

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Faculdade de Farmácia**

**Disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso de Farmácia**

**Desenvolvimento de método analítico para determinação de arsênio em amostras de  
pescado por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite utilizando  
amostragem direta de sólidos**

**Renan Brugnera Scartazzini**

**Porto Alegre, dezembro de 2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Faculdade de Farmácia**

**Disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso de Farmácia**

**Desenvolvimento de método analítico para determinação de arsênio em amostras de pescado por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite utilizando amostragem direta de sólidos**

**Renan Brugnera Scartazzini**

**Trabalho de Conclusão**

**da Disciplina de Estágio Curricular em Farmácia**

**Profa. Dra. Márcia Messias da Silva**

**Orientadora**

**MSc. Ariane Vanessa Zmozinski**

**Co-orientadora**

**Porto Alegre, dezembro de 2011**

## **AGRADECIMENTOS**

**A meus pais Antônio Carlos Scartazzini e Julite Maria Brugnera Scartazzini pelo apoio, dedicação, carinho, amor, incentivo e ensinamentos.**

**A minha irmã Marina Brugnera Scartazzini pelo carinho, compreensão e alegria.**

**A minha namorada Michele Suder pelo amor, dedicação, compreensão e carisma.**

**Aos meus familiares que sempre forneceram o apoio necessário para minha progressão.**

**A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Márcia Messias da Silva pela orientação, oportunidade, conselhos e amizade.**

**A MSc. Ariane Vanessa Zmozinski, pela co-orientação, apoio, incentivo, cobrança, informação e amizade.**

**Ao MSc. Alexandre de Jesus, que esteve sempre disposto a ajudar e a colaborar durante os trabalhos.**

**A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Goreti Rodrigues Vale pelo apoio e incentivo.**

**A todos os colegas de laboratório que forneceram ajuda, conhecimento e amizade.**

**A todos que de alguma forma contribuíram com o trabalho e o aprendizado adquirido.**

## ÍNDICE GERAL

<b>ARTIGO .....</b>	<b>05</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>07</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>08</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>10</b>
<b>REAGENTES E SOLUÇÕES .....</b>	<b>12</b>
<b>PREPARO DE AMOSTRA .....</b>	<b>13</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>18</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>20</b>
<b>ANEXO 01- FIGURAS E TABELAS .....</b>	<b>22</b>
<b>ANEXO 02- NORMAS REVISTA .....</b>	<b>29</b>

**“O trabalho de conclusão de curso foi elaborado no formato de artigo científico segundo as normas da Revista Química Nova, com Gerência editorial no Instituto de Química USP, São Paulo-SP, CEP 05513 970”**

**As normas da revista são apresentadas em anexo no final do trabalho.**

**Desenvolvimento de método analítico para determinação de arsênio em amostras de pescado por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite utilizando amostragem direta de sólidos**

**Renan B. Scartazzini; Ariane V. Zmozinski; Márcia M. Silva\***

**Avenida Bento Gonçalves, 9500, 91501970 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Campus do Vale, Porto Alegre, RS, Brasil.**

**\*mmsilva@iq.ufrgs.br**

**Desenvolvimento de método analítico para determinação de arsênio em amostras de pescado por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite utilizando amostragem direta de sólidos**

**ABSTRACT:** The arsenic determination in fish has great interest in analytical chemistry due to potential toxicity of this element to human health. In this work, the feasibility of its determination in fish using SS-GF AAS was investigated. The pyrolysis and atomization temperatures of 1200 °C and 2400 °C were defined, respectively. The chemical modifier used was 0.1% Pd + 0.06% Mg + 0.06% Triton X-100. Calibration was performed with aqueous standards. The parameters of merit obtained were: characteristic mass (29 pg) and limit of detection ( $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ). The proposed method is simple, fast and suitable for routine analysis. A comparison of the results obtained by digestion method showed no significant differences between the results at the 95% confidence level.

Keywords: Arsenic, Fish, SS- GFAAS

## INTRODUÇÃO

A segurança alimentar é um tema estratégico que envolve não só o aspecto da saúde pública, mas também a competitividade dos países exportadores no mercado internacional. Neste contexto de práticas comerciais, a importação e exportação tornam-se vulneráveis a diversas barreiras, dada a sua relação com a saúde dos consumidores e em decorrência da necessidade de que os produtos comercializados atendam a padrões cada vez mais rigorosos. Assim, todo e qualquer trabalho científico neste tópico trará direta ou indiretamente grandes contribuições não somente na área econômica como também no que concerne ao aspecto ambiental.

O pescado é um alimento que apresenta baixa quantidade de gordura saturada, sendo também, fonte de vitaminas e proteínas.<sup>1</sup> A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda que o seu consumo seja de 12 kg/ano para cada habitante.<sup>2</sup> Entretanto, devido à contaminação do ambiente aquático pode-se encontrar no pescado a presença de elementos-traço como o arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio. Estes elementos, mesmo em sub-quantidades (mg/kg - µg/kg), podem ser tóxicos aos seres humanos quando ingeridos acima da quantidade permitida pela legislação.<sup>1,3</sup> As principais consequências da exposição crônica ao arsênio, por exemplo, podem ser diversas complicações como o câncer de pele, câncer de pulmão, anemia, leucemia e doenças vasculares.<sup>4</sup>

No Brasil, o controle de elementos tóxicos em pescado é realizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Os métodos utilizados para controle desses metais em pescado são validados conforme os procedimentos mínimos requeridos e estão descritos na “guia para validação de métodos analíticos”

definidos pelo MAPA.<sup>5</sup> Dentre as técnicas que podem ser utilizadas para a determinação dos elementos As, Cd, Hg e Pb em amostras de pescado cita-se espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS), espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS) e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), porém essas técnicas geralmente necessitam de um método de pré-tratamento de amostra.<sup>6, 7, 8, 9, 10</sup> Elementos como o As, Cd, Pb, Hg e o Se já foram analisados em amostras de pescado através dos métodos de suspensão,<sup>11, 12</sup> digestão ácida convencional<sup>13</sup> e em micro-ondas.<sup>14, 15</sup>

A amostragem por suspensão, mesmo sendo um procedimento simples e rápido, pode afetar a precisão e a exatidão das análises devido ao tamanho de partícula e a falta de homogeneidade da amostra.<sup>16</sup> Apresenta algumas desvantagens em relação à análise direta de amostras sólidas por SS-GF AAS como: maiores limites de detecção devido à diluição da amostra e também maiores riscos de contaminação, além de, apresentar problemas de sedimentação.<sup>17, 18</sup>

