

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE SANTA CATARINA
CÂMPUS JARAGUÁ DO SUL
CURSO TÉCNICO EM QUÍMICA (MODALIDADE: INTEGRADO)

**ANÁLISE QUANTITATIVA DO ARSÊNIO PRESENTE NOS GRÃOS DE ARROZ
DO TIPO BRANCO E INTEGRAL PRODUZIDOS NO MUNICÍPIO DE JARAGUÁ
DO SUL E DE MASSARANDUBA**

BIANCA ALEXANDRA STACHERA
GABRIEL MATHEUS KLUTCKOWSKI
LAÍS TUANI DE MARCO
LUCAS ALEXANDRE RUYSAM
VITÓRIA BEATRIZ FALCÃO KUPAS

JARAGUÁ DO SUL
2015

BIANCA ALEXANDRA STACHERA
GABRIEL MATHEUS KLUTCKOWSKI
LAÍS TUANI DE MARCO
LUCAS ALEXANDRE RUYSAM
VITÓRIA BEATRIZ FALCÃO KUPAS

**ANÁLISE QUANTITATIVA DO ARSÊNIO PRESENTE NOS GRÃOS DE ARROZ DO
TIPO BRANCO E INTEGRAL PRODUZIDOS NO MUNICÍPIO DE JARAGUÁ DO
SUL E DE MASSARANDUBA**

Projeto de pesquisa desenvolvido no eixo formativo diversificado “Conectando Saberes” do Curso Técnico em Química (Modalidade: Integrado) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul.

Orientador: Prof. Clodoaldo Machado

Coordenador: Prof. Juliano Maritan Amâncio

JARAGUÁ DO SUL

2015

SUMÁRIO

1. TEMA	4
2. DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	4
3. PROBLEMA	4
4. HIPÓTESES.....	4
5. OBJETIVO GERAL.....	4
5.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
6. JUSTIFICATIVA	5
7. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
7.1. ARROZ.....	8
7.1.1. TIPOS DE ARROZ.....	9
7.1.2. MÉTODOS DE CULTIVO DO ARROZ	10
7.1.3. AGRODEFENSIVOS	12
7.2. ARSÊNIO	13
7.2.1. ESPÉCIES DE ARSÊNIO.....	14
7.2.2. TOXIDADE DO ARSÊNIO EM SERES HUMANOS	15
7.3. MÉTODOS DE ANÁLISE DO ARSÊNIO.....	17
7.3.1. ESPECTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	17
7.3.2. CROMATOGRAFIA	19
7.4. ARSÊNIO NO ARROZ	21
8. METODOLOGIA.....	22
8.1. TRATAMENTO DOS REJEITOS	24
9. CRONOGRAMA	24
REFERÊNCIAS.....	26

1. TEMA

Análise da quantidade de arsênio presente nos grãos de arroz.

2. DELIMITAÇÃO DO TEMA

Análise quantitativa do arsênio presente nos grãos de arroz do tipo branco e integral produzidos no município de Jaraguá do Sul e de Massaranduba.

3. PROBLEMA

Qual a quantidade total de arsênio presente nos grãos de arroz do tipo branco e integral produzidos/cultivados no município de Jaraguá do Sul e de Massaranduba?

4. HIPÓTESES

- A quantidade de As total é maior nos grão integrais de arroz;
- O arroz produzido em Massaranduba possui maior quantidade de As do que o produzido em Jaraguá do Sul;
- A quantidade total de As é superior a quantidade estabelecida pela Codex Alimentarius Commission (2012) de 0,2 miligramas por quilograma.

5. OBJETIVO GERAL

Analisar a quantidade total de arsênio presente nos grãos de arroz do tipo branco e integral produzidos no município de Jaraguá do Sul e de Massaranduba.

5.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar as amostras de arroz após o beneficiamento (pronto para o consumo);
- Realizar a abertura das amostras para posterior análise;
- Analisar a quantidade total de arsênio no arroz do tipo branco e do tipo integral utilizando a técnica de absorção atômica;
- Relacionar os valores obtidos nas análises com a procedência dos grãos de arroz;
- Relacionar os valores obtidos nas análises com os valores estabelecidos pela Codex Alimentarius Commission e pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005).

6. JUSTIFICATIVA

O arroz é um cereal cultivado e produzido em grande escala mundial e é considerado um dos alimentos essenciais na alimentação humana, estando presente há séculos em todos os continentes do planeta (BARRIGOSI, LANNA & FERREIRA, 2004).

Os maiores produtos mundiais do cereal se encontram na Ásia e o Brasil, por sua vez, é o maior produtor de arroz do ocidente. Com um aumento de 31% da produção de arroz nos últimos quinze anos, o Brasil vem suprindo a demanda interna do cereal sem a necessidade de importação de volumes expressivos do mesmo (BARATA, 2005 *apud* CONAB).

Sendo um dos alimentos da dieta básica da população mundial, o arroz é responsável, também, por 20% da fonte de energia alimentar da sociedade atual, estando a frente de outros alimentos como o trigo (19%) e o milho (5%). Assim, o arroz se tornou um alimento de grande relevância quanto a segurança da alimentação em relação à saúde da população, não só brasileira quanto mundial e, com isso, sua produção deve ser constantemente monitorada como forma de garantia da qualidade deste suprimento (BARATA, 2005).

Se comparada com a de outros cereais, a qualidade do arroz é considerada mais complexa devido a forma na qual é consumida, ou seja, na forma de grãos

inteiros. No Brasil, os tipos de arroz mais consumidos, na forma inteira dos grãos, são o arroz polido, o arroz integral e o parboilizado. Na produção do arroz integral retira-se somente a casca do cereal. Já o arroz do tipo polido é obtido através do polimento dos grãos integrais e resultam em subprodutos, como grãos quebrados e o farelo, além disso, dentre os três tipos, é o arroz mais consumido no país. O arroz parboilizado, por sua vez, é aquele que passa por processos hidrotérmicos resultando em uma melhor qualidade nutricional dos grãos (CASTRO *et al.*, 1999).

Apesar da carência de estudos referentes a análise de consumo de arroz no Brasil e no mundo, as questões relacionadas as técnicas de produção do grão vem sendo, com maior frequência, objetos de estudo e assim acarretaram num aumento na produção do grão de 46,8% nos últimos quinze anos no Brasil (CASTRO *et al.*, 1999).

A Região Sul do Brasil é constituída, em grande parte, por solos hidromórficos, que representam 6,8 milhões de hectares. As espécies cultivadas nesse tipo de solo, como é o caso do arroz cultivado no meio irrigado, acabam aderindo a problemas tanto no desenvolvimento, quanto na produção devido à falta de drenagem natural que propicia a formação de substancias tóxicas devido à formação de um ambiente anaeróbico (KOPP *et al.*, 2007 *apud* CAMARGO *et al.*, 2001).

