

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATO GROSSO**

**CAMPUS CUIABÁ - BELA VISTA**

**DEPARTAMENTO DE ENSINO**

**DAIANE LIMA MARTINS**

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Cd E Pb EM RAÇÕES  
MINERALIZADAS PARA BOVINOS DE LEITE COMERCIALIZADAS NA CIDADE  
DE CUIABÁ-MT**

**CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**DAIANE LIMA MARTINS**

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Cd E Pb EM RAÇÕES  
MINERALIZADAS PARA BOVINOS DE LEITE COMERCIALIZADAS NA CIDADE  
DE CUIABÁ-MT**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado  
ao curso de Engenharia de Alimentos do  
Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Estado de Mato Grosso Campus  
Cuiabá – Bela Vista.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Paiva de Oliveira.

M386d

Martins, Daiane Lima.

Determinação da concentração de Cd e Pb em rações mineralizadas para bovinos de leite comercializadas na cidade de Cuiabá – MT./ Daiane Lima Martins.\_ Cuiabá, 2016.

21 f.

Orientadora: Profa. Dra Adriana Paiva de Oliveira

TCC (Graduação em Engenharia de Alimentos). Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Mato Grosso.

1. Cd e Pb – TCC. 2. Leite – TCC. 3. Bovinos – TCC. I. Oliveira, Adriana Paiva de. II. Título.

IFMT CAMPUS CUIABÁ BELA VISTA CDU 637.13:599.735.51  
CDD 637

**DAIANE LIMA MARTINS**

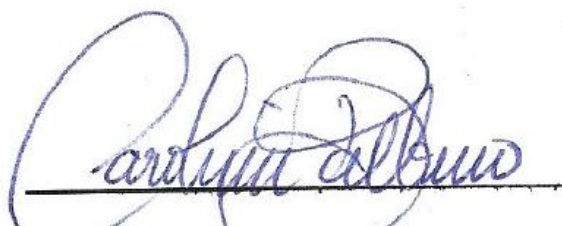
**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Cd E Pb EM RAÇÕES  
MINERALIZADAS PARA BOVINOS DE LEITE COMERCIALIZADAS NA CIDADE  
DE CUIABÁ-MT**

Trabalho de Conclusão de Engenharia de Alimentos, submetido à Banca Examinadora composta pelos Professores do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso Campus Cuiabá Bela Vista como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Graduado.

Aprovado em: 08 de Março de 2016.



Prof. Dra. Adriana Paiva de Oliveira (Orientadora)



Prof. Msc. Carolina Balbino Garcia dos Santos



Prof.Dra. Erika Cristina Rodrigues

*Deem graças a Deus, o Senhor, porque ele é bom; e o seu amor dura para sempre.*

*Salmos 107:1*

*Á Ele, dedico.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Maria Eunice de Lima Martins e José Carlos Martins pelo amor, compreensão e ensinamentos ao longo de minha vida.

Aos meus irmãos, Eucarlos de Lima Martins, Cristina de Lima Martins e Marcelo de Lima Martins por serem meus exemplos, pela constante ajuda, incentivo e amizade ao longo de minha vida e desta fase de minha formação.

Ao meu esposo, João Bosco Dias pelo amor compartilhado e a minha Filha Giovanna Dias Martins, pela alegria ao qual nos trouxe.

A minha orientadora professora Dra. Adriana Paiva de Oliveira por me conceder a oportunidade de trabalharmos em equipe, pelo exemplo de profissional e pessoa, pela amizade, ensinamentos, constante paciência e ajuda.

A todos os amigos aos quais convivi, em especial, a Keyla dos Santos Sigarini pela Co-orientação no desenvolvimento deste trabalho, ensinamentos, constante ajuda, paciência e amizade, Kamila Cristina de Oliveira pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho e amizade, Ana Elisa Barbosa Siqueira pela constante ajuda, amizade e para mim você é um exemplo de dedicação, Francielle Souza, Greice Nascimento, Taina Arruda, Francisca Graciele, Any-Kely Santos, pela amizade sincera, obrigado a todos pelos bons momentos que compartilhamos.

