

ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS USUAIS PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO*

Helena Yuco YABIKU **
Nelson Aranha DIAS **
Maristela Satou MARTINS **

RIALA6/658

YABIKU, H.Y.; DIAS, N.A. & MARTINS, M.S. – Estudo comparativo de métodos usuais para determinação de arsênio. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 49 (1):51-55, 1989.

RESUMO: Com a finalidade de selecionar o melhor método para a determinação de arsênio em aditivos para alimentos, os autores efetuaram estudo comparativo de três métodos: de Gutzeit, e os colorimétricos, do azul de molibdênio e do dietilditiocarbamato de prata. Os resultados mostraram que o método de Gutzeit é o menos sensível, podendo ser utilizado em determinações semi-quantitativas. Quanto aos métodos do dietilditiocarbamato de prata e o do azul de molibdênio, os maiores desvios foram obtidos na determinação de baixos teores de arsênio. Esses métodos apresentaram aplicabilidade para uma faixa bastante grande de conteúdo de arsênio, sendo que o do dietilditiocarbamato de prata é recomendado para a determinação de baixos teores de arsênio e, o do azul de molibdênio, para teores mais elevados.

DESCRITORES: arsênio em aditivos para alimentos, determinação; aditivos para alimentos, arsênio em, determinação; métodos, estudo comparativo.

INTRODUÇÃO

Os metais são constituintes normais da crosta terrestre e dos oceanos. Sua ocorrência, em forma de traços, também é verificada em todas as plantas e animais, e conseqüentemente, eles podem entrar na cadeia alimentar do homem.

Alguns destes metais, tais como, cobalto, cobre, zinco e manganês desempenham funções vitais e essenciais ao nosso organismo. Outros, porém, em concentrações maiores ou menores, são contaminantes e podem ter efeitos nocivos à saúde da população que os ingerem através dos alimentos. É o caso do arsênio, que pode ocorrer como contaminante acidental nos alimentos, através do seu processamento ou do tratamento agrícola com o uso de pesticidas arseniais.

O arsênio e seus derivados são bastante tóxicos, produzindo doenças agudas ou crônicas. Em

geral, compostos trivalentes de arsênio são mais tóxicos que os pentavalentes⁶.

Uma das preocupações no controle de qualidade das substâncias utilizadas como aditivos para fins alimentícios é a determinação de arsênio. A demanda deste tipo de análise no Instituto Adolfo Lutz é bastante grande e o método utilizado é o de Gutzeit⁷. Este método apresenta várias inconveniências, como a necessidade de usar tiras de papel especial, usualmente importadas, além de ser semi-quantitativo, pois baseia-se na comparação visual entre a mancha obtida com a amostra e as resultantes com padrões de arsênio, ocasionando erros apreciáveis.

A "Association Official Analytical Chemistry" descreve outros métodos para determinação de arsênio, tais como, o do azul de molibdênio e o do dietilditiocarbamato de prata. Nestes métodos, após destruição da matéria orgânica da amostra,

* Realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP. Apresentado no 10º Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, São Paulo, 1987.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

usualmente por via úmida, os compostos de arsênio são transformados em arsina que, em contato com diferentes reagentes, podem ser determinados espectrofotometricamente.

Para avaliar, com maior confiabilidade, os teores de arsênio em análises de rotina em amostras de aditivos destinados a alimentos, foi proposto um estudo comparativo do método de Gutzeit, utilizado no Instituto Adolfo Lutz, com os colorimétricos, do dietilditiocarbamato de prata e do azul de molibdênio.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram analisadas, para avaliação do seu padrão de qualidade, diferentes amostras de aditivos para alimentos, encaminhadas para exame à Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo.

Recuperação do arsênio

Para esta finalidade, a destruição da matéria orgânica foi efetuada por três diferentes procedimentos:

a) Via úmida, com a mistura de H_2SO_4/HNO_3

Material

Béquer de 50 ml
Balão de kjeldahl de 800 ml
Proveta de 200 ml

Reagentes

Ácido sulfúrico p.a.
Ácido nítrico p.a.

