., 2002). Desta forma, a cadeia alimentar se torna a principal porta de entrada para substâncias tóxicas persistentes. Além disso, estes compostos têm geralmente uma origem antropogênica, e, assim, suas concentrações no meio ambiente crescem com o aumento das populações urbanas, emissões agrícolas e industriais (BURGER et al., 2002). Neste quadro, o controle dos níveis destes elementos nos alimentos não é apenas um aspecto importante da qualidade dos alimentos, mas também um sistema de controle indireto das atividades antropogênicas e seus impactos no solo, água e ar (BRATAKOS et al., 2002; PRANKEL et al., 2004).

Uma revisão da literatura mostra que o cromo é o metal mais investigado pela maioria dos pesquisadores (MOREIRA e MOREIRA, 2004). Porém no nosso meio ambiente há inúmeras fontes de cádmio (Cd) e, no mundo moderno, esse elemento é frequentemente encontrado em alimentos, água e ar. A maior exposição ao cádmio vem do tabagismo e da ingestão de alimentos, que podem ser

contaminados pelos fertilizantes agrícolas, esgotos, estrume e deposição atmosféricos (FERREIRA et al., 2007).

O chumbo (Pb) também é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, considerado como um elemento que possui efeitos tóxicos sobre os homens e animais, e sem nenhuma função fisiológica no organismo (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

Os metais pesados podem entrar no corpo humano através da inalação de poeira, consumo de água contaminada e do consumo de alimentos cultivadas em solo contaminado por metais. Na Índia foram feitos estudos e detectados níveis de Zn, Cr, Cu, Ni, Co e Pb e leite de búfala, acima do permitido devido a contaminação das pastagens por estes metais (CHARY, 2008).

O aumento da população mundial e a tentativa de diminuir o sofrimento das populações miseráveis que habitam os diferentes continentes do planeta conduzem às mais diferentes práticas e técnicas de produção e conservação de alimentos que asseguram o atendimento às necessidades nutricionais destas populações. O desafio reside em garantir a qualidade do alimento oferecido, a fim de evitar as doenças crônicas e agudas que podem advir de contaminações por processos naturais de deterioração ou decorrentes do contato com substâncias tóxicas utilizadas nos processos de produção ou acidentalmente adicionadas aos alimentos. Por isso existe a necessidade de se monitorar os índices de metais pesados em alimentos industrializados pois metais pesados como o chumbo, cromo, mercúrio e níquel podem contaminar os alimentos a partir dos processos de fabricação ou de embalagem (ROUGEMONT, 2007).

Neste trabalho os elementos cádmio e chumbo foram escolhidos por não apresentarem, até os dias atuais, nenhuma função fisiológica e baixíssima tolerância para ingestão diária. Esses metais, por não

apresentar função fisiológica, são suspeitos de serem cancerígenos (HERNÁNDEZ-CARABALLO et al. 2004).

Diversos trabalhos têm sido publicados sobre a concentração de cádmio e chumbo em alguns alimentos. Porém poucos são publicados se monitorando a concentração destes metais em alimentos industrializados como açúcar refinado, Sal de cozinha refinado e água de coco industrializada. Os trabalhos publicados utilizam técnicas diferentes da GFAAS. Para determinações de cádmio e chumbo por GFAAS recomenda-se a utilização do modificador químico com a mistura de Pd + Mg que são relativamente caros. Por isso este trabalho traz a perspectiva de substituí-los pelo $Mg(NO_3)_2$ que custa quase 1/3 do seu valor.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

Determinar a concentração dos metais cádmio e chumbo em amostras de açúcar refinado, sal refinado e água de coco industrializada e por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Forno de Grafite utilizando o modificador químico $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração de cádmio e chumbo através da Espectrometria de Absorção Atômica em amostras de açúcar refinado, sal refinado e água de coco.
- Obter a programação de aquecimento do forno.
- Determinar a temperatura máxima de pirólise para o chumbo e cádmio nas amostras.
- Investigar o uso do modificador químico convencional $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, substituindo a habitual mistura Pd + Mg.
- Validar o método proposto através dos testes de recuperação.

Capítulo 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais. Existem cerca de 20 elementos considerados tóxicos para seres humanos, incluindo mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), arsênio (As), manganês (Mn), tálio (Tl), cromo (Cr), níquel (Ni), selênio (Se), telúrio (Te), antimônio (Sb), berílio (Be), cobalto (Co), molibdênio (Mo), estanho (Sn), tungstênio (W) e vanádio (V). Alguns são essenciais e sua toxicidade depende da quantidade absorvida pelo organismo. Os 10 primeiros citados são os de maior utilização industrial e têm sido os mais estudados sob o ponto de vista toxicológico. Tais elementos reagem com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas (TAVARES e CARVALHO, 1992). Este comportamento provoca sua bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, sua persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. A bioacumulação e a biomagnificação são responsáveis pela transformação de concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e também para o ser humano (MORGANO et al., 2005).

As principais fontes antropogênicas de elementos metálicos, como Cd e Pb, no ambiente são fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada, queima de biomassa na zona rural, combustão de carvão e óleo, emissões de veículos, incineração de resíduos urbanos e industriais e, principalmente, mineração e fundição (OGA 2003) (COULTATE, 2004)

3.1 CHUMBO

No século XVI, Georgius Agricola, em "De Re Metallica", descreveu o chumbo como um metal "mortal e nocivo". Em 400 a.C., Hipócrates descreveu uma doença a qual chamou de saturnismo, com sintomas que

iam de cólica a paralisia, que foi contraído por homens que trabalhavam com chumbo (REILLY, 1991).

O chumbo é encontrado como poluente ambiental pela emissão industrial, principalmente por fábricas de baterias, incineradores e, também, por ingestão de alimentos contaminados. Mesmo em baixas concentrações pode comprometer o sistema nervoso, o sangue e os rins. Durante os últimos anos fontes de contaminação ambiental por chumbo têm diminuído tanto pela abolição de chumbo na gasolina como também pelo fato de serem banidas as soldas em embalagens de alimentos e bebidas (NASCIMENTO et al., 2006).

A maior parte do chumbo utilizado pela indústria vem da exploração de minérios ou da reciclagem de fragmentos de metal ou baterias. As atividades humanas têm espalhado chumbo por todo o ambiente. Atualmente, as maiores fontes ambientais de chumbo e seus sais, que contribuem para a ingestão diária, são ar, poeira, alimentos, bebidas e tinta. A fumaça de cigarro também pode aumentar o total de chumbo ingerido por dia. Alimentos tais como frutas, vegetais, carnes, grãos, frutos do mar, bebidas suaves e vinhos podem conter chumbo, originado da água de preparo ou plantas e animais criados em locais contaminados. Potes ou pratos de cerâmica vitrificadas incorretamente, vidraria de cristal contendo chumbo, latas e chaleiras com solda à base do metal também contribuem para a contaminação dos alimentos. A ingestão de tintas que contêm chumbo se constitui na maior fonte disponível do metal para crianças e importante fonte para muitos adultos, especialmente aqueles envolvidos com construção e reforma de casas, e os que têm a pintura como profissão ou passa tempo. Outras fontes também podem aumentar o total de chumbo ingerido por dia, tais como brinquedos pintados, cosméticos faciais, tintura de cabelo, impressão colorida, água de tubulação com solda de chumbo e os remédios populares. A Tabela 1

apresenta os principais efeitos sobre a saúde relacionados ao chumbo e seus respectivos órgãos críticos. (MOREIRA e MOREIRA, 2004)

Tabela 1 - Principais efeitos sobre a saúde relacionados ao chumbo e os respectivos órgãos críticos. Fonte: (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

Efeitos sobre a saúde	Órgãos críticos	Efeitos adversos
Neurológicos	Sistema nervoso central, periférico e autônomo	Encefalopatia aguda e crônica; neuropatia periférica
Hematológicos	Sangue	Anemia
Endócrinos	Tecidos ósseos e soro	Prejuízo aos rins e ao desenvolvimento das células, dentes e ossos. Possíveis danos à tireóide
Crescimento	Ossos	Crescimento reduzido
Renais	Rins	Nefropatia e gota saturnínica
Reprodutivos e de Desenvolvimento	Sistema reprodutor masculino e feminino	Fertilidade reduzida, grande probabilidade de abortos espontâneos, contagem reduzida de esperma e motilidade; teratogênico em animais
Carcinogênicos	Rins e células do DNA genômico	Carcinogênico para os animais e envolvimento epigenético na expressão do gene alterado
Cardiovasculares	Sistema cardiovascular	Provável aumento na pressão sangüínea, lesões cardíacas e eletrocardiogramas anormais
Gastrointestinais	Trato gastrointestinal	Cólica
Hepáticos	Fígado	Capacidade funcional reduzida do citocromo P-450 para metabolizar drogas

Em 1972, o “Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives” (JECFA) estabeleceu a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI) para

chumbo como sendo 50 µg/kg peso corpóreo/semana para adultos. Esta foi re-confirmada pelo JECFA em 1978. Em virtude do especial interesse em bebês e crianças, o JECFA mais tarde avaliou o risco à saúde deste segmento da população e a reduziu para 25 µg/kg peso corpóreo/semana. Este valor foi reavaliado em 1999 e é mantido até hoje (WHO, 1999).

3.2 CÁDMIO

O cádmio tornou-se um dos metais mais pesquisados devido à sua lenta excreção e longa meia-vida (décadas) em todo organismo humano. Verificou-se também que como resultado da ingestão de alimentos contaminados pelo referido metal, poderia haver danos renais e distúrbios no metabolismo do cálcio (OGA, 2003).

O metal puro é usado em diversos processos industriais tais como componente de coberturas anticorrosivas, ligas metálicas, pigmentos e estabilizantes e ainda na manufatura de PVC e em baterias. O cádmio ainda pode ser encontrado em fertilizantes agrícolas á base de fosfato, resíduos de fabricação de cimentos e em esgotos industriais. As principais formas de exposição ao cádmio são ar, água e alimentos. (ANGERER et al., 1988)

A incineração de lixo representa a maior fonte de liberação deste metal na atmosfera de vários países. O cádmio existente na atmosfera é removido por deposição e precipitação e há indícios de deposição de 3 g/hectare/ano em algumas comunidades européias. O cádmio já foi descrito como um dos elementos mais perigosos para o homem mesmo em baixas concentrações (REILLY, 1991). Os riscos para a saúde são maiores quando há inalação desta espécie a partir de fontes ocupacionais e esta resulta diretamente em lesão pulmonar. Assumindo uma inalação diária de 20 m³ de ar e que a concentração é similar em ambientes fechados e abertos, a quantidade média de cádmio inalado por dia por um ser humano na zona rural, urbana ou industrializada não deve exceder

0,01, 0,2 e 0,4 μg , respectivamente. A deposição do cádmio inalado nos pulmões varia de 10% a 50 % dependendo do tamanho das partículas no ar. A absorção do cádmio nos pulmões também vai depender da natureza química da partícula depositada. O tabagismo pode representar uma fonte adicional de cádmio que pode ser igual ou maior que a da dieta (WHO, 2000).

A ingestão de cádmio pode causar fibrose e edema pulmonar, enfisema pulmonar, doenças renais como proteinúria e glicosúria, hipertensão arterial sistêmica, diminuição da produção de anticorpos, anemia e diminuição da testosterona (MIGUEL, 2008).

Em 1988, o "Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives" (JECFA) estabeleceu a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI) para cádmio como sendo 7 μg / kg de peso corpóreo (p.c.)/ semana, aplicável tanto para adultos como para bebês e crianças (WHO, 2004).

Os elementos cádmio estão presentes em bebidas e alimentos em baixa concentração e suas determinações neste tipo de matriz requerem o uso de técnicas analíticas de alta sensibilidade. Neste contexto, a Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS) é uma boa escolha, devido à sua alta sensibilidade e tolerância a matrizes orgânicas e inorgânicas (FERREIRA et al., 2009).

A determinação de cádmio por ETAAS foi, durante muito tempo, difícil porque o cádmio é um elemento com alta volatilidade. Várias alternativas podem ser usadas para melhorar essas condições, utilizando taxa de aquecimento rápido, condições STPF e Efeito Zeeman para eliminar interferências espectrais e a utilização da mistura, habitualmente utilizada, de Paládio/Magnésio, com adição de nitrato de amônio, como um modificador. Também é utilizada a mistura de Tungstênio/Ródio como modificador químico permanente e os resultados indicam a sua eficácia (FERREIRA et al., 2007).

3.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

O método da Espectrometria de Absorção Atômica baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa (atomizado) através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada (WELS e SPERLING, 1999).

Os componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica, ilustrados na Figura 1, são:

- uma fonte de radiação UV-visível de raias de ressonância;
- um sistema modulador do feixe de radiação (chopper)
- um sistema atomizador (chama ou forno de grafite);
- um monocromador para isolar a raia analítica;
- um detector de radiação;
- um sistema apropriado para monitorar o sinal (atualmente um microcomputador)

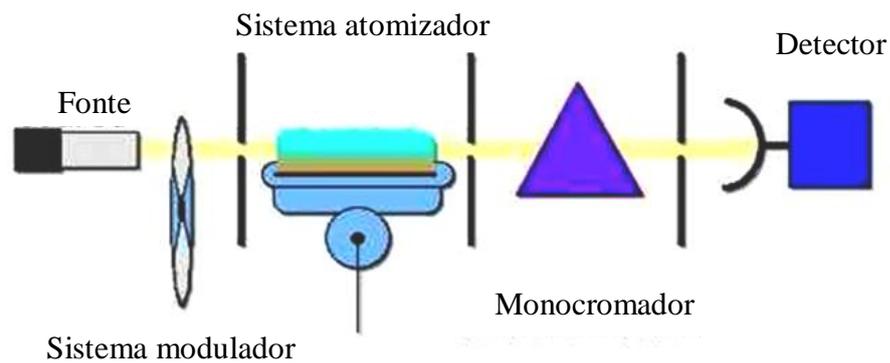


Figura 1 - Esquema Ilustrativo de um Espectrômetro de Absorção Atômica.

A fonte deve emitir raias de ressonância do elemento de interesse com largura menor que a raia de absorção e com intensidade e estabilidade suficiente para que as medidas de absorção atômica possam ser realizadas com exatidão satisfatória. A fonte mais usada em espectrofotômetros de absorção atômica é uma lâmpada de catodo oco mostrada na Figura 2 (SKOOG et al., 2009).



Figura 2 – a) Lâmpada de Catodo Oco. b) Posicionamento dentro do Espectrômetro de Absorção Atômica Shimadzu AA-6300.

As técnicas de atomização podem ser:

- por Chama

- Eletrotérmica: Forno de Grafite ou Filamento de Tungstênio
- Geração de Hidretos.

No presente estudo será abordada apenas a técnica de atomização eletrotérmica por forno de grafite.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) oferece uma sensibilidade adequada para determinações de elementos metálicos presentes ao nível de traços em amostras orgânicas e inorgânicas, sem necessidade de uma etapa prévia de concentração. Os elementos metálicos cádmio e chumbo são encontrados normalmente ao nível de traços. Determinações ao nível de $\mu\text{g/L}$ caem fora dos limites de detecção dos métodos que empregam espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS), ou em plasma induzido (ICP), sem uma etapa de concentração prévia da amostra (TAYLOR et al., 2000; FERREIRA et al., 2009).

Entre as técnicas espectroanalíticas, a ETAAS ocupa uma posição de destaque devido à elevada sensibilidade, seletividade, à pequena quantidade de amostra necessária para realizar a análise e à possibilidade de tratamento térmico da amostra durante o programa de aquecimento, tornando possível introduzir amostras na forma sólida ou de suspensões (CAL-PRIETO et al., 2002). A grande quantidade de métodos analíticos bem estabelecidos, a facilidade de operação do equipamento e o alto grau de automação dos espectrômetros modernos também contribuíram para a aceitação da técnica (WELS e SPERLING, 1999).