A Universidade Federal de Mato grosso, Departamento de Química-Laboratório de Contaminantes Inorgânicos (LACI) em nome do prof. Dr. Ricardo Dalla Villa pelo suporte, confiança e ajuda.

Ao Instituto Federal de Mato Grosso, IFMT campus Cuiabá-Bela Vista pelo suporte ao longo desta etapa de minha vida. E a todo o corpo docente pelo conhecimento compartilhado e exemplo de profissionais.

A banca examinadora pelas contribuições na avaliação do trabalho de conclusão de curso.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>12</b>
2.1 Material .....	12
2.1.1 Instrumentação .....	12
2.1.2 Reagentes e soluções .....	13
2.1.3 Descontaminação das vidrarias e frascos de acondicionamento .....	13
2.1.4 Amostras.....	13
2.2 Métodos .....	14
2.2.1.1.Procedimento de preparo de amostras.....	14
2.2.1.2 Determinação da concentração de Cd e Pb em rações mineralizadas para bovinos de leite comercializadas em Cuiabá-MT.....	14
2.2.3 Tratamento dos resíduos gerados na execução do projeto .....	15
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>4. CONCLUSÕES.....</b>	<b>19</b>
<b>5. AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>19</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>20</b>



## ENGENHARIA DE ALIMENTOS

### DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Cd E Pb EM RAÇÕES MINERALIZADAS PARA BOVINOS DE LEITE COMERCIALIZADAS NA CIDADE DE CUIABÁ-MT

**MARTINS, Daiane Lima.<sup>1</sup>**

**SIGARINI, Keyla dos Santos.<sup>2</sup>**

**OLIVEIRA, Kamila Cristina.<sup>3</sup>**

**OLIVEIRA, Adriana Paiva.<sup>4</sup>**

**VILLA, Ricardo Dalla.<sup>5</sup>**

#### RESUMO

Este trabalho teve por objetivo quantificar os metais potencialmente tóxicos cádmio (Cd) e chumbo (Pb) em rações mineralizadas para bovinos de leite comercializadas na cidade de Cuiabá-Mato Grosso, Brasil. Para isso foram coletadas 3 lotes de 10 amostras, coletadas em diferentes comércios agropecuários do município entre o período de agosto de 2014, fevereiro e agosto de 2015. As amostras foram homogeneizadas, pulverizadas, peneiradas e seca em estufa a 60 °C, seguida pela decomposição por via úmida em bloco digestor. As determinações foram feitas pela espectrometria de absorção atômica em chama e a precisão e exatidão do método foi avaliada pelo teste de adição e recuperação dos analitos. Os resultados obtidos foram comparados com as legislações internacional sobre nutrição animal da *National Research Council (NRC)* e União Europeia e também com outros trabalhos existentes na literatura nacional. Os coeficientes de correlação linear ( $r$ ) foram maiores que 0,99 e, os limites de detecção e quantificação instrumentais variaram entre 0,18 a 0,64 mg kg<sup>-1</sup> e 0,54 a 1,93 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente. As porcentagens de recuperação variaram de 75 a 113%, com desvios padrões relativos menores que 11%. Diferenças significativas foram verificadas entre concentrações dos analitos e as amostras ( $p < 0,05$ ), o que pode ser atribuído a heterogeneidade das amostras e aos diferentes níveis de adição de fósforo neste tipo de alimento que variam de acordo com a exigência nutricional do animal. Para o Cd, 60% das amostras apresentaram teores acima dos limites máximos estabelecidos pela NRC e União Europeia. Para o Pb, 90% das amostras apresentaram valores acima do aceitável pela União Europeia.



Frente ao alto teor dos metais potencialmente tóxicos encontrados nesse estudo, pode-se concluir a necessidade de monitoramento por parte dos fabricantes, pois ambos os contaminantes possuem o efeito cumulativo tóxicos ao animal e por conseguinte ao homem.