Procedimento

Pese exatamente, em um béquer, de 1 a 3g da amostra e adicione a esta uma quantidade conhecida de arsênio. Transfira para um balão de kjeldahl com auxílio de 20 ml de ácido nítrico. Adicione, lentamente, 10 ml de ácido sulfúrico. Aqueça em bico de Bünsen (na capela) até não haver mais desprendimento de vapores de óxido de nitrogênio. Adicione 5 ml de ácido nítrico e aqueça até a solução se tornar incolor. Continue o aquecimento até o aparecimento de fumaças brancas de anidrido sulfúrico. Esfrie. Adicione, cuidadosamente, 20 ml de água desmineralizada. Aqueça até o aparecimento de fumaça branca de anidrido sulfúrico. Esfrie.

b) Via úmida, com H_2SO_4/H_2O_2

Material

Béquer de 10 ml
Balão de Kjeldahl de 800 ml
Proveta de 50 ml

Reagentes

Ácido sulfúrico p.a.
Água oxigenada a 30% p.a. (peridrol)

Procedimento

Proceda como em *a*, isto é, por via úmida com mistura de H_2SO_4/HNO_3 , variando apenas os reagentes e suas quantidades. Utilize no máximo 10 ml de ácido sulfúrico. A quantidade de água oxigenada a ser utilizada é de 40 ml, podendo ser adicionado um pouco mais, caso necessário.

c) Via seca, com a mistura $MgO/Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Material

Cápsula de porcelana de 50ml
Proveta de 200 ml
Balão de kjeldahl de 800 ml
Balão volumétrico de 1000 ml

Reagentes

Ácido clorídrico 1:1
Mistura de $MgO/Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Dissolva 75 g de MgO e 105 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em água desmineralizada e complete o volume em balão volumétrico de 1.000 ml. Agite vigorosamente a suspensão e deixe em repouso por 24 horas antes do uso.

Procedimento

Pese, exatamente, de 1 a 3 g de amostra e adicione uma quantidade conhecida de arsênio, seguida de 10 ml de mistura de $MgO/Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Aqueça em bico de Bünsen e, em seguida, coloque na mufla a 550°C até que as cinzas se tornem brancas. Dissolva o resíduo, esfriado, com 1 a 2 ml de água e 10 ml de ácido clorídrico 1:1.

Quantificação do arsênio

Nas amostras mineralizadas pelos três procedimentos descritos, o teor de arsênio foi quantificado, após sua transformação em arsina, mediante reação com zinco metálico e ácido clorídrico, pelos métodos:

a) *Método de Gutzeit*

Princípio: A arsina desenvolvida irá reagir com solução de cloreto de mercúrio impregnada em uma tira de papel, formando uma mancha castanha e cujo tamanho está relacionado com a concentração de arsênio⁵.

b) *Método colorimétrico do azul de molibdênio*

Princípio: A arsina desenvolvida irá reagir com solução de hipobromito de sódio, molibdato de amônio e com solução de sulfato de hidrazina, cuja coloração produzida é medida a 845 nm contra um branco preparado da mesma maneira¹.

c) *Método colorimétrico de dietilditiocarbamato de prata*

Princípio: A arsina desenvolvida irá reagir com uma solução piridínica ou clorofórmica de dietilditiocarbamato de prata, com formação de um complexo de coloração vermelha, cuja intensidade pode ser lida espectrofotometricamente a 525 nm, contra um branco².

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das curvas-padrão para determinação de arsênio, pelos métodos de Gutzeit e pelos colorimétricos, são mostrados nas tabelas 1, 2 e 3.

Os dados da tabela 1, referentes ao método de Gutzeit, permitem interpretar os resultados somente apenas dentro de um intervalo de concentração de arsênio.