Os agroquímicos ou agrodefensivos utilizados durante o cultivo do arroz possuem a finalidade de controlar a invasão de doenças, de insetos, de pragas e de plantas daninhas que trazem prejuízos à produtividade do grão (NAKAGOME, NOLDIN & RESGALLA, 2007 *apud* SOSBAI, 2005). Entretanto, o uso destes produtos gera malefícios à produtividade do cereal, já que, devido ao método de cultivo utilizado principalmente na Região Sul do Brasil, a de arroz irrigado, existe o risco de contaminação do mesmo por resíduos e compostos dos agrodefensivos. O risco de contaminação não é só do cereal cultivado, mas também de todo o resto que constitui aquele ambiente, originando um impacto ecológico (NAKAGOME, NOLDIN & RESGALLA, 2007 *apud* CONAB, 2006).

Um dos contaminantes do arroz pode ser o Arsênio, contido, muitas vezes, no solo e na água. Com isso, após a absorção do As pelas raízes, ocorre a inibição do crescimento da planta e ainda o comprometimento da formação de biomassa e da reprodução da planta. Isso acontece porque o As não é um elemento essencial para

as plantas, mas sim, tóxico (SIMÕES, 2014 *apud* ABEDIN & MEHARG, 2002; FINNEGAN & CHEN, 2012).

A contaminação do arroz é favorecida de acordo com o meio em que é cultivado, no caso, o alagamento permanente, que gera um meio anaeróbio. É nesse meio que a captação do As é mais favorável e é nele, também, que se encontra a forma mais tóxica deste elemento, as espécies de As inorgânico (SIMÕES, 2014 *apud* WILLIAMS *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2008; RAHMAN & HASEGAWA, 2011; FINNEGAN & CHEN, 2012). Essas espécies são absorvidas com grande facilidade pelas raízes das plantas através de diferentes mecanismos (SIMÕES, 2014 *apud* ZHAO *et al.*, 2008).

A presença de arsênio nos alimentos acaba contaminando os seres humanos, que chegam a absorver 60% a 70% deste elemento contido nos alimentos. Algumas espécies de As são rapidamente absorvidas pelo intestino e, em seguida, são transportadas para o fígado, onde sofrem reações de metilação e redução (SIMÕES, 2014 *apud* WHO, 2001). No caso da espécie de As inorgânico, quando consumida, cerca de 90% é absorvida pelo organismo humano (SIMÕES, 2014 *apud* ABONGA, 2012; BURLO *et al.*, 2012).

A crônica exposição ao arsênio acarreta inúmeros problemas ao metabolismo humano, tais como o câncer pulmonar, câncer de pele, hiperqueratose, aumento das chances de aborto espontâneo e distúrbios no sistema nervoso, entre outras doenças (BORBA, FIGUEIREDO & ANGÉLICA, 2004 *apud* ABERNATHY *et al.*, 1997).

Visto que o arroz pode ser facilmente contaminado devido à sua forma de cultivo, principalmente, na Região Sul do Brasil, e que um desses contaminantes é o arsênio nas suas formas mais variadas e que esta causa problemas ao ambiente, trazendo riscos à saúde humana, a presente pesquisa visa analisar se há ou não a presença de arsênio no arroz cultivado e produzido nos municípios de Jaraguá do Sul e Massaranduba. Os tipos de arroz a serem analisados serão dois dos mais consumidos no país: o arroz do tipo integral e do tipo branco ou polido.

7. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

7.1. ARROZ

O arroz (*Oryza sativa L.*) é um cereal de origem asiática, presente no meio de cultivo humano desde 7000 a 5000 a.C. (FRAGA, 2013). Há séculos está difundido por todos os continentes do planeta como um dos alimentos essenciais na alimentação humana, ganhando destaque quanto a grande escala de cultivo e produção (BARRIGOSI, LANNA & FERREIRA, 2004).

Em escala mundial, os maiores produtores de arroz estão no sudeste asiático. O Brasil, por sua vez, se encontra em 9º lugar no ranking mundial de produção de arroz. Devido à larga escala de produção e de consumo, o arroz pode afetar diretamente a saúde humana, não só no Brasil, mas em todo o mundo (FRAGA, 2013).

O grão de arroz é constituído pela cariopse e pela casca. A casca é formada por duas folhas, a pálea e a lema. A segunda parte do grão, cariopse, possui várias camadas, sendo essas o pericarpo (parte externa), o tegumento e a aleurona (WALTER, MARCHEZAN & AVILA, 2008). De forma geral, o grão de arroz é constituído por três partes, sendo essas a casca, o farelo e o endosperma. A parte mais nutritiva, contendo lipídios e proteínas, é o farelo, embora constitua apenas 2% do grão. O endosperma, a parte mais consumida e que corresponde a maior parte do grão, é constituída de proteínas e em grande parte por amido. A casca dos grãos, em geral, é retirada para consumo e corresponde a 20% da massa total do mesmo (FRAGA, 2013).

O arroz é constituído, principalmente, por amido, e em quantidades menores por fibras, lipídios, proteínas e cinzas (Tabela 1). Contudo, a constituição do arroz varia de acordo com condições ambientais, de processamento e armazenamento. Além disso, os nutrientes estão concentrados nas diferentes partes do grão, o que significa que a quantidade destes varia de acordo com processo pelo qual os grãos passaram (para obtenção do arroz branco, integral ou parboilizado), como mostra a Tabela 1 (WALTER, MARCHEZAN & AVILA, 2008).

Tabela 1: Composição centesimal média (% na matéria seca) de arroz integral, branco polido e parboilizado polido.

Constituinte	Arroz integral	Arroz branco polido	Arroz parboilizado polido
Amido total	74,12	87,58	85,08
Proteínas (N x 5,95)	10,46	8,94	9,44
Lípidios	2,52	0,36	0,69
Cinzas	1,15	0,30	0,67
Fibra total	11,76	2,87	4,15
Fibra insolúvel	8,93	1,05	1,63
Fibra solúvel	2,82	1,82	2,52

Fonte: WALTER, MARCHEZAN & AVILA (p. 1186, 2008) *apud* STORCK (2004).

7.1.1. TIPOS DE ARROZ

Em geral, o arroz não é consumido na sua forma natural, ou “in natura”. O grão passa por alguns processos que resultarão em tipos diferentes de arroz, sendo esses o do tipo polido ou branco, que é o mais consumido no mundo e no Brasil, o parboilizado e o integral, sendo esses os três tipos mais comuns. A classificação dos grãos de arroz é feita através das suas características, como a qualidade e o tamanho dos grãos (tipo e classe). Os tipos, portanto, podem ser 1, 2, 3, 4 e 5 e as classes podem ser: curto, médio, longo e longo e fino (agulhinha) (FRAGA, 2013).