A digestão ácida convencional requer o uso de reagentes com alto grau de pureza e custo elevado, é extremamente demorada, aumenta os riscos de contaminação e também exige prática e experiência do analista.<sup>19</sup> A digestão em micro-ondas é um método de alto custo e também requer o uso de reagentes com alto grau de pureza, entretanto é mais rápida e apresenta menores riscos de contaminação por ser realizada em sistema fechado.<sup>20</sup>

A fim de evitar estes procedimentos de pré-tratamento de amostra, a técnica de análise direta de sólidos (SS) por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) vem sendo desenvolvida. Ela é vantajosa por necessitar de um

pouco ou nenhum tratamento da amostra e tem se mostrado muito eficiente pela alta sensibilidade que apresenta, possuindo limites de detecção extremamente baixos devido à ausência de diluição, menor risco de contaminação, elevada velocidade de análise e a eliminação do uso de reagentes. No entanto, métodos que envolvam a espectrometria de absorção atômica não são absolutos e dependem de uma comparação com outros métodos de referência, ou com um conjunto de normas ou com materiais de referência certificados (MRC).<sup>21, 22</sup>

O objetivo deste trabalho é a determinação de arsênio em amostras de pescado por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem direta. Eliminando assim procedimentos de pré-tratamento de amostra. Desta forma, o desenvolvimento de um método eficaz e rápido facilita o controle de qualidade do pescado pelos órgãos fiscalizadores proporcionando uma consequente garantia da saúde pública.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Equipamentos**

Para a determinação de As em amostras de pescado foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Zeenit 650P (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), equipado com um tubo de grafite com aquecimento transversal e corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, empregando um campo eletromagnético de 0,8 T. Como fonte de radiação foi utilizada lâmpada de cátodo de arsênio (Narva, Berlin, Alemanha), com corrente de 6,0 mA para As. A linha analítica utilizada foi de 193,7nm, com fenda espectral de 0,8nm. O experimento foi

realizado utilizando tubos de grafite recobertos piroliticamente para amostragem sólida (Analytik Jena, Part No. 407-A81.303) e plataformas de grafite para amostragem sólida (Analytik Jena, Part No. 407-152.023). Para a pesagem das amostras utilizou-se uma ultramicro-balança (Sartorius, Göttingen, Alemanha) com exatidão de 0,001 mg. Os valores das massas pesadas foram automaticamente transmitidos para o computador para calcular a “absorvância integrada normalizada” (absorvância integrada calculada para 0,1 mg de amostra) depois de cada medida. Essa normalização é comumente utilizada em SS-GF AAS para comparar os sinais, pois é praticamente impossível introduzir exatamente a mesma massa de amostra de 0,1 mg em uma série de medidas. Para inserir as plataformas no atomizador foi utilizada um acessório de amostragem sólida manual SSA 6 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha).

O programa de aquecimento do forno de grafite é apresentado na Tabela I.

#### **Tabela I em anexo.**

Como gás de purga, empregou-se argônio com pureza de 99,996% (White Martins, Brasil) com vazão de  $2,0 \text{ L min}^{-1}$ , durante todas as etapas, exceto durante a atomização, quando o fluxo de gás foi interrompido.

As amostras de músculo de pescado foram liofilizadas em um liofilizador ModulyonD Freeze Dryer (Thermo Electron Corporation, EUA) e moídas em um micro-moinho A 11 Basic (IKA – Werke, Alemanha). Para a digestão das amostras utilizou-se um micro-ondas Top Wave (Analytik Jena .AG, Jena, Alemanha).

## REAGENTES E SOLUÇÕES

Reagentes de grau analítico foram utilizados em todas as soluções. Água destilada e desionizada com uma resistividade específica de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, USA), foi utilizada para a preparação das soluções padrão. O ácido nítrico (Merck, Alemanha) utilizado para preparar os padrões de calibração aquosos, foi previamente purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição em um destilador sub-boiling com tubo de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Todos os frascos e vidrarias foram mantidos em banho de ácido nítrico  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 h e enxaguados três vezes com água desionizada antes de serem utilizados.

Foi utilizada uma solução estoque de arsênio ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Specsol) em ácido nítrico  $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução padrão de trabalho foi preparada por uma série de diluições da solução estoque.

A mistura da solução de modificador de nitrato de paládio e magnésio foi preparada a partir das soluções estoque:  $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$  Pd em 15% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (Merck, Alemanha),  $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$  Mg em 17% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (Merck, Alemanha) e Triton X-100 (Union Carbide). A concentração final da solução de modificador foi  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  Pd +  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  Mg + 0,06% Triton X-100. Foi adicionado um volume de  $15 \mu\text{L}$  do modificador sobre a amostra na plataforma. O surfactante Triton X-100 é empregado para diminuir a tensão superficial da solução de modificador e conferir um melhor espalhamento deste na amostra sólida.<sup>23</sup>

No método de digestão com micro-ondas foi utilizado ácido nítrico bidestilado (Merck, Darmstadt, Germany) e peróxido de hidrogênio 35% (v/v) (Merck, Darmstadt, Germany).

As amostras de pescado (Lagosta, Abrótea, Pargo e Merluza) foram cedidas pelo laboratório de metais traço e contaminantes - LANAGRO/RS do MAPA.

## **PREPARO DA AMOSTRA**

### **Amostragem direta de sólidos**

As amostras de pescado foram inicialmente lavadas com água destilada e desionizada, cortadas e homogeneizadas em um liquidificador.<sup>24</sup> Posteriormente foram liofilizadas por um período de 5 horas. Após esse procedimento, foram moídas em moinho vibratório e peneiradas em uma malha de poliéster de 85  $\mu\text{m}$  para melhorar a distribuição granulométrica. A massa de amostra (variando entre 0,01 e 0,4 mg) foi pesada diretamente na plataforma, depois foi adicionado 15  $\mu\text{L}$  do modificador químico sobre a amostra e introduzida no forno de grafite por SS - GF AAS para determinação de arsênio.