O conceito de atomização eletrotérmica foi introduzido pelo russo Boris V. L'vov em 1959, mas tornou-se bem conhecido a partir de uma publicação de 1961 (L'vov, 1961). Naquele trabalho, a amostra era depositada na superfície de um eletrodo móvel de grafite e, em seguida, introduzida em um tubo de grafite revestido com uma folha de tântalo, o qual era aquecido eletricamente. Este sistema possibilitava a atomização da amostra numa única etapa, fornecendo uma nuvem atômica mais

concentrada e, dessa maneira, uma melhor sensibilidade era alcançada, com menor consumo da amostra. A técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), apesar de ser geralmente monoelementar, é adequada para a determinação de baixas concentrações de metais e semimetais, apresentando alta sensibilidade, uma vez que a alíquota da amostra colocada dentro do forno é atomizada em um curto período de tempo, e o tempo de residência média dos átomos no caminho óptico pode ser previamente estabelecido (SKOOG et al., 2009). Além disso, a técnica apresenta boa seletividade, requer pequenos volumes de amostra e possui limites de detecção, para a maioria dos elementos, da ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ (RIBEIRO et al., 2002).

O forno de grafite atual consiste num cilindro oco de grafite com cerca de 5 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro no qual possui um buraco central onde uma micropipeta ou automostrador injeta a amostra. O tubo de grafite se ajusta a de eletrodos localizados na extremidade do tubo onde são resfriados a água. Um fluxo de gás interno, geralmente argônio, flui das extremidades para a parte central evitando a entrada do ar e eliminando os vapores gerados pela matriz. A Figura 4 mostra o esquema de um forno de grafite destacando seus principais componentes e do lado esquerdo uma fotografia do forno.

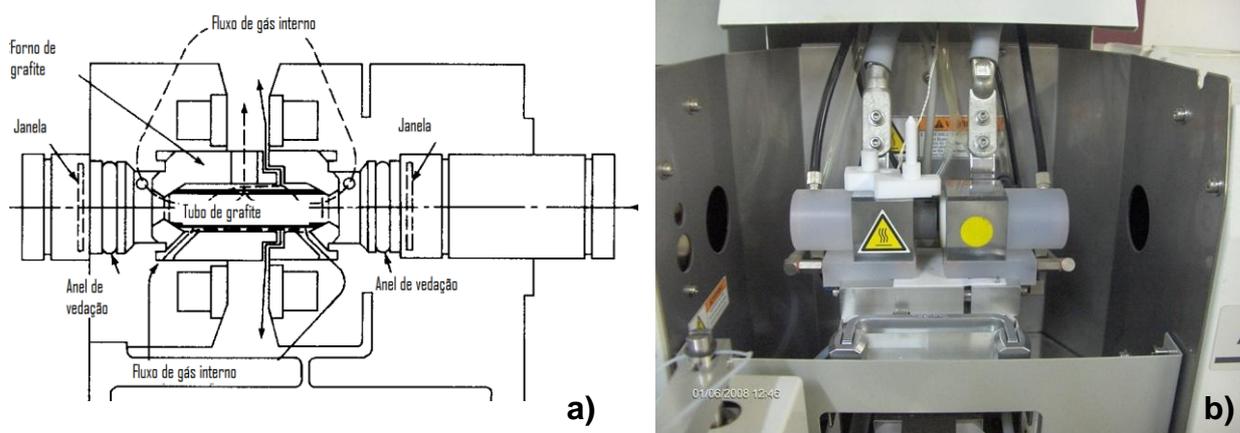


Figura 3 – a) Esquema ilustrativo de um Forno de Grafite (SKOOG et al., 2009). b) Fotografia de um Forno de grafite Shimadzu GFA-EX7i.

Atualmente existem 3 tipos de tubos de grafite:

1. Tubos de Grafite de Alta Densidade;
2. Tubos de Grafite Pirolítico;
3. Tubos de Grafite com Plataforma.

O forno de grafite de alta densidade é bastante utilizado em várias análises com excelentes resultados. No entanto elementos como B, Ca e Mo podem reagir com o carbono do forno fazendo com que ocorram efeitos de memória, ou seja, o elemento pode ficar preso nas cavidades do tubo apresentando falsos picos devido á sua reatomização. Além disso, solventes orgânicos também podem penetrar no forno diminuindo a sensibilidade e causando efeito de memória (LOBO et al., 2005).

Para reduzir a porosidade do forno de grafite, que é responsável por perdas importantes de analito durante o período de atomização e por oclusões de óxidos e carbonetos refratários, surgiram os chamados tubos de grafite pirolítico. Como a penetração da amostra no forno é pequena, excelentes resultados podem ser obtidos com amostras de solvente orgânico. O efeito de memória dificilmente ocorre com B, Ca, Mo e outros. Sua sensibilidade e absorbância podem ser duas a três vezes mais

elevadas do que a do forno de grafite de alta densidade para Al e Si e elementos dos grupos 4b, 5b, 6b, 7b, 8a e lantanídeos (SHIMADZU CORPORATION).

A Figura 4 mostra a diferença entre o caráter poroso e desordenado da eletrografite (a) e a estrutura regular do recobrimento (b).

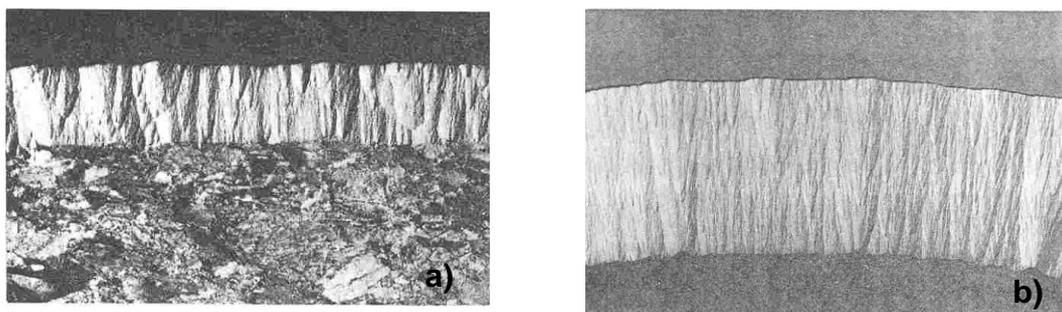


Figura 4 - Fotografia de uma Secção de Forno de Grafite de Alta Densidade (a) e um forno de Grafite Pirolítico (b). (LAJUNEN, 1992)

O terceiro tipo de tubo de grafite contém no seu interior uma plataforma, conhecida comumente como plataforma de L'vov, onde é colocada a amostra como mostrado na Figura 5b. A plataforma de L'vov é colocada em uma posição tal que o calor irradia das paredes do forno e a amostra é aquecida por resistividade a uma temperatura uniforme. O aquecimento excepcionalmente rápido da plataforma de menor massa, como é o caso da integrada, leva à maior eficiência de atomização e a temperaturas de atomização mais baixas, proporcionando maior tempo de vida para o tubo de grafite e menor tempo de análise. Este tipo de forno é indicado para análise de Pb e Cd (LAJUNEN, 1992)

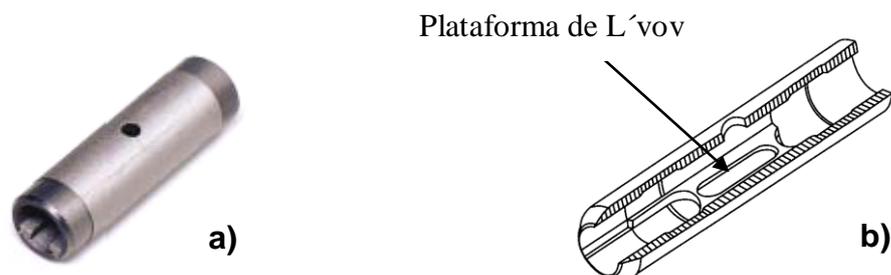


Figura 5 – Fotografia de um de um Tubo de Grafite com Plataforma de L'vov (a) e representação de sua secção transversal (b).

A injeção da amostra no interior do tubo de grafite é uma etapa muito importante, que irá interferir na qualidade dos resultados. Se a posição do capilar que introduz a amostra no interior do tubo de grafite não for a correta, a reprodutibilidade e a sensibilidade obtidas não serão as melhores. A Figura 6 ilustra a posição correta deste capilar que, caso seja posicionado de forma incorreta, ocasionará uma má distribuição da amostra e comprometerá a uniformidade do aquecimento ou até mesmo a possibilidade de perda de analito.

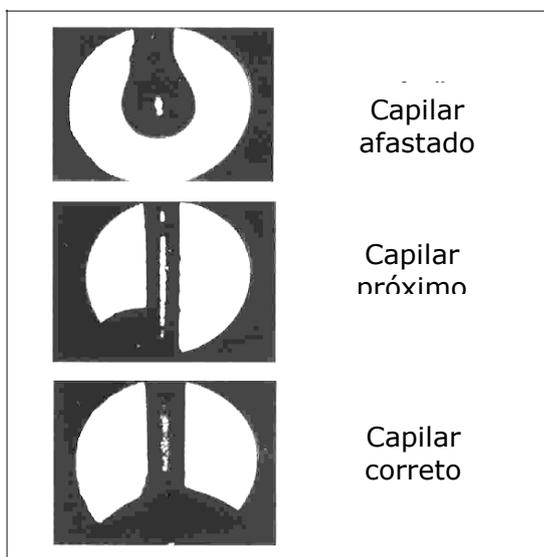


Figura 6 - Posicionamento do capilar do amostrador automático no interior do tubo de grafite, visualização através de um sistema de vídeo incorporado no espectrômetro de absorção atômica

A atomização adequada da amostra num forno de grafite requer um programa de aquecimento do forno. O programa de temperaturas escolhido depende do elemento a analisar e da matriz da amostra. Um programa típico compreende quatro patamares de temperatura (Fig. 7).

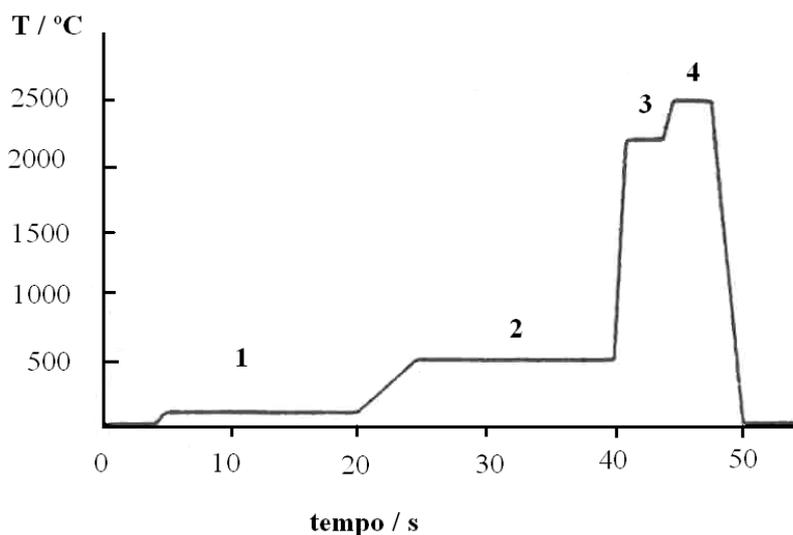


Figura 7 - Programa de temperaturas típico de atomização eletrotérmica: 1 - secagem, 2 - calcinação ou pirólise, 3 - atomização, 4 - limpeza. Adaptado de Lajunen (1992).

Secagem – O principal objetivo desta fase é a secagem da amostra pela remoção do solvente que é conseguido com um aquecimento a temperaturas superiores ou próximas das temperaturas de ebulição do solvente. Este aquecimento não pode ser brusco, dado que a amostra pode ser espalhada pelo tubo, com implicações diretas na diminuição de sensibilidade e reprodutibilidade dos resultados. Assim, por vezes, são usadas rampas de aquecimento, sendo selecionado o tempo necessário para secar lentamente o solvente.

Calcinação ou pirólise – Esta fase tem como objetivo a eliminação dos componentes da matriz. Para tal, tenta-se atingir a máxima temperatura possível sem eliminar o analito. Em alguns casos, para se conseguir

melhor sensibilidade, utilizam-se modificadores químicos que serão abordados no item a seguir.

Atomização – Esta fase é a mais importante em termos analíticos. Num curto período de tempo, o tubo de grafite é levado à temperatura de atomização, que varia de elemento para elemento. O sinal é transiente, rápido e integrado pelo computador.

Limpeza – Para evitar o efeito de memória entre as amostras, aplica-se, durante um tempo de 2 a 3 segundos, uma temperatura mais elevada que a temperatura de atomização. Assim, serão eliminados os restos de analito não atomizado ou óxidos difíceis de vaporizar Lajunen (1992).

3.3.1 Modificadores Químicos

Em Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica as interferências podem ser classificadas em físicas e químicas. Alterações na introdução da amostra, sinais de background (absorção não específica) e efeitos de memória podem originar efeitos de interferência física. As interferências químicas podem ser causadas por reação do analito com os componentes da matriz ou com o material do tubo. O principal meio de minimizar ou mesmo eliminar este tipo de interferências é o uso de modificadores químicos. (LAJUNEN, 1992).

Um modificador químico é uma substância, coinjetada com as soluções analíticas e amostras, capaz de aumentar a estabilidade térmica do analito ou a volatilidade dos concomitantes presentes na matriz, e foi estudado por Richard D. Ediger em 1974 (EDIGER, 1974). Desde então, os modificadores químicos passaram a ser empregados nas análises por ETAAS, sendo um dos requisitos das condições STPF (“Stabilized Temperature Platform Furnace” - Forno Plataforma com Temperatura Estabilizada) (SLAVIN, 1981). O conceito STPF (“Stabilized Temperature Platform Furnace” - Forno Plataforma com Temperatura Estabilizada) é um

conjunto de condições que devem ser usadas ao mesmo tempo, para garantir determinações livres de interferência no forno de grafite. Entre estas, encontra-se o uso de plataforma, necessária para atrasar a atomização do analito o maior tempo possível, até que as paredes do tubo e a atmosfera gasosa alcancem o equilíbrio térmico. Os parâmetros da STPF incluem (MOREIRA et al., 2002; CORREIA, 2003).

- a. Absorbância integrada.
- b. Software e dispositivos eletrônicos adequados para permitir a integração do sinal transiente.
- c. Correção de Background.
- d. Potência máxima de aquecimento.
- e. Atomização em tubo de grafite pirolíticos com plataforma da L'VOV.
- f. Interrupção do fluxo de gás durante a atomização.
- g. Utilização de modificadores de matriz.

Os modificadores químicos são frequentemente usados com o objetivo de remover as interferências de matriz. É desejável que a matriz seja mais volátil que o analito, para que durante a fase de pirólise todos os componentes da matriz da amostra sejam volatilizados e os átomos de analito não sejam perdidos. Assim, o principal objetivo do modificador químico é estabilizar o analito para altas temperaturas e tornar possível a remoção dos interferentes antes da fase de atomização do analito. Mas, para que substância seja considerada um modificador químico, deve cumprir uma série de requisitos: (1) ser efetivo para um grande número de analitos, (2) exibir ou causar baixa absorção de fundo, (3) não reduzir o tempo de vida dos tubos de grafite, (4) ter elevada pureza, (5) ter baixa toxicidade, (6) ser eficaz no programa de temperatura escolhido (VOLYNSKY, 2004).

Uma série de substâncias têm sido propostas para serem usadas como modificadores químicos na determinação de chumbo por GFAAS. Os mais comuns são: (mistura de paládio + nitrato de magnésio ($\text{Pd}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$); hidrogenofosfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) (Lajunen, 1992); $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Pd e seus compostos; mistura de paládio+nitrato de estrôncio; paládio/magnésio (Pd/Mg), ácido oxálico; misturas de níquel+paládio+ácido tartárico e de níquel+platina+ácido tartárico; mistura de tungstênio (W) + paládio + ácido tartárico; $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 , H_3PO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, LaCl_3 , ácido ascórbico, ácido oxálico; mistura de níquel+paládio+dihidrogenofosfato de amônio ($\text{Ni}+\text{Pd}+(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$); paládio coloidal, ácido fluorídrico (CARBON, 2002); grupo metais de platina (platinum group metals, PGMs): paládio (Pd), platina (Pt), ródio (Rh), rutênio (Ru) e irídio (Ir) (VOLYNSKY, 2004).

Existem dois tipos de modificação química:

1) Modificação química convencional, onde o modificador está presente em solução e é adicionado antes, depois ou conjuntamente com a amostra.