**Palavras-chave:** Metais, Suplementos minerais, Rebanho Leiteiro

## ABSTRACT

This study aimed to quantify two potentially toxic metal, cadmium (Cd) and lead (Pb), present in mineralized feed for bovine commonly sold in Cuiabá, Mato Grosso, Brazil. Three batches of 10 samples each were collected from different agricultural trades in the local market in the period between August 2014 and February and August 2015. The samples were homogenized, pulverized, sieved and dried in an oven at 60°C, followed by wet in digester block decomposition. The determinations were made by atomic absorption spectrometry and the precision and accuracy of the method was evaluated by the addition and recovery of analytes test. The results were compared to the international legal requirements on animal nutrition according to National Research Council, European Union and also on other national literature. Linear correlation coefficients ( $r$ ) were greater than 0.99 and the instrumental limits of detection and quantification ranged from 0.18 to 0.64 mg.kg<sup>-1</sup> and 0.54 to 1.93 mg.kg<sup>-1</sup>, respectively. The recovery percentages ranged from 75 to 113% with relative standard deviations smaller than 11%. Significant differences were found between concentrations of analytes and samples ( $p < 0.05$ ), which may be attributed to sample heterogeneity and different addition levels of phosphorus in this type of food and its variation according to the animal nutritional requirements. For Cd, 60% of the samples showed levels above the maximum limits established by the NRC and the European Union. For Pb, 90% of the samples showed levels above the acceptable to the European Union limits. Based on the results presented in this work, toxic metals monitoring by manufactures is necessary to assure the food quality to the animals.

**Keywords:** Metals, mineral supplements , dairy herd

---

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia de Alimentos, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, Campus Cuiabá – Bela Vista, daianellimamartins@ymail.com

<sup>2</sup> Graduada em Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Campus Cuiabá, Discente de mestrado acadêmico em Ciência e Tecnologia de Alimentos do IFMT, ksigarini@gmail.com

<sup>3</sup> Graduanda em Engenharia de Alimentos, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, Campus Cuiabá – Bela Vista, milavth@gmail.com

<sup>4</sup> Doutora em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, Campus Cuiabá - Bela Vista, adriana.oliveira@blv.ifmt.edu.br

<sup>5</sup> Doutor em Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Campus Cuiabá, ricardo.villa@ufmt.br

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui o maior rebanho comercial do mundo, é o segundo maior produtor e exportador mundial de carne bovina e o 5º maior produtor de leite, destacando com um total de 34,2 bilhões de litros por ano, ficando atrás somente da União Europeia, Índia, Estados Unidos e China (USDA, 2015).

O país contribui com um efetivo de rebanhos em aproximadamente 212,3 milhões de cabeças e Mato Grosso contribui com 28, 6 milhões de cabeças, destacando-se entre os maiores do país, e é o oitavo produtor brasileiro de leite, estimativa de crescimento de 139% nos próximos dez anos e expectativa de ser o 6º maior produtor, com a possibilidade de aumento do rebanho leiteiro e melhoras na alimentação do rebanho (IBGE, 2014; IMEA, 2012).

O Estado de Mato Grosso é formado por uma vasta extensão de terras o que contribui para a produção de bovinos através da pecuária extensiva, com grandes áreas naturais transformadas em pastagens, fonte de nutriente e baixo custo utilizados como alimento pelos rebanhos (HOFFMANN et al., 2014). Porém, na época de baixa precipitação e estacionalidade de produção, a pecuária enfrenta queda da qualidade nutricional da pastagem e diminuição da produção de forrageira. Dessa forma os animais não conseguem suprir toda demanda de minerais, o que pode acarretar em deficiência na produtividade, provocando a diminuição da taxa de crescimento e ganho de peso, baixa eficiência reprodutiva e redução da produção de carne e leite (MORAES, 2012). Com isso, há a necessidade de atender a deficiência nutricional do rebanho por macroelementos como o cálcio, fósforo, magnésio, enxofre, potássio, sódio e cloro e por microelementos como o ferro, zinco, cobre, manganês, cobalto, iodo e selênio a fim de garantir o desenvolvimento do animal (AMMERMAN et al., 1977). Para isso, é feita a suplementação do rebanho através de rações mineralizadas e formulações minerais. Porém os elementos não são obtidos e fornecidos puro como um produto químico, muitos são obtidos de minérios, através de pouco processamento ou purificação e outros através de subprodutos de processos industriais, e além disso, essas fontes podem conter outros elementos que não são desejados (AMMERMAN et al., 1977).