### **Digestão das amostras**

O método de digestão com micro-ondas foi baseado no artigo de Lavilla *et al.*<sup>25</sup> Foram pesados aproximadamente 250 mg das amostras diretamente nos tubos de teflon, 8 mL de ácido nítrico bidestilado e 2 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) foram adicionados. Após esse procedimento, os tubos foram levados diretamente ao micro-ondas com o seguinte programa de aquecimento: temperatura de 200 °C, pressão de 40 Bar, 90% de potência, rampa de 15 min e tempo de

aquecimento de 40 min. Depois dos tubos frios, os produtos da digestão foram transferidos para balões volumétricos e o volume completado a 25 mL com água ultrapura. O tempo total de digestão foi de aproximadamente 1 hora.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Desenvolvimento de método para determinação de As**

Para o estabelecimento dos parâmetros instrumentais como temperaturas do programa de aquecimento, tempo, taxa de aquecimento e vazão do gás de purga utilizou-se a amostra abrótea. Foi utilizada a linha analítica primária para a determinação de As nas amostras de pescado.

A fim de resolver o problema dos altos valores de sinais de fundo, foi investigado o uso da mistura de paládio e magnésio como modificador químico. Na Figura 1 é apresentado o estudo da quantidade de massa de modificador necessária para estabilizar termicamente o As. Pode-se observar que para a amostra abrótea, o maior sinal analítico para uma mesma quantidade de amostra é obtido com uma massa de 15 µg de Pd e 9 µg de Mg. Com o padrão aquoso, o sinal analítico não apresentou uma variação significativa nos valores de absorvância integrada. Tendo em vista disso, a massa de modificador utilizada nos estudos posteriores é a de 15 µg de Pd e 9 µg de Mg. Também foi adicionado 0,06% (v/v) de Triton X-100 a esses dois compostos na mistura. O modificador químico foi pipetado sobre a amostra logo após as pesagens das mesmas.

**Figura 1 em anexo**

Foram utilizadas três temperaturas de secagem durante o programa de aquecimento para que essa etapa sofra um aquecimento com maior homogeneidade, evitando assim o espirramento e transbordamento do modificador químico e da amostra.

Foram estabelecidas curvas de pirólise para a amostra abrótea e para o padrão aquoso de As com o uso do modificador químico 15 µg de Pd + 9 µg de Mg + 0,06% (v/v) Triton X-100. Essas curvas são apresentadas na Figura 2. Nas curvas de pirólise, o uso do modificador químico se tornou mandatório devido a menor absorção de sinal de fundo e a elevação da temperatura de pirólise. Os valores de absorvância integrada para a amostra abrótea foram normalizados para uma massa de 0,1 mg, pois é praticamente impossível a pesagem da mesma massa de amostra em todas as análises.

### **Figura 2 em anexo**

Como pode ser visto na Figura 2, com o uso do modificador químico, o As torna-se estável até 1400 °C para a amostra abrótea e 1500 °C para o padrão aquoso. Apesar das temperaturas não sofrerem uma variação significativa nos valores de absorvância integrada, pode-se observar um ligeiro aumento do sinal analítico com a temperatura de 1200 °C. Além disso, a temperatura de pirólise de 1200 °C apresenta um perfil de pico mais simétrico, além de não apresentar elevada absorção de sinal do fundo, indicando assim uma eficiente remoção da matriz. Já com a temperatura de pirólise de 1000 °C, por exemplo, pode-se verificar que o perfil do pico obtido não possui uma forma simétrica, além de apresentar uma maior largura de base para o padrão aquoso e um aumento no sinal de fundo para amostra abrótea, como pode ser visualizado na Figura 3. Portanto a temperatura de 1200 °C

foi escolhida como temperatura de pirólise para todas as investigações futuras. Não foram possíveis realizar leituras em temperaturas de pirólise abaixo de 600 °C porque ocorrem erros de leitura, provavelmente devido a baixa temperatura de pirólise que não elimina totalmente a matriz, ocasionando uma atomização com excesso de fumaça, o que impede a leitura.

### **Figura 3 em anexo**

A Figura 4 mostra as curvas de atomização para a amostra abrótea e para a solução padrão de As utilizando 15 µg Pd + 9 µg Mg + 0,06% (v/v) Triton X-100 como modificador químico. O maior valor de absorvância integrada foi obtido para a temperatura de 2400 °C. O perfil do pico nesta temperatura mostrou um sinal de atomização mais uniforme tanto para a amostra, quanto para o padrão aquoso, como pode ser visto na Figura 5. Sob essas condições, os sinais de atomização para o padrão aquoso e a amostra abrótea são bastante similares, indicando que uma calibração com padrões aquosos pode ser utilizada.

### **Figura 4 em anexo**

### **Figura 5 em anexo**

Para analisar a influência da massa na linearidade de resposta do sinal analítico de amostra pesada sobre a plataforma, foram realizadas medidas variando-se a massa de amostra. Esse estudo foi realizado com a amostra liofilizada abrótea. Os resultados estão expressos na Figura 6.

### **Figura 6 em anexo**

Pode-se verificar que para a amostra abrótea, a relação de massa com a absorvância integrada apresenta boa linearidade, ou seja, com o aumento da massa de amostra pesada sobre a plataforma existe um aumento linear de resposta do sinal analítico até 0,1 mg. Portanto, para o método proposto de análise direta a variação de massa de amostra pesada corresponde a uma variação proporcional do sinal analítico.

### **Parâmetros de mérito**

Os parâmetros de méritos para determinação de As em amostras de pescado utilizando SS – GF AAS estão expressas na Tabela II. Os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados como três e dez vezes, respectivamente, o desvio padrão de dez medidas do branco dividido pela inclinação da curva de calibração. As medidas do branco foram realizadas de acordo com a técnica de “massa de resposta zero”<sup>26</sup>, introduzindo repetidamente a plataforma com o modificador químico, e executando um ciclo completo de atomização. A massa característica ( $m_0$ ) é definida como a massa de analito correspondente a uma absorvância integrada de 0,0044 s.<sup>27</sup>

### **Tabela II em anexo**

A avaliação da linearidade foi feita pelo cálculo do coeficiente de correlação da curva de calibração (R), que foi realizado com padrão inorgânico. A massa característica ( $m_0$ ) apresenta valores concordantes com a literatura.<sup>28</sup> O valor do limite de detecção e o de quantificação para SS-GF AAS são menores que os descritos na literatura, sendo que o LD e o LQ são respectivamente 6,7 e 6,6 vezes menores.<sup>29</sup>

## **Análise das amostras de pescado**

Para a validação do método proposto foi utilizado o método de digestão em micro-ondas. Os resultados obtidos utilizando a digestão em micro-ondas e os resultados obtidos utilizando SS-GF AAS estão descritos na Tabela III.

