

Análises para contaminantes inorgânicos

Ana Rita de Araujo Nogueira

Sumário da apresentação

- » A Embrapa Pecuária Sudeste
- » Aspectos gerais – elementos tóxicos
- » Normativas existentes
- » Análise de traços
- » Contaminações
- » Preparo das amostras e determinações
- » Materiais de referência produzidos na Embrapa



EMBRAPA PECUARIA SUDESTE

Criada em 1975

2.668 ha

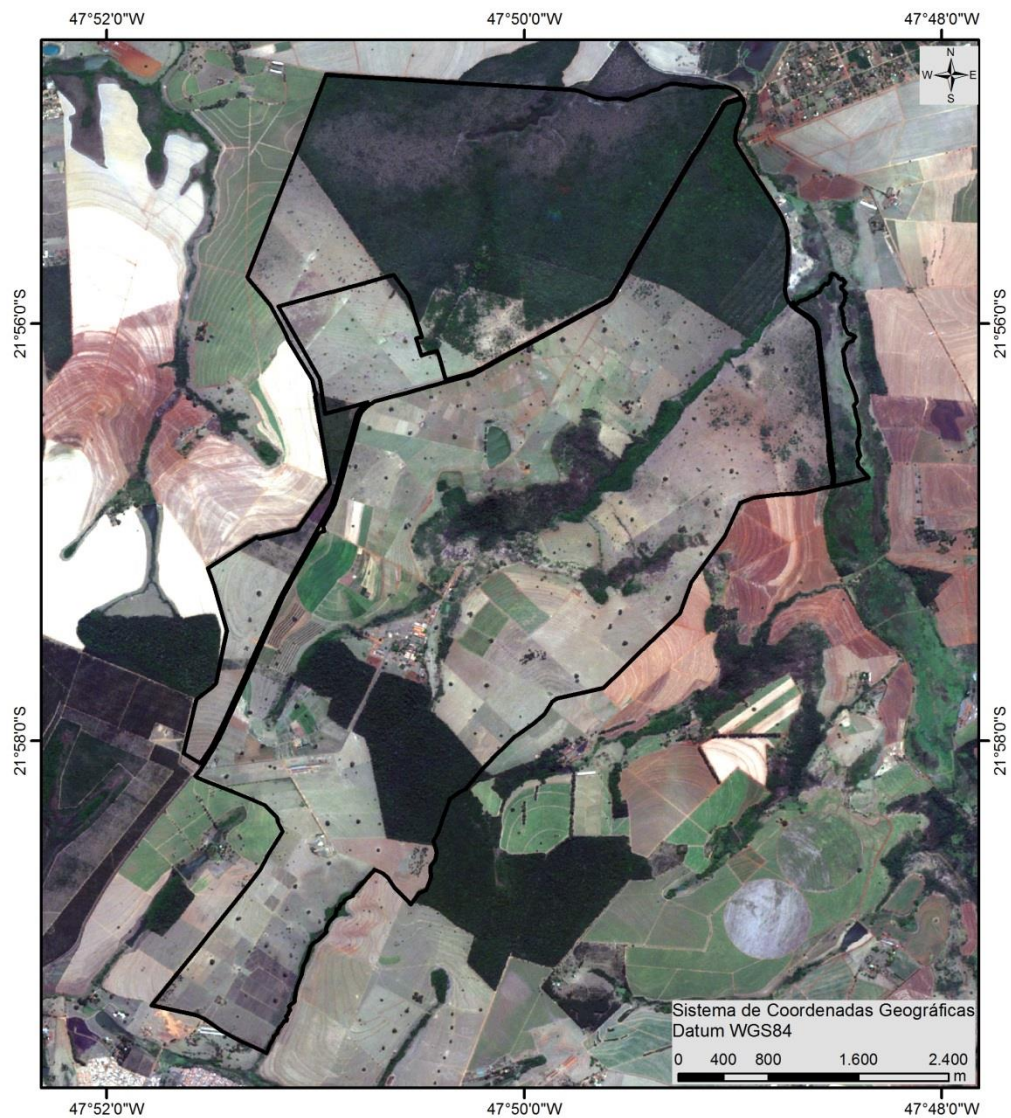
Florestas e reservas: 30%

41 Pesquisadores



Embrapa

Aproximadamente
3.000 animais



Contaminantes inorgânicos em alimentos

➤ Elementos tóxicos

- Pb, Cd, Hg, As no ambiente
- Toxicidade e formas químicas dos elementos tóxicos
- Ocorrência de elementos tóxicos nos alimentos

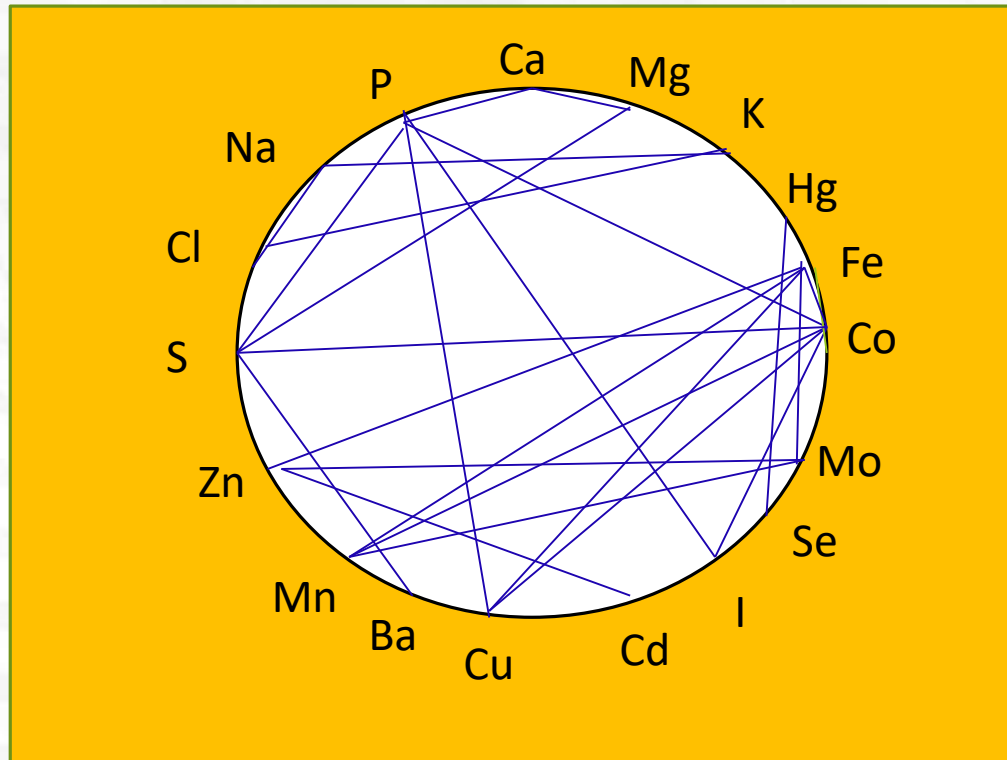
➤ O termo “metais pesados” - empregado de forma não adequada

- Densidade? Massa atômica?

DUFFUS, J.F. “HEAVY METALS”—A MEANINGLESS TERM?

IUPAC Technical Report - *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, pp. 793–807, 2002.

Interações dos elementos minerais nos alimentos



Efeitos fisiológicos (incluindo toxidez) Cd – relacionado com Zn
Fe – Co, Cu e também – Mo e Zn

Se – relacionado com o Hg

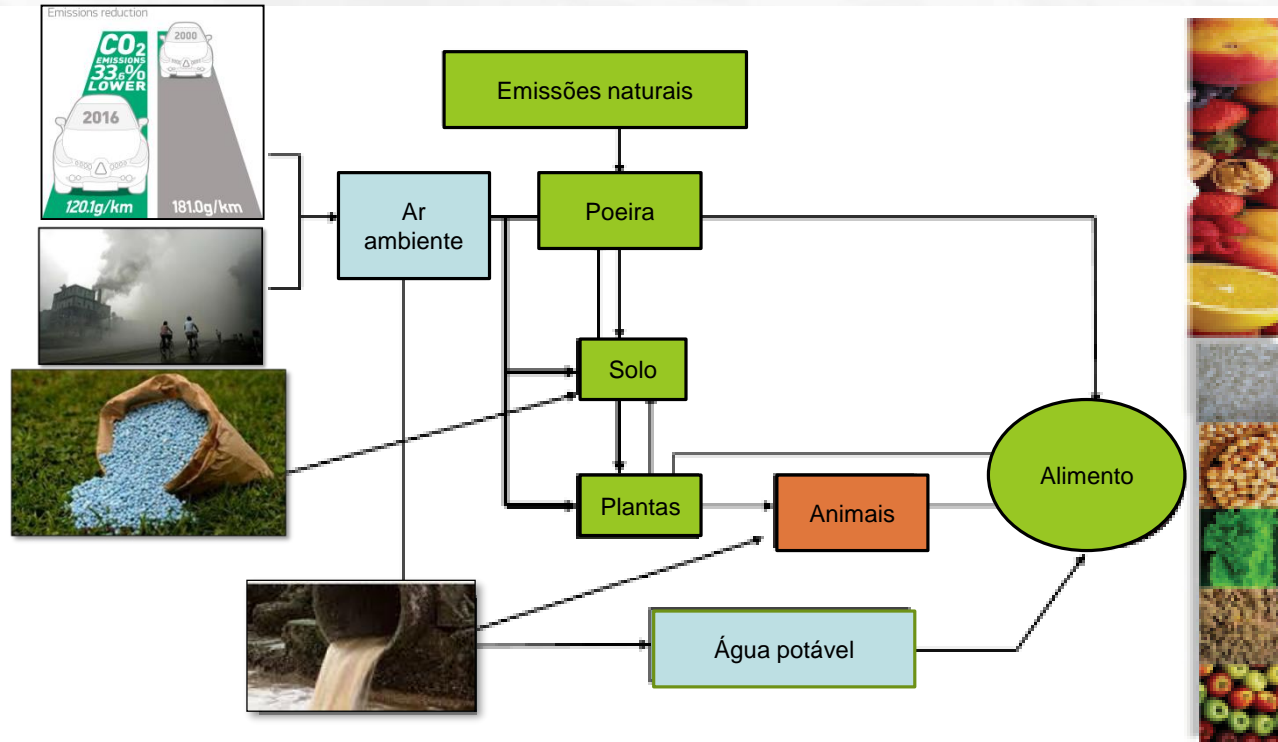
ASPECTOS NUTRICIONAIS

- Selênio
 - 1930: altamente tóxico
 - 1943: carcinogênico
 - 1957: elemento essencial (quantidades traço)
 - 1966: anti-carcinogênico
 - Alho, castanha do Brasil, grãos e frutos do mar
 - Funções: previne ataques cardíacos; imunodeficiência; infertilidade masculina; prevenção catarata

SELÊNIO

- Dose diária recomendada: 50 – 200 μg
- > 200 μg / dia durante longo período: instabilidade emocional, odor alho, perda de cabelo e unhas

ORIGEM DOS ELEMENTOS TÓXICOS NOS ALIMENTOS



DETERMINAÇÕES ELEMENTARES

- Toxicidade/caracterização/controle de qualidade, etc.