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento por meio da Portaria SDR nº. 20 de 06/07/1997 liberou o uso de fontes alternativas de fósforo a partir de

fosfatos de rochas (BRASIL, 1997), Com isso, a Legislação permitiu o uso de matérias primas em função do menor preço, com baixa disponibilidade de fósforo e rica em impurezas. Diante disto, as formulações minerais para bovinos podem estar contaminadas por metais tóxicos, como Pb e Cd, pois os mesmos estão presentes na constituição de solos e rochas, principalmente as fosfatadas.

Classificado como o elemento químico de maior risco a saúde dos animais de criação, com potencial importância na espécie bovina (BUTURE et al; 2005), o cádmio é considerado um metal altamente tóxico, sendo descrito como um dos mais perigosos entre os elementos traços, pois mesmo não possuindo nenhuma função biológica conhecida em animais ou seres humanos, imita ações de outros metais essenciais, sendo que o seu contato se dá por vias inalatória e digestiva (PASSAGLI E PAULA, 2011). O mesmo causa severas alterações patológicas, em bovinos e, acumula-se no leite e carne e, acomete, principalmente os animais deficientes em cálcio, ferro e zinco, pois os mesmos previnem sinais de envenenamento por cádmio (AMMERMAN, 2014; GONÇALVES, 2007a; 2010b).

Em seres humanos, o cádmio, acumula-se no organismo humano, podendo causar osteomacia, calcificação nos rins, deformação óssea, disfunção renal, câncer, doenças cardiovasculares, retardamento de crescimento e morte (CUNHA & MACHADO, 2004).

O chumbo é um elemento de ocorrência natural, conhecido por afetar todos os órgãos e sistemas do corpo humano, não possui nenhuma ação fisiológica no organismo, provocando envenenamento crônico (saturnismo), danos irreversíveis ao cérebro, principalmente em crianças, hiperatividade, retardamento de crescimento, anemia, tumores renais e, se ingerido por muito tempo pode ser letal (CUNHA & MACHADO, 2004; PASSAGLI E PAULA, 2011).

Em bovinos, este contaminante é a causa comum de intoxicação, sendo altamente tóxico, provocando importantes alterações clínicas, principalmente reprodutivas, inclusive o aborto, e também pode acumular nos tecidos destes animais e ser eliminado através de produtos e/ou subprodutos, como a carne e o leite, o que representa riscos à saúde pública (MARÇAL et, al. 2003b). A maior parte do chumbo entra no organismo destes animais pelas vias respiratórias e gastrintestinal (PASSAGLI E PAULA, 2011).

Ambos os elementos tem efeito acumulativo, sua ingestão pode resultar em uma cadeia trófica comprometida, atingindo os animais, seus derivados, como a carne, o leite (única fonte de nutrientes para jovens mamíferos, formado por uma mistura complexa de lipídios, proteínas, hidratos de carbono, vitaminas e minerais) (SWAISGOOD, 2010 *apud* SANTOS et al., 2015), onde o mesmo deve ser um alimento de qualidade, obtidos de forma adequada, por animais saudáveis e isentos de qualquer forma de contaminação (OKADA et al., 1997), e ao homem. Sendo que sua concentração nos tecidos é proporcional a sua ingestão (SHIRLEY, 1985 *apud* BUTURE; MARÇAL, 2005).

Muitos estudos nacionais e internacionais tem evidenciado a contaminação de formulações minerais fornecidas ao rebanho, bem como os alimentos, como a carne, leite e seus derivados. Neste contexto, o trabalho teve como objetivo determinar a concentração dos metais tóxicos Cd e Pb em diferentes rações minerais para bovinos de leite comercializados na cidade de Cuiabá-Mato Grosso.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Material**

#### **2.1.1 Instrumentação**

As medidas de massa foram feitas em uma balança analítica Marca Marte® Modelo AW 220 (precisão de  $\pm 0,0001$  g). A secagem das amostras foi feita em estufa de secagem modelo Orion 515. O procedimento de preparo das amostras feito por decomposição por via úmida em bloco digestor marca Quimis®. Para o preparo das soluções padrão de calibração e das amostras foram utilizadas micropipetas da marca Boeco Germany® com capacidade de 50-200  $\mu$ L e da marca Eppendorf® com capacidade de 100-1000  $\mu$ L.