O primeiro processo pelo qual o arroz, tanto o que resultará o tipo branco (polido), quanto o que resultará o tipo integral, é submetido à pré-limpeza. Em seguida, os grãos passam por um processo de secagem onde poderão conter, no máximo, 13% de umidade, para que seja descascado. Logo após, os grãos passam pela retirada do farelo e é nessa etapa que ganham a aparência branca e opaca (no caso do arroz do tipo branco). Por fim, os grãos passam por um processo de seleção, onde os que estão quebrados são eliminados. A única diferença na produção de arroz do tipo branco e do tipo integral está no processo de brunição (retirada do farelo), que no caso do arroz integral, o processo é mais brando. Assim, os grãos continuam com parte do farelo e do gérmen (FRAGA, 2013).

Para obtenção do arroz parboilizado, além do processo descrito anteriormente, os grãos devem ser submetidos a um processo hidrotérmico, conhecido como encharcamento ou aguação, onde atingem cerca de 30 a 32% de

umidade. Em seguida, os grãos são aquecidos por meio de pressão e vapor para que a estrutura do amido seja alterada, da forma estrutural cristalizada (formação natural) para amorfa (forma irreversível). Essa nova característica faz com que haja maior fixação de nutrientes nos grãos (FRAGA, 2013).

7.1.2. MÉTODOS DE CULTIVO DO ARROZ

Os processos de cultivo mais utilizados para a produção de arroz no Brasil são chamados de irrigação e sequeiro. A região Sul apresenta 60% da produção total nacional desse cereal; destes 60%, aproximadamente 53% utilizam o processo de irrigação por ser considerado estabilizador de safra (EMBRAPA, 2015).

Há cinco sistemas de cultivos, sendo esses: o convencional, o cultivo mínimo, o plantio direto, a pré-germinação e o sistema orgânico. O sistema convencional consiste na aração, gradagem, semeadura e cultivos subsequentes. Algumas das vantagens desse sistema são a aeração do solo e o revolvimento do solo, que consiste no aumento da mineralização dos componentes orgânicos. Porém, o intensivo revolvimento diminui a fertilidade do solo devido às perdas por lixiviação (IDO & OLIVEIRA, 2015).

O cultivo mínimo consiste na redução de uma ou mais operações do solo, levando como referência o sistema convencional. O plantio direto é um sistema de semeadura no qual a semente é colocada diretamente no solo não revolvido, sobre a palha, usando máquinas especiais. Neste sistema, são utilizados agroquímicos antes e depois do plantio. De forma geral, as vantagens e as desvantagens, são as mesmas que as do sistema convencional (IDO & OLIVEIRA, 2015).

O sistema de pré-germinação, utilizado em quase 100% dos casos do plantio de arroz no estado de Santa Catarina, consiste em duas fases: embebição, onde as sementes são imersas na água para o início da germinação, e a incubação, onde as sementes são retiradas da água, porém são permanecidas úmidas. As sementes são consideradas pré-germinadas quando apresentam a raiz primária, com aproximadamente 2 milímetros e quando a casca se rompe. Neste período a semente está apta para semeadura (FRANZIN, 2015). Esta técnica tem como vantagens o controle do arroz vermelho, menor dependência do solo e da

semeadura, menor consumo de água para a irrigação, permitindo um melhor e mais efetivo planejamento das atividades da lavoura e reduzindo os custos de produção, aumentando a produtividade e a qualidade industrial do arroz (EMBRAPA, 2015).

Outro sistema pouco praticado é o sistema orgânico. A agricultura orgânica não é algo recente, pois se considera orgânica toda a agricultura que não possui acesso a insumos. A principal ideia desse sistema é não utilizar agroquímicos e evitar adubos de alta solubilidade, além de não utilizar sementes geneticamente modificadas, fazendo com que os produtos obtidos sejam de melhor qualidade (SILVEIRA, ANTUNES & DIAS, 2012).

Segundo a Embrapa (2015, p.1), o processo mais utilizado no Brasil, é o de irrigação:

A área cultivada com arroz irrigado no Brasil atinge aproximadamente 1,3 milhões de hectares por ano, com uma produtividade média de 5200 kg/ha, perfazendo uma produção de 6,7 milhões de toneladas de arroz em casca.

Segundo Macedo e Menezes (2015) o nivelamento da área de plantio e o planejamento do sistema de irrigação, de drenagem e viário permitem o melhor aproveitamento da área. A distribuição igualitária (0,05 a 0,10 metro) da água pela irrigação por submersão é essencial. Segundo a Embrapa (2015), a sistematização deve incluir: taipas permanentes, tamanho e forma adequada dos quadros, com irrigação e drenagem independentes.

A arquitetura de planta e o ciclo de desenvolvimento são fundamentais para elevar o lucro do agricultor. Seguir as exigências e as peculiaridades das principais cultivares disponíveis para o cultivo na região subtropical, que permita a escolha do material genético mais adequado para sua lavoura também é fundamental (EMBRAPA, 2015). Além disso, as arquiteturas podem ser classificadas como tradicional (gaúcha), intermediária (americana), semi-anã/filipina (moderna/filipina) e semi-anã/americana (moderna/americana).

As fases do desenvolvimento do arroz são: germinação, emergência e estabelecimento da plântula, desenvolvimento da raiz, alongamento da folha, perfilhamento, iniciação do primórdio floral, emergência da panícula, antese e maturação (EMBRAPA, 2015).

7.1.3. AGRODEFENSIVOS

Os agrodefensivos são produtos ou agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, utilizados nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, de pastagens, de proteção de florestas (nativas ou plantadas) e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais. Estes, englobam uma série de produtos com destinação específica a fim de estabelecer um controle sobre doenças, pragas, fungos etc., acarretando no aumento da produtividade (CONAMA, 2005).

Os agroquímicos podem ser classificados como: herbicidas, inseticidas, pesticidas e fungicidas. Para o cultivo do arroz, são utilizados herbicidas tais como: Only, Basagran 600 e Ricer; inseticidas como: Arrivo 200 EC, Actara 250 WG e Standak; e eventualmente os pesticidas como: Nativo e Bim 750 Br (VIEIRA, 2013).

7.1.3.1. COMPOSIÇÃO DOS AGRODEFENSIVOS

Os agroquímicos inorgânicos são pouco utilizados atualmente e são constituídos de arsênio, mercúrio, chumbo e cobre. Enquanto os agroquímicos orgânicos apresentam átomos de carbono em sua estrutura química e podem ser classificados como sintéticos (produzidos pelo homem) ou naturais (RODRIGUES, 2012). A seguir é apresentada a composição básica de alguns agroquímicos.

