

7 Conclusões e considerações finais

As principais conclusões já foram apresentadas ao longo deste trabalho; assim sendo, este último capítulo têm apenas a finalidade de resumir as observações mais importantes, do nosso ponto de vista, feitas durante a implementação da técnica de CE-ICPMS e da sua aplicação na especiação de arsênio em dois estudos de caso.

Durante o desenvolvimento do trabalho experimental sugeriram várias adversidades (não mencionadas em outros trabalhos), principalmente ligados ao funcionamento dos micronebulizadores concêntricos utilizados. Problemas de entupimentos e de pressão de retorno (back pressure) foram observados com muita frequência, fazendo que a técnica não se mostrasse robusta em trabalhos diários envolvendo amostras com matrizes complexas. Embora de princípio auto-aspirante, a utilização destes nebulizadores com uma bomba de injeção, de preferência do tipo HPLC (pistão duplo) projetada para vazões pequenas ($< 50 \mu\text{L min}^{-1}$), melhora substancialmente os desempenhos. Os melhores resultados foram obtidos com um nebulizador de fluxo paralelo, que está sendo utilizado agora como “nebulizador padrão” em análises de especiação envolvendo CE-ICPMS em nosso laboratório. Entretanto, não foi possível operar este nebulizador com vazões tão baixas como as indicadas pelo fabricante ($3 - 10 \mu\text{L min}^{-1}$), pois repetitividades aceitáveis ($< 10\%$) só foram obtidas com vazões consideravelmente maiores ($40 \mu\text{L min}^{-1}$).

A otimização dos parâmetros experimentais relevantes em CE (composição e concentração do tampão e modificador, alta voltagem, vazão do líquido make up) permitiu a separação repetitiva (tempo de migração, área do pico) de cinco espécies de arsênio (AsV, AsIII, MMAV, DMAV e AsB) e sua quantificação reproduzível por ICPMS. Por falta de materiais de referência certificados (MRC) para estas espécies em nosso laboratório não foi possível determinar a exatidão da metodologia desenvolvida. A utilização de uma técnica alternativa (FIA-HG-ICPMS) mostrou, entretanto, que os resultados da determinação das espécies

MMA(V) e DMA(V) são de aceitável exatidão (recuperação entre 70% e 130%) para uma técnica tão complexa com a CE-ICPMS.

Uma vez introduzida e otimizada, a metodologia foi aplicada em dois estudos de caso: (1) Avaliação dos teores de As-total e de suas espécies em amostras de suco de uva vendidos no Brasil; e (2) Investigações sobre a absorção, transformação e excreção da droga Arsenil® em cavalos do Jockey Clube do Brasil (RJ).

No primeiro estudo, em que mais de 20 marcas de suco de uva (31 amostras) de oito estados diferentes foram analisadas, as concentrações de As-total em todas as amostras foram consideravelmente abaixo do “Limite Máximo de Tolerância” estabelecida pelas normas brasileiras para este elemento ($\leq 500 \mu\text{g L}^{-1}$). Isso parece indicar que defensivos agrícolas à base de arsênio não estão sendo mais utilizados nas viniculturas. Também para outros elementos potencialmente tóxicos (Hg, Cd, Pb, Al, etc.), não foram encontradas amostras fora das especificações, o que não deixa de ser uma boa notícia para os consumidores. Os estudos de especiação, empregando CE-ICPMS e FIA-HG-ICPMS, mostraram que apenas duas espécies (AsV e AsIII) estão presentes nestas amostras, embora em proporções diferentes. Foi cogitada a possibilidade de que as concentrações mais altas de As(III) em algumas das amostras são resultado da redução de As(V) para As(III) pela provável presença de conservantes com propriedades redutoras nestes sucos (metabissulfito de sódio, INS223).

A segunda aplicação da técnica de CE-ICPMS resultou em informações inéditas e relevantes sobre o comportamento da droga Arsenil® (MMAV) em cavalos. Confirmou-se que o pêlo (crina) é um excelente monitor biológico para arsênio (MMA?) que responde a episódios de absorção/intoxicação mesmo de curta duração (apenas cinco dias neste estudo), possibilitando a avaliação retrospectiva em casos de doping ou tratamento veterinário com esta droga. Neste contexto, os resultados sobre os valores basais de arsênio em amostras de sangue, plasma e pêlo de cavalo (provavelmente, os primeiros dados disponíveis no Brasil) serão uma referência para trabalhos futuros. Os estudos com o Arsenil® resultaram em informações, embora ainda preliminares, sobre o metabolismo desta droga em cavalos e, provavelmente, aplicável, com certas restrições, para animais semelhantes e talvez para o homem. Observou-se uma cinética de excreção rápida para a droga (MMAV), que pode ser descrita como um processo

de primeira ordem (no intervalo de tempo observado), com tempos de meia vida de 34,3 h (urina) e 43,7 h (plasma), respectivamente. Esta excreção rápida mostra que o teste antidoping deve ser feito logo após a corrida, como já é de praxe para outras drogas estimulantes. Observou-se, neste trabalho, que as cinéticas de absorção de MMA(V) e transformação para DMA(V) são correspondentes, indicando possível mecanismo de desintoxicação através da formação, por metilação, da espécie DMA(V), de menor toxicidade.

Este trabalho terá continuação com um estudo mais aprofundado sobre as principais hipóteses levantadas. Neste contexto, a disponibilidade da técnica de CE-ICPMS em nosso laboratório, conseguida no âmbito da realização desta tese, é um avanço importante.