

Análise quantitativa do arsênio em arroz de diferentes tipos beneficiados nos municípios de Jaraguá do Sul e Massaranduba

Bianca Alexandra Stachera*, Gabriel Matheus Klutckowski, Laís Tuani De Marco, Lucas Alexandre Ruysam, Vitória Beatriz Falcão Kupas

Acadêmicos do curso Técnico em Químico (Modalidade Integrado), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul

*email: biancastachera@gmail.com

Clodoaldo Machado

Doutor em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul

email: clodoaldo.machado@ifsc.edu.br

Resumo: O arsênio (As) é considerado um metalóide, já que partilha características físico-químicas tanto de ametais quanto de metais. Ele se apresenta em duas formas: a forma orgânica que não apresenta malefícios a saúde humana, e a forma inorgânica, a mais tóxica, prejudicial ao metabolismo humano, podendo propiciar o desenvolvimento de doenças crônicas, como o câncer. O arsênio está presente na composição de agroquímicos utilizados nas plantações de arroz, encontrado como resíduo, tanto no solo quanto na água. A presente pesquisa consistiu na determinação dos teores de As em amostras de arroz beneficiadas nos municípios de Jaraguá do Sul e de Massaranduba, localizados no norte catarinense, mediante espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Os estudos demonstraram que os teores de arsênio encontrados nas amostras, tanto de arroz integral, como do parboilizado e do arroz branco estão dentro dos limites estipulados pela ANVISA e pela CODEX Alimentarius comission, apresentando diferenças, dependendo da região de cultivo.

Palavras-Chave: *Arsênio, arroz, toxicidade, contaminação de alimentos, ICP-MS.*

Abstract: Arsenic (As) is considered metalloid, since sharing physicochemical characteristics of ametais and metals. It comes in two forms: organic form that does not have harmful effects on human health and the inorganic form, the most toxic, harmful to the human metabolism, which may promote the development of chronic diseases such as

cancer. Arsenic is present in the agrochemical composition used in rice paddies, found as residue in the soil and water. The main objective of this research was to determine the levels of As in processed rice samples in the municipalities of Jaraguá do Sul and Massaranduba, located in northern part of Santa Catarina state. The analysis where developed by mass spectrometry inductively coupled plasma. The obtained results showed that the amount of arsenic in the different samples tested are within the limits set by the ANVISA and CODEX Alimentarius comission, with differences, depending on the place of cultivation.

Keywords: Arsenic, rice, toxicity, food contamination, ICP-MS.

1 Introdução

O arroz é um cereal cultivado em grande escala mundial e é considerado um dos componentes essenciais na alimentação humana, além de fazer parte da dieta básica da população, sendo responsável por 20% da fonte de energia alimentar da sociedade atual (BARRIGOSI, LANNA & FERREIRA, 2004; BARATA, 2005). Dentre os três tipos de arroz mais consumidos, encontram-se o branco, o parboilizado e o integral. 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).

Os processos de cultivos 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. Desta forma, o arroz cultivado no meio irrigado, acaba aderindo a problemas tanto no desenvolvimento quanto na produção devido à falta de drenagem natural que propicia a formação de substâncias tóxicas devido à manutenção de um ambiente anaeróbico (EMBRAPA, 2015; KOPP *et al.*, 2007 *apud* CAMARGO *et al.*, 2001).

A utilização de agroquímicos durante o cultivo do arroz possui a finalidade de controlar a invasão de doenças, de insetos, de pragas e de ervas daninhas que trazem prejuízos à produtividade do grão. Contudo, o uso destes produtos pode gerar malefícios à qualidade do cereal, já que, devido ao método de cultivo utilizado principalmente na Região Sul do Brasil, o arroz irrigado, existe o risco de contaminação do mesmo por resíduos e compostos presentes nos agroquímicos. O risco de contaminação não é só do cereal

cultivado, mas também da totalidade daquele ambiente, ocasionando um impacto ecológico (NOLDIN & RESGALLA, 2007 *apud* CONAB, 2006).