Exemplos de aplicação:

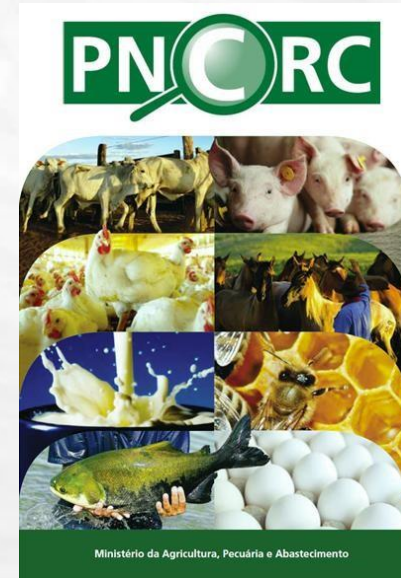
- Ambiental – CONAMA 357, 430 e Portaria 2914
- Farmacêutica – USP 232 e 233
- Clínica – NR7 – metais em amostras biológicas; diretiva RoHS
- Alimentos – RDC 42; PNCRC/MAPA
- Fertilizantes (orgânicos e inorgânicos)

O Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes – PNCRC/Animal

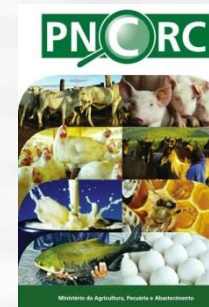
- Ferramenta de gerenciamento de risco adotada pelo MAPA que tem o objetivo de promover segurança química dos alimentos de origem animal produzidos no Brasil.
- Principal base legal do programa - IN SDA N.º 42, de 20/12/1999.

IN 20/1999 :

“as metodologias analíticas seriam atualizadas, sempre que a inovação tecnológica assim recomendasse”



Plano de amostragem das cadeias de carnes – PNRC 2017



	Matriz	Limites de referência (µg/kg)						Numero de amostras
		Bovinos	Equinos	Suínos	Aves	Avestruz /Coelho	Caprino/Ovino	
Arsênio (As)	Músculo	-	-	-	-	-	1000	Bovinos – 200 Aves – 200 Suínos – 150 Avestruz – 5 Caprinos – 4 Equinos – 40 Coelhos - 6
	Rim	1000	-	1000	-	-	-	
	Fígado	-	200	-	1000	1000	-	
Cadmio (Cd)	Músculo	-	200	-	-	-	-	Bovinos – 200 Aves – 200 Suínos – 150 Avestruz – 5 Caprinos – 4 Equinos – 40 Coelhos - 6
	Rim	1000	-	1000	-	-	1000	
	Fígado	-	-	-	500	500	-	
Chumbo (Pb)	Músculo	-	-	-	-	-	-	Bovinos – 200 Aves – 200 Suínos – 150 Avestruz – 5 Caprinos – 4 Equinos – 40 Coelhos - 6
	Rim	500	500	500	-	-	500	
	Fígado	-	-	-	500	500	-	
Mercúrio (Hg)	Músculo	30	-	30	30	-	-	Bovinos – 30 Suínos – 30 Aves - 30

USP - Revisão do capítulo – impurezas elementares

- USP – análise de 15 elementos: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ir, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Os, Rh, Ru e V – necessitam ser controlados devido a sua ocorrência e potencial tóxico para humanos.
- Capítulo <233> inclui duas técnicas analíticas instrumentais (ICP OES e ICP-MS) para a determinação de impurezas elementares em amostras farmacêuticas.

Preparation of Pharmaceutical Samples for Elemental Impurities Analysis: Some Potential Approaches

The use of atomic spectroscopy techniques and sample preparation procedures is something that is not as routine in the pharmaceutical industry as chromatography-based techniques and sample preparation procedures are. With new requirements being implemented regarding elemental impurities by the United States Pharmacopeia (USP) and International Conference on Harmonization (ICH), analysts in the pharmaceutical industry are, in many cases, working to determine how best to analyze their samples. Sample preparation techniques that can be used for pharmaceutical samples are the same ones that have been used by other industries for many years. This article provides a brief overview of potential techniques.

Nancy Lewen

Table III: Relative comparison of sample preparation approaches (digestions are assumed to be microwave digestions requiring digestion systems)

Technique	Strengths	Weaknesses	Safety Considerations	Comments
Direct dilution with aqueous solutions	Quick sample preparation; no special equipment required to dissolve sample. Best for very pure and readily soluble samples; should verify complete dissolution by another technique.	Need to be certain that all analytes are dissolved in the sample, along with the sample.	Proper precautions are required for acid and base being used.	If working with basic solutions, solubility of analytes may become an issue. Typically used acid concentrations range from 2–80%, with many analysts preferring to run at 2%, 5%, or 10%. Best to work with very dilute bases. Verify results with orthogonal technique, if possible.
Direct dilution with organic solvents	Quick sample preparation; no special equipment required to dissolve sample. Best for very pure and readily soluble samples. Should verify complete dissolution by another technique.	Need to be certain sample is fully dissolved; quality of solvent with regard to metals may impact results; may require use of an oxygen bleed to facilitate analysis and prevent carbon build-up on torch.	Some solvents are readily absorbed through intact skin; some solvents may pose other health risks. Analysts must consult with Environmental Health & Safety (EHS) to make certain that proper procedures and personal protective equipment (PPE) are used.	Verify results with orthogonal technique, if possible. Organic solvents may be used straight or diluted with other solvents or, if possible, water. Solvents often used are dimethyl sulfoxide (DMSO), 2-butoxyethanol, dimethylformamide (DMF), but others, such as methanol, ethanol, and isopropanol may be used.
Nitric acid digestion	Good overall general-purpose digestion that works for many samples. Good oxidizing agent. Oxidizes nearly all metals. Many metal nitrates are water soluble. Often used with other acids or peroxide. High-purity acids available.	May require more sample than direct dilution. Takes longer than direct dilution. Possible to get Sn, W, and Sb precipitates as hydrated oxides.	Proper precautions required for acid being used.	May ultimately require successive digestions or mixtures of acids or peroxide. Final acid concentrations often range from 2 to 50%.
Sulfuric acid digestion	Good for dehydrating sample and for predigestion. Higher boiling point than nitric acid. Strong acid and oxidizer when hot. Often used with other acids or peroxide. High-purity acids available.	May require more sample than direct dilution. Takes longer than direct dilution. Viscosity of sulfuric acid is greater than that of nitric acid and may need to be considered. More potential interferences with ICP-MS than with nitric acid. Potential loss of volatile elements. Potential formation of insoluble sulfates. At high temperatures, can melt PTFE vessels.	Proper precautions required for acid being used.	Not often used as only acid for digestion for general purpose digestion. Final acid concentrations should be kept as low as possible.

RDC 42

O que é?

DIRETORIA COLEGIADA

RESOLUÇÃO - RDC Nº 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013

Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos

Fala sobre o que?

Art. 3º Revogam-se os limites máximos de **arsênio, cádmio, chumbo estanho e mercúrio** que constam no Anexo da Portaria SVS nº 685, de 27 de agosto de 1998.

Quando começa a valer?

Art. 5º Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

RDC 42 – Pontos Principais

1.3 Os níveis de contaminantes inorgânicos nos alimentos deverão ser os mais baixos possíveis, devendo prevenir-se a contaminação do alimento na fonte, aplicar a tecnologia mais apropriada na produção, manipulação, armazenamento, processamento e envase, de forma a evitar que um alimento contaminado seja comercializado ou consumido.

1.5 Os conteúdos máximos permitidos especificados na Parte II se aplicarão à parte comestível dos produtos alimentícios em questão, exceto quando se especificar o contrário em particular.

1.6 Os conteúdos máximos aplicam-se aos produtos no estado em que são oferecidos ao consumidor. Para produtos não contemplados na tabela que consta da Parte II, elaborados a partir de ingredientes com limites estabelecidos no presente Regulamento e que tenham sido desidratados, diluídos, transformados ou compostos por um ou mais ingredientes, os conteúdos máximos permitidos devem ser deduzidos dos fatores específicos de concentração e diluição, com relação aos limites estabelecidos para os ingredientes, que deverão ser fornecidos no momento em que a Autoridade Competente os solicitar.

1.9 Os produtos alimentícios que não atendam aos conteúdos máximos estabelecidos nas tabelas anexas não deverão ser utilizados como ingredientes alimentícios.

RDC 42 – Pontos Principais

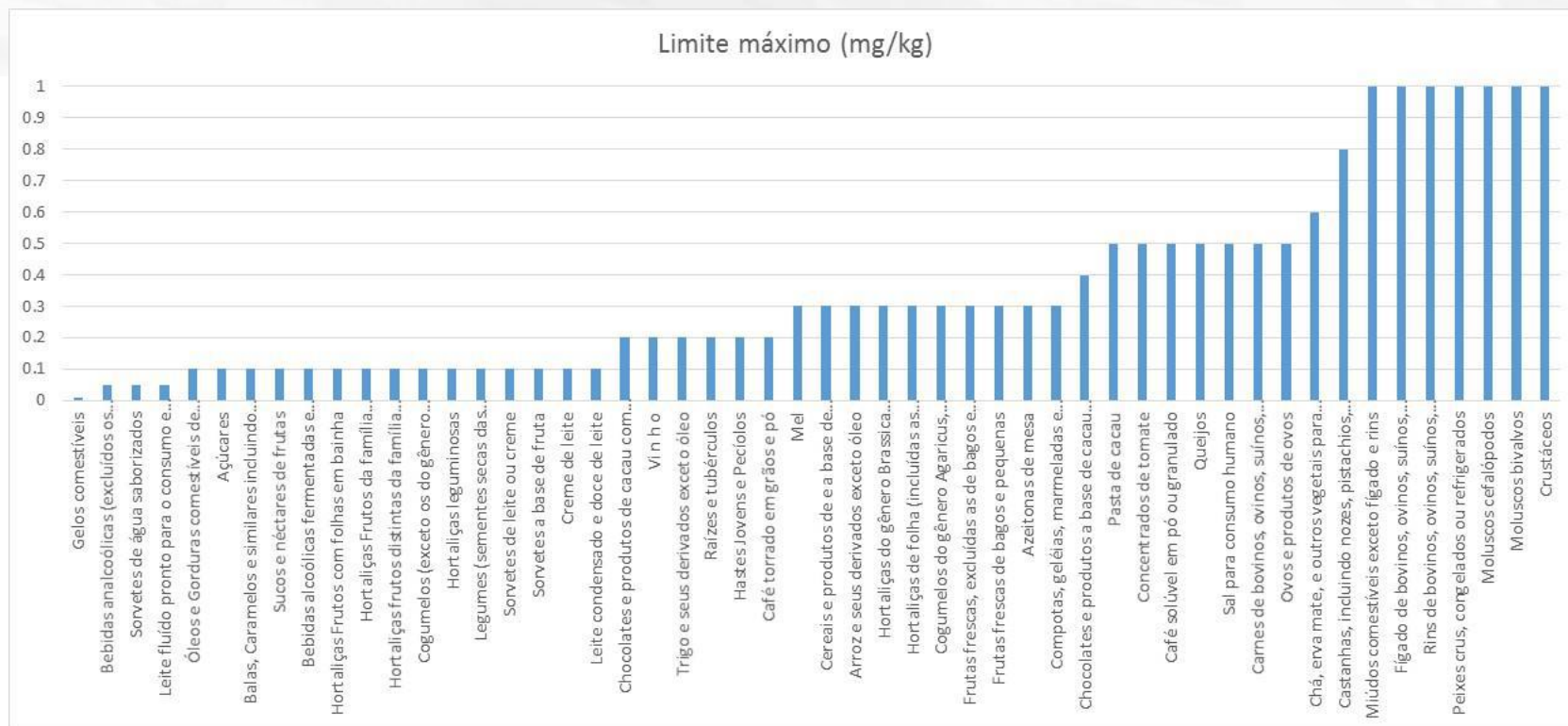
2.1 O conteúdo máximo é aplicado depois de lavar as frutas ou as hortaliças e separar a parte comestível correspondente. No caso de batatas, o conteúdo máximo se aplica às batatas descascadas.