2) Modificação química permanente, na qual o modificador é impregnado previamente na superfície da plataforma ou na parede do forno de grafite (FROES et al., 2006).

A impregnação da superfície da plataforma e das paredes do forno pode ocorrer de três formas:

a) Por imersão do tubo de grafite ou da plataforma submetida a uma solução do reagente modificador por certo tempo. É pouco utilizada devido à baixa eficiência de impregnação.

b) Por eletrodeposição do elemento sobre a superfície do forno ou sobre a plataforma. Requer a montagem de uma célula eletroquímica e apresenta a desvantagem de cobrir totalmente a superfície da plataforma impedindo a presença de sítios de carbono ativo.

c) Deposição térmica do metal introduzido no forno. É a prática mais utilizada, pois é obtida pelo próprio programa do forno e não recobre totalmente a superfície da plataforma (FROES et al., 2006; BULSKA et al., 1998).

Várias suposições têm sido feitas para explicar a atuação dos modificadores químicos. Uma delas sugere que a adição de elementos formadores de oxoânions a amostra e a elevação da temperatura, ocorre a formação de uma mistura de óxidos de elevada estabilidade térmica contendo óxido do analito e óxido do metal refratário. A elevação da temperatura na etapa de atomização acarreta a quebra de ligações promovendo a reconversão do óxido do metal refratário em carbetos, evolução para CO e atomização do analito livre (FROES et al., 2006).

Segundo CARBON (2007), os modificadores químicos convencionais mais utilizados para determinação de cádmio e chumbo são as misturas de Paládio/Magnésio. Porém estes modificadores são relativamente caros em relação ao modificador de $Mg(NO_3)_2$.

3.3.2 Validação de Método

A necessidade de garantir a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação. A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência (RIBANI et al., 2004).

A validação de um método pode ser dividida em:

- a) Método Normalizado: É aquele desenvolvido por um organismo de normalização ou outras organizações, cujos métodos são aceitos pelo setor técnico em questão. Por exemplo, ABNT, ASTM, ANSI, APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.
- b) Métodos não Normalizados: É aquele desenvolvido pelo próprio laboratório ou outras partes, ou adaptado a partir de métodos normalizados e validados (DOQ-DQUAL-006). Por exemplo, métodos publicados em revistas (INMETRO, 2003).

Os parâmetros de validação de métodos analíticos envolvem seletividade/especificidade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação e robustez (RIBANI et al., 2004; INMETRO, 2003; VALENTINI et al., 2007).

1) Seletividade/especificidade

O termo especificidade, muitas vezes utilizado como sinônimo de seletividade, define a capacidade do método em detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz. Já a seletividade refere-se à capacidade de detecção de substâncias.

2) Linearidade e faixa de aplicação

A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados em faixa analítica especificada. A faixa de aplicação corresponde ao intervalo entre o valor superior e inferior da substância em exame, que atenda aos requisitos de precisão e exatidão.

3) Precisão

Representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas.

4) Exatidão

Representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência; comparação de métodos; ensaios de recuperação; adição padrão.

Na ausência de material de referência foram utilizados os ensaios de recuperação. O ensaio de recuperação constitui o método mais utilizado para validação de processos analíticos. A recuperação está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra. A exatidão é expressa como erro sistemático percentual, inerente ao processo. O erro sistemático ocorre pela perda da substância devido à baixa recuperação da extração, medidas volumétricas imprecisas ou substâncias interferentes na amostra (entre outros). O estudo da recuperação consiste na "fortificação" da amostra, ou seja, na adição de soluções com diferentes concentrações do analito de interesse seguida pela determinação da concentração do analito adicionado (THOMPSON et al., 1999; BRITO et al., 2003).

Calcula-se a quantidade percentual recuperada pelo processo usando a fórmula

$$\% \text{ Recuperação} = [(A_{\text{adic.}} - A) / P_{\text{adic.}}] \times 100$$

em que A é o valor obtido, em concentração, para a amostra inicial, $A_{\text{adic.}}$ é o valor obtido para a amostra reforçada, em concentração, e $P_{\text{adic.}}$ é a concentração do padrão adicionado (BRITO et al., 2003).

5) Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção é definido como a concentração do analito que produz um sinal de três a cinco vezes a razão sinal/ruído do equipamento (INMETRO, 2003).

6) Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas. Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, utilizando a relação sinal/ruído 10:1.

7) Robustez

De acordo com o INMETRO (2003), a robustez de um método (robustness) mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Diz-se que um método é robusto quando ele não é afetado por uma modificação pequena e deliberada em seus parâmetros.

3.4 DETERMINAÇÕES POR ABSORÇÃO ATÔMICA

Entre as técnicas instrumentais, a espectrometria de absorção atômica (AAS) é amplamente utilizada na determinação de traço de metais nas mais variadas matrizes, por ser específica, altamente sensível, rápida, confiável e possibilitar a análise de amostras sem a etapa da digestão prévia (WELS e SPERLING, 1999).

A análise sem a etapa da digestão prévia da amostra por ETAAS oferece muitas vantagens sobre os procedimentos convencionais de abertura de amostras por via úmida ou seca, tais como, redução do tempo de preparo da amostra, eliminação de possíveis perdas do analito através de volatilização previamente à análise, eliminação de perdas devidas à retenção por resíduos insolúveis e, finalmente, eliminação de contaminação da amostra durante seu preparo (NOMURA et al., 2008).

FALOMIR et al. (1999) e VINAS et al. (1999) realizaram análise direta de elementos metálicos por ETAAS em leite (humano e bovino) e produtos lácteos. Na análise de leite, devido à facilidade de separação das fases lipídica e aquosa do leite não pasteurizado, o uso de um tensoativo como Triton X-100 é recomendado para garantir a homogeneidade da

amostra durante sua introdução na plataforma de L'vov. O uso de suspensões (slurries) combinando água-oxigenada-ácido nítrico-fosfatos-etanol tem sido adotado na determinação de cádmio e chumbo em leite e em alguns alimentos (VIÑAS et al., 1999).

VIÑAS et al. (2000) determinaram Se, Pb e Cd em alimentos infantis em forma de purê por ETAAS. As amostras foram analisadas na forma de suspensões contendo 0,1 % (m/v) de Triton[®] X-100, 1% (v/v) de ácido nítrico e 30% (v/v) de peróxido de hidrogênio. As suspensões foram homogeneizadas por 5 minutos. Uma alíquota de 20 µL foi injetada no forno de grafite e o modificador utilizado foi o fosfato de amônio bi-ácido (NH₄H₂PO₄). A linearidade das curvas de calibração variou de 0 a 5 ng mL⁻¹ para cádmio e de 0 a 60 ng mL⁻¹ para chumbo. Os limites de detecção obtidos foram 0,4 ng g⁻¹ para Cd e 3,4 ng g⁻¹ para Pb. O chumbo não foi encontrado em nenhuma das amostras e os valores de cádmio variaram entre 5 e 10 ng g⁻¹.

ALEIXO et al (2000) determinaram a quantidade de selênio em água de coco e leite de coco. Foram preparadas suspensões das amostras utilizando uma mistura (1:4 v/v) de amins terciárias solúveis em água (10% v/v) Pd como modificador de matriz. A concentração nas amostras de água de coco variou entre 6,5 e 21,0 µg L⁻¹, no leite de coco 24,2 e 25,1 µg L⁻¹ e o percentual de recuperação oscilou entre 99,5-102,3%.

NDUNG'U et al (2004) determinaram chumbo em amostras de vinagre por GFAAS e por Espectrometria de Massa em Plasma (ICP - MS). As determinações foram feitas com e sem etapa prévia de digestão da amostra. Os resultados mostram que para ambas as técnicas houve uma provável perda de analito para as amostras submetidas à etapa de digestão como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação da concentração de chumbo em vinagres balsâmico, por GFAAS e ICP-MS, com e sem digestão com HNO₃. Fonte: NDUNG'U et al., 2004).

Vinagre	Concentração de chumbo ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	Diluição Simples		Digestão com Ácido Nítrico	
	ETAAS	ICP-MS	ETAAS	ICP-MS
Balsâmico - 1	595 ± 18	447 ± 7	319 ± 9	306 ± 6
Balsâmico - 2	653 ± 14	205 ± 5	198 ± 7	174 ± 2
Balsâmico - 3	277 ± 38	68 ± 16	61 ± 7	60 ± 5
Balsâmico - 4	349 ± 4	109 ± 17	99 ± 9	95 ± 4

PINTO et al. (2005) investigaram diferentes substâncias para atuarem como modificadores químicos na determinação direta de cádmio em soro e urina humanos sem digestão prévia das amostras. A preparação da amostra foi feita diretamente nos copos do amostrador automático por diluição 1:4 de soro e 1:1 de urina com ácido nítrico 1% v/v contendo 0.02% v/v de cloreto de tricetil metil amônio (CTAC). Análises de soro e urina fortificados mostraram recuperações que variaram entre 99,3 e 103,2 com um desvio padrão relativo (RSD, n=3) menor que 12% para soro e entre 93,1 e 102,2% com um RSD menor que 3% para urina. O limite de detecção (k=3, n=10) foi de 8 e 9 pg para soro e urina, respectivamente.

GARCÍA et al. (2007) determinaram teores de fósforo em amostras de mel, leite e alimentos infantis através de suspensões preparadas em meio contendo 50% v/v de concentrado de peróxido de hidrogênio, 1% v/v ácido nítrico concentrado, 10% m/v glicose e 5% m/v de sacarose e

100 mg l⁻¹ de potássio e introduzidos diretamente no forno. Os resultados obtidos foram comparados com uma metodologia recomendada e com materiais de referência certificados sendo estes bastante satisfatórios.

AJTONY et al (2008) determinaram arsênio, cádmio, cobre e chumbo em várias amostras de vinho injetadas diretamente no forno de grafite em conjunto com o modificador químico de Pd + Mg. A importância das determinações, nas amostras analisadas, será tratada nos itens a seguir.

3.4.1 Açúcar

O açúcar se destina, principalmente, a adoçar bebidas e alimentos, sendo obtido a partir do beneficiamento de méis cristalizáveis da cana e da beterraba e, em importância menor, de outros vegetais. O açúcar extraído da cana é conhecido desde tempos bastante remotos (ALCOPAR, 2009).

A princípio, o açúcar era empregado, quase que exclusivamente, na Medicina. Mais tarde comprovaram-se suas qualidades de alimento fundamental, inteiramente digestível pelo organismo humano, proporcionando calor e energia, constituindo ingrediente básico na formação de gordura (INMETRO, 1999).

A cana contém de 73 a 76% de água e 24 a 27% de sólidos, sendo que de 10 a 17% são sólidos solúveis e 11 a 16 % são fibras. Considerando a baixa concentração dos metais cádmio e chumbo e a complexidade do açúcar, que é essencialmente composto por material orgânico, como glicose (2-4%), sacarose (70-88%), frutose (2-4%), sais de ácidos inorgânicos e orgânicos, proteínas, amido, goma, ceras e gorduras. A determinação de metais nessa matriz não é trivial (QUINÁIA e NÓBREGA, 2000; ALCOPAR, 2009).

O conteúdo de metais em cana de açúcar é variável e dependente da região de cultivo. Quanto maior for o número de processos envolvidos no tratamento para refino, menor será a quantidade de metais encontrados no açúcar. O processo de refino do açúcar de cana envolve três etapas de clarificação (fosfatação, talo-fosfatação e carbonação) seguidas por procedimentos combinados com resinas de troca iônica e carvão ativo (QUINÁIA E NÓBREGA, 2000). Além disso, os açúcares (como glicose, frutose) são classificados e reconhecidos geralmente como ingredientes de alimentos seguros. Devido ao seu uso diário, existe alta preocupação sobre a contribuição desses alimentos para a ingestão dietética total de vestígios de metais que podem estar presentes como contaminantes. No entanto, estes alimentos também servem como fontes potenciais de exposição a metais, tais como o cádmio, cobre e estanho. Especial atenção centrou-se sobre o chumbo e o cádmio, devido ao aumento do conhecimento dos efeitos adversos para a saúde em vários níveis de exposição (IOANNIDOU, 2005).

O aumento anormal das concentrações destes metais pesados na cana de açúcar de algumas áreas pode ser resultante da deposição atmosférica e da aplicação de fertilizantes, corretivos, agrotóxicos (NÚÑEZ et al. 1999), água de irrigação (RAMALHO et al., 1999) e resíduos orgânicos e inorgânicos (SOBRINHO et al., 1999)

Determinação de metais em alimentos ricos em açúcar tem sido um desafio analítico devido à interferência decorrentes da matriz. O pré-tratamento da amostra é geralmente necessário para destruir a matriz orgânica e extrair os íons metálicos ligados a complexos orgânicos. Ioannidou et al. (2005) determinaram a concentração de Pb, Cd, Cu, Cr, Co, Ni, Mn e Zn por ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. THURAYA et al. (1987) e SANCHO et al. (2000) determinaram a concentração de vários metais pesados por Voltametria de Redissolução.

3.4.2 Sal Refinado

O consumo de sal no Brasil é considerado abusivo e perigoso. O consumo per capita chega a doze gramas diários, um absurdo. De acordo com a Organização Mundial de Saúde, o consumo individual não deve exceder dois gramas diários (MOLINA et al., 2003). Desta forma evidencia-se a necessidade de estudos de contaminação do sal pelos elementos cádmio e chumbo utilizando o modificador químico $Mg(NO_3)_2$ diferente dos habituais modificadores citados anteriormente.

O sal de cozinha ou sal comum é formado principalmente por cloreto de sódio e era, até pouco tempo atrás, um importante conservante alimentar, e em séculos passados sua importância para este fim era ainda maior. A tal ponto chegava sua importância, que foi até mesmo usado como forma de pagamento no período romano, sendo esta a origem da palavra "salário". Por este motivo as explorações de sal chegaram a ter valor estratégico, inclusive tendo sido criadas vilas fortificadas para defender as regiões produtoras do mesmo. Historicamente a exploração de sal se realizava em salinas das zonas costeiras e dos mananciais de água salgada (que atravessam depósitos de sal no subsolo). Atualmente os depósitos subterrâneos passaram a ser explorados através de minas e com isto as salinas de manancial foram perdendo importância e sendo abandonadas durante o século XX. Existem também enormes quantidades de cloreto de sódio em antigos mares ou lagos salgados que sofreram evaporação. Um exemplo disso é o Salar de Uyuni, na Bolívia, uma imensa planície branca devido ao sal cristalizado, e que foi um dia o fundo de um mar que secou. O sal é produzido em diversas formas: sal não refinado (como o sal marinho), sal refinado (sal de cozinha), e sal iodado. É um sólido cristalino e branco nas condições normais. Cloreto de sódio e outros íons tais com K^+ e Ca^{2+} são os principais componentes do sal, os

quais são necessários na dieta humana. O sal está envolvido na regulação da quantidade de água do organismo (MEDEIROS, 2004).

A determinação direta de traços dos metais cádmio e chumbo presentes em soluções que contêm elevadas concentrações dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} por GFAAS, não é uma tarefa tão simples devido a interferências destes que provocam alta absorção de radiação de fundo e ruídos na linha de base. Estas interferências podem ser minimizadas, geralmente, através de uma modificação química da matriz de cloreto levando a uma menor interferência daquelas espécies (NOMURA, 2004).

No caso de determinações de Pb, modificadores químicos como o Pd são utilizados para este fim. Este procedimento não pode ser utilizado no caso do Cd, porque o efeito suspensivo não é suficiente para eliminar as espécies de sódio sem perdas do analito. Portanto, uma segunda forma pode ser utilizada, aumentando a volatilidade do elemento e selecionando uma temperatura baixa na atomização a fim de obter uma boa separação do analito e da vaporização do sódio. Isto pode geralmente ser conseguida com o uso de ácidos orgânicos como o ácido ascórbico ou ácido oxálico; estes ácidos promovem uma menor temperatura de atomização de Cd e Pb em soluções salinas e uma diminuição de absorção do sinal de fundo do NaCl, particularmente com o uso de ácido oxálico (CARBON e BIHAN, 1992). No entanto, os ácidos orgânicos levam também aos produtos de decomposição e, eventualmente, a produção de resíduos de carbono no atomizador (CARBON, 2002).