O aumento da demanda da produção de alimentos fez com que o uso de fertilizantes se tornasse necessário para a manutenção e o controle da produtividade agrícola. Segundo Jesus (2010), os fertilizantes contêm nutrientes que auxiliam à manutenção da produtividade de alimentos em níveis econômicos. Contudo, estes fertilizantes podem conter elementos tóxicos, em quantidades traço, provenientes de processos industriais e/ou da própria matéria-prima, em que são responsáveis por grande parte da contaminação de águas e de solos. Além disso, estes elementos-traço são encontrados em maior quantidade em fertilizantes fosfatados do que os nitrogenados, sulfurados e potássicos.

Um dos contaminantes contido tanto em alguns agroquímicos quanto em determinados tipos de fertilizantes utilizados no processo de cultivo do arroz pode ser o Arsênio (As), encontrado como resíduo tanto no solo quanto na água. Após a absorção do As pelas raízes das plantas pode ocorrer a inibição do crescimento da mesma e o comprometimento da reprodução e da formação da biomassa. Isso acontece porque o As não é um elemento essencial das plantas, mas sim, tóxico (SIMÕES, 2014 *apud* ABEDIN & MEHARG, 2002; FINNEGAN & CHEN, 2012).

No caso dos fertilizantes, tanto o As^{3+} quanto o Cd, Cr, Co, Cu, Al, Be, b, Ti, Ni e o Se podem ser prejudiciais, alguns deles mesmo em baixas concentrações, às plantas e aos seres humanos, mesmo que possuam funções essenciais. A toxicidade e a essencialidade destes elementos variam de acordo com os seus estados de oxidação e na quantidade na qual são absorvidos, onde o excesso dos mesmos desenvolve malefícios tanto para as plantas quanto para os seres humanos (JESUS, 2010).

A absorção de As pelo arroz acontece, também, quando o solo onde o mesmo se encontra plantado está contaminado pela água com a qual é irrigado. Em países como Bangladesh e Índia, a água subterrânea utilizada para irrigação contém, em alguns casos, o As devido aos agroquímicos utilizados anteriormente no ambiente ou em locais onde no passado existiram atividades de mineração (LI *et al.*, 2009).

A presença de arsênio nos alimentos acaba contaminando os seres humanos que chegam a absorver 60% a 70% deste elemento. Algumas espécies de As são rapidamente absorvidas pelo intestino e, em seguida, são transportadas para o fígado, onde sofrem reações de metilação (transformação do As inorgânico em As orgânico) e redução (SIMÕES, 2014 *apud* WHO, 2001). Segundo ATSDR (2009), apenas parte do As inorgânico ingerido é transformado em As orgânico, podendo, assim, ser eliminado do corpo humano. O As que permanece na forma inorgânica, por sua vez, não é eliminado e sofre um processo de bioacumulação no organismo.

O arroz contaminado por As interfere na saúde humana não só através de seu consumo direto, mas também, através de alimentos provenientes do arroz, como é o caso das misturas alimentares para bebês (SIGNES-PASTOR, 2014). Além disso, Li *et al.* (2009) ressalta que o local onde há maior concentração de As é na casca do arroz utilizada, em sua maioria, para alimentação do gado, contaminando, assim, a carne que será consumida posteriormente.

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, distúrbios no sistema nervoso, além de arritmia cardíaca, irritação, náuseas, vômitos, anemia e perda da sensibilidade (BORBA, FIGUEIREDO & ANGÉLICA, 2004 *apud* ABERNATHY *et al.*, 1997; JESUS, 2010).

Os municípios de Massaranduba e Jaraguá do Sul ocupam respectivamente o primeiro e o sexto lugar no ranking dos maiores produtores de arroz do norte litorâneo de Santa Catarina, justificando portanto, a presente pesquisa objetivando quantificar o elemento arsênio por ICP-MS (espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado), e verificar se os teores deste elemento no arroz produzido e/ou beneficiado nestes locais está abaixo dos limites máximos estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) - 300 µg por quilograma de arroz - e pela Codex Alimentarius Commission (2012) - 0,2 mg por quilograma de arroz.