- A composição do herbicida Only tem como base: 75,0 g/L de nicotinic acid, 25 g/L de Imazapique e 920 g/L de outros ingredientes (ONLY, 2015);
- A composição do herbicida Basagran 600 tem como base: 600 g/L de Bentazona e 630 g/L de ingredientes inertes (BASAGRAN, 2015);
- A composição do herbicida Ricer tem como base: 240 g/L de Penoxsulam e 870 g/L de ingredientes inertes (RICER, 2015);
- A composição do inseticida Arrivo 200 EC tem como base: 200 g/L de Cipermetrina e 750 g/L de ingredientes inertes (ARRIVO, 2015);
- A composição do inseticida Actara 250 WG baseasse em 250 g/Kg de Tiametoxam e 750 g/Kg de ingredientes inertes (ACTARA, 2015);

- A composição do inseticida Standak tem como base: 250 g/L de Fipronile 850 g/L de ingredientes inertes (STANDAK, 2015);
- A composição do pesticida Nativo tem como base: 100 g/L de Trifloxistrobina, 200 g/L de Tebuconazol e 800 g/L de ingredientes inertes (NATIVO, 2015);
- A composição do pesticida Bim 750 Br tem como base: 750 g/Kg de triciclazol e 250 g/Kg de ingredientes inertes (BIM, 2015).

7.2. ARSÊNIO

O arsênio (As), semimetal do Grupo 15, é um elemento químico de número atômico 33 e de massa atômica 75u, de baixa concentração média na crosta (1,8 ppm) (FIGUEIREDO, BORBA & ANGÉLICA, 2006) e que ocupa, segundo Assis (2006), a 52^a posição em relação à sua abundância na crosta terrestre, sendo encontrado na atmosfera, na água, em solos e sedimentos, quanto em organismos.

O As é encontrado em diversas formas químicas, que podem sofrer transformações através da ação de microrganismos, seja por mudanças geoquímicas ou por outros processos que ocorrem no meio ambiente. O elemento é liberado na atmosfera por meio de fenômenos naturais e por fontes antropogênicas (ou seja, que são causadas pelas atividades humanas) na proporção de 60:40 e retorna para a superfície da terra através da deposição seca ou úmida (ASSIS, 2006 *apud* CORNELIS, 2005).

As principais fontes de As são a volatilização e a atividade vulcânica, que liberam, respectivamente, em torno de 17.000 e 26.000 toneladas para a atmosfera ao ano (USP, 2008). O As é encontrado em centenas de minerais, dos quais 60% são arsenatos, 20% são arsenosulfetos com metais como ferro (Fe), chumbo (Pb), cobre (Cu), prata (Ag) e tálio (Tl) e o restante se compõe de arsenitos, óxidos, arsenetos e arsênio elementar. O mineral mais comum é o arsenopirita (FeAsS).

7.2.1. ESPÉCIES DE ARSÊNIO

Segundo o Instituto de Química da Universidade de São Paulo (2008), o As apresenta três estados alotrópicos: cinza ou metálico, amarelo e negro. O alótropo cinza metálico (forma α) é considerado a forma mais estável e a melhor condutora de calor. O As amarelo (forma γ) é obtido quando o vapor de As é esfriado rapidamente; e o As negro (forma β) de estrutura hexagonal tem propriedades intermediárias entre as formas alotrópicas descritas e é obtido através da decomposição térmica da arsina (AsH_3) ou esfriando lentamente o vapor de arsênio. Na Tabela 2 estão organizadas as principais espécies de As encontradas no meio ambiente.

Tabela 2: Principais espécies de As encontradas no meio ambiente.

Composto	Abreviatura	Fórmula Química
Arsenito	As (III)	AsO_3^{3-}
Arsenato	As (V)	AsO_4^{3-}
Ácido monometilarsenoso	MMA (III)	$\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2$
Ácido monometilarsínico	MMA (V)	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$
Ácido dimetilarsenoso	DMA (III)	$(\text{CH}_3)_2\text{AsOH}$
Ácido dimetilarsínico	DMA (V)	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})\text{A}$
Arsenocolina	AsC	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Arsenobetaína	AsB	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$
Arsina e derivados	AsH_3 , MeAsH_2 , Me_2AsH	$(\text{CH}_3)^x\text{AsH}^{3-x}$ ($x= 0-3$)
Ácido fenil arsênico	PAA	$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$

Fonte: Adaptada de Tonietto (2005).

Por meio de amostras biológicas, muitos compostos de As têm sido identificados, no entanto, o arsênio elementar (As) e o trióxido de arsênio (As_2O_3) são as principais partículas encontradas em depósitos atmosféricos. Segundo Assis, o arsenato é tido como a forma mais estável termodinamicamente falando, em solos e águas. Porém, o arsenato e o arsenito podem se interconverter sob condições oxidantes ou redutoras e sofrer processos de metilação.

7.2.2. TOXICIDADE DO ARSÊNIO EM SERES HUMANOS

A toxicidade do As depende da forma inorgânica ou orgânica, do estado de valência, da solubilidade, do estado e pureza física e das taxas de absorção e eliminação. De forma geral, a toxicidade do As pode ser classificada na ordem decrescente destes compostos: compostos inorgânicos trivalentes, compostos orgânicos trivalentes, compostos inorgânicos pentavalentes, compostos orgânicos pentavalentes e arsênio elementar (ATSDR, 2009).

O As trivalente é o mais tóxico, pois contém forte afinidade com as radicais sulfidrilas presentes nas estruturas proteicas. Além disso, promove danos no metabolismo bioquímico pela inibição do complexo piruvato desidrogenase, impedindo a regeneração de lipoamida no metabolismo normal e conseqüentemente diminui a produção de ATP. Tal As, também provoca a redução dos níveis de glutathione, visto sua importância anti-oxidante para os processos reparadores de inativação de radicais livres e garantia da integridade das membranas celulares; sendo estas algumas ações tóxicas constatadas em estudos experimentais e observações de populações expostas. Existem outros danos à saúde, porém, sem mecanismos de ações claramente definidos (BORGES, 2009).

O As inorgânico inalado traz danos ao sistema cardiovascular e há evidências de um aumento significativo do que foi chamado de fenômeno Raynaud's, uma doença vascular periférica com espasmos das artérias digitais e constrição dos vasos sanguíneos, além da vasoplasticidade (ATSDR, 2007).

Segundo ATSDR (2009), apenas parte do As inorgânico ingerido é transformado em As orgânico no organismo através da metilação, podendo, assim, ser eliminado do corpo humano. O As que permanece na forma inorgânica não é eliminado do organismo, juntando-se aos órgãos do mesmo. Quando o arsênio orgânico é ingerido em uma quantidade excessiva, ele também se junta aos órgãos, porém, é eliminado pela urina gradativamente.

Quanto as formas de detecção do As, se o mesmo for encontrado no sangue, significa que a fixação no organismo foi realizada recentemente, e a maior parte será eliminada pela urina. No entanto, se o arsênio for encontrado nas unhas e no cabelo, por exemplo, sua fixação no organismo aconteceu há mais tempo (SCARPELLI, 2010).