Centenas de substâncias entram nos oceanos através de deflúvio superficial urbano, atividades industriais, agrícolas ou domésticas, e muitas delas podem conter metais pesados contaminando a água do mar, peixes e sedimentos (SELLANES et al., 2002).

3.4.3 Água de Coco Industrializada

A água de coco é uma bebida saborosa, bastante popular no Brasil e em outros países tropicais. É intensamente utilizada como alimento terapêutico, apresenta alto valor nutricional (contém vários sais minerais e açúcares), possuindo uma composição química adequada para a reidratação de pacientes com problemas gastrointestinais (SOUSA et al., 2006).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de coco verde e a região Nordeste destaca-se pela produção e consumo, sendo responsável por 75% da produção nacional (FERREIRA et al., 2002). O país produziu uma quantidade de 1,9 bilhões de coco verde em 2004, ficando atrás da Índia, terceiro maior produtor mundial. O agronegócio do produto no Brasil destaca-se principalmente pelo consumo do líquido do fruto in natura, porém são conhecidas mais de 360 modalidades de aproveitamento industrial. (CARRIJO et al., 2002).

O coco verde pode ser uma boa fonte de minerais na alimentação, sendo um produto barato e abundante em regiões tropicais, como é o caso no nordeste brasileiro. A água de coco é utilizada como uma bebida saborosa e nutritiva e o leite de coco é um dos principais ingredientes na preparação de sobremesas, bebidas e molhos. Contudo, do ponto de vista nutricional, o coco usado na alimentação não tem recebido intensos estudos. Mas o consumo per capita de água de coco ainda é muito pequeno. O volume médio anual consumido pelo brasileiro (130 mL) se iguala ao do uísque, segundo pesquisa divulgada pela Amacoco, maior produtora nacional do produto em caixinha (RIPARDO, 2004).

A água de coco é considerada um isotônico natural por ser rica em minerais. A presença de eletrólitos tais como sódio e potássio na água de coco possibilita uma absorção mais rápida, recuperando as perdas destes minerais através da urina e da pele. Além disso, a água de coco é a única

bebida isotônica natural disponível comercialmente. Portanto, é ideal para repor o líquido perdido depois das atividades físicas e para a recuperação nos casos de desidratação por ser um excelente soro vegetal. A análise de seus componentes químicos é limitada e restrita a certos constituintes. A composição da água de coco e da polpa, depende de fatores como a variedade da palmeira, grau de maturação e natureza do solo no qual o fruto cresceu (SEOW E GWEE, 1997).

Tendo em vista esses aspectos, estudos relacionados à monitoração de espécies presentes nessa bebida são importantes para avaliar sua composição química e nutricional (MERTZ, 1987). Os poucos trabalhos publicados sobre a água do coco brasileira dão maior ênfase a macronutrientes e espécies orgânicas e, além disso, são raros os estudos que contemplam a água de coco processada. Pesquisas sobre as espécies inorgânicas, incluindo micronutrientes minerais, também devem ser consideradas, pois estas espécies possuem um valor tóxico ou essencial, dependendo da concentração em que se encontram (SOUSA et al. 2006).

No Brasil, além do seu consumo diretamente do fruto, tem-se verificado um aumento na comercialização da água de coco processada e, neste caso, pode ocorrer uma alteração no seu valor nutricional devido à perda e/ou contaminação inerentes ao processo.

Trabalhos sobre metais em água de coco processada no Brasil tem se resumido a determinações multielementar de Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, B, Al, P, S, Cd e Pb utilizando a técnica do ICP – OES (SOUSA et al., 2005; SOUSA et al., 2006). A GFAAS (Graphite furnace atomic absorption spectrometry) foi utilizada por ALEIXO et al. (2000) para determinação de selênio.

Capítulo 4

METODOLOGIA

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAS

As amostras foram coletadas em diversos supermercados nas cidades de João Pessoa e Campina Grande sendo escolhidas 4 (quatro) marcas e 4 (quatro) lotes diferentes para as amostras de açúcar refinado. Foram escolhidas 3 (três) marcas e 4 (quatro) lotes diferentes de sal refinado e da água de coco industrializada. Todas as análises foram feitas em triplicata.

Para garantir a homogeneidade das amostras de açúcar e sal refinado, as mesmas foram submetidas ao uso da técnica do cone e da quarta parte para reduzir o volume da amostra. As amostras foram empilhadas em forma de cone e cortadas em quatro partes iguais. Dois quartos opostos eram descartados e os outros dois foram novamente empilhados e repetido o processo até se obter a quantidade a ser manipulada no laboratório.

a) Açúcar Refinado e Sal de cozinha refinado

Foram pesados cerca de 4 gramas, com precisão de 0,1 mg, de cada amostra de açúcar e 5 gramas, com precisão de 0,1 mg, para as amostras de sal em becker de polietileno, adicionados 2 ml de ácido nítrico, transferidos para um balão de 100 ml e completado o volume. A adição do ácido nítrico visava submeter as amostras as mesmas condições em que se encontram os padrões e também evitar a formação de hidróxidos que interfeririam no resultado da análise.

b) Água de coco industrializada

Foi transferido um volume de 25 ml de água de coco, acrescentado 2 ml de ácido nítrico num balão volumétrico de 100 ml e completado seu volume com uma solução de Triton X-100 a 10% .

4.2 REAGENTES

- Solução Padrão de chumbo para Absorção Atômica TraceSELECT® Ultra 1000 mg/L em 2% ácido nítrico Sigma-Aldrich. Foi preparado uma solução de Pb a 50 µg/L e volumes apropriados e combinados pelo autostrador foram injetados no tubo de grafite de modo a se obter as soluções com concentrações de 10, 16, 25, 30 e 50 µg/L;
- Solução Padrão de Cádmio para Absorção Atômica TraceSELECT® Ultra 1000 mg/L em 2% ácido nítrico Sigma-Aldrich. Foi preparado uma solução de Cd a 10 µg/L e volumes apropriados e combinados pelo autostrador foram injetados, no tubo de grafite, de modo a se obter as soluções com concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 µg/L.
- Água de alta pureza, com resistividade de 18,2 MΩ cm, obtida pelo sistema Milli-Q® (Millipore).
- Magnésio Modificador de Matriz para Absorção Atômica em ~17% ácido nítrico (Fluka). Foi injetado um volume de 6 µL do modificador de modo que este volume continha 10 µg de Mg;
- Ácido Nítrico para Análises de Traços TraceSELECT® ≥69.0% Sigma-Aldrich
- Triton® X-100 Sigma-Aldrich
- As soluções padrões de Pb e Cd foram diluídas nas amostras de modo a conseguir a fortificação das amostras em três concentrações diferentes. O critério de aceitação estabelecido para este parâmetro no método estudado foi o de porcentagem de recuperação entre 95-105 %.

4.3 EQUIPAMENTOS

- Espectrômetro de Absorção Atômica, marca Shimadzu, modelo AA-6300, com correção do Background por Lâmpada de Deutério. Forno de grafite (GFA – EX7i) e amostrador automático (ASC 6100) (Figura 9). Argônio ultra puro foi utilizado como gás de fluxo interno. A lâmpada utilizada para cádmio foi a de cátodo oco (HCL) com linha de ressonância 228,8 nm. Para a determinação de chumbo, uma lâmpada de cátodo oco (HCL) com linha de ressonância 283,3 nm foi empregada.



Figura 8 - Visão superior do autoamostrador ASC – 6100 (SHIMADZU CORPORATION).

- Pipetas automáticas Gilson de 2 a 100 μL
- Purificador de água: Milli-Q (Millipore)

4.4 LIMPEZA DO MATERIAL

Todo material foi imerso em solução de detergente por pelo menos 3 horas. Em seguida, este foi enxaguado com água corrente e depois água destilada por 3 vezes. O material foi então imerso em solução de HNO_3

10% (v/v) por 24 horas. Após o enxágue por, no mínimo, 7 vezes com água deionizada, o material foi colocado para secar em posição invertida e ao abrigo de poeira.

4.5 PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS

Para obtenção da curva analítica foram injetadas 6 soluções padrões de concentrações diferentes e o branco onde foi utilizada água Milli-Q®. Foram obtidos suas respectivas absorbâncias. Os volumes injetados foram de 20 µL do padrão com 6 µL do modificador químico Mg(NO₃)₂. Nas Figuras 9 e 10 pode ser observada uma forte correlação entre a absorbância e as concentrações dos padrões sendo eles de 0,996 e 0,9979 para as curvas obtidas com os padrões de chumbo e cádmio, respectivamente.

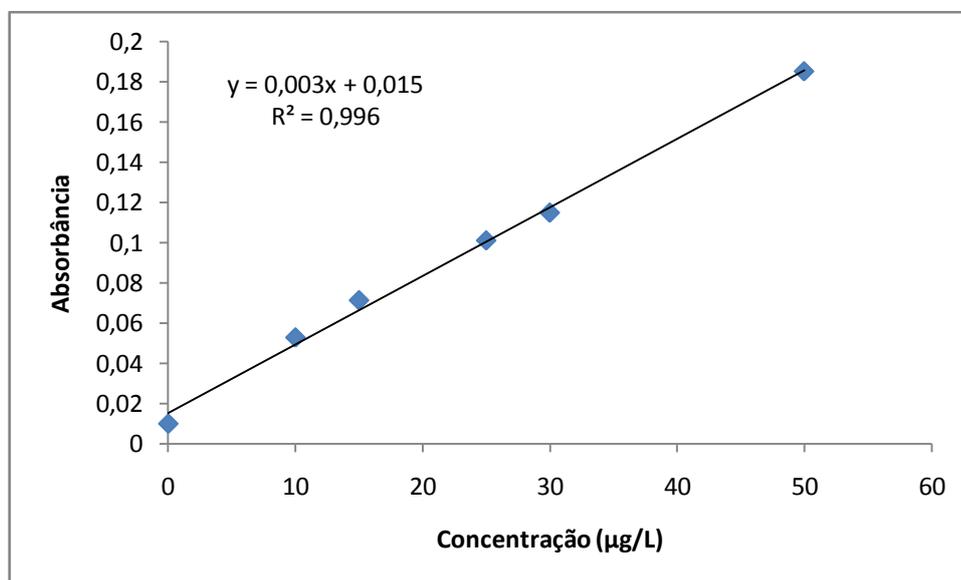


Figura 9 – Curva analítica para os padrões de chumbo.

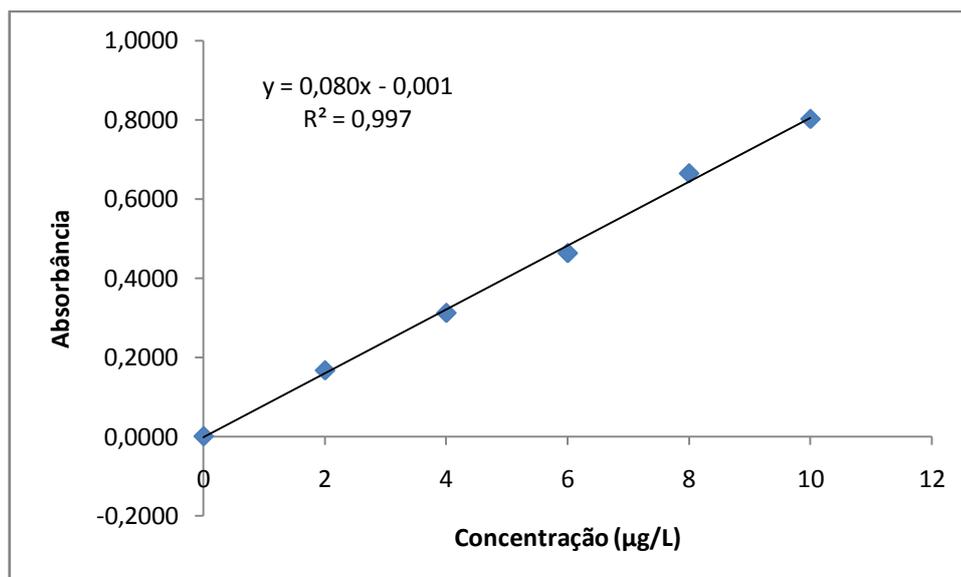


Figura 10 - Curva analítica para os padrões de cádmio.

O limite de detecção de cada metal foi determinado como a menor quantidade que gerasse um sinal correspondente a cinco vezes ao ruído (INMETRO, 2003). O limite de quantificação foi determinado como a menor concentração que produzisse um sinal dez vezes maior que o limite de detecção. As Tabelas 3 e 4 mostram os valores dos limites de detecção e quantificação para os elementos chumbo e cádmio.

Tabela 3 – Limites de Detecção e Quantificação para o chumbo.

Parâmetro	Resultado
Limite de Detecção (µg/L)	0,3
Limite de quantificação (µg/L)	2

Tabela 4 - Limites de Detecção e Quantificação para o Cádmio.

Parâmetro	Resultado
Limite de Detecção (µg/L)	0,1
Limite de quantificação (µg/L)	1

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OTIMIZAÇÃO DA PROGRAMAÇÃO DO FORNO DE GRAFITE E RESULTADOS PARA AS AMOSTRAS DE AÇUCAR

Esta etapa do estudo fez-se necessária, pois a programação do forno indicada pelo fabricante do equipamento não se mostrou adequada. Esta não adequação pode ser explicada pela grande concentração de matéria orgânica, nas amostras de açúcar refinado, que poderia ter interferido na secagem, de forma não apropriada, da amostra e conseqüentemente, afetando de forma negativa o sinal analítico. Observou-se que se a etapa de secagem não fosse adequada, antes da etapa de pirólise, a amostra borbulhava dentro do forno de grafite. Em conseqüência da não adequação da programação de temperatura do forno de grafite, foram aplicadas diferentes combinações de temperatura e tempo para as etapas de secagem e atomização da amostra.

Tabela 5 - Programação do forno de grafite para a determinação de chumbo em amostras de açúcar refinado.

Etapa	Temperatura (°C)	Modo de aquecimento.	Tempo (s)	Fluxo de gás (ml/min)
Secagem	50	Rampa	40	0,3
Secagem	80	Rampa	20	0,3
Secagem	120	Rampa	10	0,3
Secagem	400	Rampa	10	0,3
Calcinação	800	Step	3	0,3
Atomização	1800	Step	2	–
Limpeza	2500	Step	2	1,0

Vários ensaios foram realizados para otimização da programação de aquecimento do forno. A melhor condição de secagem encontrada é mostrada na Tabela 5 juntamente com a programação adequada do forno.

A Tabela 5 mostra dois modos de condições de aquecimento: Rampa e Step. Uma rampa atingirá a temperatura desejada ao final do tempo estabelecido enquanto que a Step manterá o forno na temperatura escolhida durante todo o tempo estabelecido.

A Figura 11 mostra a relação da absorbância em função da temperatura de atomização após a adição do modificador químico nas amostras de açúcar refinado para determinação de chumbo.

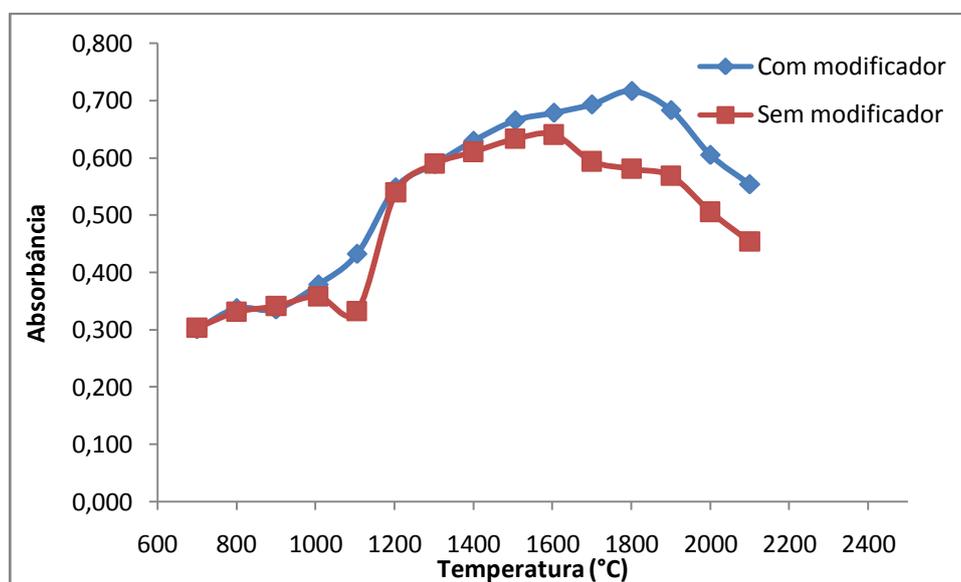


Figura 11 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de chumbo em amostras de açúcar refinado.