Determinações dos teores de elementos como o arsênio em matrizes orgânicas podem ser realizadas utilizando diversas técnicas analíticas, entre as quais absorção atômica com atomizador forno de grafite, absorção atômica com geração química de vapor, espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado. Ao escolher a técnica analítica é necessário levar em consideração os limites de quantificação e detecção do equipamento, o limite máximo previsto na legislação vigente para a espécie de interesse, a necessidade de especificação do elemento e por fim, o custo da análise e disponibilidade do equipamento para o uso.

A técnica de ICP-MS é um método que pode ser utilizado para determinação de multielementar em diversos tipos de amostras, com limites de quantificação que podem variar em um intervalo de ng L⁻¹ a µg L⁻¹. Em termos de especificidade e sensibilidade ela se torna apropriada para análise de rotina; suas vantagens em relação a outros métodos, incluem o amplo intervalo dinâmico linear, alta velocidade de análise, capacidade de análise multielementar, espectro simples e habilidade para análises isotópicas (BATISTA, 2009).

2 Materiais e Métodos

As amostras de arroz foram compradas em supermercados da região de Jaraguá do Sul, numeradas e classificadas de acordo com o processo de beneficiamento pelo qual passaram e pelos municípios em que foram beneficiadas, conforme a tabela 1, a fim de comparar os resultados das análises com os diferentes tipos de arroz bem como o local de produção dos mesmos.

Tabela 1 - Amostras de arroz, seus locais de beneficiamento, tipos e marcas.

Amostras	Município de beneficiamento	Marca (beneficiadora)
01	Jaraguá do Sul	A
02	Jaraguá do Sul	A
03	Massaranduba	D
04	Jaraguá do Sul	C
05	Jaraguá do Sul	B
06	Jaraguá do Sul	B
07	Jaraguá do Sul	A

A aquisição das amostras foi realizada com o intuito de obter o máximo de marcas diferentes produzidas nos dois municípios, bem como os diferentes tipos de arroz produzidos por estas empresas. Apenas duas marcas continham diferentes tipos de arroz, uma destas continha os tipos parboilizado, branco e integral, e a outra continha os tipos branco e integral. Além disso, nenhuma marca foi encontrada como produtora em ambos os municípios para que houvesse uma futura comparação.

As análises das amostras através da ICP-MS requerem um pré-tratamento adequado que, segundo Vieira *et al.* 2005, consiste na decomposição (ou digestão) da matéria orgânica e na mineralização dos elementos inorgânicos. Além disso, a utilização da radiação micro-ondas (MW) também é considerada auxiliar importante e eficiente para o tratamento das amostras devido a rápida e excelente decomposição da matéria orgânica, principalmente quando conciliado com ácidos oxidantes concentrados. Uma das formas de tratamento de amostras que emprega o uso da MW, é a adição de ácido nítrico às amostras

combinado ao ácido fluorídrico, ácido clorídrico ou peróxido de hidrogênio (VIEIRA *et al.*, 2005 apud EPA).

É necessário, ainda, um processo de descontaminação das vidrarias utilizadas para os procedimentos que consiste na adição de ácido nítrico (HNO_3) 10% durante um período de 24 horas e, por fim, enxaguadas com água deionizada e secadas à temperatura ambiente.

A fim de facilitar as digestões das amostras, todas foram moídas para que a superfície de contato do arroz aumentasse, facilitando, assim, a digestão ácida. Em seguida foi realizada a amostragem pela pesagem de aproximadamente 0,5 g de cada amostra, conforme a tabela 2.

Tabela 2 - Massas das amostras de arroz.

Amostras	1	2	3	4	5	6	7
Massa (g)	0,5099	0,5046	0,5016	0,5039	0,5024	0,5025	0,5038

Antes de fazer a digestão no MW, 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) 65% juntamente com 4 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35% foram adicionados a cada amostra de arroz que foram mantidas em repouso, sem aquecimento, por um período de 4 horas, para permitir uma digestão inicial da matéria orgânica. Além das sete amostras, uma oitava foi nomeada como “amostra branco”, contendo apenas ácido nítrico e peróxido de hidrogênio para que, durante as análises, qualquer tipo de impureza contida nos reagentes pudessem ser identificadas.