### **Tabela III em anexo**

Para verificar a eficiência do método proposto, foi aplicado o teste  $t$ –Student pareado aos dados da Tabelas III, que mostrou que os resultados obtidos para ambos os métodos não apresentam diferença significativa a um nível de 95% de confiança. Os valores encontrados para o coeficiente de variação estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela literatura.<sup>27</sup>

Ainda não há um valor específico de concentração para As em amostras de pescado pela legislação brasileira, porém os valores encontrados para as amostras analisadas são extremamente elevados em comparação com os valores permitidos pelo Programa de Controle de Resíduos em Carne, que é definido pelo MAPA, através da Instrução Normativa nº9, de 30 de março de 2007.<sup>30</sup>

## **CONCLUSÕES**

Pelos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que a determinação de As em amostras de pescado, utilizando a técnica de SS- GF AAS foi alcançada com êxito. O método foi baseado na análise das amostras após introdução direta no forno de grafite (SS-GF AAS), com apenas um pré-tratamento, que é muito mais rápido que os métodos convencionais de preparação das

amostras. O método desenvolvido foi satisfatório em relação às técnicas tradicionais de análise direta de sólidos, pois se mostrou rápido, simples, preciso e exato. Além disso, o método permite o uso de padrão inorgânico para a calibração, que é simples, apresenta baixo custo e a solução não apresenta problemas de estabilidade.

A utilização do modificador químico Pd/Mg/TritonX-100 foi indispensável pois tornou o arsênio estável frente a temperatura de pirólise, melhorando a eliminação da matriz, evitando perdas do analito e resultados negativos.

Em relação a outros métodos como digestão e suspensão propostos na literatura, o método desenvolvido neste trabalho é mais simples e rápido. Essas vantagens tornam o método proposto mais adequado para aplicações de rotina.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tuzen, M.; *Food and Chemical Toxicology*. 2009, 47, 1785.
2. <http://www.embrapa.gov.br>, acessado em outubro de 2011.
3. <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias>, acessado em novembro de 2011.
4. Tarn lin, H.; Chen, SW.; Shen, CJ.; Chu, C.; *Journal of Food and Drug Analysis*. 2008, 70-75.
5. Brasil. Instrução normativa, Nº 24, de 14 de julho de 2009. Define os requisitos e critérios específicos para funcionamento dos Laboratórios de Análises de Resíduos e Contaminantes em Alimentos integrantes da Rede Nacional de Laboratórios Agropecuários. Diário oficial da União, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Brasília, DF, 22 julho 2009, seção 1, Página 7.
6. Rattanachongkiat ,S.; Millward, G. E.; Foulkes, M. E.; *J. Environ. Monit.* 2004, 6, 254.
7. Shah, Q. A.; Kazi, G. T.; Baig, A. J.; Arain, B. M.; Afridi, I. H.; Kandhro, A. G.; Wadhwa, K. S.; Kolachi, F. N.; *Food Chemistry*. 2010, 119, 840.
8. Sardans, J.; Montes, F.; Penuelas, J.; *Spectrochimica acta. Part B : Atomic spectroscopy*. 2010, 65, 97-112.
9. Lavilla, I.; Vilas, P.; Bendicho, C.; *Food Chemistry*. 2008, 106, 403.
10. Reyes, H. L.; Mar, G. L. J.; Rahman, M. M. G.; Seybert, B.; Fahrenholz, T.; Kingston, L. M. T.; *Talanta*. 2009, 78, 983.
11. Shah, Q. A.; Kazi, G. T.; Muhammad Balal Arain, B. M.; Jamali, K. M.; Afridi, I.H.; Jalbani, N.; Baig, A. J.; Kandhro, A. G.; *Food Chemistry*. 2009, 112, 520..
12. Sardans, J.; Montes, F.; Peñuelas, J.; *Spectrochimica Acta*. 2010, 65, 97.
13. Bilandzic, N.; Dokic, M.; Sedak, M.; *Food Chemistry*. 2011, 124, 1005.
14. Culioli, J.; Calendini, S.; Mori, C.; Orsini, A.; *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2009, 72, 1440.
15. Deshpande, A.; Bhendigeri, S.; Shirsekar, T.; Dhaware, D.; Khandekar, RN.; *Environ Monit Assess*. 2009, 159, 493.
16. Alves, L. F.; Jardim, F. W.; Cadore, S.; Arruda, Z. A. M.; *Quim. Nova*. 2011, 24, 756.
17. Wibetoe, G.; Takuwa, D. T.; Lund, W.; Sawula, G.; *J. Anal. Chem*. 2000, 363, 46.

- 
18. Cid, B. P.; Silva, C.; Boía, D.; *Anal. Bional. Chem.* 2002, 374, 477.
  19. Magalhães, C. E. C.; Arruda, M. A. Z.; *Quim. Nova.* 1998, 21, 459.
  20. Koreňovska, M.; Suhaj, M.; *Food Research Institute.* 2004, 824, 75.
  21. Vale, M. G. R.; Oleszczuk, N.; dos Santos, W.N.L.; *App. Spectrosc. Rev.* 2006, 41, 377.
  22. Vale, M.G.R.; Oleszczuk, N.; dos Santos, W. N. L.; *Appl. Spectrosc. Rev.* 2006, 41, 377.
  23. Silva, M.M.; Damin, I. C. F.; Vale, M. G .V.; Welz, B.; *Talanta*, 2007, 71, 1877.
  24. Método para análise de arsênio por HG AAS, Nº 400/01, emissão 2010, Laboratório Nacional Agropecuário - LANAGRO/RS, Laboratório de Metais, Traços e Contaminantes, Método de Ensaio - MET, Ministério da Agricultura Pecuária e do Abastecimento, Brasil.
  25. Lavilla, I.; González-Costas, J. M.; Bendicho, C.; *Analytica Chimica Acta* 591. 2007, 591, 225.
  26. U. Kurfürst, *Solid Sample Analysis*, Springer, Heidelberg, 1988.
  27. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*; 3ª ed.; Wiley-VCH: Weinheim, New York, 1999.
  28. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*; 3rd edn., Wiley-VCH, Weinheim: New York, 1999.
  29. Gutiérrez-Mejía, E.; Lares, M. L.; Sosa-Nishizaki, O.; *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* 2009, 83, 230-234.
  30. BRASIL. Instrução Normativa nº14, de 25 de maio de 2009. Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes - PNCRC. Diário oficial da união, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Brasília, DF, 28 maio 2009, seção 1, Página 28.