2.4 O conteúdo máximo refere-se aos peixes e aos produtos da pesca a serem consumidos eviscerados, sem cabeça e sem tórax, quando for o caso. Se o pescado está destinado a ser consumido inteiro, o conteúdo máximo se aplicará ao peixe inteiro. Para algumas espécies de crustáceos, excluem-se a cabeça e o tórax (lagosta e crustáceos de grande tamanho).

2.7 Os limites máximos são expressos em miligramas por kilograma (mg/kg), exceto para o vinho que é expresso em miligramas por litro (mg/L)

2.8 No caso de produtos líquidos os limites máximos podem ser expressados em mg/L, quando sua densidade não diferencie em mais ou menos 5% em relação à densidade da água.

Arsênio



Cortesia: Agilent

O desafio

Elemento	Valor mínimo (mg/kg)	Valor máximo (mg/kg)	Matriz mais simples	Matriz mais complexa
Arsênio	0,01	1	Gelo (pesar, derreter e analisar)	Alimentos fibrosos e gordurosos (origem animal)
Chumbo	0,01	2		
Cádmio	0,01	2		
Mercúrio	0,5	1	Não tem	Peixes – gordura, fibras, etc.
Estanho	150	250	Bebidas enlatadas	Alimentos fibrosos e gordurosos

- Praticamente todas as técnicas de espectrometria atômica necessitam que a amostra esteja na forma líquida – amostras **sólidas** - digeridas; amostras **líquidas** – dependendo da composição – também necessitam ser digeridas.

Como determinar esses elementos?

Quantificação – depende de alguns fatores:

1) Qual a matriz de trabalho?

- Preparação da amostra – digestão, diluição, análise direta?

2) Qual o máximo valor a ser determinado?

- Dependendo dos limites máximos e do preparo das amostras, precisamos de mais o menos sensibilidade

3) Qual instrumento será mais adequado?

- Instrumentos – diferentes sensibilidades. Necessário utilizar aquele que consegue determinar ao menos o valor máximo na solução digerida (considerando os fatores de diluição)

TRAÇOS?

“Elemento traço é aquele presente em baixa concentração em um meio e que, pela sua presença, fornece informações relevantes, ou por suas propriedades químicas e físicas exerce uma marcante influência (positiva ou negativa) sobre o meio”

Traços?

- Aspectos analíticos??
- Análise de traços: $< 1 \mu\text{g} / \text{g}$
- “Qualquer análise na qual a concentração do analito é suficientemente baixa para causar dificuldades na obtenção de resultados confiáveis”

Prichard et al., Trace analysis: a structured approach to obtaining reliable results (RSC, 1996)

Controle - Ambiente de trabalho

$$1 \text{ ppb} = 1 \mu\text{g}/\text{kg} = 10^{-6} \text{ g}/10^3 \text{ g} = 10^{-9} \\ 10^{-9} \text{ g}/1 \text{ g} = 1 \text{ ng} / \text{g}$$

Escala de tempo

$$1 \text{ ano} - 3,15 \times 10^7 \text{ s} \\ x \text{ anos} - 10^9 \text{ s}$$

$$x = 31,7 \text{ anos} \longrightarrow 1 \text{ ppb} = 1 \text{ s em } 31,7 \text{ anos!!!}$$

Limite de detecção

- É a menor quantidade de um analito em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada como um valor exato
- IUPAC: $LOD = 3 s_{\text{branco}} / \text{sensibilidade}$

Limite de quantificação

- É a menor quantidade de um analito em uma amostra que pode ser quantitativamente determinada com adequadas exatidão e precisão
- IUPAC: $LOQ = 10 s_{\text{branco}} / \text{sensibilidade}$

Química Analítica

- “Descobrir cada vez mais sobre cada vez menos”
- Por exemplo, Cr em alimentos < 0,1 mg/kg (legislação Brasil)
 - $m_a = 0,2 \text{ g}$ e $V_f = 100 \text{ mL} \rightarrow 0,2 \mu\text{g} / \text{L}$
 - $m_a = 0,2 \text{ g}$ e $10 \text{ mL} \rightarrow 2 \mu\text{g} / \text{L}$
 - $m_a = 0,4 \text{ g}$ e $10 \text{ mL} \rightarrow 4 \mu\text{g} / \text{L}$

- Quais técnicas instrumentais poderiam ser utilizadas?
- Quais estratégias para preparo de amostras?
- Pré-concentração?
- Separação?

The Ideal Analytical Method

To find the shortcomings of existing analytical methods, it is instructive to read the introductory paragraphs of research papers. New or improved methods are sought because of limitations ranging from lack of sensitivity, specificity, precision, accuracy, universal applicability, speed, or simplicity, to cost of reagents, equipment, or personnel. In addition, existing methods may not yield sufficiently detailed information about the oxidation states, compounds, or species involved. Quite generally, the desired objectives of the research are attained for the purpose at hand at the expense of compromises that usually are left to be inferred by the reader and to be explicitly stated in the introduction to the next paper on the subject.

When we consider the fact that an analytical method is a means to an end, and not an end in itself, it stands to reason that the nearest approach to the ideal method is the one which most conveniently and efficiently handles the problem to be solved. The best approach is not determined just by the attributes of the various possible analytical methods, but also by the equipment, personnel, and reagents available. A laboratory equipped for isotope dilution mass spectrometry, for example, would be likely to come up with quite a different approach to a trace metal determination than a laboratory equipped for electroanalytical chemistry. Similarly, the most efficient answer to an isolated problem involving a single analysis would be unlikely to be identical with the approach taken for a problem anticipated to yield thousands of nearly identical samples.

No laboratory can be fully equipped today to handle the complete scope of possible analytical problems. The nearest approach would be an array of laboratories in a large university, industry, or government agency that is so complex organizationally as to render "instant access" impossible. Therefore, there is no alternative to the decision-making process involving the skill and experience of the analytical chemist in arriving at the best compromise among possible analytical approaches to each problem to be solved.



1. Para se encontrar um método analítico existente, é instrutivo ler a introdução do artigo

2. Quando consideramos o fato de que um método analítico é um meio para um fim, e não um fim em si - a abordagem mais próxima do método ideal é aquela que, de forma mais conveniente e eficiente, lida com o problema a ser resolvido

Expressão de Resultados

- Média \pm desvio padrão
- Amostra: $55,5 \pm 0,3 \mu\text{g} / \text{kg}$
- Branco do método: $11,0 \pm 5,0 \mu\text{g} / \text{kg}$
- Amostra – Branco =

Expressão de Resultados

- Média \pm desvio padrão
- Amostra: $55,5 \pm 0,3 \mu\text{g} / \text{kg}$
- Branco do método: $11,0 \pm 5,0 \mu\text{g} / \text{kg}$
- Amostra – Branco = $44,5 \pm 5,1 \mu\text{g} / \text{kg}$
- $X_{\text{amostra}} - X_{\text{bco}} \pm (s^2_{\text{amostra}} + s^2_{\text{bco}})^{1/2}$

Como controlar o branco analítico?

Contaminação

- Fe, Si, Zn:

“Às vezes parece que esses elementos estão caindo do céu nas amostras. De fato, freqüentemente é exatamente o que está ocorrendo”

- Implica em mudança cultural do analista

Fontes de Contaminação

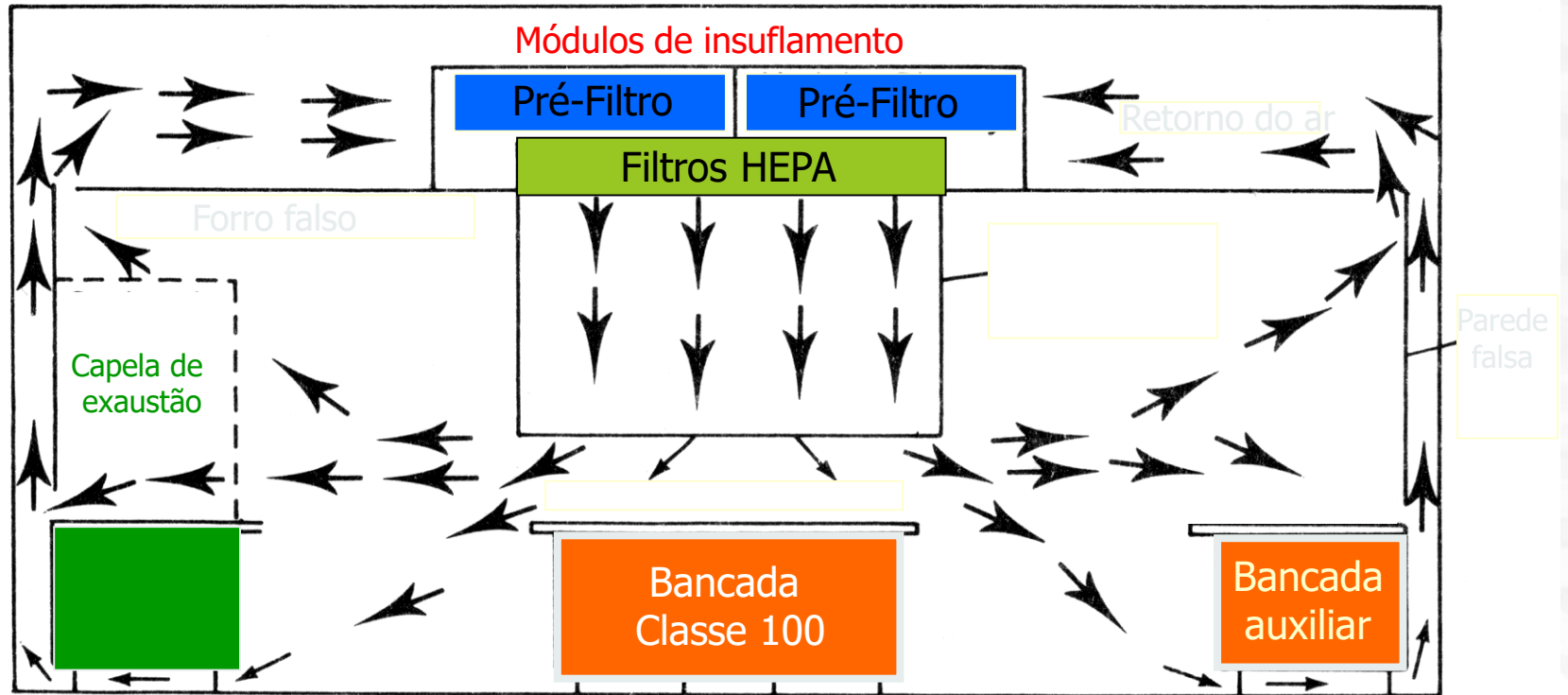
- Al: poeira; vidro; PVC; toalha de papel; alumina (moagem)
- Sb: vidro
- B: carbeto de boro (moagem)
- Cd: plásticos (ponteira de micropipeta)
- Cr: aço inoxidável
- Fe: aço; poeira; polietileno

- Ambiente de trabalho e analista
- Vidraria e frascos
- Reagentes
- Solventes (água)
- Armazenagem soluções

Poeira de laboratório:
f(localização, nº. pessoas,
tipo de trabalho...)