Foi injetada no forno de grafite uma quantidade de 20 μL da solução contendo a amostra, contaminadas artificialmente com chumbo, juntamente com 6 μL do modificador químico $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e outra amostra contaminada artificialmente sem a adição do modificador, para realizar a otimização da temperatura de atomização. Uma varredura foi feita variando a temperatura de 700 a 2200 $^{\circ}\text{C}$, sendo feitas leituras de

absorbância a cada 100°C, para amostra com e sem adição do modificador em função da absorbância. Com este resultado percebe-se que a absorbância aumenta claramente com o aumento da temperatura até 1800 °C onde, após esta temperatura, começa a diminuir. A Figura 12 mostra que a melhor temperatura de atomização foi de 1800 °C. O modificador químico, $Mg(NO_3)_2$, apresentou-se de forma satisfatória elevando a temperatura de atomização do chumbo em 200°C, visto que a temperatura de atomização da amostra sem o modificador foi de 1600°C.

De forma análoga aos ensaios das amostras para determinação de chumbo, o programa de aquecimento determinado pelo fabricante para quantificação de cádmio não se mostrou adequado. Como mencionado anteriormente, a amostra borbulhava dentro do tubo comprometendo o sinal analítico. Vários ensaios foram realizados para otimização da programação de aquecimento do forno de grafite até se chegar aos valores mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Programação do forno de grafite para a determinação de cádmio em amostras de açúcar

Etapa	Temperatura (°C)	Modo de aquecimento.	Tempo (s)	Fluxo de gás (ml/min)
Secagem	80	Rampa	20	0,3
Secagem	150	Rampa	10	0,3
Secagem	250	Rampa	10	0,3
Calcinação	500	Rampa	10	0,3
Calcinação	500	Step	3	0,3
Atomização	1600	Step	2	–
Limpeza	2500	Step	2	1,0

Foi injetada no forno de grafite uma quantidade de 20 μL da solução contendo a amostra, contaminadas artificialmente com cádmio, juntamente com 6 μL do modificador químico de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e outra amostra contaminada artificialmente sem a adição do modificador, para realizar a otimização da temperatura de atomização. Uma varredura foi feita variando a temperatura de 700 a 1900 $^\circ\text{C}$, sendo feita uma leitura de absorbância a cada 100 $^\circ\text{C}$. Com este resultado percebe-se que a absorbância aumenta claramente, para amostra com o modificador, com o aumento da temperatura até 1600 $^\circ\text{C}$ onde, após esta temperatura, começa a diminuir. A Figura 12 mostra que a melhor temperatura de atomização foi de 1600 $^\circ\text{C}$ para as amostras injetadas com modificador químico. As amostras injetadas sem o modificador obtiveram uma temperatura de pirólise de 1400 $^\circ\text{C}$. Este dado reforça a eficácia da atuação do modificador que elevou a temperatura de pirólise em 200 $^\circ\text{C}$.

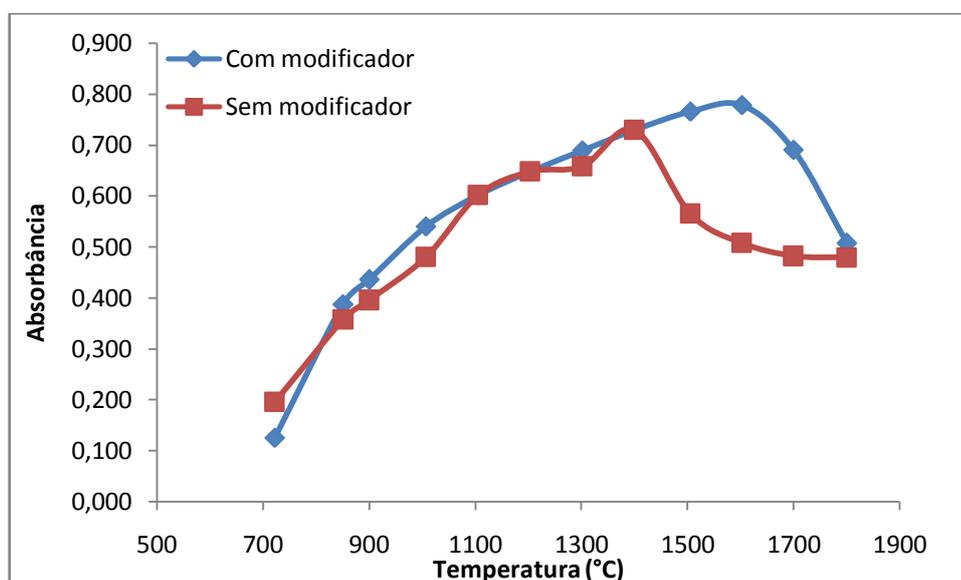


Figura 12 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de cádmio em amostras de açúcar refinado.

A Tabela 7 mostra a incidência de cádmio e chumbo nas amostras de açúcar refinado para as quatro marcas escolhidas e seus respectivos lotes.

Tabela 7 - Quantificação de cádmio e chumbo em amostras de açúcar

Marca	Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)				Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4
A	ND	ND	ND	80,75 \pm 3,02	ND	ND	ND	20,39 \pm 0,51
B	ND	13,54 \pm 0,29	25,23 \pm 0,65	ND	ND	ND	ND	ND
C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
D	ND	ND	ND	53,85 \pm 1,19	17,66 \pm 0,25	ND	ND	ND

ND = Não detectado

De acordo com os resultados pode-se observar que das quatro marcas analisadas apenas 1 (uma) não apresentou contaminação por chumbo e duas apresentaram contaminação por cádmio. A marca A apresentou, em seu lote de número 4, a amostra de maior incidência de chumbo com uma concentração de 80,75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ com um desvio médio de 3,02 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Este desvio representa um erro relativo de apenas 3,7% sugerindo que a análise teve uma boa reprodutibilidade. A marca A também apresentou, em seu lote de número 4, uma quantidade de 20,39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de cádmio com um desvio médio de 0,51 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Este desvio representa um erro relativo de apenas 2,5% indicando uma boa reprodutibilidade dos dados obtidos.

A marca B apresentou os lotes 2 e 3 contaminados por chumbo com uma concentração de $13,54 \pm 0,49$ e $25,23 \pm 0,65$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectivamente, em que estas análises obtiveram um erro relativo de 2,1%. Não foi encontrado, para os lotes analisados no laboratório, incidência de cádmio para a marca B.

A marca D apresentou em seu lote 4 uma concentração de chumbo de $53,85 \pm 1,19$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ e em seu lote 1 uma concentração de cádmio de $17,66 \pm 0,25$. Os dados obtidos para chumbo e cádmio indicaram uma boa reprodutibilidade dos dados apresentando um erro relativo de 2,0 % e 1,4 % respectivamente.

Os resultados mostraram que a marca A apresentou a maior incidência de chumbo e cádmio. Todavia as concentrações encontradas não sugerem risco à saúde dos consumidores. De acordo com a Organização Mundial da Saúde o limite tolerável para ingestão de chumbo é de 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso corpóreo/semana para adultos e 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso corpóreo/semana para crianças (WHO, 1999). Se considerarmos uma criança com um peso corpóreo de 10 Kg, seria necessário a ingestão de 3,12 Kg/semana do açúcar da marca A e lote 4 para que o mesmo oferecesse risco a saúde. Para o cádmio, a Organização Mundial da Saúde sugere como limite tolerável de ingestão 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corpóreo (p.c.) / semana, aplicável tanto para adultos como para bebês e crianças (WHO, 2004). Considerando uma criança com um peso corpóreo de 10 Kg, seria necessária a ingestão de 3,96 Kg/semana do açúcar da marca A e lote 4 para que o mesmo oferecesse risco a saúde por ingestão de cádmio.

No Brasil, em 1990, o Ministério da Saúde reviu os níveis de tolerância para chumbo em alimentos; diminuiu os níveis de aceitabilidade de chumbo de 8,0 mg/kg para 0,8 mg/kg para a maioria dos alimentos (Brasil, 1990).

Para o cádmio a legislação brasileira estabelece como limite máximo de tolerância 1,0 mg/kg (Brasil, 1998)

A contaminação das amostras de açúcar refinado por chumbo e cádmio pode ser advinda de várias fontes dentre elas, a deposição atmosférica, aplicação de fertilizantes, corretivos, agrotóxicos, água de irrigação, resíduos orgânicos e inorgânicos ou intrínseca ao próprio processo de refino.

O percentual de recuperação para as amostras de açúcar refinado foi de 97,2% e 98,4% para os metais chumbo e cádmio respectivamente. Esses resultados mostram uma apropriada exatidão no processo analítico visto que o percentual de recuperação reflete a quantidade do analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra.

A recuperação é realizada adicionando a substância em pelo menos três diferentes concentrações, por exemplo, próximo ao limite de quantificação, próximo à concentração máxima permitida pelo método em teste e em uma concentração próxima à média da faixa de uso do método.

As concentrações de recuperação para o chumbo em amostras de açúcar foram de 2, 25 e 50 µg/L. Pelo estudo da regressão linear (Figura 13) pode-se verificar se as recuperações apresentam distribuição linear com relação aos níveis de fortificação (os coeficientes de correlação fornecem a informação relativa a esse aumento proporcional). Cabe ressaltar que, segundo POLESE et al. (2002), os parâmetros mais importantes nesse estudo são os coeficientes angulares e lineares das retas. Considerando que se pretende comprovar que são obtidas recuperações numericamente iguais às concentrações de fortificação, o coeficiente linear deve ser o mais próximo possível de zero e o coeficiente angular próximo a 1.

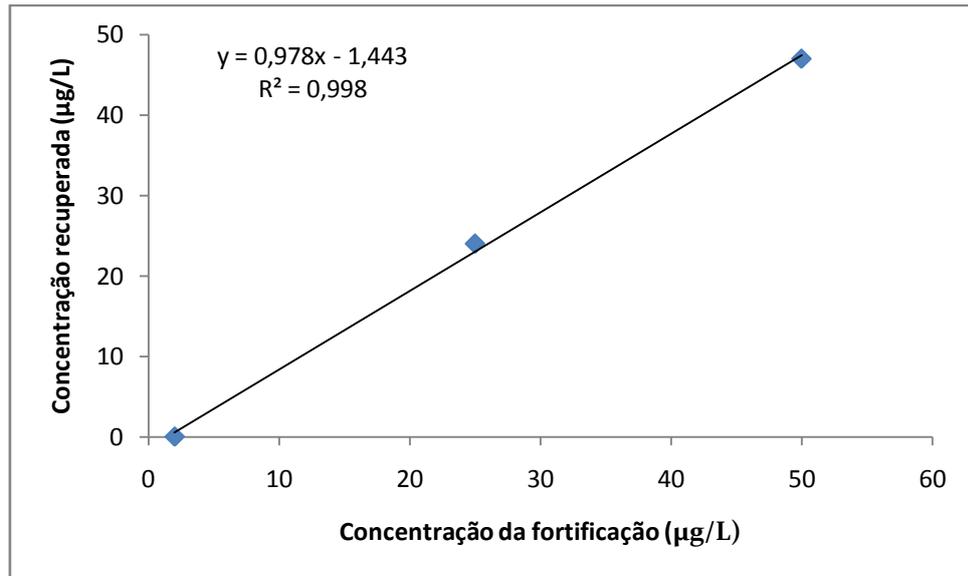


Figura 13 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com chumbo nas amostras de açúcar refinado, com níveis variando entre 2 e 50 µg/L.

As concentrações de recuperação para o cádmio em amostras de açúcar foram de 2, 5 e 10 µg/L. A Figura 14 mostra que a recuperação também foi satisfatória para o cádmio em açúcar refinado e que o coeficiente angular foi mais próximo da unidade o coeficiente linear mais próximo de zero denotando uma sensível melhora na recuperação.

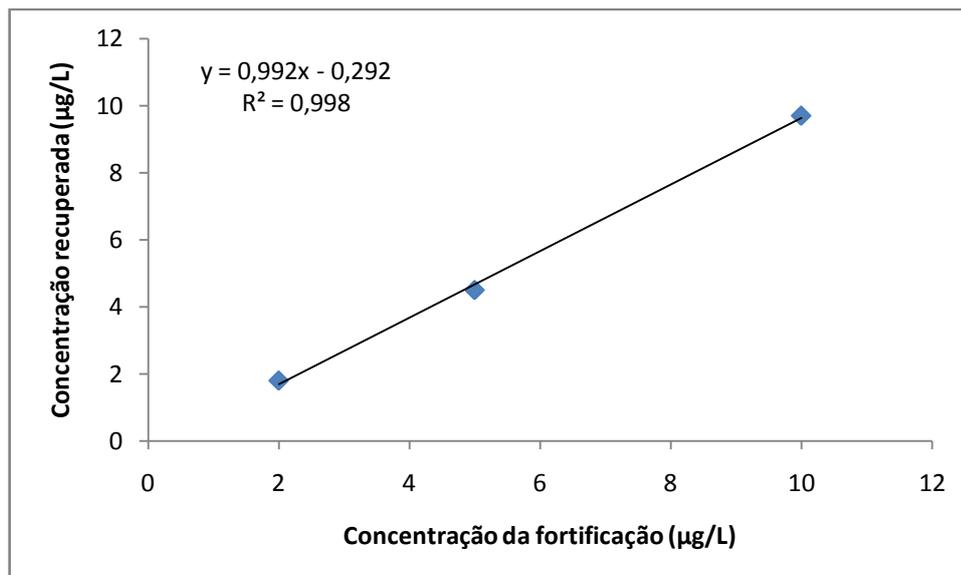


Figura 14 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com cádmio nas amostras de açúcar refinado, com níveis variando entre 2 e 10 µg/L.

As retas construídas (Figuras 14 e 15) mostram excelentes coeficientes de correlações indicando também uma considerável recuperação.

Os resultados obtidos demonstram a necessidade de se monitorar a concentração desses metais pesados nas amostras de açúcar refinado devido ao seu grande consumo e possíveis fontes de contaminação, pois do total de amostras analisadas 25% estavam contaminadas por chumbo e 12,5% estavam contaminadas pelo cádmio.

5.2 OTIMIZAÇÃO DA PROGRAMAÇÃO DO FORNO DE GRAFITE E RESULTADOS PARA AS AMOSTRAS DE SAL DE COZINHA REFINADO.

Vários ensaios foram realizados para otimização da programação de aquecimento do forno, pois foi observado que a programação oferecida pelo fabricante não apresentava uma boa relação sinal/ruído. Durante a atomização foi observado um considerável valor de background

provavelmente por uma secagem e/ou calcinação não adequada ou, provavelmente, devido à presença do íon Na^+ que é um dos componentes principais do sal de cozinha. A melhor programação de aquecimento foi encontrada de forma mostrada na Tabela 8.

Tabela 8 - Programação do forno de grafite para a determinação de chumbo em amostras de sal.

Etapa	Temperatura (°C)	Modo de aquecimento.	Tempo (s)	Fluxo de gás (ml/min)
Secagem	120	Rampa	30	0,3
Secagem	400	Rampa	10	0,3
Calcinação	800	Step	5	0,3
Atomização	2000	Step	2	–
Limpeza	2500	Step	2	1,0

A Tabela acima mostra dois modos de condições de aquecimento: Rampa e Step. Uma rampa atingirá a temperatura desejada ao final do tempo estabelecido enquanto que a Step manterá o forno na temperatura escolhida durante todo o tempo estabelecido.

A Figura 15 mostra a relação da absorbância em função da temperatura de atomização com adição do modificador químico.