---

## ANEXO 01- TABELAS E FIGURAS

**Tabela I:** Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de arsênio em amostras de pescado liofilizadas.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°Cs <sup>-1</sup> )	Tempo de permanência (s)	Fluxo de Gás (L min <sup>-1</sup> )
Secagem 1	90	5	20	2
Secagem 2	105	3	20	2
Secagem 3	110	2	10	2
Pirólise	1200	250	30	2
Atomização	2400	3000	8	0
Limpeza	2400	0	8	2

**Tabela II:** Parâmetros de mérito utilizados para determinação de As por SS-GF AAS.

Regressão linear	$A = 0,16557m(\text{ng}) + 0,0078$
Coeficiente de correlação ( $R^2$ )	0,9937
Massa característica (pg)	29
LD* (n = 10) $\mu\text{g g}^{-1}$	0,10
LQ* (n = 10) $\mu\text{g g}^{-1}$	0,34

\* Baseados na técnica de “massa de resposta zero” e calculados para 0,1 mg de amostra

**Tabela III:** Resultados analíticos obtidos para determinação de As em amostras de pescado por SS-GF AAS em comparação com resultados obtidos utilizando o método de digestão em micro-ondas e quantificação por GF AAS (n=6)

<b>Amostra</b>	<b>SS- GF AAS (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>CV (%)</b>	<b>DIGESTÃO (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>CV (%)</b>
Lagosta	9,4 $\pm$ 0,7	7,45	9,3 $\pm$ 0,05	0,54
Abrótea	17 $\pm$ 0,6	3,52	17,4 $\pm$ 1,67	9,59
Pargo	15 $\pm$ 0,9	6,00	14,1 $\pm$ 1,81	12,84
Merluza	2,5 $\pm$ 0,2	8,00	2,0 $\pm$ 0,17	8,50

---

**Figura 1:** Otimização da massa de modificador, Pd/Mg em 0,06% (v/v) de Triton X-100. (□) absorvância integrada normalizada para 0,1 mg de amostra abrótea, (●) 1 ng As em 10 µL de solução aquosa em 0,014 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. T<sub>p</sub>: 1000 °C, T<sub>a</sub>: 2400 °C.

**Figura 2:** Curvas de pirólise para As; (□) normalizada para 0,1 mg de abrótea com 15 µg Pd + 9 µg Mg + 0,06% (v/v) Triton X-100 como modificador químico, (●) 1 ng As em 10 µL de solução aquosa em 0,014 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> T<sub>a</sub>: 2400 °C.

**Figura 3:** Sinais de absorvância para As (preto) e fundo (vermelho) para 1 ng de padrão e amostra abrótea na presença de 15 µg Pd + 9 µg Mg + 0,06% (v/v) Triton X-100 como modificador químico e utilizando uma temperatura de atomização de 2400 °C; (A) padrão 1ng As T<sub>p</sub> 1000°C; (B) padrão 1ng As T<sub>p</sub>: 1200°C; (C) amostra abrótea (massa de 0,0223mg) T<sub>p</sub> 1000°C; (D) amostra abrótea (massa de 0,0267 mg) T<sub>p</sub>: 1200°C.

**Figura 4:** Curva de atomização para As: (□) normalizada para 0,1 mg de abrótea com 15 µg Pd + 9 µg Mg + 0,06% (v/v) Triton X-100 como modificador químico, (●) 1 ng As em 10 µL de solução aquosa em 0,014 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> T<sub>p</sub>: 1200°C.

**Figura 5:** Sinais de absorvância para As (vermelho) e fundo (azul) para amostra abrótea e soluções aquosas de As, ambos em presença de 15 µg Pd +9 µg Mg + 0,06% (v/v) Triton X-100 como modificador químico; **(A)** 1 ng As em 10 µL de solução aquosa em 0,014 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> a T<sub>a</sub>: 2400 °C **(B)** 0,0277 mg de amostra abrótea T<sub>a</sub>: 2400 °C.

**Figura 6:** Influência da massa de amostra abrótea na linearidade de resposta, com presença de 15 µg Pd + 9 µg Mg + 0,06% (v/v) Triton X-100 como modificador químico, utilizando T<sub>p</sub> 1200°C; T<sub>a</sub> 2400°C.

Figura 1:

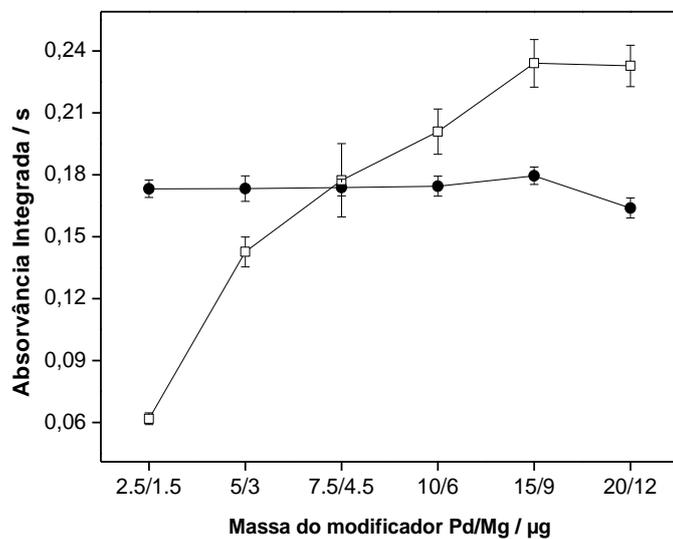
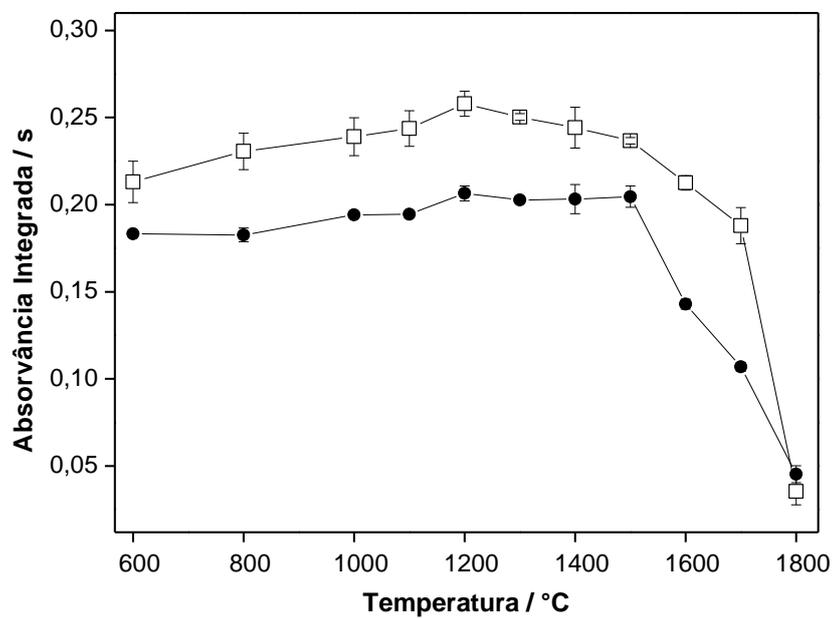