**Como controlar a
contaminação?**

Ambiente de Trabalho

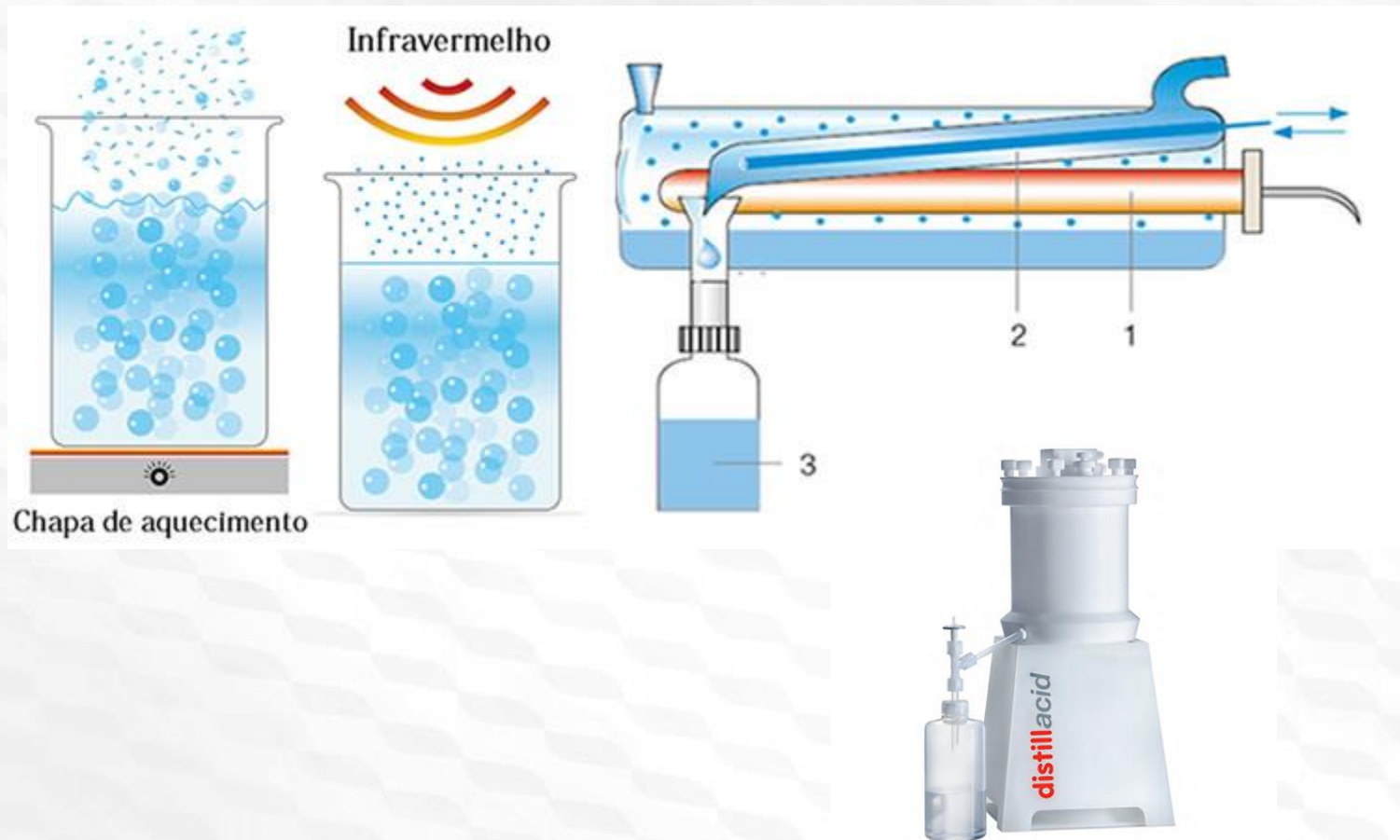




Alternativa de baixo custo: Capela de fluxo laminar

Part. ar ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)	Fe	Cu	Pb	Cd
Lab. Comum	0,2	0,02	0,4	0,002
Sala limpa	0,001	0,002	0,0002	< LOD
Capela de fluxo laminar	0,0009	0,007	0,0003	0,0002

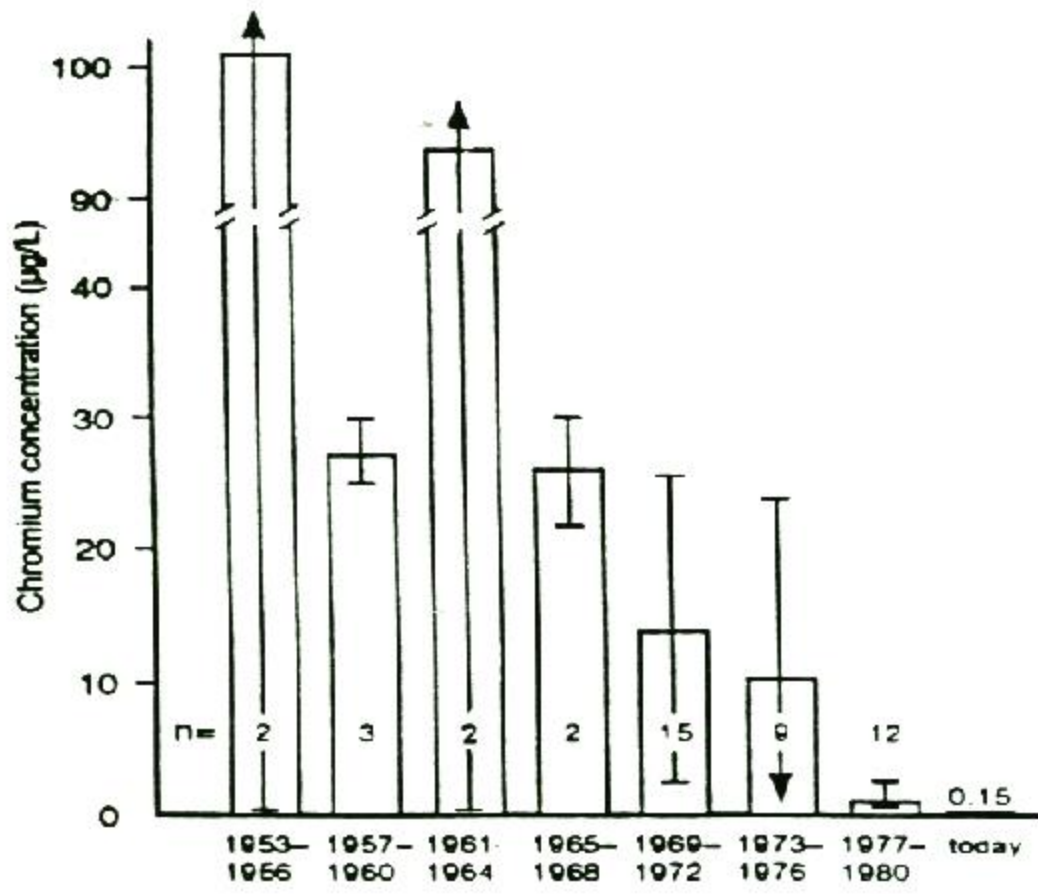
PURIFICAÇÃO DE ÁCIDOS POR DESTILAÇÃO ABAIXO DO PONTO DE EBULIÇÃO

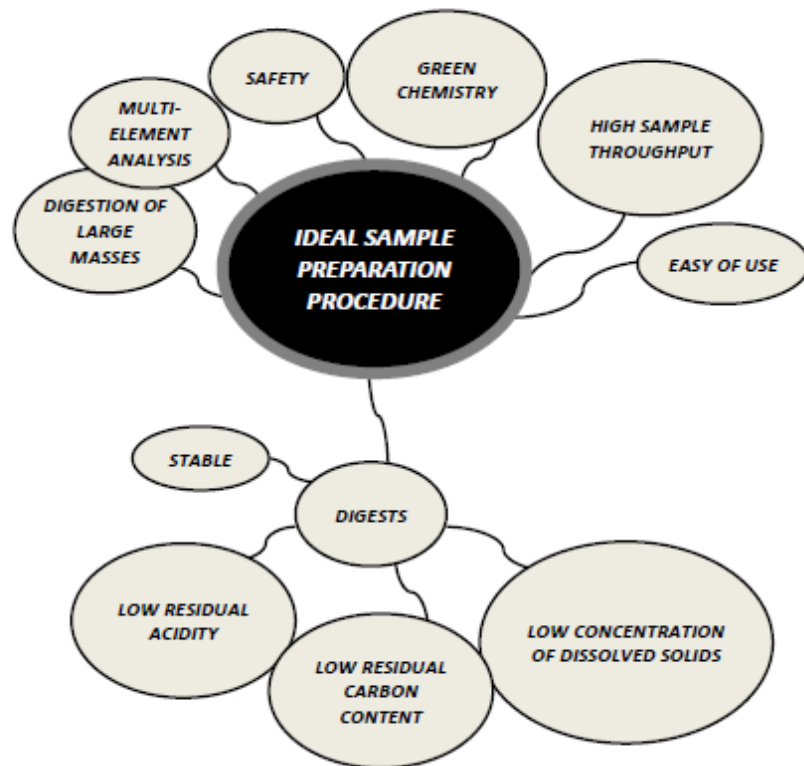


Reagentes: ácidos concentrados

Reagente	Grau Técnico	Supra-Puro
HNO_3	US\$ 14.00	US\$ 289.00
HCl	US\$ 7.00	US\$ 280.00

Decréscimo cronológico dos teores de Cr em soro e plasma





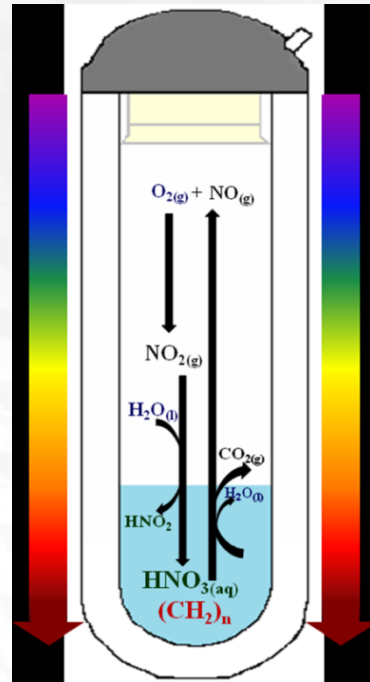
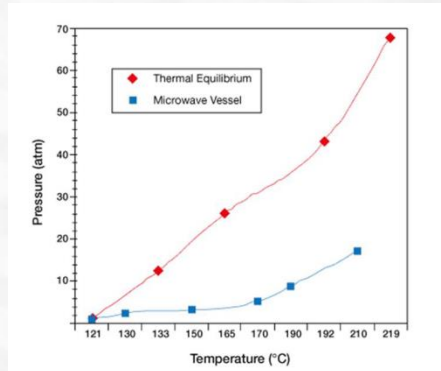
Nóbrega e Donati, [Microwave-Assisted Sample Preparation for Spectrochemistry](#). Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley, DOI: 10.1002/9780470027318.a9185.

Preparo de Amostra - Radiação Micro-ondas

- “...digestão assistida por radiação micro-ondas tem sido amplamente aceita devido à superação de dificuldades com chapas aquecidas:
 - Tempo de digestão mais curto;
 - Menor consumo de reagente;
 - Aperfeiçoamento de exatidão e precisão.”