As 8 amostras foram mantidas por cerca de 35 minutos no MW Millestone Start D Micrower Design System do Laboratório (Petrobrás) do departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), onde foram submetidas a aquecimento seguindo o programa de aquecimento com as seguintes temperaturas: 80, 120, e 180 °C, promovendo a digestão completa de todas as amostras. Em seguida, as amostras foram encaminhadas para o laboratório do Instituto Tecnológico do Paraná (TECPAR) para realização dos ensaios de determinação dos teores de As por ICP-MS.

A utilização da técnica de ICP-MS é ideal para a determinação de elementos traço e pode ser utilizada com grande variedade de matrizes. Seu limite de detecção a nível p.p.t. (parte por trilhão) acoplado com a seletividade tem ampliado sua aplicação. Além disso, é utilizada para análise multielementar em uma única varredura, no modo qualitativo de operação, permitindo estimar praticamente todos os elementos da tabela periódica. No

modo quantitativo, os limites de quantificação são comparáveis àqueles obtidos por técnicas monoelementares (BRAGA *et al.*, 1999; NÓBREGA *et al.*, 2006).

O plasma é uma fonte que permite atingir temperaturas em torno de 10.000 K, apropriadas para atomização e ionização de espécies elementares. O plasma de argônio gasoso é contido e formado em uma tocha de quartzo, através de uma fonte de rádio frequência que forma campos elétricos e magnéticos provocando colisões sucessivas do argônio que libera elétrons e energia, excitando e ionizando os analitos. O plasma produz cátions monovalentes, cátions divalentes e íons moleculares. Os íons gerados no plasma são transferidos para uma região de alto vácuo através de uma interface contendo cones metálicos com orifícios diminutos cerca de 1 mm. Os íons são focalizados empregando lentes iônicas e direcionados para o espectrômetro de massas visando separação em função da razão massa/carga, onde posteriormente os íons atingem um detector, que amplifica o sinal gerado (BATISTA, 2012; NÓBREGA *et al.*, 2006).

Segundo Nunes (2009) a ICP-MS é uma técnica hifenada, que oferece a possibilidade de análise simultânea de vários elementos químicos em concentrações inferiores a $\mu\text{g L}^{-1}$ de forma rápida, além de proporcionar exatidão e precisão, tornando a técnica atrativa. Batista (2012) ressalta ainda que a técnica não é livre de problemas, visto que durante a análise os elementos químicos podem sofrer significativas interferências, devido a formação de compostos por elementos presentes no ar atmosférico, no argônio, água e/ou matriz.

O aparelho de ICP-MS Varian 820-MS utilizado para determinação dos teores de As nas amostras de arroz possui os parâmetros instrumentais apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros instrumentais do ICP-MS

Radiofrequência	27,12 MHz
Potência da radiofrequência	1,4 kW
Vazão do gás do plasma	18,0 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,8 L min ⁻¹
Vazão do gás nebulizador	0,95 L min ⁻¹
Tempo de estabilização e números de replicatas	20 segundos/8 replicatas
Tocha	Quartzo

Isótopo	^{75}As
Padrão Interno	^{115}In

3 Resultados e Discussão

A fim de diminuir a quantidade de amostras a serem analisadas, visto que estas possuem um alto custo, metodologias qualitativas para detecção de As foram pesquisadas, onde somente as amostras que apresentassem um resultado positivo para a presença de As seriam enviadas para análises no aparelho de ICP-MS.

A primeira metodologia consistia no método descrito pela Farmacopeia Internacional (2015) como Método de Análise para Ensaio Limitante de Arsênio. Dentre os reagentes listados no teste, encontravam-se o brometo de mercúrio, o acetato de chumbo, o ácido clorídrico, o iodeto de potássio, o zinco granulado e uma solução padrão de As. Segundo Patinaik (2006) todos os sais inorgânicos ou compostos orgânicos que contenham mercúrio, como o brometo de mercúrio, são substâncias tóxicas que podem apresentar riscos à saúde como o ataque ao sistema nervoso central que causam tremores, além de insônia, dores torácicas, entre outros problemas. Compostos que contém chumbo, como o acetato de chumbo, também oferecem riscos e os efeitos da intoxicação podem ser crônicos ou agudos, entre os quais estão as dores de cabeça, alucinações, tremores, convulsões e, em casos extremos, o coma. Diante da toxicidade dos compostos utilizados neste teste qualitativo, optou-se em descartá-lo buscando uma nova metodologia.