Figura 2:



**Figura 3:**

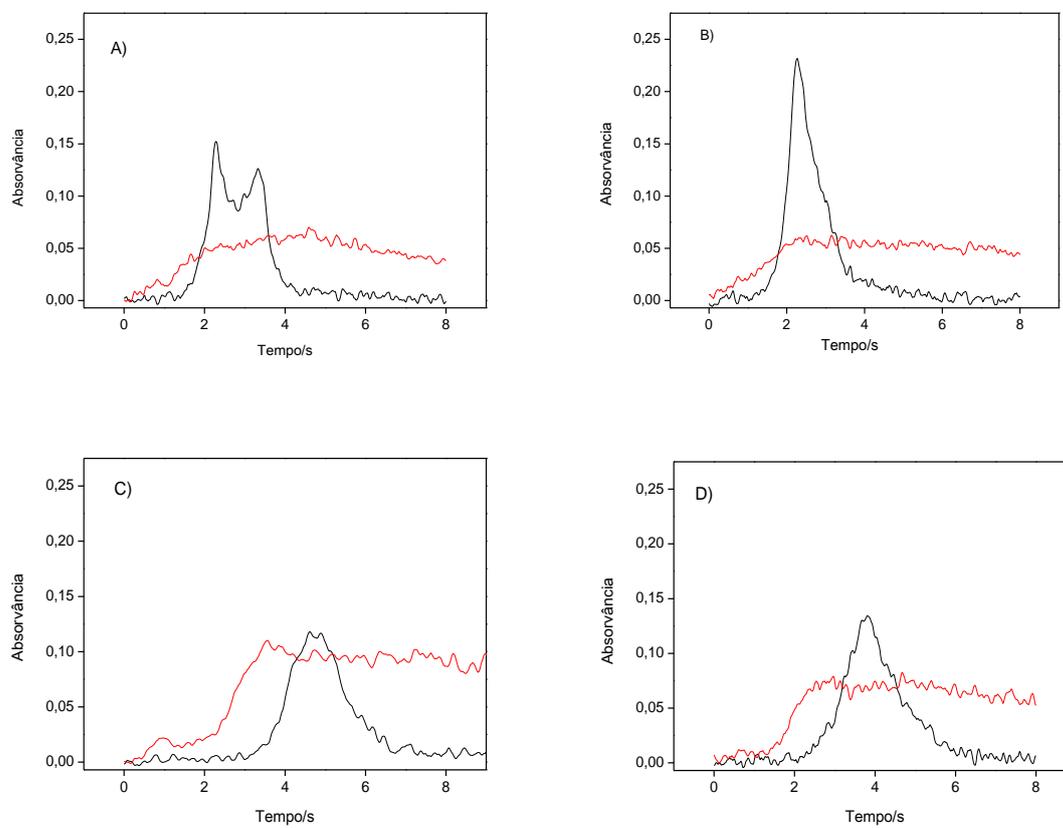


Figura 4:

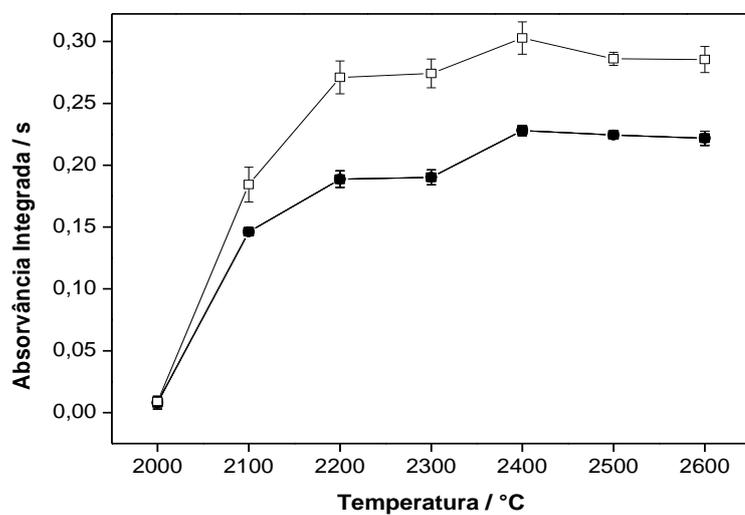


Figura 5:

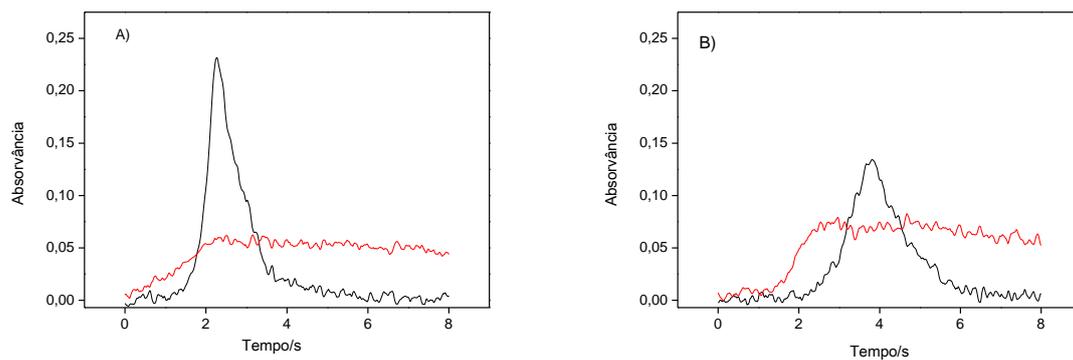
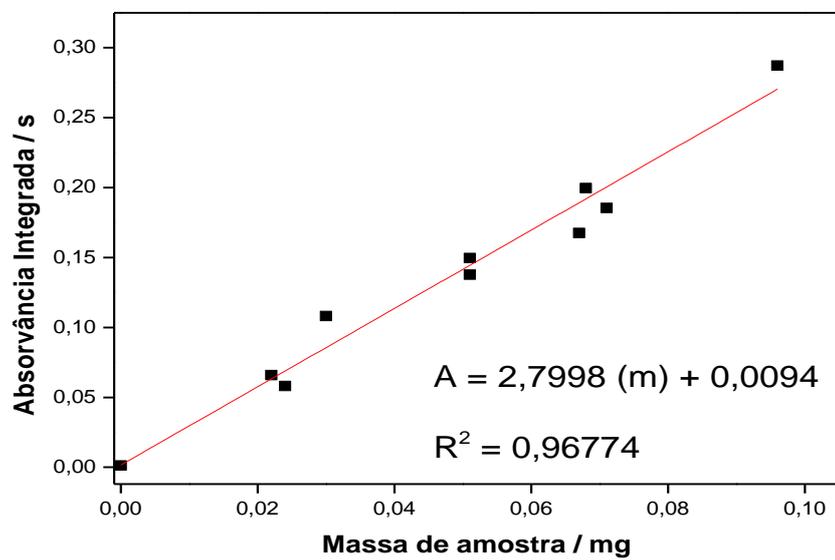