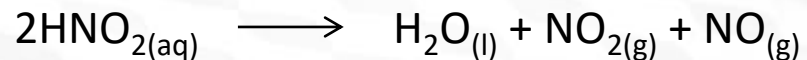
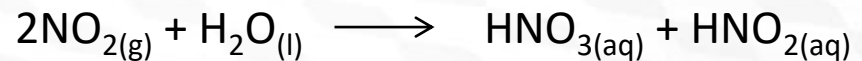
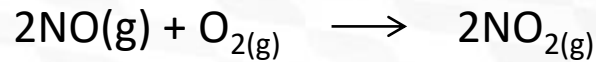
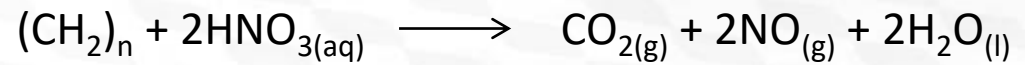
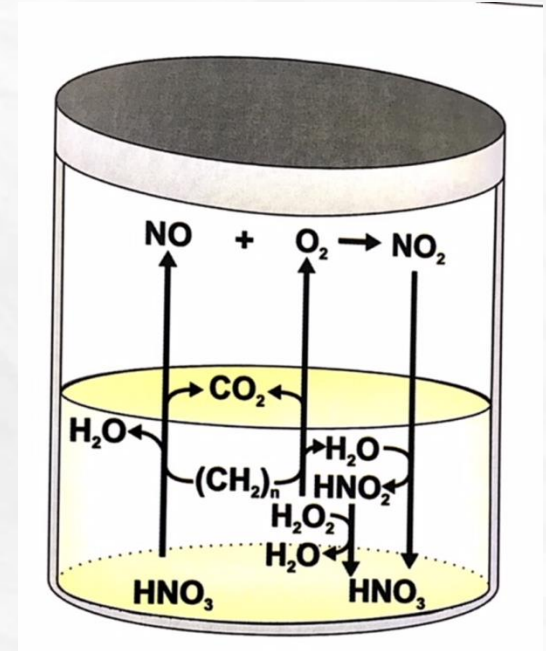
Mermet, **Focused-Microwave-Assisted Reactions**, In: Microwave Enhanced Chemistry, ACS, 1997

Digestão de amostras orgânicas – Ácidos diluídos



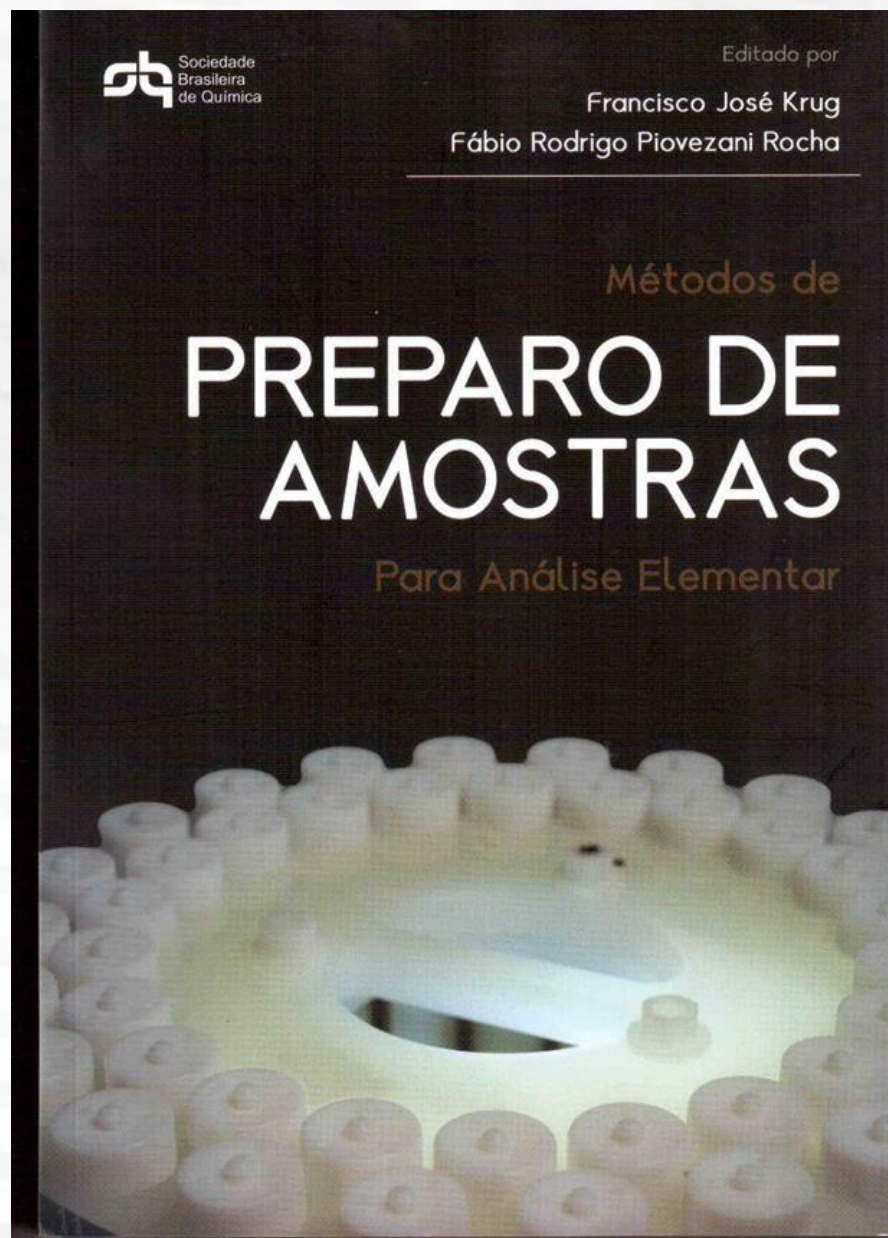
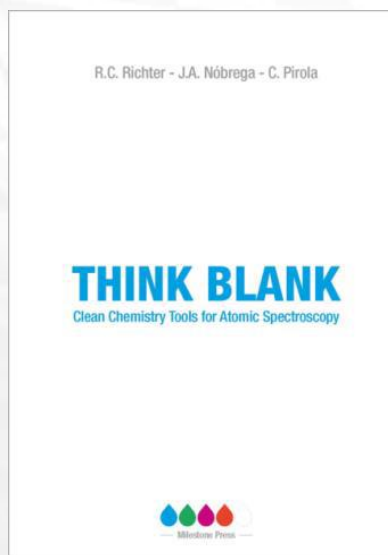
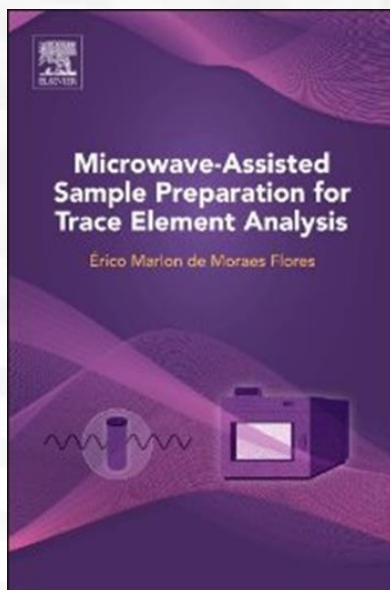
< T

> T



Procedimentos de digestão assistidos por radiação micro-ondas utilizando ácidos diluídos

Grão de soja; sangue bovino; músculo bovino e víscera bovina	200 mg de amostra; 2 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 1 mL de H ₂ O ₂ (30%)	Ca, Fe, K, Mg, P e Zn	ICP OES	72
Fígado e músculo bovino	500 mg de amostra; 6 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 5 bar de O ₂	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn	ICP OES	77
Leite em pó integral; leite em pó desnatado; proteína de leite	500 mg de amostra; 6 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 5 bar de O ₂	Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Pb e Zn	ICP OES	79
		Hg	ICP-MS	
Folhas de macieira, folhas de pessegueiro, acícula de pinho, folhas de oliveira e orégano	500 mg de amostra; 6 mL de solução 3 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 7,5 bar de O ₂	Al, Ca, Fe, K, Mg e Na	ICP OES	80
Leite em pó integral e fígado bovino	i) 500 mg de leite em pó integral: 6 mL de solução 1,0 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 3 mL de H ₂ O ₂ ii) 500 mg de fígado bovino: 6 mL de solução 1,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 2,5 mL de H ₂ O ₂	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na e Zn	ICP OES	78
		Ca, Co e Pb	ICP-MS	
Gordura animal, fígado bovino, grão de soja, leite em pó desnatado e integral, folhas de orégano e amido de batata	500 mg de amostra; 6 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 7,5 bar de O ₂ . Resfriamento simultâneo de 190 m ³ h ⁻¹	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na e Zn	ICP OES	73



Teor de matéria seca em amostras de plantas: determinação com forno de microondas doméstico

Conhecer o teor de matéria seca de amostras de plantas pode auxiliar técnicos e produtores no manejo do pasto, na confecção de silagem e na formulação de dietas para animais.

A determinação do teor de matéria seca em amostras de forragem é feita, normalmente, com o uso de estufas. Esse método é demorado e exige equipamentos específicos, que, em geral, não estão disponíveis em propriedades agrícolas. Souza et al. (2002) desenvolveram um método simples e rápido para determinar o teor de matéria seca em forragem com forno de microondas doméstico.

Procedimento:

1. Pesar uma bandeja plástica com dimensões aproximadas de 20 x 20 cm (peso A);
2. Adicionar de 80 a 100 g de forragem e pesar (peso B);
3. Secar em forno de microondas doméstico, com o seguinte esquema de aquecimento: 3 min a 20% da potência máxima, 10 min a 100% da potência máxima e 5 min a 50% da potência máxima;
4. Retirar a bandeja do forno, pesar, homogeneizar o material e aquecer novamente por 1 min na potência máxima;
5. Retirar novamente a bandeja do forno e pesar a amostra seca (peso C); repetir as operações 4 e 5, até que o peso da amostra fique constante;

6. Calcular a matéria seca (MS) pela equação:

$$MS (\%) = (C - A) \times 100 / (B - A)$$

Observações:

1. Quanto menor for a amostra analisada, tanto maior deve ser a precisão da balança. O ideal é utilizar balança de precisão, com duas casas decimais.
2. Durante a secagem do material, deve-se deixar um copo de água dentro do forno de microondas, para evitar que o forno queime.
3. Para haver melhor distribuição da radiação, é importante o uso do prato de vidro do aparelho, que promove a circulação da amostra dentro do forno.
4. O esquema de aquecimento proposto no item 3 deve ser seguido para evitar que o material queime dentro do forno (no forno de microondas utilizado para o desenvolvimento do método, esses valores corresponderam à potência real de trabalho de 165, 626 e 338 W, respectivamente).

Em geral, a potência máxima dos fornos domésticos é de 700 W e, dependendo do modelo, o ajuste da potência de trabalho é quantitativo (p. ex.: 10%, 20%, 30%, ... e 100% da potência máxima) ou qualitativo (p. ex.: alta, média e baixa). Para obter melhores resultados com este método, deve-se conhecer o valor da temperatura e da potência real de trabalho do forno que será utilizado. Assim, é possível ajustar a potência do forno de microondas e o tempo de cada etapa da secagem.

As etapas para determinar o valor da temperatura e da potência real de trabalho do forno de microondas (é necessário ter disponível aproximadamente 18 L de água na temperatura ambiente - entre 21 e 25°C) são as seguintes:

1. Pesar 1 kg de água em uma jarra plástica (vidro absorve microondas e não é recomendado);
2. Medir a temperatura inicial da água (Ti);
3. Colocar a jarra plástica com água para aquecer sobre o prato giratório do forno de microondas durante 2 min, na potência indicada como máxima (100%);
4. Remover o frasco, agitar a água e registrar a temperatura (Tf) até 30 seg após o término do aquecimento;
5. Substituir a água aquecida por outra na temperatura ambiente;
6. Repetir as etapas 1, 2, 3, 4 e 5 para 80%, 60%, 40% e 20% da potência do aparelho; (Devem ser realizadas três medidas em cada potência);
7. Calcular a potência do forno, de acordo com a equação: $P = 35 (Tf - Ti)$, em que P é a potência real de trabalho para cada situação (100%, 80%, 60%, 40% e 20% da potência máxima ou potência alta, média e baixa), Tf é a temperatura final e Ti a temperatura inicial.