A metodologia seguinte, descrita por Vaitsman *et al.* (1944), consistia na detecção de As através do método de precipitação, onde dez gotas de uma solução de As 0,3 N deveriam ser tornadas em ácido clorídrico (HCl) diluído saturado com gás sulfídrico a temperatura ambiente. De acordo com pesquisas já realizadas em relação a quantificação de As no arroz e visto que o limite do mesmo, estabelecido pela Codex (2015), é de 0,02 mg por quilograma de arroz, optou-se em utilizar uma solução padrão de As (AsCl_3) a 10 mg/L a fim de verificar se o método seria sensível para detectar quantias traço do elemento. Contudo, após a execução do teste, não houve precipitação no meio nem qualquer mudança de coloração da solução que pudesse indicar a eficiência do método.

Devido à ineficiência dos métodos qualitativos testados, todas as amostras foram submetidas às análises para determinação dos teores de As através da técnica de ICP-MS no laboratório de análises técnicas do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), credenciado junto à ANVISA.

A tabela 4 relaciona as amostras, os tipos de arroz, seus beneficiadores (marcas) indicados como A, B, C e D, o município onde foram beneficiadas e os teores de As com seus respectivos desvios padrões.

Os resultados para os teores de As das amostras de arroz podem ser considerados baixos em relação aos teores apresentados pela norma da ANVISA (2013) - 300 µg por quilo de arroz e pela Codex Alimentarius – 200 µg por quilograma de arroz. Também é possível verificar a existência de padrões entre os teores de As presentes nas amostras 01, 02 e 07; 04, 05, 06 e 07, com o menor teor para a amostra 03.

Tabela 4 - Amostras de arroz e seus respectivos tipos, beneficiadores, municípios de beneficiamento e teores de As.

Amostra	Tipo de arroz	Marcas beneficiamento	Município de beneficiamento	Teor de As ± SD (µg/kg)
01	Parboilizado	A	Jaraguá do Sul	111,2 ± 3,7
02	Integral	A	Jaraguá do Sul	118,6 ± 5,0
03	Parboilizado	D	Massaranduba	47,1 ± 0,6
04	Parboilizado	C	Jaraguá do Sul	58,9 ± 1,3
05	Integral	B	Jaraguá do Sul	60,5 ± 0,6
06	Branco	B	Jaraguá do Sul	83,7 ± 0,6
07	Branco	A	Jaraguá do Sul	91,6 ± 0,6

De acordo com os dados, é possível observar que o beneficiador A é responsável pelas amostras com os maiores teores de As (amostras 01, 02 e 07). Segundo o sítio eletrônico da marca beneficiadora, encontram-se unidades de beneficiamento tanto em Jaraguá do Sul quanto em outras cidades de Santa Catarina, bem como em cidades do Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo, Mato Grosso e Pernambuco. O fato de existirem outras unidades em diferentes cidades e estados indica que arroz beneficiado e comercializado em um determinado local pode ter sido cultivado em outro local, necessitando assim, de estudos específicos em cada uma das regiões de plantio. Já o menor teor, encontrado na amostra 03, está relacionado ao município de Massaranduba, no qual foi beneficiado, o que permite inferir sobre os baixos níveis de contaminação dos cultivares, visto que, a

beneficiadora D trabalha com arroz quase que exclusivamente cultivado neste município e arredores.