Figura 6:



---

## **ANEXO 02- NORMAS DA REVISTA QUÍMICA NOVA**

Geral - Serão considerados para publicação na Revista Química Nova manuscritos que cubram as áreas tradicionais da Química bem como artigos sobre Ensino de Química, História da Química, Política Científica, etc, além de artigos de áreas afins, desde que tenham acentuado conteúdo químico. Os trabalhos devem se encaixar dentro de uma das modalidades abaixo:

Artigos Originais (em português, inglês ou espanhol): refere-se a trabalhos inéditos de pesquisa. Devem seguir a forma usual de apresentação, contendo Introdução, Resultados e Discussão, Parte Experimental etc, de acordo com as peculiaridades de cada trabalho. Deverão ter no máximo 25 páginas, incluindo figuras, tabelas, esquemas, etc e todas as páginas deverão ser numeradas.

Artigos de Revisão (em português, inglês ou espanhol): destinados à apresentação do progresso em uma área específica de Química, com o objetivo de dar uma visão crítica do estado da arte do ponto de vista do especialista altamente qualificado e experiente. Deverão ter no máximo 40 páginas, incluindo figuras, tabelas, esquemas, etc e todas as páginas deverão ser numeradas.

É imprescindível que, na referida área, o autor tenha publicações que comprovem a sua experiência e qualificação. Antes do envio do manuscrito, o autor deverá submeter à editoria, por e-mail, um resumo da revisão pretendida, acompanhado de uma carta explicativa da pertinência do trabalho. O material será analisado pelos Editores e, uma vez aprovado, será solicitado ao autor o envio do

---

manuscrito completo, dentro das normas de *QN*, e só então será dado início ao processo de avaliação pelos assessores.

O Corpo Editorial de *QN* poderá, eventualmente, convidar pesquisadores qualificados para submeter artigo de revisão.

Artigos sobre Educação (em português ou espanhol): trabalhos de pesquisas relacionadas ao ensino de Química e divulgação de experiências inovadoras no ensino de graduação e pós-graduação. Deverão ter no máximo 25 páginas, incluindo figuras, tabelas, esquemas, etc e todas as páginas deverão ser numeradas.

Notas Técnicas (em português, inglês ou espanhol): trabalhos de comunicação de métodos, validação de métodos, técnicas, aparelhagens ou acessórios desenvolvidos no laboratório de origem do autor do manuscrito. Deverão ter no máximo 25 páginas, incluindo figuras, tabelas, esquemas, etc e todas as páginas deverão ser numeradas.

Assuntos Gerais (em português, inglês ou espanhol): abordagem de assuntos de interesse geral dos químicos, tais como política científica, programas de graduação e pós-graduação, história da química. etc. Deverão ter no máximo 40 páginas, incluindo figuras, tabelas, esquemas etc. e todas as páginas deverão ser numeradas.

**PREPARAÇÃO DE MANUSCRITOS** - Todos os trabalhos deverão ser digitados em espaço duplo, utilizando somente Microsoft Word. A seguir, deve ser gerado um único arquivo no formato *.pdf*, do trabalho todo, para ser submetido através do sistema *on line de QN*. A revista não aceita mais a submissão de trabalhos por outra forma.

---

A primeira página deverá conter o título do trabalho, nome e endereço dos autores. Havendo autores com diferentes endereços, estes deverão vir imediatamente após o nome de cada autor. Os autores deverão ser agrupados por endereço. O autor para correspondência, que deverá ser o mesmo que submete o artigo *on line*, deverá ser indicado com asterisco (\*) e seu e-mail colocado no rodapé da página (um só e-mail).

A segunda página deverá conter o título e o resumo do trabalho em inglês (abstract), com no máximo 100 (cem) palavras, e a indicação de 3 palavras-chave (keywords), também em inglês.

As figuras (incluindo gráficos, esquemas, etc) deverão ser em número máximo de 7 figuras simples e ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco). Para número maior ver o item Material Suplementar. As figuras, tabelas, esquemas, etc deverão ser colocadas após as referências e devidamente identificadas pelo respectivo número. Se escaneadas, deverão ser em alta resolução (800 dpi/bitmap para traços).. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente, além de boa qualidade gráfica. Considerar que as figuras deverão ter largura máxima de uma coluna (8,5 cm).

Figuras coloridas terão custo de publicação repassado aos autores, quando da publicação. Esse valor só poderá ser informado aos autores quando o trabalho estiver previsto para ser publicado, ocasião em que a gráfica fornece o orçamento.

Para figuras, gráficos, esquemas, tabelas, etc idênticos aos já publicados anteriormente na literatura, os autores deverão pedir permissão para publicação

---

junto à empresa/sociedade científica que detenha os direitos autorais e enviá-la à editoria de QN junto com a versão final do manuscrito.

As referências deverão ser numeradas consecutivamente no texto, na forma de expoentes, após a pontuação (se houver). A lista de referências deverá ser colocada no final do texto. As legendas das figuras, gráficos e esquemas deverão ser colocadas em uma única folha à parte, separadas das figuras. A seguir, deverão ser colocadas as figuras, os gráficos, os esquemas, as tabelas e os quadros. Colocar os títulos acima de cada tabela. No texto, deverá ser indicada apenas a inserção de cada um(a).