Na Tabela 1 encontra-se o resultado da determinação da potência real de trabalho de um microondas doméstico. Neste exemplo, a potência de trabalho para 20%, 50% e 100% da potência máxima é próxima daquela recomendada (165, 338 e 626 W) e, portanto, não é preciso ajustar o tempo de secagem.

Tabela 1. Determinação da potência real de trabalho de um forno de microondas

P (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	T (watts)	P = 35 x (T)
20	23	28	5	175
40	23	31	8	280
60	23	34	11	385
80	23	37	14	490
100	23	41	18	630

Nos casos em que não for possível ajustar a potência de trabalho para valores próximos aos recomendados, deve-se ajustar o tempo de secagem das etapas de acordo com a equação: Tempo (min) = (T₁ x P₁)/P₂, em que T₁ e P₁ são o tempo e a potência recomendados no método descrito e P₂ é a potência real de trabalho do forno de microondas utilizado.



Por exemplo, para um equipamento cujo especificação da potência seja baixa, média e alta, se a opção "potência alta" corresponder a 700 W, o tempo da segunda etapa do esquema de aquecimento deve ser reduzido para 9 min (Tempo = 10 x 626 / 700 = 9 min). Se a potência de trabalho nas opções baixa e média for de 165 e 340 W, o esquema de aquecimento será: 3 min na opção de potência baixa, 9 min na opção de potência alta e 5 min na opção de potência média.

SOUZA, G. B. de; NOGUEIRA, A. R. A.; RASSINI, J. B. Determinação de matéria seca e umidade em solos e plantas com forno de microondas doméstico. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2002. (Embrapa Pecuária Sudeste, Circular Técnica, 33)

Tema: Gilberto Batista de Souza
Ass. Rita de Araújo Nogueira
Joaquim Barbalho Neto
Patrícia Bioncato Santos

Revisão do texto: Gilson Bessa Pott
Diagramação: Maria Cristina C. Brito
Fotos: André Luis Monteiro Novo

Tragem: 2.000 exemplares
Ano: 2005

Embrapa

Pecuária Sudeste

Rod. Washington Luiz (SP 310), km 234
C. P. 339 - Fazenda Canchim,
CEP: 13560-970 - São Carlos, SP
Telefone: (16) 3361-5611 - Fax: (16) 3361-5754
Página eletrônica: www.cppsse.embrapa.br
Endereço eletrônico: sac@cppse.embrapa.br

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



Teor de matéria seca em amostras de plantas: determinação com forno de microondas doméstico



Embrapa

<https://www.embrapa.br/pecuaria-sudeste/busca-de-publicacoes/-/publicacao/47320/teor-de-materia-seca-em-amostras-de-plantas-determinacao-com-forno-de-microondas-domestico>

R.C. Richter - J.A. Nóbrega - C. Pirola

THINK BLANK

Clean Chemistry Tools for Atomic Spectroscopy

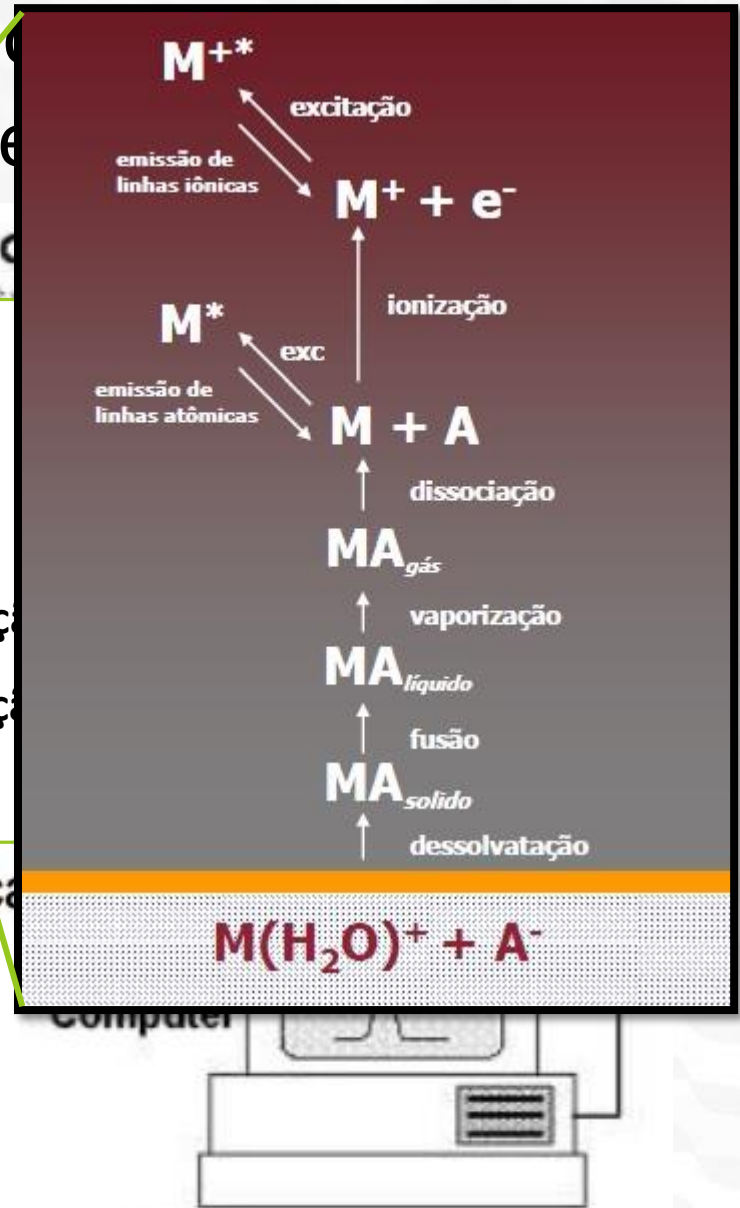
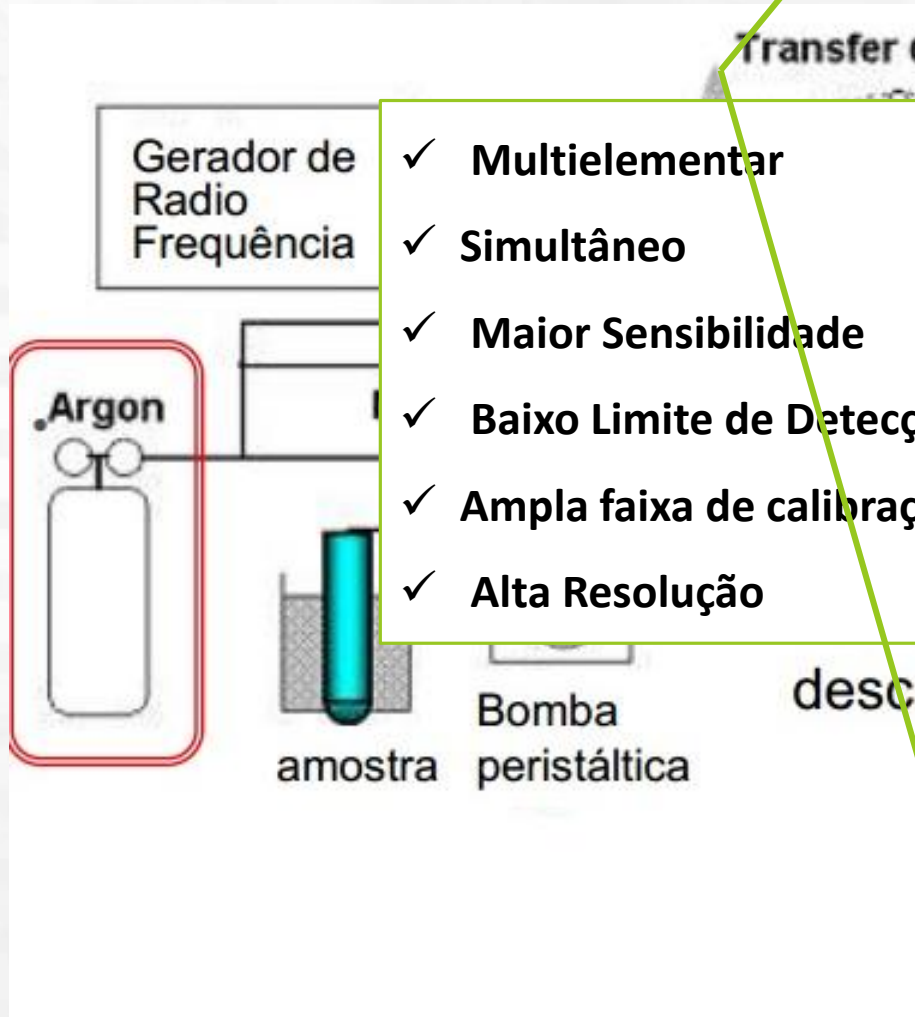


Milestone Press

Microwave-Enhanced Chemistry

- It is certainly not only fast heating
- It is a tool for performing better analytical procedures fully compatible with trace analysis requirements
- **Better understanding → Better control → Better analytical blanks → Better measurements using modern analytical instrumentation → Opens the door for future scientific discovery**

Espectrometria de emissão acoplado indutivamente

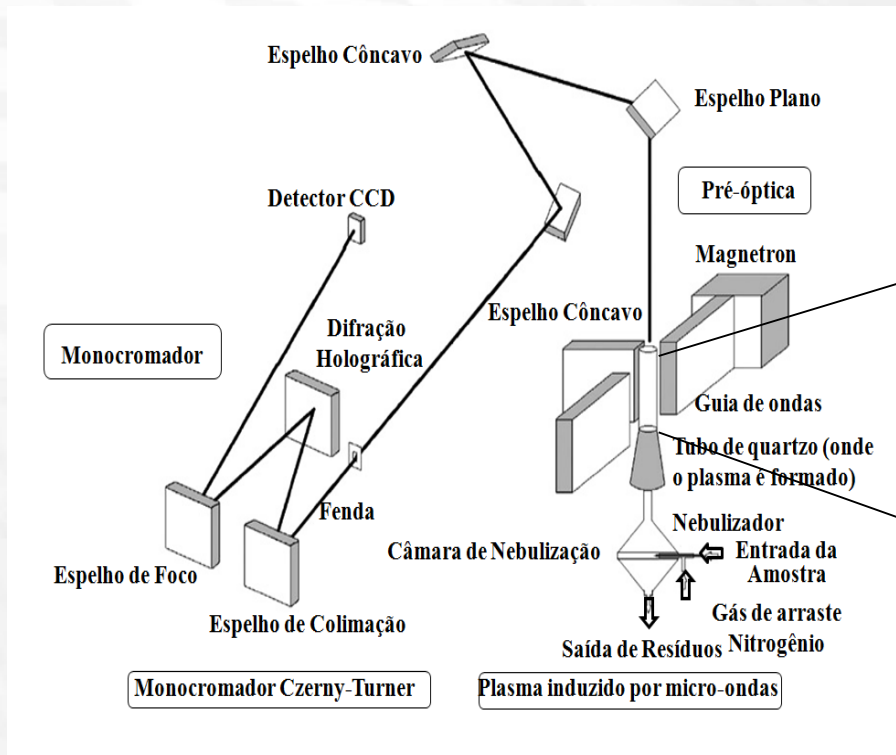


ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MIP OES)