Os teores para as amostras 03, 04 e 05 podem ser considerados baixos em relação aos das amostras 01, 02 e 07. Se esses resultados forem relacionados com as marcas é possível verificar que as beneficiadoras são cooperativas de agricultores, que compram arroz dos produtores da região de Jaraguá do Sul, Massaranduba e Guaramirim. Verifica-se que neste caso, não existe relação dos teores de As com os tipos de arroz, exceto para as amostras 06 e 07, ambos do tipo branco, o que corrobora para a afirmação de que as maiores concentrações de As estão localizadas na casca do arroz (Li, 2009).

Segundo Batista (2012), o arroz integral possui maior quantidade de As, provavelmente pela prevalência da camada que vai do pericarpo até a aleurona, onde geralmente ocorre o acúmulo de arsênio. Tal afirmação não pode ser confirmada pelos resultados das análises, visto que, apesar da amostra 02 apresentar um valor relativamente elevado de As, a amostra 05, também de arroz integral, apresentou um valor 50% inferior a ela. Provavelmente, o estudo de caso relatado pelo autor tenha levado em consideração os dois tipos de arroz, cultivados no mesmo arrozal (contaminado com As), o que não é o caso das amostras do presente estudo.

Os resultados aqui apresentados concordam com os verificados por Cerveira (2015), no Rio Grande do Sul, onde os teores de As variaram entre 83 e 258 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de arroz em determinações feitas por HG AAS e ICP - MS. O arroz do tipo agulha/parboilizado, por exemplo, apresentou teor de As de 168 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ enquanto o arroz do tipo agulha/integral apresentou um teor de 133 $\mu\text{g}/\text{Kg}$. Estudos de especificação, realizados pelo pesquisador com o arroz agulha/integral indicam que este possui 88 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de As inorgânico (prejudicial) e 51 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ na forma de As^{+3} e o agulha/parboilizado possui 150 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de As inorgânico e 75 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ na forma As^{+3} . Ainda segundo Cerveira (2015), o As inorgânico corresponde, em média a 70% do teor total do arsênio presente no arroz.

4 Conclusões

Este estudo constata que os teores de As para as amostras analisadas estão dentro dos padrões exigidos pela agência reguladora nacional (ANVISA) e pela comissão internacional (Codex Alimentarius) para arroz e seus derivados.

Mesmo constatando a presença de teores de arsênio inferiores aos limites máximos sugeridos, deve ser levado em consideração o elevado percentual do elemento na forma inorgânica que, segundo Cerveira (2015), pode representar, aproximadamente, 70% do As

total, o que sugere que estudos relacionados à especiação poderiam ser realizados para elucidar os resultados preliminares obtidos.

Segundo o Instituto Brasileiro de Pesquisa e Estatística (IBGE), entre 2008 e 2009 a média de consumo de arroz pelo brasileiro era de 160,3 gramas por dia, resultando em uma média de consumo anual da ordem de 58,5 kg. Assim, se for considerada uma média de 81,6 µg de As por kg de arroz, a ingestão de As por um brasileiro durante o período de um ano seria de 4776,9 µg (4,78 mg). Considerando ainda que a expectativa de vida no Brasil em 2009 era de 73 anos e que uma dieta com base no arroz pode ter início a partir dos 2 anos de idade, a ingestão de As durante a vida seria de aproximadamente 339159,9 µg ou 339,16 mg.

A morte por intoxicação de As se dá pela ingestão de 4 gramas do metaloide. Portanto, dificilmente ocorreria uma morte causada pela ingestão de As contida no arroz. Mas, tendo em vista que pequenas quantidades de arsênio causam problemas ao organismo humano, a ingestão de 339 mg de As durante a vida podem desenvolver distúrbios que acabam ocasionando a morte como, por exemplo, o câncer.

Este estudo também sugere que investigações futuras poderiam rastrear as amostras desde o plantio até o beneficiamento e empacotamento, realizando determinações dos teores de As na casca e no grão de arroz, integral, parboilizado e branco (polido ou não), a fim de acompanhar a transferência do arsênio presente no solo ou fertilizante, até o produto final.