#### Referências

##### *Revistas:*

Será utilizada a abreviatura da revista como definida no Chemical Abstracts Service Source Index (ver <http://www.cas.org/sent.html>). Caso a abreviatura autorizada de uma determinada revista não puder ser localizada e não for óbvio como o título deve ser abreviado, deve-se citar o título completo.

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; *J. Indian Chem. Soc.* 1990, 67, 518.

2. No caso especial da revista citada não ser de fácil acesso, é recomendado citar o seu número de Chemical Abstract, como segue:

Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol.* 1976, 19, 708. (CA 85:78051s).

3. Caso o trabalho tenha doi, mas não a referência completa, citar doi da seguinte maneira:

Vidotti, M.; Silva, M. R.; Salvador, R. P.; de Torresi, S. I. C.; Dall'Antonia, L. H.; *Electrochimica Acta* (2007), doi:10.1016/j.electacta.2007.11.029.

---

É recomendado o uso de referências compostas na medida do possível, em lugar de uma lista de referências individuais. O estilo das referências compostas é o seguinte:

4. Varela, H.; Torresi, R. M.; *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 665; Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* 1996, 7, 123; Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; *Quim. Nova* 2001, 24, 473.

*Patentes:*

Devem ser identificadas da seguinte forma (na medida do possível o número do Chemical Abstracts deve ser informado entre parênteses).

5. Hashiba, I.; Ando, Y.; Kawakami, I.; Sakota, R.; Nagano, K.; Mori, T.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 73,771* 1979. (CA 91:P193174v)

6. Kadin, S.B.; *US pat. 4,730,004* 1988. (CA 110:P23729y)

7. Eberlin, M. N.; Mendes, M. A.; Sparrapan, R.; Kotiaho, T. *Br PI 9.604.468-3*, 1999.

*Livros:*

*com editor(es):*

8. Regitz, M. Em *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1990, cap. 2.

*sem editor(es):*

9. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., Wiley: New York, 1988.

*Programas de computação (Softwares):*

---

10. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-93; Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Göttingen, Alemanha, 1993.

*Teses:*

11. Velandia, J. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

*Material apresentado em Congressos:*

12. Ferreira, A. B; Brito, S. L.; *Resumos da 20<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1998.

*Páginas Internet:*

<http://www.s bq.org.br/jbcs>, acessada em Junho 2001.

*Material não publicado:*

Para material aceito para publicação: Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, no prelo. Para material submetido mas ainda não aceito: Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, submetido. Para trabalho não publicado ou comunicação pessoal: Magalhães, U. H.; trabalho não publicado ou Magalhães, U. H., comunicação pessoal. Os resultados não publicados só poderão ser citados com a permissão explícita das pessoas envolvidas na sua obtenção.

Os autores devem procurar seguir, naquilo que for possível, as normas recomendadas pela IUPAC, inclusive o Sistema Internacional de Unidades. Sobre a nomenclatura de compostos (orgânicos e inorgânicos) já há traduções para a língua portuguesa publicadas em QN. Quanto aos Símbolos e Terminologias, onde não há tradução, espera-se que adaptação seja feita pelos autores, criando então, paulatinamente, um conjunto de normas em português.

---

Material Suplementar – Esta modalidade foi criada para que na versão impressa da revista apareça o número estritamente necessário de figuras e tabelas (6 a 7 figuras simples). Ressalta-se que, como este material ficará disponível apenas na versão *on line*, figuras, tabelas e ilustrações coloridas apresentadas na forma de material suplementar não terão custo repassado aos autores, nem limite de páginas. Porém, devem ter boa qualidade gráfica.

O material suplementar deverá ser colocado no final do trabalho, com indicação clara. Deverá ser submetido um único documento *.pdf*, incluindo o material suplementar.

Os Editores poderão solicitar aos autores, em qualquer fase da tramitação, a separação de Material Suplementar.

**MANUSCRITOS REVISADOS** – Manuscritos enviados aos autores para revisão deverão retornar à Editoria dentro de prazo máximo de trinta dias ou serão considerados retirados, sendo que o sistema encerra o processo, não permitindo que seja reaberto. Vencido o prazo, deverá ser feita nova submissão, dando início a um novo processo.

A submissão do manuscrito revisado deverá ser feita pelo mesmo autor, usando o Login e a Senha registrados anteriormente. O autor deve seguir as instruções fornecidas na tela, para envio do documento *.pdf* completo da versão revisada e das respostas aos assessores, detalhando as alterações feitas na nova versão e justificando as alterações sugeridas nos pareceres e que não foram aceitas pelos autores. Esses dois arquivos devem ser enviados através da seção Envio de Nova Versão, na Página do Autor, no sistema de submissão *on line* de QN.

---

Tão logo seja completada a submissão o sistema informará automaticamente, por e-mail, o código temporário de referência do manuscrito, até que ele seja verificado pela editoria. Então será enviado e-mail contendo o número de referência do trabalho.

Se não receber o e-mail com código de submissão temporária, por algum motivo, a submissão não foi completada e o autor terá prazo máximo de 5 (cinco) dias para completá-la. Depois desse prazo, o sistema não permite o envio, devendo ser feita nova submissão.

O autor poderá acompanhar, diretamente através do sistema, o status de seu manuscrito.

VERSÃO FINAL – Quando for solicitada a versão final, o autor receberá instruções específicas quanto a programas para envio de arquivos (texto, figuras, tabelas, etc) . Arquivos em formato *.pdf* não são mais solicitados nessa fase.

Se as Figuras forem escaneadas, deverão ser em alta resolução (*800 dpi/bitmap para traços*) com extensão *tif* ou *jpg*, desde que nas dimensões especificadas pelos Editores. As fotos ou desenhos com cor (*300 dpi/grayscale*) deverão ser enviadas com extensão *tif/jpg*, com largura máxima total de 8,5 cm para não haver problemas ao aplicá-las no padrão da Revista. Outras extensões possíveis: *cdr, eps, cdx ou opj*. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente.

*A Editoria de QN reserva-se o direito de efetuar, quando necessário, pequenas alterações nos manuscritos, de modo a adequá-los às normas da revista*

---

*ou tornar seu estilo mais claro, respeitando, naturalmente, o conteúdo do trabalho. Qualquer que seja a natureza do manuscrito submetido, ele deve ser original em nível de metodologia, informação, interpretação ou crítica. A qualificação do trabalho será atestada por dois consultores, indicados pela Editoria.*