A tabela 4 apresenta a porcentagem de recuperação de arsênio obtida com os três diferentes procedimentos utilizados para a destruição da matéria orgânica, etapa esta bastante crítica onde requer cuidados especiais. Como pode ser observado, o método por via úmida com H_2SO_4/H_2O_2 foi o que apresentou melhores resultados, onde a recuperação de arsênio variou de 84 a 98%. Este método de mineralização foi o

padronizado para as determinações de arsênio desta pesquisa.

Os teores de arsênio obtidos na análise de 5 amostras de aditivos, pelos métodos já mencionados, estão expostos na tabela 5. Os dados desta tabela mostram que, entre os métodos estudados, o de Gutzeit é o menos sensível, sendo semi-quantitativo, pois a sua quantificação é feita por comparação visual da mancha obtida com uma escala de padrões de arsênio, previamente estabelecida. Além de ser pouco sensível, o método apresenta a inconveniência da necessidade de tira de papel especial, sendo necessária a sua importação.

Quanto aos métodos colorimétricos, do dietilditiocarbamato de prata e do azul de molibdênio, verificamos que os maiores desvios entre os resultados foram encontrados nas amostras com teores mais baixos de arsênio. Isto é compreensível pelo fato de estarmos trabalhando no extremo inicial das duas curvas de calibração, que é a região de menor sensibilidade.

Estes 2 últimos métodos são bastante adequados para a determinação de arsênio sendo que o do azul de molibdênio apresenta aplicabilidade para uma faixa maior de conteúdo de arsênio, em concordância com os resultados obtidos por HOFFMAN & GORDON³. O método do azul de molibdênio é recomendado para níveis de arsênio acima de 12 mg/kg e o do dietilditiocarbamato de prata, para níveis inferiores.

O método de dietilditiocarbamato de prata apresenta maior sensibilidade em relação ao do azul de molibdênio, tendo a vantagem de necessitar quantidades menores de amostra para destruição da matéria orgânica para sua posterior quantificação. Porém, a grande desvantagem deste método é o uso de piridina que, além de ser tóxica, tem odor bastante desagradável, sendo necessário o uso de uma capela com boa exaustão.

Dentre as amostras de aditivos analisadas, duas apresentaram teores de arsênio acima do limite tolerado pela legislação, que é de 3 mg/kg para a maioria deles⁴.

TABELA 1

Escala de teores de soluções de arsênio obtida pelo método de Gutzeit

Altura da mancha (mm)	Teor de arsênio (μ g)
1 - 2	1 - 4
2 - 5	5 - 9
5 - 10	10 - 19
10 - 15	20 - 29
15 - 20	≥ 30

TABELA 2

*Curva-padrão de arsênio obtida pelo método colorimétrico do dietilditiocarbamato de prata**

Absorbância	Teor de Arsênio (µg)	Teor de As ₂ O ₃ (µg)
0,060	1,00	1,32
0,112	2,00	2,64
0,178	3,00	3,96
0,240	4,00	5,28
0,298	5,00	6,60
0,423	7,00	9,24
0,498	8,00	10,56
0,613	10,00	13,20

* Espectrofotômetro Hitachi-Perkin Elmer - Modelo 139.
 Condições experimentais λ=525 nm; coarse = 2; fenda = 0,5.

TABELA 3

*Curva-padrão de arsênio obtida pelo método colorimétrico do azul de molibdênio **

Absorbância	Teor de arsênio (µg)	Teor de As ₂ O ₃ (µg)
0,107	7,57	10,00
0,210	15,14	20,00
0,321	22,71	30,00
0,427	30,28	40,00
0,529	37,85	50,00

* Espectrofotômetro Bausch & Lomb Spectronic 88.
 λ = 845 nm.