Fonte de excitação

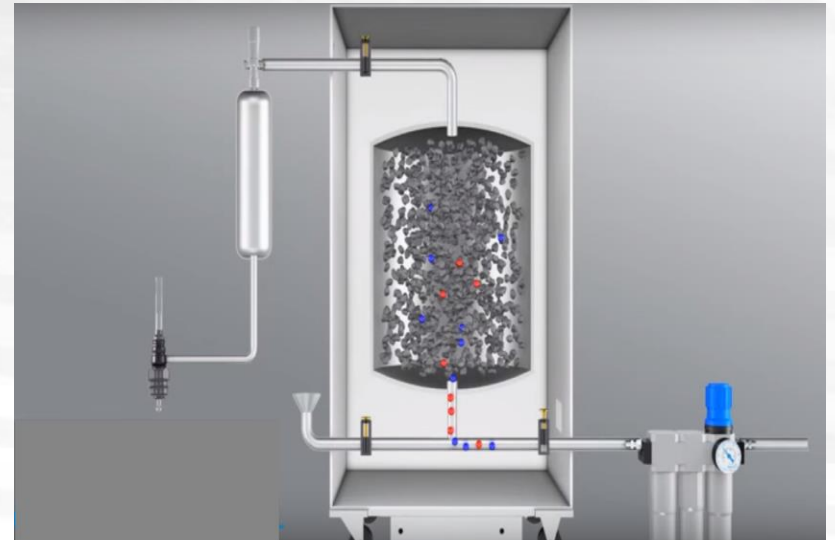
Espectrômetro

Sistema eletrônico de processamento dos dados



ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MIP OES)

Gerador de nitrogênio



Baixo custo

Multielemental Determination of As, Bi, Ge, Sb, and Sn in Agricultural Samples Using Hydride Generation Coupled to Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry

Raquel C. Machado,^{*,†,§} Clarice D. B. Amaral,[#] Joaquim A. Nóbrega,[†] and Ana Rita Araujo Nogueira[§]

[†]Group for Applied Instrumental Analysis, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP 13565-905, Brazil

[§]Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP 13560-970, Brazil

[#]Department of Chemistry, Federal University of Parana, Curitiba, PR 81531-980, Brazil

ABSTRACT: A microwave-induced plasma optical emission spectrometer with N₂-based plasma was combined with a multimode sample introduction system (MSIS) for hydride generation (HG) and multielemental determination of As, Bi, Ge, Sb, and Sn in samples of forage, bovine liver, powdered milk, agricultural gypsum, rice, and mineral fertilizer, using a single condition of prereduction and reduction. The accuracy of the developed analytical method was evaluated using certified reference materials of water and mineral fertilizer, and recoveries ranged from 95 to 106%. Addition and recovery experiments were carried out, and the recoveries varied from 85 to 117% for all samples evaluated. The limits of detection for As, Bi, Ge, Sb, and Sn were 0.46, 0.09, 0.19, 0.46, and 5.2 μg/L, respectively, for liquid samples, and 0.18, 0.04, 0.08, 0.19, and 2.1 mg/kg, respectively, for solid samples. The method proposed offers a simple, fast, multielemental, and robust alternative for successful determination of all five analytes in agricultural samples with low operational cost without compromising analytical performance.

KEYWORDS: *simultaneous hydride generation, microwave-induced plasma, HG-MIP OES, nitrogen plasma and complex samples*



Nitrogen plasma



MSIS



NaBH₄

Standard/Sample
+ HCl
+ KI

AsH₃ BiH₃
GeH₄ SbH₃
SnH₄

Table 4. Determination of As, Bi, Ge, and Sb in Digested Samples by HG-MIP OES (Mean \pm Standard Deviation; $n = 3$) Using MSIS for Hydride Generation^a

sample	concentration (mg/kg)			
	As	Bi	Ge	Sb
forage	1.8 \pm 0.3	<0.31	4.4 \pm 0.3	<1.6
bovine liver	<1.5	<0.31	4.3 \pm 0.1	<1.6
powdered milk	<1.5	<0.09	6.0 \pm 0.1	<1.6
gypsum	2.7 \pm 0.3	<0.09	6.3 \pm 0.02	<1.6
rice	<1.5	<0.09	15.4 \pm 0.3	2.9 \pm 0.2
fertilizer B	27.3 \pm 2.5	7.3 \pm 0.01	<0.19	60.9 \pm 2.0
fertilizer C	18.2 \pm 3.7	1.1 \pm 0.4	<0.19	27.0 \pm 1.8
fertilizer E	44.1 \pm 1.0	8.1 \pm 0.4	<0.19	103 \pm 0.9

^aSn < 5.2 mg/kg in all evaluated samples.

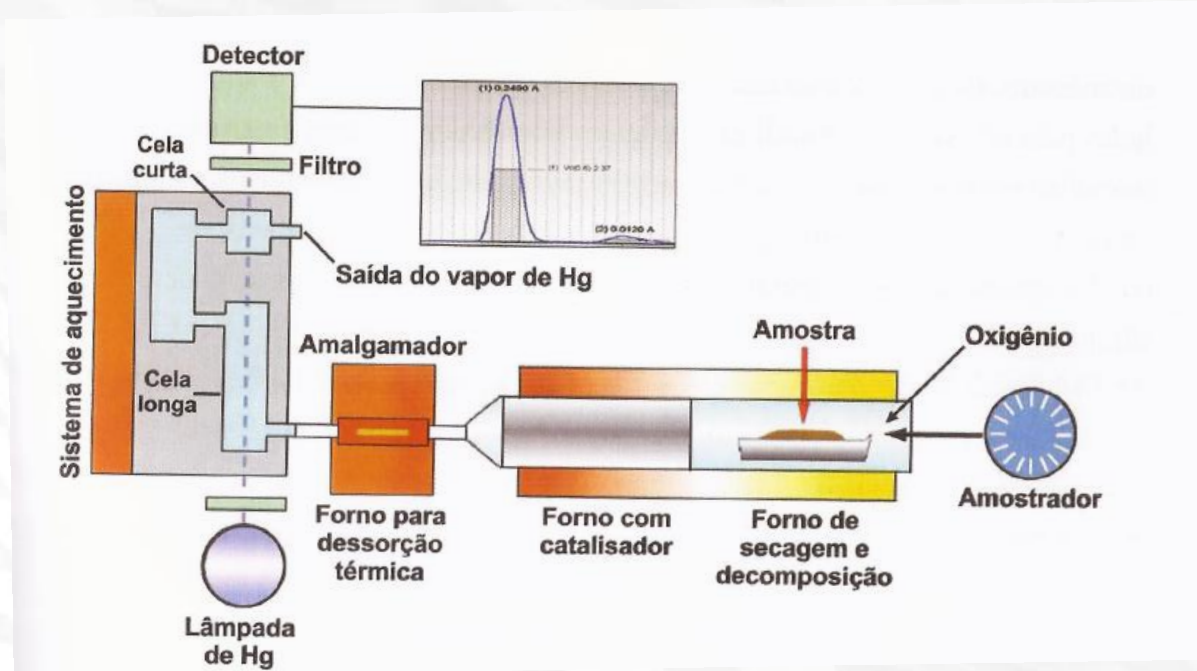
Métodos AOAC 986.15 e 999.10:

200 a 400 mg utilizadas para as determinações de As, Cd, Hg e Pb: 90:10 HNO₃:H₂O₂, digestão assistida por radiação micro-ondas.

Determinações: HG-FAAS (Hg)

GFAAS - As, Cd e Pb.

Determinação direta de mercúrio



Analisador direto de Hg – DMA-80 (figura adaptada da Milestone)

- Cr total
- Cr(VI) e Cr(III)
- Como determinar?
- Como preparar amostras de alimentos?

Especiação Química

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA

INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 7, DE 12 DE ABRIL DE 2016

O SECRETÁRIO DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, no uso das atribuições que lhe conferem os arts. 13 e 45 do Decreto 8.492, de 13 de julho de 2015 tendo em vista o disposto no art. 3º do Anexo do Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004 e o que consta do processo nº 21000.004730/2010-30, resolve:

Art. 1º Os anexos IV e V da Instrução Normativa SDA nº 27, de 05 de junho de 2006, passam a vigorar com as seguintes alterações:

ANEXO IV
LIMITES MÁXIMOS DE CONTAMINANTES ADMITIDOS EM SUBSTRATO PARA PLANTAS

Nota: Os substratos para plantas que utilizam em sua produção, exclusivamente matéria-prima de origem mineral ou sintética ficam dispensados de atender os limites dos contaminantes coliformes termo tolerantes, ovos viáveis de helmintos e *Salmonella sp.* (NR)

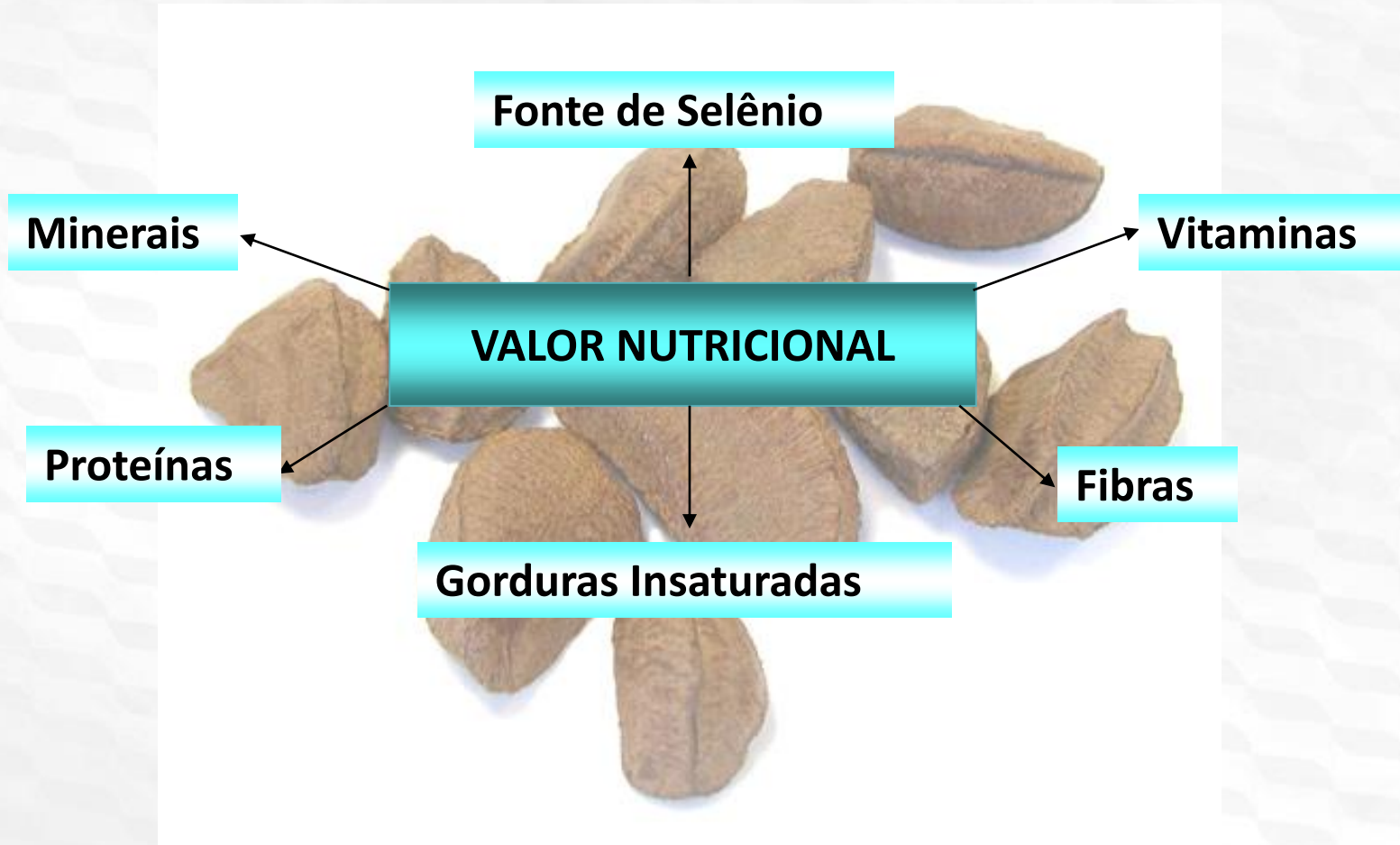
ANEXO V
LIMITES MÁXIMOS DE CONTAMINANTES ADMITIDOS EM FERTILIZANTES ORGÂNICOS E CONDICIONADORES DE SOLO