A maioria dos compostos inorgânicos ou orgânicos de arsênio apresenta-se como um pó branco e não possuem sabor nem odor específico. Dessa forma, é impossível de percebê-lo na comida, na água ou no ar (ASSIS, 2006 *apud* ATSDR, 2005). Como o arsênio pode ser encontrado naturalmente no meio ambiente, a contaminação ocorre por meio da ocupação industrial, na ingestão de comida ou bebida contaminada, pela respiração, pelo contato da pele com água ou solo contendo arsênio (ASSIS, 2006 *apud* MARCUS, 2006). O arsenito é considerado a espécie mais solúvel, móvel e tóxica dos compostos de arsenato. A toxicidade está diretamente relacionada com a mobilidade na água e em fluidos biológicos. O grau de toxicidade corresponde a seguinte ordem decrescente: arsina; arsenitos inorgânicos; compostos trivalentes orgânicos; arsenatos orgânicos; compostos pentavalentes orgânicos; compostos arsenicos; arsênio elementar. As espécies arsenobetaína e arsenocolina não são consideradas tóxicas (ASSIS, 2006 *apud* CORNELIS, 2005).

Os efeitos causados pela exposição ao arsênio variam de acordo com as suas diferentes espécies, da dose, da duração e da via de exposição. Outros fatores a serem considerados são idade, sexo, hábitos familiares e estado de saúde da pessoa que foi exposta (ASSIS, 2006 *apud* ATSDR, 2005).

O arsênio nos alimentos é encontrado como uma mistura de espécies inorgânicas e orgânicas, incluindo a arsenobetaína. Geralmente os compostos orgânicos representam 60% a 99% do arsênio total na alimentação. Estudos indicam que em espécies aquáticas, os níveis de arsênio inorgânico são, geralmente, inferiores a 1%, mas em outros alimentos, tais como carne, aves e cereais, o teor de arsênio inorgânico é maior. Nos alimentos, um limite considerado tolerável para o consumo de arsênio é de 1 microgramas por grama ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) como trióxido de arsênio (ASSIS, 2006 *apud* CORNELIS, 2005).

Para seres humanos, o envenenamento por arsênio inorgânico pode ser letal, se estes forem submetidos a grandes doses orais (acima de 60 miligrama de As por quilograma de massa corporal), através da comida ou bebida. Ao serem expostos a doses orais entre 3 e 30 miligrama de As por quilograma de massa corporal, os sintomas mais aparentes são irritação estomacal ou do intestino, causando dor, náusea, vômito e diarreia. Além disso, a contaminação por arsênio inorgânico pode provocar a diminuição da produção das células brancas e vermelhas do sangue

causando fadiga, alteração dos batimentos cardíacos ou das funções nervosas (ASSIS, 2006 *apud* ATSDR, 2005).

7.3. MÉTODOS DE ANÁLISE DO ARSÊNIO

Existem vários métodos disponíveis para análise de substâncias químicas em alimentos, bem como análise do arsênio. Dentre os principais métodos, destacam-se a análise eletroanalítica, que consiste em relacionar medidas de quantidade elétrica (como corrente elétrica, potencial e carga) dos compostos com os parâmetros químicos do mesmo (BISINOTI & JARDIM, 2014). Outro método é a espectroquímica, que constitui-se de várias áreas, como a espectrometria de absorção, a de emissão atômica e a espectrometria de massas (BARRA *et al.*, 1999). Existe ainda, o método de cromatografia, que realiza a separação de misturas através de diversas técnicas, sendo estas decorrentes de diferentes componentes e aplicações. A cromatografia pode se dividir em dois tipos: cromatografia gasosa e cromatografia líquida. Uma das suas vantagens é a sua capacidade de tomar os componentes individuais de uma amostra e isolá-los uns dos outros para que possam ser identificados ou medidos (HAGE & CARR, 2012).

7.3.1. ESPECTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrometria de absorção atômica (EAA) é uma técnica utilizada para determinar a quantidade de um elemento químico presente em determinadas amostras, tendo a capacidade de quantificar mais de 60 elementos (MUSTRA, 2009 *apud* SKOOG, 1992).

No aparelho de EAA, uma luz (radiação) específica para o elemento químico a ser quantificado é emitida sobre a amostra a ser analisada. Essa radiação passa pela nuvem de átomos ali presente e, então, é absorvida pelo equipamento. A nuvem atômica é produzida através da transmissão de energia térmica a amostra, fazendo com que ocorra a dissociação dos compostos químicos. Quanto maior a quantidade de átomos presente na amostra, maior será a quantidade de radiação

absorvida pelo aparelho e quantificada através do mecanismo de ressonância (MOSTRA, 2009 *apud* BEATY & KERBER, 1993).

Em relação a detecção do As, a EAA com atomização eletrotérmica (ETAAS) tem sido bastante utilizada para análise de diferentes tipos de amostras, devido sua sensibilidade e acurácia. Porém, quando a concentração está abaixo do limite de detecção da técnica, necessita de procedimentos de pré-concentração de As, o que torna a técnica complexa (BARRA *et al.*, 1999).

A técnica de EAA com atomização eletrotérmica, apesar de ser geralmente monoelementar, é adequada para a determinação de baixas concentrações de metais e semi metais, 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 é elevado (RIBEIRO, ARRUDA & CADORE, 2002).

Entretanto, apesar das vantagens que a ETAAS propicia, a etapa de atomização para a maior parte dos elementos só é alcançada a temperaturas que variam de 2700 a 3000 °C. Além disso, o custo de cada tubo de grafite é alto devido a vários fatores, dentre estes destacam-se: recobrimento do tubo com grafite pirolítico; a vida útil do tubo de grafite; a necessidade de alto grau de pureza do grafite e a produção ser destinada a uma demanda não muito elevada (RIBEIRO, ARRUDA & CADORE, 2002).

A EAA por geração de hidretos vem sendo a técnica mais utilizada para determinação de traços de elementos em tecidos vegetais e animais. Isso se deve sem dúvida, à sua simplicidade e sensibilidade. A técnica é praticamente livre de interferência, uma vez que, por força da separação do hidreto formado, a matriz não está presente no processo de atomização-absorção (MORAES *et al.*, 1995).

Ribeiro, Arruda e Cadore (2002) ainda ressaltam que há alternativa com menor custo, na qual são utilizados atomizadores eletrotérmicos com filamento de tungstênio (ETAW), para a determinação de diversos elementos, em substituição ao tubo de grafite. Estes dois sistemas apresentam algumas características muito semelhantes e outras, bastante diversas. Entre suas vantagens destacam-se desde o baixo custo de cada filamento de tungstênio, o baixo consumo de energia elétrica, da ordem de 150 ou 250, alcança temperaturas de aproximadamente 3200°C e não ocorrer a formação de carbetos refratários, entre diversas outras.