TABELA 4

Teste de recuperação de arsênio pelos três diferentes procedimentos de mineralização da matéria orgânica da amostra

Amostra do aditivo (g)	Adição padrão de arsênio na amostra (µg)	Recuperação (%)		
		Método H ₂ SO ₄ /HNO ₃	Método MgO/Mg(NO ₃) ₂	Método H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂
1,00	1,00	62,0	60,0	83,8
1,00	3,00	65,5	76,6	87,1
1,00	5,00	72,0	87,3	96,0
1,00	10,00	72,4	73,3	97,6

TABELA 5

Teores de arsênio nas amostras de aditivos analisados pelos métodos testados

Amostra	Arsênio (µg/g)			Desvio absoluto	Desvio relativo (%)
	Método de Gutzeit	Método do dietilditiocarbamato de prata	Método do azul de molibdênio		
Carragena	< 1,00	1,72	0,85	0,87	50,6
Urucum + Cúrcuma	< 1,00	ND*	ND**	0,00	0,0
Nitrato de sódio	< 1,00	0,47	0,17	0,30	63,8
Pirofosfato tetrasódico	1,57 - 2,83	3,72	3,56	0,16	4,3
Ácido fosfórico	3,30 - 6,28	7,29	6,73	0,56	7,7

* ND = Não detectado. Sensibilidade do método = 0,1 µg/g.

** ND = Não detectado. Sensibilidade do método = 0,3 µg/g.

CONCLUSÃO

Com base no estudo realizado, concluiu-se que:

a) O método de destruição da matéria orgânica, via H_2SO_4/H_2O_2 , foi o mais adequado para determinação de arsênio.

b) O método de Gutzeit para a quantificação

do arsênio deverá ser utilizado semi-quantitativamente.

c) Devido às sensibilidades apresentadas, recomenda-se a utilização do método do azul de molibdênio para a determinação de arsênio em níveis acima de 12 mg/kg e o do dietilditiocarbamato de prata para níveis inferiores.

RIALA6/658

YABIKU, H.Y.; DIAS, N.A. & MARTINS, M.S. – Comparative study of the usual methods for the determination of arsenic. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 49 (1):51-55, 1989.

ABSTRACT: In order to select the best method for determination of arsenic in food additives, the authors carried a comparative study of the three following methods; Gutzeit, colorimetric procedure of molybdenum blue and the silver diethyldithiocarbamate. The results showed that the Gutzeit method is the least sensitive, so far, utilizing in semi-quantitative determinations. The larger coefficients of variation for silver diethyldithiocarbamate and molybdenum blue methods were obtained in low levels of arsenic determination. These methods are applicable over a much wider range of arsenic contents. Silver diethyldithiocarbamate method is better for determination of low arsenic levels and molybdenum blue for high levels.

DESCRIPTORS: arsenic in food additives, determination; food additives, arsenic determination in; methods, comparative study.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 13th ed. Washington, D.C., A.O.A.C., 1980. p. 386 (25.010;25011)
2. ESTADOS UNIDOS. National Academy of Sciences. Food and Nutrition Board – *Food chemicals codex*. 3rded. Washington, D.C., National Academic Press, 1981. p. 464-6.
3. HOFFMAN, I. & GORDON, A.D. – Arsenic in foods: collaborative comparison of the arsine-molybdenum blue and the silver diethyldithiocarbamate methods. *J. Assoc. off. anal. Chem.*, 46 (2):245-9, 1963.
4. JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES, Geneva, 1984 – *Specifications for identity and purity of certain food additives*. Rome, FAO, 1984. p. 17-22 (FAO Food and Nutrition Paper 31/2)
5. SÃO PAULO. Instituto Adolfo Lutz – *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. v. 1: *métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. 3^a ed. São Paulo, 1985. p. 67-70.
6. SAX, N.I. – *Dangerous properties of industrial materials*. 5thed. New York, Van Nostrand/Reinhold, 1979, p. 388-90.

Recebido para publicação em 1^a de novembro de 1988.