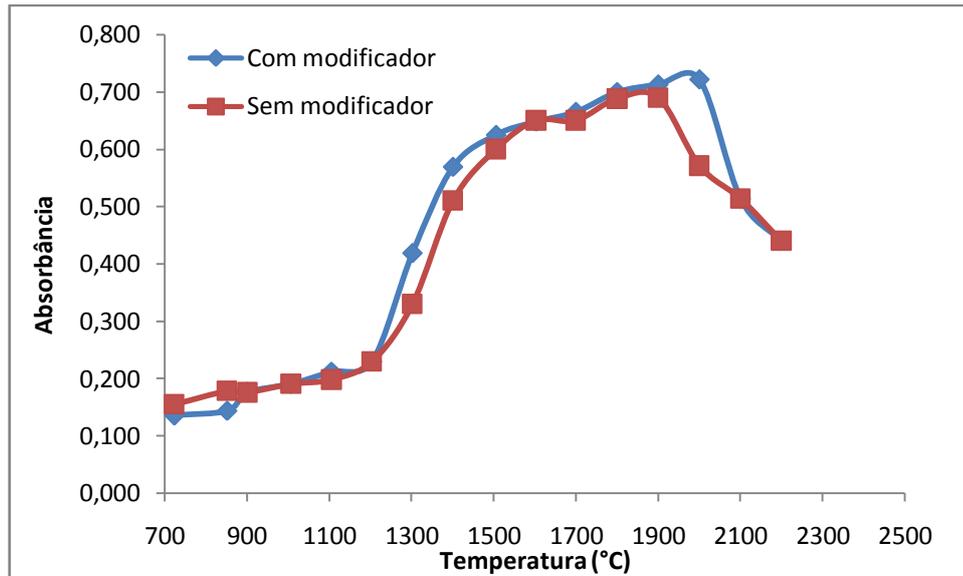


Figura 15 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de chumbo em amostras de sal refinado.

Foi injetada no forno de grafite uma quantidade de 20 μL da solução contendo a amostra, contaminadas artificialmente com chumbo, juntamente com 6 μL do modificador químico de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e outra amostra contaminada artificialmente sem a adição do modificador, para realizar a otimização da temperatura de atomização. Uma varredura foi feita variando a temperatura de 700 a 2300 $^{\circ}\text{C}$, sendo feita uma leitura de absorbância a cada 100 $^{\circ}\text{C}$ para amostras com e sem adição do modificador químico. Com este resultado percebe-se que o valor da absorbância só começa a aumentar de forma significativa a partir de 1000 $^{\circ}\text{C}$ com seu pico máximo a uma temperatura de 2000 $^{\circ}\text{C}$ para a amostra com modificador. Logo após começa a diminuir de forma expressiva. A Figura 16 mostra que a melhor temperatura de atomização foi de 2000 $^{\circ}\text{C}$. Os dados mostram que o modificador químico $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ atuou de forma satisfatória pois para amostra injetada sem o modificador a temperatura de atomização do chumbo seria de 1900 $^{\circ}\text{C}$ denotando um aumento 100 $^{\circ}\text{C}$ na temperatura de atomização em relação a amostra sem o modificador químico.

De forma semelhante à análise de chumbo, vários ensaios foram realizados para otimização da programação de aquecimento do forno, pois foi observado que a programação oferecida pelo fabricante não apresentava uma boa relação sinal/ruído. Durante a atomização foi observado um considerável valor de "background" provavelmente por uma secagem e/ou calcinação não adequada. A melhor programação de aquecimento foi encontrada de forma mostrada na Tabela 9.

Tabela 9 - Programação do forno de grafite para a determinação de cádmio em amostras de sal refinado.

Etapa	Temperatura (°C)	Modo de aquecimento.	Tempo (s)	Fluxo de gás (ml/min)
Secagem	120	Rampa	20	0,3
Secagem	250	Rampa	10	0,3
Calcinação	500	Rampa	10	0,3
Calcinação	500	Step	3	–
Atomização	1800	Step	2	–
Limpeza	2500	Step	2	1,0

A Tabela acima mostra dois modos de condições de aquecimento: Rampa e Step. Uma rampa atingirá a temperatura desejada ao final do tempo estabelecido enquanto que a Step manterá o forno na temperatura escolhida durante todo o tempo estabelecido.

A Figura 16 mostra a relação da temperatura de atomização, para a amostra com a absorbância com adição do modificador químico.

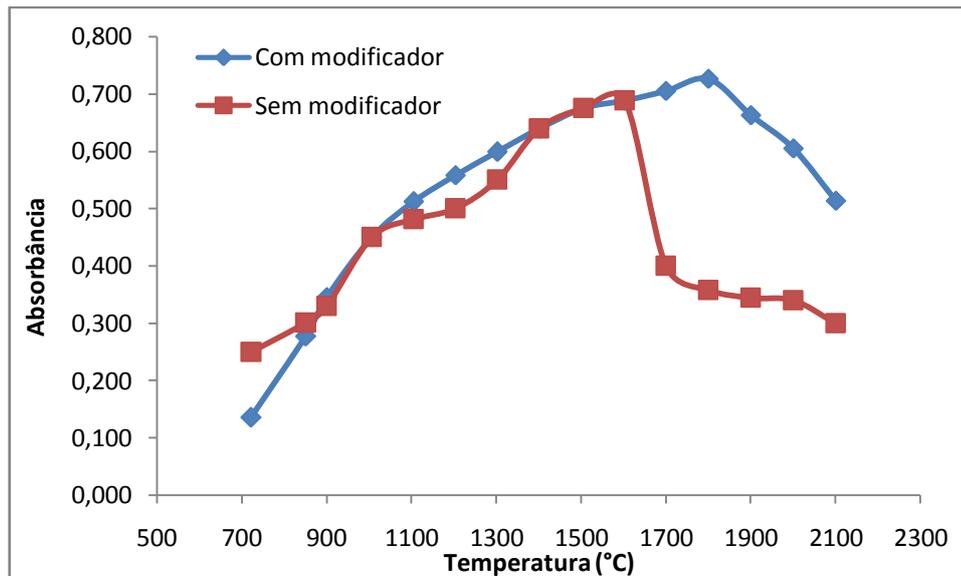


Figura 16 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de cádmio em amostras de sal refinado.

Foi injetada no forno de grafite uma quantidade de 20 μL das amostras de sal refinado, contaminadas artificialmente com cádmio, juntamente com 6 μL do modificador químico de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e outra amostra contaminada artificialmente sem a adição do modificador para realizar a otimização do programa do forno. Uma varredura foi feita variando a temperatura de 700 a 2300 $^{\circ}\text{C}$, sendo feita uma leitura de absorbância a cada 100 $^{\circ}\text{C}$ para amostra com e sem adição do modificador químico. Com este resultado percebe-se que o valor da absorbância chega a seu pico máximo a uma temperatura de 1800 $^{\circ}\text{C}$ sendo esta sua temperatura ideal para atomização das amostras de sal refinado. A temperatura de atomização, para o cádmio, com a amostra sem o modificador, foi de 1600 $^{\circ}\text{C}$. A análise destes dados possibilita inferir que o modificador químico $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ operou de forma convincente na elevação da temperatura de atomização aplicando aquecimento máximo satisfazendo umas das condições conhecidas como STPF.

A Tabela 10 mostra a concentração de cádmio e chumbo em amostras de sal de cozinha refinado. A Tabela demonstra que não foi detectada incidência de cádmio nas amostras.

Tabela 10 - Quantificação de cádmio e chumbo em amostras de sal refinado de cozinha.

Marca	Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)				Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4
A	ND	$85,04 \pm 3,03$	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B	ND	$13,54 \pm 0,13$	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C	ND	ND	ND	$30,58 \pm 0,41$	ND	ND	ND	ND

ND = Não detectado

A marca A apresentou, em seu 2º lote a maior concentração de chumbo entre as amostras analisadas. Uma concentração de $85,04 \pm 3,03 \mu\text{g}/\text{kg}$ de chumbo foi encontrada levando a um erro relativo de 3,5% apontando uma boa reprodutibilidade nas 3 amostras analisadas. A concentração encontrada não sugere risco à saúde dos consumidores. De acordo com a Organização Mundial da Saúde o limite tolerável para ingestão de chumbo é de $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corpóreo/semana para adultos e $25 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corpóreo/semana para crianças (WHO, 1999). Se considerarmos uma criança com um peso corpóreo de 10 Kg, seria necessária a ingestão de 2,94 Kg/semana de sal refinado da marca A e lote 2 para que o mesmo oferecesse risco a saúde.

A marca B apresentou, também em seu 2º lote, uma concentração de $13,54 \pm 0,13 \mu\text{g}/\text{kg}$ de chumbo. Este desvio gerou um erro relativo de 0,9% apresentado a melhor reprodutibilidade dentre todas as amostras analisadas.

A marca C apresentou uma concentração de $30,58 \pm 0,41 \mu\text{g}/\text{kg}$ em seu quarto lote analisado.

O percentual de recuperação para as amostras de sal refinado foram de 97,3% e 101,2% para os metais chumbo e cádmio respectivamente refletindo, novamente, uma boa exatidão do método aplicado. As concentrações de recuperação para o chumbo em amostras de sal refinado foram de 2, 25 e 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ e de cádmio foram de 2, 5 e 10 $\mu\text{g}/\text{L}$. De maneira análoga ao estudo com amostras de açúcar foi realizado um estudo para avaliar a qualidade da recuperação das amostras fortificadas mostrado nas Figuras 17 e 18. Através do estudo da regressão linear pode-se verificar se as recuperações apresentam distribuição linear com relação aos níveis de fortificação denotado pelos valores de coeficiente de correlação próximos de 1 (POLESE et al., 2002).

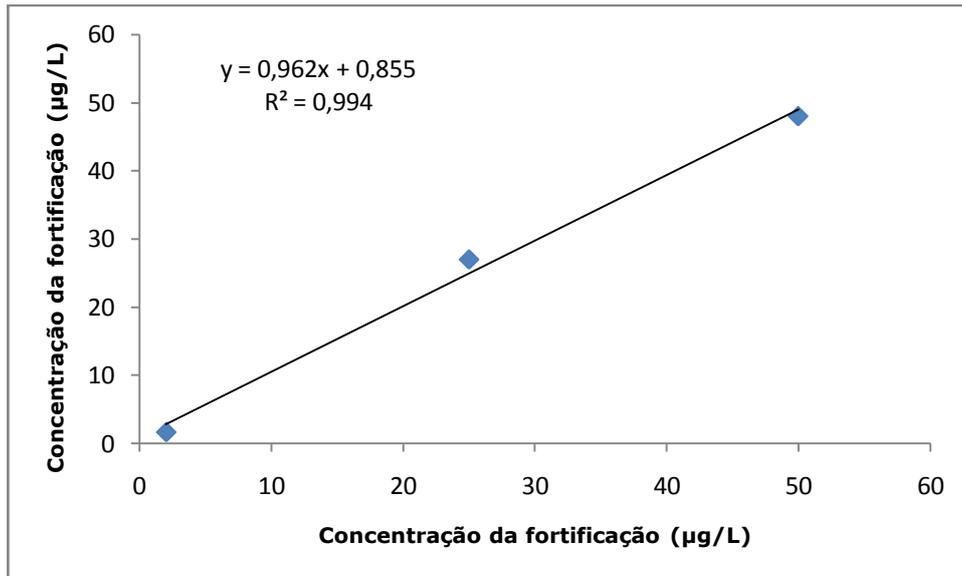


Figura 17 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com chumbo nas amostras de sal refinado, com níveis variando entre 2 e 50 µg/L.

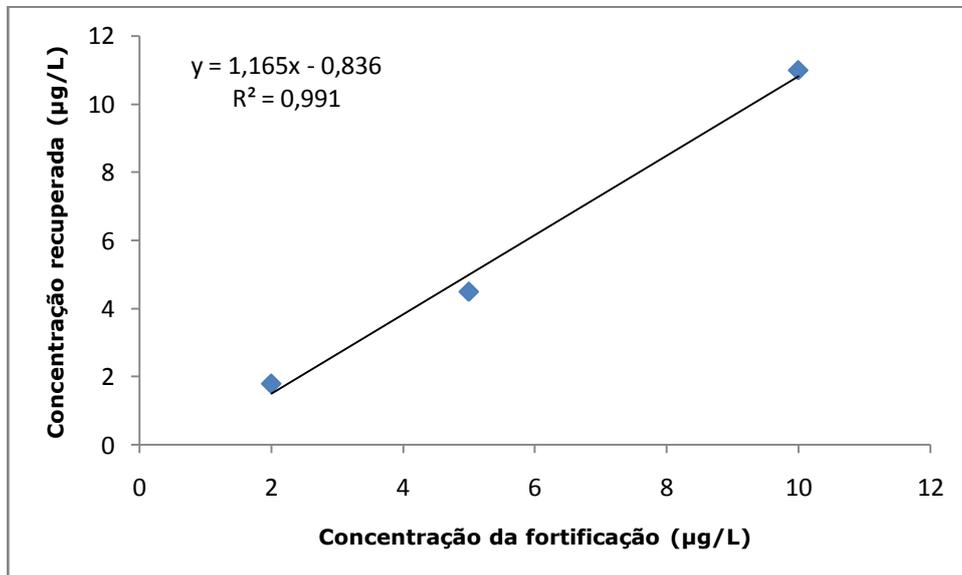


Figura 18 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com cádmio nas amostras de sal refinado, com níveis variando entre 2 e 10 µg/L.

Os resultados deste estudo mostraram que 25% das amostras de sal de cozinha refinado possuíam algum tipo de contaminação por chumbo. Esta contaminação poderia ser explicada pela contaminação da água do mar de onde vem o sal refinado ou pelo próprio processamento de refino. No entanto devido ao imenso volume dos oceanos, a concentração de metais em águas marinhas pode não ser tão elevada e, conseqüentemente, a do sal refinado (SELLANES et al., 2002). No entanto estes resultados ilustram a importância do monitoramento da contaminação em alimentos que estão cotidianamente presentes em nossos lares visto que estes metais são bioacumulativos.

5.3 OTIMIZAÇÃO DA PROGRAMAÇÃO DO FORNO DE GRAFITE E RESULTADOS PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA DE COCO INDUSTRIALIZADA

A água de coco é uma matriz complexa com consideráveis teores de sais e açúcares. Este alto teor de matéria orgânica pode obstruir o capilar do autoamostrador, alterando o volume de injeção, acumular resíduos no tubo provocando obstrução do feixe e redução de sua vida útil (ALEIXO et al., 2000). Durante os experimentos foi observado esta formação de resíduos e um alto sinal de fundo que pode ser explicado pela complexidade da matriz.

Devido a esta complexidade a injeção com diluição simples não foi possível pois não havia uma coerência com os dados e os teores de recuperação foram baixos com média de 60%. Por isso foi necessário um estudo de diluições para realizar as análises com a adição de um agente surfactante, Triton[®] X-100, para solucionar estes problemas. Foram testadas diluições de 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4 em 10% de Triton[®] X-100 e 2% de ácido nítrico. A diluição que apresentou melhores resultados foi a de 1:4.

Desta maneira foi realizado um estudo do programa de aquecimento adequado para matriz analisada. Após diversos testes foi encontrada a melhor programação de aquecimento mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Programação do forno de grafite para a determinação de chumbo em amostras de água de coco industrializada.

Etapa	Temperatura (°C)	Modo de aquecimento.	Tempo (s)	Fluxo de gás (ml/min)
Secagem	80	Rampa	10	0,3
Secagem	90	Rampa	20	0,3
Secagem	150	Rampa	10	0,3
Calcinação	500	Rampa	5	0,3
Calcinação	700	Rampa	5	0,3
Calcinação	700	Step	5	0,3
Atomização	1800	Step	2	–
Limpeza	2500	Step	2	1,0

A Figura 19 mostra a relação da absorvância em função da temperatura de atomização após a adição do modificador químico nas amostras de água de coco industrializada para determinação de chumbo.