7.3.2. CROMATOGRAFIA

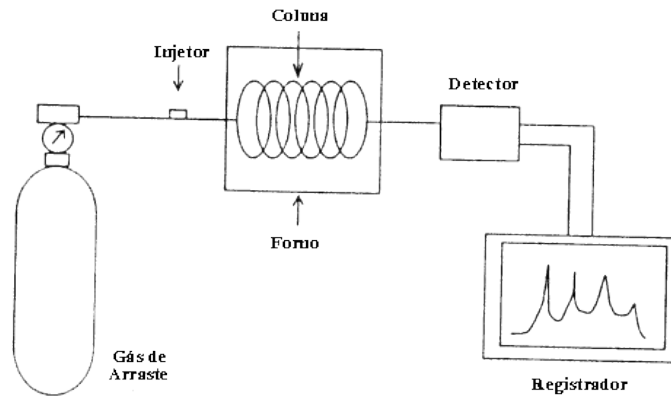
A cromatografia é um processo de separação de misturas que consiste em diversos tipos de técnicas, sendo estas decorrentes de diferentes componentes e aplicações. Uma das vantagens da cromatografia é a sua capacidade de tomar os componentes individuais de uma amostra e isolá-los uns dos outros para que possam ser identificados ou medidos (HAGE & CARR, 2012). Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia é um método bastante considerável devido à facilidade com que efetua a separação, a identificação e a quantificação das espécies químicas nas misturas, inclusive em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise (COLLINS, BRAGA & BONATO, 2006).

O agrupamento dos tipos de cromatografia se dá devido aos componentes deste método, como: a fase móvel, a fase estacionária e a fase de suporte. A principal forma de categorizar as técnicas cromatográficas é na fase móvel. Na classificação de acordo com a fase móvel, quando a mesma corresponde a um gás, esta é chamada de cromatografia gasosa (CG); sendo ela um líquido, a técnica utilizada é a cromatografia líquida (CL) (HAGE & CARR, 2012).

A cromatografia gasosa requer que as espécies sejam voláteis e termicamente estáveis, sob o programa de temperatura escolhido para análise. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel (Figura 1) (COLLINS, BRAGA & BONATO, 2006).

A Figura 1 mostra um sistema comum para a realização da cromatografia gasosa. O primeiro dos principais componentes de um cromatógrafo para gás é a fonte que abastece a fase móvel. Essa fonte costuma ser um cilindro de gás equipado com reguladores de pressão para dispensar a fase móvel a uma velocidade controlada. A segunda parte consiste em uma câmara aquecida qual a amostra é colocada e convertida em forma gasosa. A terceira parte é a coluna, que contém a fase estacionária e o material de suporte para a separação de componentes em uma amostra. Essa coluna fica em uma área fechada conhecida como forno. A quarta parte do sistema de cromatografia gasosa consiste em um detector e no dispositivo de registro associado a ele, que monitora os componentes da amostra que saem da coluna (HAGE & CARR, 2012).

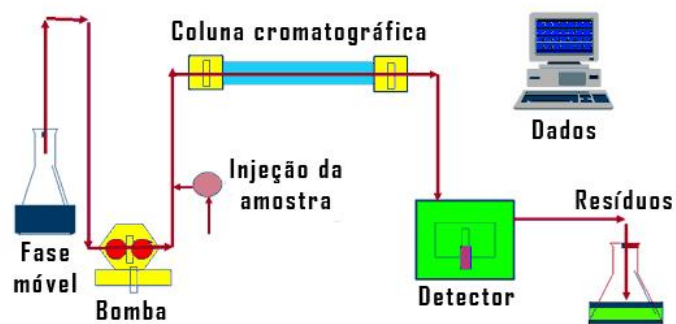
Figura 1: diagrama da cromatografia comum de gases.



Fonte: GOUVEIA & SERIACOPI, 2015.

A cromatografia líquida é capaz de separar misturas que contêm um grande número de compostos similares. Esta técnica utiliza de instrumentos que podem ser totalmente automatizados (COLLINS, BRAGA & BONATO, 2006). Porém, podem ser utilizados sistemas como o ilustrado na figura 2. Este processo inclui um suporte e uma fase estacionária contidos em uma coluna e uma fase móvel líquida que é depositada em uma coluna por meio de uma bomba, a seguir um dispositivo de injeção aplica amostras à coluna enquanto um detector monitora e mede analitos à medida que deixam a coluna, por último, um dispositivo que coleta os analitos que eluem.

Figura 2: sistema de cromatografia líquida.



Fonte: NICÉRIO, 2012.

7.4. ARSÊNIO NO ARROZ

Segundo Simões (2014), existem alguns fatores que propiciam o acúmulo de arsênio nas plantas, como a concentração na qual ele se encontra, sua biodisponibilidade e também a espécie ou composto em que ele se encontra.

O arsênio pode ser encontrado em águas subterrâneas, resultando em bioacumulações nos organismos que as ingerirem. O mesmo pode acontecer com os seres humanos, que podem ser afetados, também, através da alimentação. Sendo um dos alimentos mais consumidos no mundo, o arroz acaba sendo uma das maiores fontes de arsênio para a população (CARVALHO, 2013).

O arroz é contaminado através do meio em que é cultivado, seja por resíduos industriais que contaminam o solo e, conseqüentemente, transmitem às plantas e aos grãos; seja pela contaminação com agroquímicos utilizados no cultivo e que contém arsênio; e, ainda, pela contaminação através de água que contém arsênio, quando o método de cultivo utilizado for o de alagamento (BORBA, FIQUEIREDO & CAVALCANTI, 2004).

Segundo Fraga (2013), no cultivo do arroz alagado as plantas são submetidas a condições anaeróbicas, que, em conjunto com o excesso de água, favorecem a mobilidade de elementos químicos, levando a um acúmulo dos mesmos nas plantas e nos grãos. Neste método de cultivo, o arroz está em um meio mais propício para absorver nutrientes, mas também para se contaminar com elementos químicos que não são naturais da planta, como o arsênio, o cádmio, o níquel, o chumbo, o tálio, o estanho e o antimônio. Estes podem estar contidos na água então contaminada que pode vir a ser utilizada no alagamento.

Em relação à absorção das diferentes espécies de As pelas raízes do arroz, o DMA e MMA são absorvidos mais lentamente que o As^{3+} e o As^{5+} , entretanto, o transporte acontece mais eficientemente no xilema e floema da planta (SOUZA et al., 2014). Por meio de estudos de especiação do As, foi constatado um aumento nas concentrações de DMA e MMA em grãos de diferentes cultivares de arroz, em oposição ao As inorgânico (BATISTA et al., apud SOUZA et al., 2014). A absorção das duas espécies, em especial o MMA, é sensível ao pH do meio, onde ocorre diminuição com o aumento do pH de 4,5 a 6,5. Sugere-se também que as moléculas

de ambos não dissociadas são as principais espécies absorvidas pelas raízes do arroz por meio de transportadores de silicato muito eficientes (BATISTA et al., apud SOUZA et al., 2014).

O As^{3+} e o As^{5+} , geralmente nas formas $O=As-OH$ e $O=As-(OH)_3$, respectivamente, são absorvidos por transportadores de silicato e fosfato, devido às similaridades na dimensão da molécula (SOUZA et al., 2014)..

Segundo Batista (2012) o arroz integral possui maior quantidade de Arsênio, provavelmente pela prevalência da camada que vai do pericarpo até a aleurona, onde geralmente ocorre o acúmulo de arsênio no farelo.