Agradecimentos

Ao professor e orientador Clodoaldo Machado e ao professor Giovani Pakuszewski, por todo o auxílio técnico e contato externo para a realização das análises. À Universidade Federal do Paraná, pela disponibilidade de visitação e utilização de equipamentos necessários para o preparo das amostras. Ao Instituto de Tecnologia do Paraná e sua equipe, em especial ao analista Éder José Santos e a Loana Mara Baika, que se disponibilizaram e agilizaram os processos de análise das amostras.

Referências

ANVISA. **Diário Oficial da União**. 2013. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/8100bb8040eac2e8b590b79cca79f4cf/RDC+n%C2%BA+42_2013_final.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 27 de fev. de 2016.

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 24 de jan de 2016.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; GUARDIA, M. **Especiação de arsênio: uma revisão**. Química Nova. Rio de Janeiro, 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: 23 de jan de 2016.

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.

BATISTA, B. L. **Avaliação do uso da cela de reação dinâmica em espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (DRC-ICP-MS) para determinação de elementos químicos em sangue**. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado em Toxicologia) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

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.
ODEX. 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.

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.

EMBRAPA. **Cultivares de arroz irrigado no Brasil**. 2015. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap05.htm>>. Acesso em: 23 de jan de 2016.

HOLZER, L. R. B. Tabela periódica. **Arsênio**. 2016. Disponível em: <<http://www.tabelaperiodica.org/arsenio/>>. Acesso em 22 de jan de 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Análise do consumo alimentar pessoal no Brasil**. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2009_analise_consumo/pofanalise_2008_2009.pdf>. Acesso em 27 de fev de 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Observação sobre a evolução da mortalidade no Brasil: o passado, o presente e perspectivas**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/tabuadevida/2009/notastecnicas.pdf>>. Acesso em: 27 de fev de 2016.

JESUS, R. M. **Determinação de metais e análise de especiação de arsênio em amostras de fertilizantes fosfatados e fosfato de rocha empregando amostragem de**

suspensão por ICP OES e HG-AAS. 2010. 128 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

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 toxicidade em arroz em solução nutritiva.** 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/abb/v21n1/14.pdf>>. Acesso em: 23 de jan de 2016.

LI, R. Y.; STROUD, J. L.; MA, J. F.; McGRATH, S. P.; ZHAO, F. J. 2008. **Mitigation of Arsenic Accumulation in Rice with Water Management and Silicon Fertilization.** *Environ. Sci. Technol.* n 43, 3778–3783 p., 2009.

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.

NÓBREGA, J. A.; ROSINI, F.; MATOS, W. O.; SANTOS, M. C. **Resolução CONAMA nº 357 e técnicas espectroanalíticas: meios adequados aos fins?.** *Revista Analytica.* São Paulo, n. 22, abril/maio, p. 74 - 85. 2006.

NOGUEIRA, A. R. A. **Preparo de amostras.** 2003. Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/preparoamostras.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

NUNES, J. A. **Desenvolvimento de método para determinação de Ag, As, Cd, Co, Mn, Pi, Pb e Se em sangue por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) utilizando diluição das amostras em meio alcalino.** 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Toxicologia) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009. INTERNATIONAL PHARMACOPEIA FIFTH EDITION. **Methods of Analysis: 2.** Chemical methods: 2.2 Limit tests: 2.2.5 Limit test for arsenic. 2015. Disponível em: <<http://apps.who.int/phint/en/p/docf/>>. Acesso em: 24 fev. 2016.

SIGNES-PASTOR, A. J.; CAREY, M.; MEHARG, A. A. Inorganic Arsenic in Rics-based Productcs fo Infants and Young Children. *Food Chemistry*, n. 191, p. 128-134. 2016.

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.

VAITSMAN, D. S.; BITTENCOURT, O. A.; PINTO, A. A. **Análise química qualitativa.** Campus, 1061 f. Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p 21-22, 1944.

VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. **Decomposição de amostras de solo assistidas por radiação microondas para evitar a formação de fluoretos insolúveis.** *R. Bras. Ci. Solo*, n 29, p. 547-553, 2005.

PATNAIK, P. **Propriedades nocivas das substâncias químicas.** Ergo, 536 f, Belo Horizonte, v. 2, n. 1, p 670- 672, 2003.