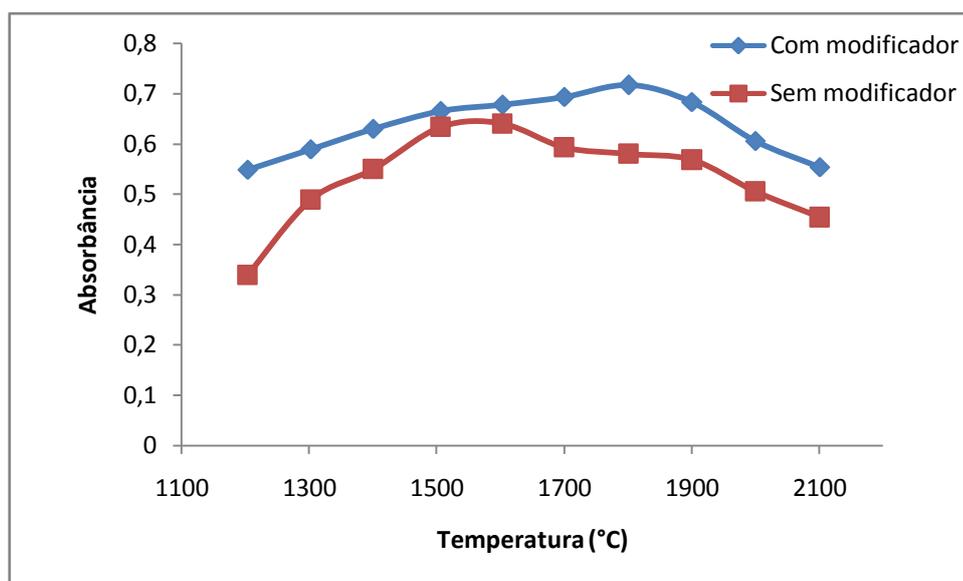


Figura 19 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de chumbo em amostras de água de coco industrializada.

Foram injetadas no forno de grafite uma quantidade de 20 μL da solução contendo a amostra diluída, em Triton[®] X-100, contaminadas artificialmente com chumbo, juntamente com 6 μL do modificador químico $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e outra amostra contaminada artificialmente sem a adição do modificador para realizar a otimização da temperatura de atomização. Uma varredura foi feita variando a temperatura de 1200 a 2100 $^{\circ}\text{C}$, sendo feitas leituras de absorbância a cada 100 $^{\circ}\text{C}$, para amostra com e sem adição do modificador em função da absorbância. Com este resultado percebe-se que a absorbância da amostra com adição do modificador aumenta claramente com o aumento da temperatura até 1800 $^{\circ}\text{C}$ em que, após esta temperatura, começa a diminuir. A Figura 19 mostra que a melhor temperatura de atomização foi de 1800 $^{\circ}\text{C}$. O modificador químico, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, apresentou-se de forma satisfatória elevando a temperatura de atomização do chumbo em 200 $^{\circ}\text{C}$, visto que a temperatura de atomização da amostra sem o modificador foi de 1400 $^{\circ}\text{C}$.

De forma semelhante à análise de chumbo, vários ensaios foram realizados para otimização da programação de aquecimento do forno para determinação de cádmio, pois foi observado que a programação oferecida pelo fabricante não se apresentava forma satisfatória.

Novamente foi necessária e diluição de 1:4 da amostra em uma solução de Triton® X-100 a 10%. Após vários testes chegou-se ao programa mostrado na Tabela 12.

Tabela 12 - Programação do forno de grafite para a determinação de cádmio em amostras de água de coco industrializada.

Etapa	Temperatura (°C)	Modo de aquecimento.	Tempo (s)	Fluxo de gás (ml/min)
Secagem	80	Rampa	10	0,3
Secagem	90	Rampa	20	0,3
Secagem	150	Rampa	10	0,3
Calcinação	400	Rampa	5	0,3
Calcinação	700	Rampa	5	0,3
Calcinação	700	Step	5	0,3
Atomização	1700	Step	2	–
Limpeza	2500	Step	2	1,0

A Figura 20 mostra a relação da temperatura de atomização em função da absorvância após a adição do modificador químico nas amostras de água de coco industrializada para determinação de cádmio.

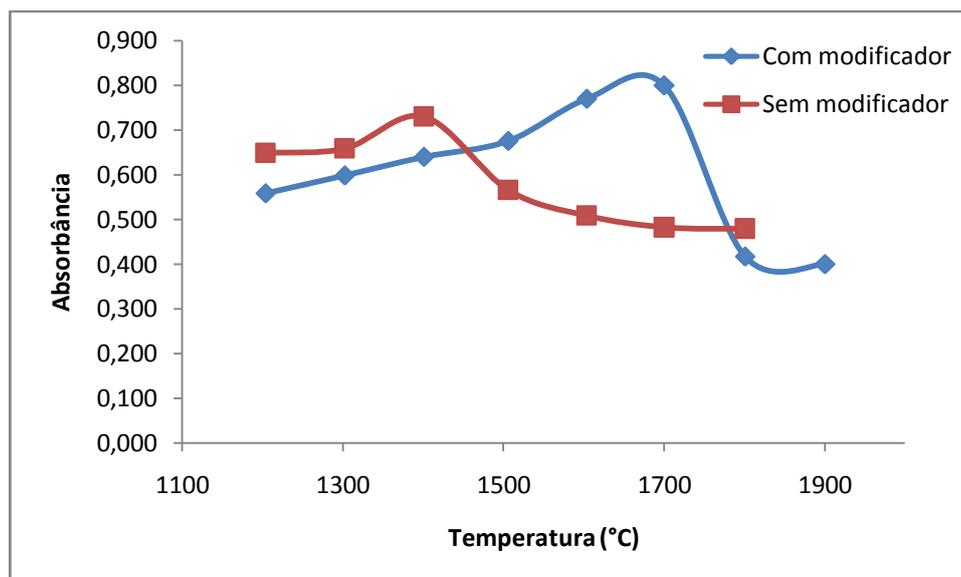


Figura 20 - Valores da Absorbância em função da Temperatura para determinação de cádmio em amostras de água de coco industrializada.

Foram injetadas no forno de grafite uma quantidade de 20 μL da solução contendo a amostra diluída, em Triton[®] X-100, contaminadas artificialmente com cádmio, juntamente com 6 μL do modificador químico $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e outra amostra contaminada artificialmente sem a adição do modificador para realizar a otimização da temperatura de atomização. Uma varredura foi feita variando a temperatura de 1200 a 1900 $^{\circ}\text{C}$, sendo feitas leituras de absorbância a cada 100 $^{\circ}\text{C}$, para amostra com e sem adição do modificador em função da absorbância. Com este resultado percebe-se que a absorbância da amostra com adição do modificador aumenta claramente com o aumento da temperatura até 1700 $^{\circ}\text{C}$ onde, após esta temperatura, começa a diminuir. A Figura 20 mostra que a melhor temperatura de atomização foi de 1700 $^{\circ}\text{C}$. O modificador químico, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, apresentou-se de forma satisfatória elevando a temperatura de atomização do cádmio em 300 $^{\circ}\text{C}$, visto que a temperatura de atomização da amostra sem o modificador foi de 1400 $^{\circ}\text{C}$.

Tabela 13 - Quantificação de cádmio e chumbo em amostras de água de coco industrializada.

Marca	Pb ($\mu\text{g/L}$)				Cd ($\mu\text{g/L}$)			
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4
A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B	ND	4,91 \pm 0,50	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

De acordo com os resultados pode-se observar que das quatro marcas analisadas apenas o 2º lote da marca B estava contaminado por chumbo. Em nenhum dos lotes analisados foi encontrado contaminação por cádmio.

A marca B em seu lote 2 apresentou uma concentração de chumbo de 4,91 $\mu\text{g/L}$ com um desvio médio de $\pm 0,50$. Esse desvio representa um erro relativo de 10% mostrando que o método possui uma boa reprodutibilidade. Este valor de 10%, se comparado com as amostras de açúcar e sal refinado, pode ser explicado pelo fato do tubo e grafite estarem no final de sua vida útil que em média foi de 300 ciclos de aquecimento para todas as amostras analisadas.

A concentração encontrada não sugere risco à saúde dos consumidores. De acordo com a Organização Mundial da Saúde o limite tolerável para ingestão de chumbo é de 50 $\mu\text{g/kg}$ peso corpóreo/semana para adultos e 25 $\mu\text{g/kg}$ peso corpóreo/semana para crianças (WHO, 1999).

O percentual de recuperação para as amostras de água de coco industrializada foi de 96,5% e 102,1% para os metais chumbo e cádmio respectivamente refletindo, novamente, uma boa exatidão do método aplicado. As concentrações de recuperação para o chumbo em amostras

de água de coco foram de 2, 25 e 50 µg/L e de cádmio foram de 2, 5 e 10 µg/L. De maneira análoga ao estudo com amostras de açúcar foi realizado um estudo para avaliar a qualidade da recuperação das amostras fortificadas mostrados nas Figuras 21 e 22. Através do estudo da regressão linear pode-se verificar se as recuperações apresentam distribuição linear com relação aos níveis de fortificação denotado pelos valores de coeficiente de correlação próximos de 1 (POLESE et al., 2002).

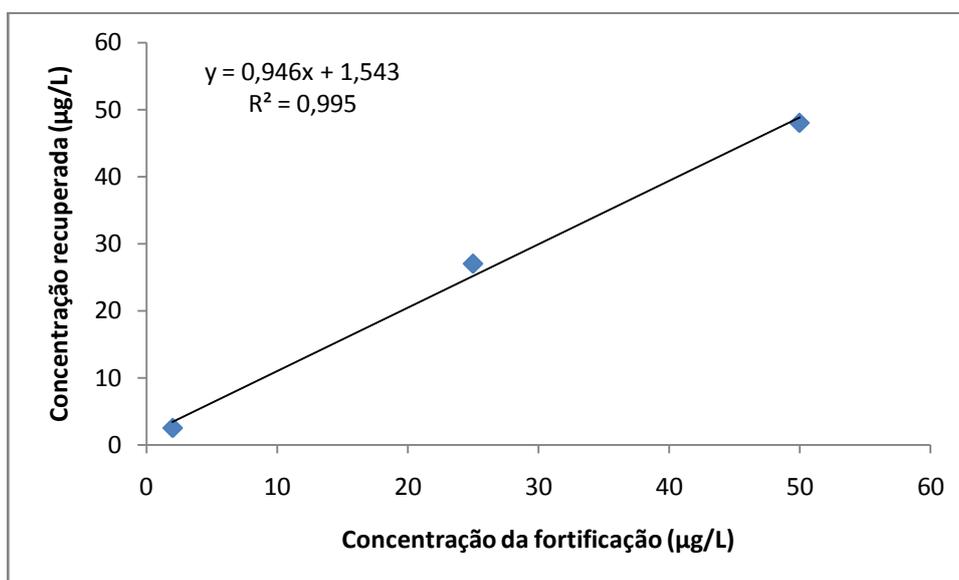


Figura 21 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com chumbo nas amostras de água de coco, com níveis variando entre 2 e 50 µg/L.

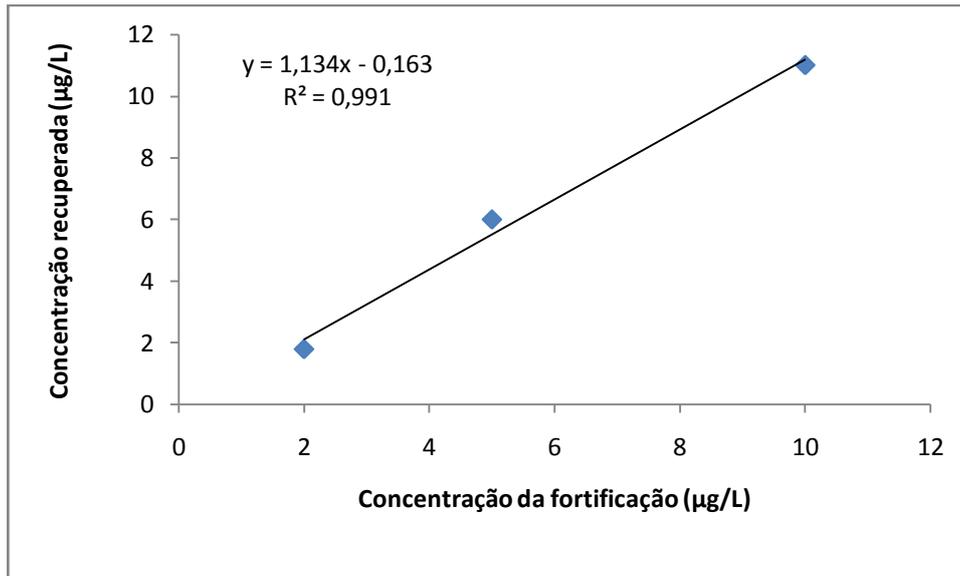


Figura 22 - Linearidade da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação com cádmio nas amostras de água de coco, com níveis variando entre 2 e 10 µg/L.

As Figuras 21 e 22 reforçam que os teores de recuperação foram consideravelmente próximos às concentrações de fortificação visto que os coeficientes angulares e lineares foram apreciavelmente próximos a um zero respectivamente.

Os resultados mostram que apenas 6,25% das amostras de água de coco industrializada estavam contaminadas por chumbo podendo este advir do processamento ou do solo contaminado.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

A programação de aquecimento do forno de grafite não se mostrou adequada para as amostras de açúcar refinado, sal de cozinha refinado e água de coco industrializada. Em consequência disto, foram feitos estudos com as amostras contaminadas artificialmente para descobrir a programação ideal revelando programações totalmente distintas das fornecidas pelo fabricante.

Em decorrência da nova programação do forno foram determinadas também, diferentes temperaturas de atomização para as amostras estudadas que para determinação de chumbo e cádmio respectivamente foram:

- a) para as amostras de açúcar refinado foram de 1800°C e 1600°C;
- b) para as amostras de sal refinado foram de 2000°C e 1800°C;
- c) para as amostras de água se coco industrializada foram de 1800°C e 1700°C;

Os resultados apontaram que o modificador químico estabilizou o analito de forma satisfatória, pois conseguiu elevar a temperatura de atomização de todas as amostras e obteve teores de recuperação das entre 96,5 e 102,1% para o chumbo e o cádmio, respectivamente, mostrando ser uma alternativa para substituir os atuais modificadores permanentes (Pd/Mg) que custam em média quase três vezes mais que o modificador estudado.

As amostras de açúcar refinado não apresentaram, em sua maioria, contaminação por chumbo e cádmio destacando as amostras de sal de cozinha refinado e água de coco industrializada por não apresentarem contaminação por cádmio nas marcas e lotes estudados. Todavia os níveis encontrados, de cádmio e chumbo, em todas as amostras foram bastante baixos não apresentando risco à saúde de adultos e crianças.

Capítulo 7

PERSPECTIVAS

7 PERSPECTIVAS

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho realizado, segue abaixo algumas sugestões:

- ✓ Verificar a utilização deste modificador em outros tipos de alimentos de bebidas.
- ✓ Compara este método utilizando outras técnicas analíticas.
- ✓ Analisar materiais certificados utilizando a metodologia e técnica aplicada.
- ✓ Comparar o modificador químico utilizado com modificadores químicos permanentes utilizando as mesmas amostras.

Capítulo 8

REFERÊNCIAS

8 REFERENCIAS

AJTONYA, Z.; SZOBOSZLAIB, N.; SUSKO, E. K.; MEZEIC, P.; GYORGYC, K.; BENCSC, L.; **Direct Sample Introduction of Wines in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Simultaneous Determination of Arsenic, Cadmium, Copper and Lead Content.** Talanta 76 (2008) 627–634.

ALBERS, B.P., STEINDL, H., SCHIMMACK, W., BUNZL, K., **Soil-to plant and plant-to-cow's milk transfer of radiocaesium in alpine pastures: significance of seasonal variability.** Chemosphere 41, 717–723. 2000.

ALBERTI-FIDANZA, A., BURINI, G., PERRIELLO, G., FIDANZA, F., **Trace Elements Intake and Status of Italian Subjects Living in the Gubbio Area.** Environ. Res. 91, 71–77. 2003.

ALCOPAR - Associação de Produtores de Bioenergia do Estado do Paraná. **Histórico de Produção de Cana no Brasil.** Disponível em: <http://www.alcopar.org.br/estatisticas/hpb_acucar6.htm>. Acessado em 26/05/2009.

ALEIXO, P. C., NÓBREGA, J. A., JÚNIOR, D. S., MULLER, R. C. S., **Determinação Direta de Selênio em Água de Coco e em Leite De Coco Utilizando Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite.** QUÍMICA NOVA, 23(3) (2000).