Caso o solo ou a água que irriga o arroz estejam contaminados, as raízes são as primeiras a apresentar sintomas, desacelerando seu crescimento. Assim que o arsênio chega a parte aérea da planta, seu crescimento também é comprometido, dificultando a acumulação de biomassa e comprometendo a capacidade reprodutiva da planta (SIMÕES, 2014).

8. METODOLOGIA

O principal objetivo da pesquisa é analisar a quantidade total de arsênio presentes nos grãos de arroz do tipo branco e integral produzidos no município de Jaraguá do Sul e de Massaranduba, visto que os municípios são, respectivamente, o sexto e o primeiro maior produtor de arroz do norte litorâneo de Santa Catarina (JOINVILLE, 2013).

As amostras serão obtidas através da compra de pacotes de arroz do tipo branco e integral, ou seja, quando o cereal está pronto para o consumo. Serão selecionadas 3 diferentes marcas – duas marcas produtoras de arroz no município de Jaraguá do Sul e uma marca produtora em ambos os municípios (Jaraguá do Sul e Massaranduba). Assim, será obtido um total de 8 amostras do cereal.

Para o preparo das amostras de arroz, o método a ser utilizado é descrito no POP (Procedimento Operacional Padrão) Nº 653120016 – INCQS (Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde) como "Determinação de Arsênio em alimentos por EAA com Geração de Hidretos". Para execução do método, primeiramente, serão pesados, exatamente, de 2 g a 5 g da amostra em um cadinho de porcelana,

em triplicata, e adicionados 5 mL de HNO_3 P.A. (para análise) e 5 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, as amostras serão colocadas em uma chapa de aquecimento para secar e então levadas para uma mufla em que a temperatura será elevada, lentamente, de 50 °C a 50 °C até 450 °C e, em seguida, calcinadas por três horas. Após o resfriamento das cinzas, 5 mL de HNO_3 (10%) serão adicionados as amostras que, em seguida, serão transferidas para um balão volumétrico de 25 mL, tendo o volume completado com água deionizada (SANTOS, 2004).

Todas as vidrarias e materiais utilizados durante o processo de análise serão descontaminados através da imersão em uma solução a 10% de ácido nítrico (HNO_3) durante um período de 24 horas e então enxaguado com água deionizada. Por fim, estes serão secados a temperatura ambiente (SANTOS, 2004).

A análise das amostras para detecção e quantificação do arsênio no arroz será realizada através do método de EAA e geração de hidretos.

As análises de EAA serão realizadas, a princípio, no laboratório de química do Instituto Federal de Santa Catarina (IF-SC)/Jaraguá do Sul. Contudo, esse equipamento ainda não se encontra instalado e, caso necessário, as análises serão realizadas em outros laboratórios. Mesmo que o equipamento de EAA seja instalado até a execução das análises, será necessária a utilização de outro laboratório que contenha um forno de grafite, equipamento no qual as amostras precisam ser preparadas para posterior análise.

Além do método de EAA, a cromatografia também pode ser utilizada como método de detecção de arsênio. Assim, ao longo da execução do projeto, será avaliada, também, a possibilidade de utilização desta técnica na quantificação do arsênio em amostras de arroz.

Após a realização das análises, conforme os objetivos específicos, os resultados obtidos serão analisados e então comparados com as hipóteses da pesquisa, averiguando se a quantidade de arsênio total é maior nos grãos integrais de arroz; se o arroz produzido em Massaranduba possui maior quantidade de arsênio do que o produzido em Jaraguá do Sul; e se a quantidade total de arsênio é superior a quantidade estabelecida pela Codex Alimentarius Commission (2012) de 0,2 miligramas por quilograma.

8.1. TRATAMENTO DOS REJEITOS

Os resíduos gerados serão as amostras ácidas de arroz, contendo ácido nítrico (HNO_3) e nitrato de manganês hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Assim, os resíduos gerados poderão ser neutralizados com a utilização de uma base forte (já que o resíduo contém ácidos fortes) e, então, descartado. Se as amostras contiverem arsênio, conforme outros estudos sobre a análise de arsênio no arroz, a quantidade será extremamente baixa (em ppt – parte por trilhão), não havendo problemas quanto ao descarte já que o As é prejudicial à saúde humana por ser bioacumulativo.

9. CRONOGRAMA

Período (mês)	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
Atividade					
Aprofundamento da fundamentação teórica	X	X	X	X	X
Coleta das amostras	X				
Preparo das amostras		X			
Análise das amostras		X	X	X	
Análise dos resultados			X	X	
Confecção do relatório final			X	X	
Confecção do artigo científico				X	
Preparo da apresentação					X
Apresentação da conclusão de pesquisa do Conectando Saberes					X

REFERÊNCIAS

- ACTARA. **Bula Actara 250 WG**. 2015. Disponível em: <<http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Inseticidas/ACTARA250WG.pdf>>. Acesso em: 18 de abril de 2015.
- ARRIVO. **Bula Arrivo 200 EC**. 2015. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Inseticidas/ARRIVO_200_EC.pdf>. Acesso em: 18 de abril de 2015.
- ASSIS, R. A. **Aperfeiçoamento e aplicações de uma metodologia para análise de especiação de arsênio por eletroforese capilar com detector de ICPMS**. 2006. 159 f. Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY). **Case studies in environmental medicine: arsenic toxicity**. 2009. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/csem/arsenic/docs/arsenic.pdf>>. Acesso em 14 de out. 2015.
- ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY). **Public health statement: arsenic**. 2007. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp2-c1-b.pdf>>. Acesso em: 14 de out. 2015.
- BARATA, T. S. **Caracterização do consumo de arroz no Brasil: um estudo na região metropolitana de Porto Alegre**. 2005. 93 f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; GUARDIA, M. Especiação de arsênio. *Química Nova*, vol. 23, n. 1, p. 58-70, 2000.
- BARRIGOSI, J. A. F.; LANNA, A. C.; FERREIRA, E. **Agrotóxicos no cultivo de arroz no Brasil: análise do consumo e medidas para reduzir o impacto ambiental negativo**. 2004. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/circ_67_000fyufbxtc02wx5ok076raloqwxcbwj.pdf>. Acesso em: 21 de abril de 2015.
- BASAGRAN. **Bula Basagran 600**. 2015. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/BASAGRAN_600.pdf>. Acesso em: 18 de abril de 2015.
- BATISTA, B. L. **Desenvolvimento de métodos rápidos de reparo de amostras para especiação química do arsênio em alimentos por LC-ICP-MS e avaliação das concentrações do metabolismo em arroz**. 2012. 180 f. Tese (Doutorado em Ciências Toxicológicas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2012.
- BIM. **Bula Bim 750 Br**. 2015. Disponível em: <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDAS/dh_092a/0901b8038092a7e4>.

pdf?filepath=br/pdfs/noreg/013-05098.pdf&fromPage=GetDoc>. Acesso em: 18 de abril de 2015.