Contaminante	Valor máximo admitido	
Arsênio (mg/kg)	20,00	
Cádmio (mg/kg)	3,00	
Chumbo (mg/kg)	150,00	
Cromo hexavalente (mg/Kg)	2,00	
Mercurio (mg/kg)	1,00	
Níquel (mg/kg)	70,00	
Selênio (mg/kg)	80,00	
Coliformes termotolerantes - número mais provável por grama de matéria seca (NMP/g de MS)	1.000,00	
Ovos viáveis de helmintos - número por quatro gramas de sólidos totais (nº em 4g ST)	1,00	
<i>Salmonella sp</i>	Ausência em 10g de matéria seca	
Materiais inertes	Vidros, plásticos, metais < 2mm	0,5% na massa seca
	Pedras > 5mm	5,0% na massa seca

Art. 2º Esta Instrução Normativa entra em vigor na data de sua publicação.

LUIS EDUARDO PACIFICI RANGEL

Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*)



Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*)

Benefícios:

- ➡ Redução de Colesterol
- ➡ Proteção contra formação de tumores
- ➡ Prevenção de doenças cardiovasculares

Composição química:

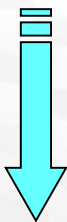
	50 – 70 % de lipídios
	10 – 20 % de proteínas
	10 – 20 % de carboidratos

- ➡ Contém altos níveis de bário, até 4000 mg/kg

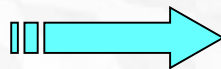


Toxicidade de Bário

Tóxico



SOLÚVEIS



- ☹ **Vômitos**
- ☹ **Diarréia**
- ☹ **Cólicas**
- ☹ **Hemorragia**
- ☹ **Paralisa**
- ☹ **Hipertensão**
- ☹ **Parada cardíaca**

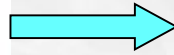
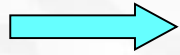
Dose letal: 3 a 4 g

Ingestão diária: 1,33 mg/dia

Toxicidade de Bário

- ☺ **Sulfato de bário (insolúvel) - não tóxico, usado em exames de raio-x, matéria-prima do medicamento Celobar**
- ☠ **Carbonato de bário (insolúvel) – tóxico, usado na formulação de raticidas**
- ☠ **Cloreto de bário (solúvel) – tóxico, foi previamente utilizado como estimulante cardíaco**

Análise Elementar Total



0,250 g

Ácido Diluído
7 mol/L

2,0 mL de H₂O₂
(30 % m/m)



8 frascos

Bário

**FAAS, GFAAS e ICP
OES**

Selênio

GFAAS

Enxofre

ICP OES

Programa de aquecimento

Etapas	Tempo (min)	Potência (W)
1	3	300
2	1	0
3	6	500
4	5	650
5*	5	0

*ventilação



Fracionamento

Extração Seqüencial - Solubilidade

Teores médios de bário* em mg/kg nas diferentes frações

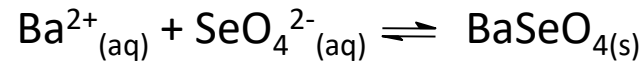
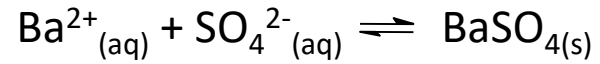
Elemento	Amostra	Fração 1	Fração 2	Fração 3	Somatória	Total Digestão
	3	39 ± 1	127 ± 7	1757 ± 22	1923 ± 23	2067 ± 80
Ba	5	17 ± 1	61,9 ± 1,5	551 ± 7	630 ± 7,2	888 ± 38
	6	32 ± 2	126 ± 10	1520 ± 223	1678 ± 223	1947 ± 35

*média ± desvio padrão, n = 3

solúvel

insolúvel

Cálculo Estequiométrico



✓ Relação entre Ba e S na fração LMW

Amostra 3

Ba = 137,33 g/mol;

S = 32,066 g/mol;

[Ba]_{LMW} = 1606 mg/kg;

[S]_{LMW} = 380 mg/kg

1,606 g Ba $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ 0,375 g S

↓
0,380 g S

BaSO₄!!

Conclusões

- ✓ **Maior concentração de bário na fração LMW.**
- ✓ **Elevados teores de enxofre e selênio - compostos insolúveis de selenato ou sulfato de bário.**
- ✓ **Cálculo estequiométrico – relação direta entre os teores de bário e enxofre na fração LMW.**
- ✓ **Principal forma química de bário em castanha-do-Pará é composta por sulfato de bário. O bário se encontra em uma forma insolúvel e indisponível ao organismo humano.**



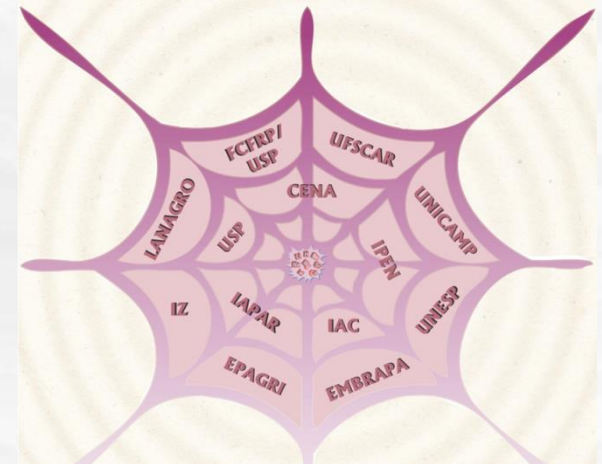
**Experiência da Embrapa na
produção e desenvolvimento
de materiais de referência
para a agricultura**

Centro Colaborador em Defesa Agropecuária: Produção de Materiais de Referência Certificados e Organização de Ensaio de Proficiência de Resíduos e Contaminantes Inorgânicos



Edital MCT/CNPq/MAPA/SDA nº 64/2008 - Ações de Defesa Agropecuária / Linha 4 - Centros Colaboradores em Defesa Agropecuária

Rede Agro - Produção de Materiais de Referência e Organização de Ensaio de Proficiência para Contaminantes Inorgânicos e Nutrientes



CNPq/EMBRAPA

- A qualidade dos resultados fornecidos pelos laboratórios é mandatória - resulta em aumento na demanda por materiais de referência que apresentem propriedades semelhantes às matrizes a serem analisadas.



Carla M. Bossu

Preparo do material candidato – forragem

Preparo



**Adição de
contaminantes:**
25 mmol / vaso
As, Cd, Cr e Pb
400 vasos



Após 60 dias do plantio

Amostra: *Brachiaria brizantha* Stapf, cv, Marandu

Preparo do material candidato – Solo



Tatiane R. Verhalen



Solo contaminado com As, Cd, Cr e Pb

25 mmol/vaso

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - 5,18 g por vaso

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 2,8 g por vaso

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1,87 g por vaso

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - 1,30 g por vaso

Preparo do material candidato – fígado bovino



57 bovinos



320 kg de amostra *in natura*
moído e congelado



Liofilização



34 kg de amostra
liofilizada



moagem (500 e 250 μm)



Separação dos
grânulos

Preparo do material candidato – fígado bovino



Homogeneização 3 ciclos



330 frascos
100 g amostra



Esterelização com
radiação gama
(25-30 kGy) - IPEN



PREPARO DA AMOSTRA



**300 frascos com
cerca de 85 g de
ração**



**Embalagem plástica
metalizada
identificada**



**Distribuição aos
laboratórios do EPLNA**





J. Physics. Conference Series (Online), 733, 012006, 2016.

J. Physics. Conference Series (Online), 733, 012005, 2016.

Accred Qual Assur (2017). <https://doi.org/10.1007/s00769-017-1295-3>

MATERIAIS PRODUZIDOS

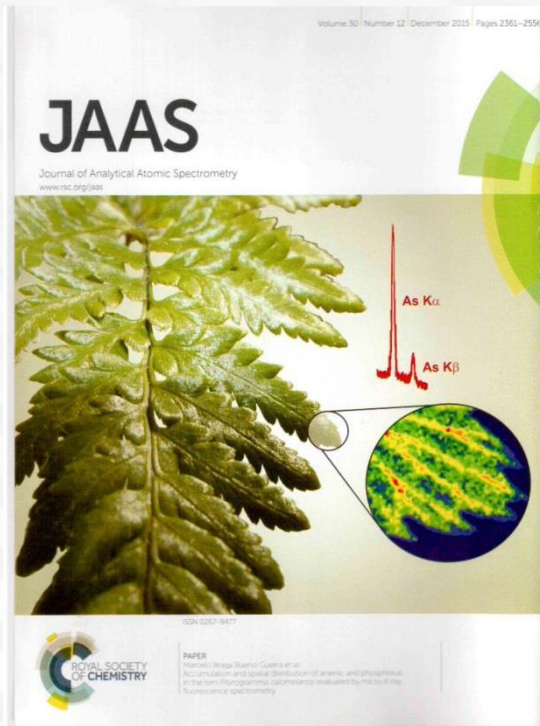
- ✓ Mistura mineral para gado de leite
- ✓ Braquiaria brizantha cv. Marandu
- ✓ Solo (contaminado)
- Fígado bovino
- Fosfato de Rocha de Marrocos

Em fase de produção:

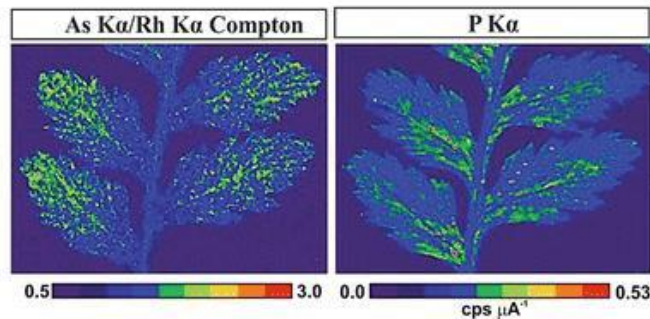
- Ração para peixes



Disponíveis em: <http://www2.cppse.embrapa.br/materiaisdereferencia/>



“É excitante pensarmos onde estaremos daqui a 5, 10 ou 20 anos”



Bauer & Blucklay, Appl. Spec., 71: 553, 2017



*Grupo de Análise
Instrumental Aplicada*



Obrigada

ana.nogueira@embrapa.br