ANGERER, J.; ANGERER, J.; SCHALLER, K. H. (eds.), **Analysis of Hazardous Substances in Biological Materials**, Vol. 2, VCH, Weinheim, 85-96, 1988

BRASIL. **Leis, etc. Portaria nº 16 de 13 de março de 1990: Fixa Limites Máximos de Tolerância de Chumbo em Alimentos.** Diário Oficial da União, Brasília, 15. mar. 1990. Seção I, p. 5436

BRASIL. **Portaria n º 685, de 27 de agosto de 1998: Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos.** D.O.U. nº 165-E, de 28/08/98, Seção I, págs. 28 e 29.

BRATAKOS M. S, LAZOS E. S, BRATAKOS S. M. **Chromium Content of Selected Greek Foods.** Sci Total Environ 2002; 290:47– 58.

BRITO, N. M., JUNIOR, O. P. A., POLESE, L., RIBEIRO, M. L. **Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão.** Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, jan./dez. 2003

BULSKA, E; ILKOWSKA,K; HULANICKI, A. **Optimization of Electrochemical Deposition of Noble Metals for Permanent Modification in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.** Spectrochim. Acta part B, 53, 1057, 1998.

BURGER, J., GAINES, K.F., BORING, C.S., STEPHENS, W.L., SNODGRASS, J., DIXON, C., MCMAHON, M., SHUKLA, S., SHUKLA, T., GOCHFELD, M., **Metal Levels in Fish from the Savannah River: Potential Hazards to Fish and other Receptors.** Environ. Res. A 89, 85–97. 2002.

CABON, J.Y., BIHAN A. LE, **Direct Determination of Cadmium in Seawater Using Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry with Zeeman-Effect Background Correction and Oxalic Acid as A Chemical Modifier**, J. Anal. At. Spectrom. 7 (1992) 383–387.

CABON, J.Y., **Determination of Cd And Pb in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with the use of Hydrofluoric Acid as A Chemical Modifier**. Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 513–524

CAL-PRIETO M.J.; FELIPE-SOTELO M.; CARLOSENA A.; ANDRADE J.M., LÓPEZ-MAHÍA P.; MUNIATEGUI S.; PRADA D.; **Slurry Sampling for Direct Analysis of Solid Materials by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (ETAAS)**, A literature review from 1990 to 2000, Talanta 56 (2002) 1-51.

CARRIJO, O. A.; VIDAL, M. C.; ALCÂNTARA, C.; **Hortic. Bras.** 2002, 20, 533.

CAUSON, R. **Validation of Chromatographic Methods in Biomedical Analysis: Viewpoint and Discussion**. J. Chromatogr. B, v. 689, 175-180, 1997

CHARYA, N. S., KAMALAA, C.T., D. RAJ, S. S., **Assessing Risk of Heavy Metals from Consuming Food Grown on Sewage Irrigated Soils and Food Chain Transfer**. Volume 69, Issue 3, March 2008, Pages 513-524

COULTATE, T. P., **Alimentos : A Química de seus Componentes**. 3ª Edição, Editora Artmed. 2004.

D'HAESE, P. C.; VAN LANDEGHEM, G. F.; LAMBERTS, L. V.; DEBROE, M. E.; **HPLC-AAS hybrid technique for studying the speciation of trace metals (Al, Fe, Si, Hg) in biological fluids: A review of applications, recent experiences and perspectives** Mikrochim. Acta **1995**, 120, 83.

EDIGER R.D.; PETERSON G.E.; KERBER J.D.; **Application of the Graphite Furnace to Saline Water Analysis**, At. Absorpt. Newsl. 13 (1974) 61-64.

FAEMG - Federação da Agricultura de Minas Gerais. **Campanha para Aumentar o Consumo do Leite**. Disponível em < <http://www.faemg.org.br/Content.aspx?Code=5566&ParentPath=None;16;1488;5989&ContentVersion=C&ParentCode=> > Acessado em 17 de novembro de 2009.

FALOMIR, P.; ALEGRIA, A.; BARBERÁ, R.; FARRÉ, R.; LAGARDA, M. J. **Direct Determination of Lead in Human Milk by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry**. Food Chemistry, v. 64, n. 1, p. 111-113, 1999.

FERREIRA NETO, M.; GHEYI, H. R.; HOLANDA, J. S.; MEDEIROS, J. F.; FERNANDES, P. D.; **R. Bras. Eng. Agric. Ambiental** 2002, 6, 69.

FERREIRA, S. L.C., ANDRADE, J B., KORNA ,M. G. A., PEREIRA, M. G., LEMOS, V. A., SANTOS, W. N .L., RODRIGUES, F. M., SOUZA, A. S., FERREIRA, H. S., SILVA, E. G.P., **Review of Procedures Involving Separation and Preconcentration for the Determination of Cadmium Using Spectrometric Techniques**. Journal of Hazardous Materials 145 (2007) 358–367

Ferreira, S. L. C., Jesus, R. M., Matos, G. D., Andrade J. B. d, Bruns, R. E., Santos, W. N. L., Cavalcante, D. D., Valed, M. G. R., Dessuyd, M. B., **Multivariate Optimization and Validation of an Analytical Method for the Determination of Cadmium in Wines Employing ET AAS.** J. Braz. Chem. Soc., Vol. 20, No. 4, 788-794, 2009.

FROES, R. E. S.; WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, J. B. B.; **Emprego Da Modificação Química Permanente para a Determinação de Metais em Matrizes Diversas Por Espectrometria De Absorção Atômica em Forno de Grafite.** Revista Analytica. Junho/Julho 2006. Nº23

HERNÁNDEZ-CARABALLO, E. A., BURGUERA M., BURGUERA J. L., **Determination of cadmium in urine specimens by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a fast atomization program.** Talanta 63 (2004) 419-424

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Açucar.** Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/acucar.asp>>. Acessado em 20/05/2009.

IOANNIDOU, M.D., ZACHARIADIS, G.A., ANTHEMIDIS, A.N., STRATIS, J.A. **Direct Determination of Toxic Trace Metals in Honey and Sugars Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.** Talanta 65 (2005) 92-97.

L'VOV, B. V.; **The analytical use of atomic absorption spectra.** Spectrochim. Acta, Part B **1961**, 17, 761.

LAJUNEN, L.H.J. Em **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**; UK: The Royal Society of Chemistry, 1992.

LOBO, F. A., VILLAFRANCA, A. C., OLIVEIRA, A. P., MORAES, M. **Sistema TS-FF-AAS com chama acetileno-ar como alternativa em relação à chama acetileno-óxido nitroso em FAAS na determinação de estanho.** Eclética Química. Volume 30, número 2, 2005

LÓPEZ-GARCÍA, I.; VIÑAS, P.; ROMERO-ROMERO, R.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA M.; **Fast Determination of Phosphorus in Honey, Milk And Infant Formulas by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using a Slurry Sampling Procedure.** Spectrochimica Acta Part B 62 (2007) 48–55

MEDEIROS, M. A. **Produto Sagrado, Dádiva de Deus para o Homem.** Disponível em: <<http://www.finosal.com.br/sal.php#historia>>. Acessado em 23/05/2009.

MERTZ, W., ed.; **Trace Elements in Human and Animal Nutrition**, 5th ed., Academic Press: San Diego, 1987, vol. 1.

MIGUEL, A. **Cádmio - Intoxicação.** Disponível em: <<http://www.medicinageriatrica.com.br/2008/01/14/saude-geriatria/camdio-intoxicacao/>>. Acessado em 16 de maio de 2009.

MOLINA, M. C. B., CUNHA, R. S., HERKENHOFF, L. F., MILL, J. G.; **Hipertensão Arterial e Consumo de Sal em População Urbana.** Rev Saúde Pública 2003;37(6):743-50

MOREIRA, F. R., MOREIRA J. C., PIVETTA F., COUTADA L., **Influência da Geometria da Plataforma na Determinação de Chumbo em Zidovudina (AZT) por ET AAS.** Quim. Nova, Vol. 25, No. 3, 379-383, 2002.

MOREIRA, F. R., MOREIRA, J. C., **A Importância da Análise de Especificação do Chumbo em Plasma para a Avaliação dos Riscos à Saúde.** Quim. Nova, Vol. 27, No. 2, 251-260, 2004

MORGANO, M. A., GOMES, P. C., MANTOVANI, D. M. B. PERRONE, A. A. M., SANTOS, T, F. **Níveis de Mercúrio Total em Peixes de Água Doce de Pisciculturas Paulistas.** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 25(2): 250-253, abr.-jun. 2005

MUNÕZ E.; PALMERO S.; **Determination of Heavy Metals in Milk By Potentiometric Stripping Analysis Using a Home-Made Flow Cell.** Food Control 15 (2004) 635-641.

NASCIMENTO, L. F. C., FILHO, H. J. I., BALTAZAR, E. O., **Níveis de Chumbo em colostro humano: um estudo no Vale do Paraíba.** Rev. Bras. Saúde Matern. Infant., Recife, 6 (1): 69-74, jan. / mar., 2006.

NDUNG'U, K., HIBDON, S., FLEGAL, A. R., **Determination of lead in vinegar by ICP-MS and GFAAS: evaluation of different sample preparation procedures.** Talanta 64 (2004) 258-263.

NOMURA, C. S., SILVA, C. S., OLIVEIRA, P. V., **Análise Direta de Sólidos por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Forno de Grafite: Uma Revisão.** Quim. Nova, Vol. 31, No. 1, 104-113, 2008

NOMURA, C.S., CORREIA, P.R.M., OLIVEIRA, P.V., OLIVEIRA, E., **W+Rh as Permanent Chemical Modifier in Simultaneous Atomic Absorption Spectrometry: Interference Studies on As, Cd, Pb And Se Determination,** J Braz. Chem. Soc. 15 (2004) 75–82.

NÚÑEZ, J.E.V.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; PALMIERI, F.; MESQUITA, A.A. **Conseqüências de Diferentes Sistemas de Preparo do Solo Sobre a Contaminação do Solo, Sedimentos e Água por Metais Pesados.** R. Bras. Ci. Solo, v.23, p.981-990, 1999.

OGA, S. **Fundamentos da Toxicologia** 2ª Edição. São Paulo. Editora O Atheneu. 2003.

PINTO, F. G., REY, U. V., ANSALONI, L. M. S., ANDRADA, J D., SILVA B. B., **Determinação de Cádmio em Amostras de Urina e Soro Humano por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite Usando Irídio como Modificador Permanente.** Ecl. Quím., São Paulo, 30(4): 59-65, 2005.

POLESE, L.; DORES, E. F. G. de C.; JARDIM, E. F. G.; NAVICKIENE, S.; RIBEIRO, M. L. **Determination of herbicides in soil samples.** Eclét. Quím., v. 27, p. 249-254, 2002.

PRANKEL, S.H., NIXON, R.M., PHILLIPS, C.J.C., **Meta-analysis of Feeding Trials Investigating Cadmium Accumulation in the Livers and Kidneys of Sheep.** Environ. Res. 94, 171–183. 2004.

QUINÁIA, S. P., NÓBREGA J. A., **Determinação Direta de Crômio em Açúcar e Leite por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite.** QUÍMICA NOVA, 23(2) (2000)

RAJARATNAM, G., WINDER, C., AN, M., **Metals in drinking water from new housing estates in Sydney area.** Environ. Res. 89, 165–170. 2002.

RAMALHO, J.F.G.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.. **Acúmulo de Metais Pesados em Solos Cultivados com Cana de Açúcar pelo uso Contínuo de Adubação Fosfatada e Água de Irrigação.** Rev. Bras. Ci. Solo, v. 23, p971-979, 1999.

REILLY, C. **Metal Contamination of Food.** London: Elsevier. 1991. 284 p.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., CAROL H. COLLINS, C.H., JARDIM, I. C. S. F. MELO, L. F. C. **Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos.** Quim. Nova, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004

RIBEIRO, A. S., ARRUDA, M. A. Z., CADORE, S., **Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Filamento de Tungstênio. Uma Re-Visão Crítica.** Quim. Nova, Vol. 25, No. 3, 396-405, 2002

RIPARDO, S.; **Consumo Brasileiro de Água de Coco em Caixa se Iguala ao do Uísque.** Disponível em:

<<http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u81792.shtml>>

Acessado em 16/05/2009.

SELLANES, A. G., MARISCO, E. T., SANTOS, N. N., CLEMENTE, S. C. OLIVEIRA, G. A., MONTEIRO A. B. S., **Mercúrio em Peixes Marinhos.** Acta Scientiae Veterinariae. 30(2): 107- 112, 2002.

ROUGEMONT, A. J., **Alimentos Seguros – Necessidade ou Barreira comercial?** Perspectivas Online, Campos dos Goytacazes, v.1, n.2, p.62-70, 2007

SEOW, C. C.; GWEE, C. N; **Int. J. Food Sci. Technol.** 1997, 32, 189

SHIMADZU CORPORATION, **Atomic Absorption Spectrophotometry Cookbook. Section 4. Measuring Conditions by Element of Furnace Analysis Method.**

SKOOG, D. A., HOLLER, F.J. & NIEMAN, T.A. - **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª. ed., Porto Alegre/São Paulo, Artmed - Bookman (2009), 1056 pp

SLAVIN W.; MANNING D.C.; CARNICK G.R.; **The Stabilized Temperature Platform Furnace**, At. Spectros. 2 (1981) 137-145.

SOBRINHO, A., N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M. **Lixiviação de Pb, Zn, Cd, e Ni em solo Podzólico Vermelho Amarelo Tratado com Resíduos Siderúrgicos.** Revista Floresta e Ambiente, Seropédica,v.3, n.1, p.65-75, 1999.

SOUSA, R. A.; BACCAN, N.; CADORE, S.; **Determination of Metals in Brazilian Coconut Water Using an Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer.** J. Braz. Chem. Soc. vol.16 no.3b São Paulo May/June 2005

SOUSA, R. A.; NETO, W. B.; POPPI, R. J.; BACCAN, N.; CADORE, S.; **Classificação de Água de Coco Processada e Natural por meio de HCA, PCA E Teores de Íons Metálicos Determinados por ICP-OES.** Quím. Nova vol.29 no.4 São Paulo July/Aug. 2006

TAVARES, T. M., CARVALHO, F. M. **Avaliação de Exposição de Populações Humanas e Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano.** Química Nova 15(2), 1992.

TAYLOR, A.; BRANCH, S.; HALLS, D. J.; OWEN, L. M. W.; WHITE, M. **Atomic Spectrometry Update-Clinical and Biological Materials, Foods and Beverages.** Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, v. 15, n. 4, p. 451-487, 2000.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; FAJGELJ, A.; WILLETTS, P.; Wood, R.; **A Review of Interference Effects and their Correction in Chemical Analysis with Special Reference to Uncertainty.** Pure Appl. Chem. **1999**, 71, 337.

VALENTINI, S. R., SOMMER, W. A., MATIOLI, G.; **Validação de Métodos Analíticos.** Arq Mudi. 2007;11(2):26-31.

VIÑAS, P.; PRADO-MARTÍNEZ, M.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA. **Rapid Determination of Selenium, Lead and Cadmium in Baby Food**

Samples Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry and Slurry Atomization. Analytical Chimica Acta, v. 412, n. 1-2, p. 121-130, 2000.

VINAS, R.; PARDO-MARTINEZ, M.; CAMPINLLO, N.; HERNANDEZ-CORDOBA, M. **Fast Determination of Lead and Copper in Dairy Products by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.** Journal of the Association Official of Analytical Chemists, v. 82, n. 2, p. 368-373, 1999.

VOLYNSKY, A. B., **Comparative Efficacy of Platinum Group Metal Modifiers in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy Volume 59, Issue 12, 1 December 2004, Pages 1799-1821

WELZ B, SPERLING M. **Atomic Absorption Spectrometry,** Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemanha, 1999.

WHO. World Health Organization. **Safety evaluation of certain food additives and contaminants.** Sixty-first meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Geneva, 2004. 563 p. Disponível em: <<http://www.whqlibdoc.who.int/publications/2004/924166052X.pdf>>. Acesso em: 16 maio. 2009.

WHO. World Health Organization. **Summary and conclusions. Fifty-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA).** Rome, Italy, 1999. 21p. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/food/jecfaaw/summaries/en/summary_53.pdf>. Acessado em: 16 maio 2009.