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. **O emprego de técnicas analíticas na especificação de metais pesados e sua importância para o estudo do ambiente**. 2004.

Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno2.pdf>>. Acesso em: 22 de abril de 2015.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero. *Rev. Esc. Minas*, Minas Gerais, vol. 57, n.1, Ouro Preto Jan./Mar. 2004.

BORGES, E.L. **Toxicologia no ambiente de trabalho**. Boletim Técnico. 2009.

Disponível em:

<<http://www.sssh.com.br/portalsh/artigos/BOLETIM20TC389CNICO20-20ARSC38ANIO20E20COMPOSTOS.pdf>>. Acesso em: 14 de out. 2015.

CARVALHO, J. C. **Dinâmica do arsênio no sistema solo-água-arroz**. 2013. 21 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrônoma) – Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2013.

CASTRO, E. M.; VIEIRA, N. R. A.; RABELO, R. R.; SILVA, S. A. **Qualidade de grão em arroz**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 1999. 30 p.

CODEX. Codex Alimentarius International Standards. **Joint Fao/who Food Standards Programme: Codex Committee on Contaminants in Foods**. Italy, Roma, 07 de julho de 2012. Session 35th.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. São Paulo: Editora da Unicamp, 2006. 453 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**. 2005.

Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

EMBRAPA. **Cultivares de arroz irrigado no Brasil**. 2015. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap05.htm>>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

FIGUEIREDO, B. R.; BORBA, R. P.; ANGÉLICA, R. S. **Arsênio no Brasil e exposição humana**. 2006. Disponível em:

<http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med10.pdf>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

FRAGA, M. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para especificação química de arsênio e determinação de elementos traço em arroz**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

FRANZIN, S. M. **Peré-germinação em sementes de arroz**. 2015. Disponível em: <www.ufsm.br/sementes/textos/prearroz>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

HAGE, D. S.; CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012. 732 p.

IDO, O. T.; OLIVEIRA, R. A. **Sistema de Cultivo**. 2015. Disponível em: <<http://www.agriculturageral.ufpr.br/bibliografia/aula3.pdf>>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

JOINVILLE. **Joinville tem 3ª maior produção de arroz da região litoral norte**. 2013. Disponível em: <<https://www.joinville.sc.gov.br/noticia/4925-Joinville+tem+maior+producao+de+arroz+da+regiao+litoral+norte.html>>. Acesso em: 05 de junho de 2015.

KOPP, M. M.; LUZ, V. K.; COIMBRA, J. L. M.; SOUZA, R. O.; CARVALHO, F. I. F.; OLIVEIRA, A. C. **Níveis críticos do ácido acético, propiônico e butírico, para estudos de toxidade em arroz em solução nutritiva**. 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/abb/v21n1/14.pdf>>. Acesso em: 27 de abril de 2015.

GOUVEIA, J. L. N.; SERIACOPI, M. T. **Monitoramento ambiental**. 2015. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/tutorial1/p/monimedi/>>. Acesso em: 05 de junho de 2015.

MACEDO, V. R. M.; MENEZES, V. G. M. **Influência dos sistemas de produção e manejo no uso da água pela planta de arroz**. 2015. Disponível em: <www.upf.br/coaju/index.php/informacoes/downloads/artigos?>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

MORAES, S. S.; SINN, H. R.; HABERMEHL, G.; TERNES, W.; CAMPOS, R. C. Determinação de selênio em fígado bovino pela técnica de geração de hidretos. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, v. 30, n.11, p 1347-1353, nov. 1995.

MUSTRA, C. J. O. **Aplicação da técnica de espectrometria de absorção atômica na análise de metais e metaloides em amostras biológicas**. 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado em Medicina Legal e Ciências Forenses) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

NAKAGOME, F. K.; NOLDIN, J. A.; RESGALA, C. Toxidade aguda de alguns herbicidas e inseticidas utilizados em lavouras de arroz irrigado sobre o peixe *Danio rerio*. *Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente*, Curitiba, v. 17, p. 117-122, jan./dez. 2007.

NATIVO. **Bula Nativo**. 2015. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Fungicidas/NATIVO.pdf>>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

NICÉRIO, R. G. **Métodos cromatográficos**. 2012. Disponível em: <<http://www.biomedicinabrasil.com/2012/10/metodos-cromatograficos.html>>. Acesso em: 05 de junho de 2015.

ONLY. **Bula Only**. 2015. Disponível em:
<http://www.agro.basf.com.br/agr/ms/pt_BR/function/conversions:/publish/content/APBrazil/solutions/herbicidas/BULAS/Only_v2.pdf>. Acesso em 20 de abril de 2015.

RICER. **Bula Ricer**. 2015. Disponível em:
<http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDAS/dh_092a/0901b8038092a7a2.pdf?filepath=br/pdfs/noreg/013-05078.pdf&fromPage=GetDoc>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de Tungstênio. *Química Nova*, vol. 25, n. 3, p 396-405, 2002.

RODRIGUES, L. **Estudos de agrotóxicos usados em agricultura através da técnica de difração de raio x**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, L. M. G. **Avaliação e otimização de metodologias de determinação do arsênio total, As (III) e As (V) em amostras de água e alimentos e a relevância dos riscos por ingestão**. 2004. 119 f. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária) – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde Fundação Oswald Cruz, Rio de Janeiro, 2004.

SCARPELLI, W. **Arsênio**: alerta de perigo. Serviço Geológico do Brasil. 2010. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/pgagem/slides_palestrall.pdf>. Acesso em: 14 de out. 2015.

SILVEIRA, V. M.; ANTUNES, G. M.; DIAS, M. F. P. Inovação em sistemas de produção de arroz orgânico no Rio Grande do Sul. *Rev. Adm. UFSM*, Santa Maria, v. 5, Edição Especial, p. 715-728, dez, 2012.

SIMÕES, A. C. P. **Avaliação da presença de arsênio em arroz e produtos derivados de arroz**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) – Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2014.

SOUZA, Juliana M. O. et al. Arsênio e arroz: toxicidade, metabolismo e segurança alimentar. *Química Nova*, Ribeirão Preto, v. 38, n. 1, p.118-127, 08 out. 2014. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v38n1a18.pdf>>. Acesso em: 19 maio 2015.

STANDAK. **Bula Standak**. 2015. Disponível em:
<http://www.agro.basf.com.br/agr/ms/apbrazil/pt_BR/content/APBrazil/solutions/insecticides/insecticides_product/Standak>. Acesso em: 18 de abril de 2015.

TONIETTO, G. B. **Estudo da especiação química de arsênio e selênio em correntes aquosas e efluentes de refinaria de petróleo**. 2005. Tese (Doutorado

em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Poluentes inorgânicos: fontes de emissão**. 2008. Disponível em: <http://www.usp.br/gpqa/ Disciplinas/qfl3201/Pol_Inorg.pdf>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

VIEIRA, D. C. **Defensivos agrícolas utilizados na agricultura do arroz irrigado no estado de Santa Catarina**. 2013. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2013.

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