Para a quantificação dos analitos foram utilizado um espectrômetro de absorção atômica em chama modelo SpectrAA 220 e lâmpadas de catodo oco ambos da marca Varian®. Acetileno e ar comprimido foram utilizados como gases combustíveis e oxidantes, respectivamente. A taxa de aspiração dos padrões de

calibração e das amostras foi ajustada em  $2,2 \pm 0,2 \text{ mL min}^{-1}$ . Todas as determinações foram feitas de acordo com as recomendações do fabricante.

### **2.1.2 Reagentes e soluções**

Para o preparo das soluções padrão de calibração e das amostras foram utilizadas água deionizada de alta pureza (resistividade  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) obtida em sistema deionizador da marca Millipore®. As soluções padrões de calibração foram feitas por meio de diluições sucessivas de padrões espectroscópicos aquosos de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em meio aquoso. Nos testes de adição e recuperação, as fortificações foram feitas por meio da adição de volumes previamente calculados dos padrões espectroscópicos.

Para a execução do procedimento de preparo de amostra por decomposição por via úmida foram utilizadas ácido nítrico 65% (v/v) e peróxido de hidrogênio 30% (v/v) P.A, ambos da marca Qhemis®.

### **2.1.3 Descontaminação das vidrarias e frascos de acondicionamento**

As vidrarias e os frascos para armazenamento de soluções e amostras foram lavados com detergente comum e enxaguados com água da torneira, em seguida, foram imersos em solução de Extran Alcalino MA 01, 1,0 % (v/v) por 24 horas e enxaguados com água da torneira. Posteriormente foram descontaminados por meio da imersão em solução 10% (v/v)  $\text{HNO}_3$  por 24 horas, e após este período foram enxaguados abundantemente com água deionizada.

### **2.1.4 Amostras**

Dez amostras de rações mineralizadas para bovinos de leite foram coletadas diretamente do estoque disponível em estabelecimentos comerciais de Cuiabá – MT, entre os períodos de agosto de 2014 (primeiro lote), fevereiro de 2015 (segundo lote) e agosto de 2015 (terceiro lote). Todas as amostras foram acondicionadas em recipientes de plásticos e identificadas por numeração.

## 2.2 Métodos

### 2.2.1.1. Procedimento de preparo de amostras

Inicialmente, as amostras foram homogeneizadas, pulverizadas em um almofariz, e posteriormente peneiradas em peneira granulométrica com malha de 0,150 mm. Em seguida, 1,5 g de amostra foram secas em estufa de secagem numa temperatura de 60°C até peso constante. Após esta etapa, 0,5 g da amostra seca foram inseridas em tubo digestor, e posteriormente foram adicionados ao tubo 5,0 mL de ácido nítrico concentrado 65% (v:v) e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v:v). Os tubos digestores foram levados para aquecimento em bloco digestor numa temperatura de 100 a 120°C por 6 horas. A completa decomposição da amostra foi verificada após a completa liberação de fumos vermelhos e marrons e a não formação de espumas. Após o término da decomposição, o digerido foi filtrado em papéis de filtro quantitativos, transferidos quantitativamente para balão volumétrico de 50 mL e diluído até a marca de aferição com água deionizada.

### 2.2.1.2 Determinação da concentração de Cd e Pb em rações mineralizadas para bovinos de leite comercializadas em Cuiabá-MT

Curvas analíticas foram construídas utilizando o método da padronização externa com as seguintes faixas de concentração: 0,0 – 0,2 mg L<sup>-1</sup> de Cd e 0,0 – 3,0 mg L<sup>-1</sup> de Pb a partir de diluições sucessivas de padrões espectroscópicos aquosos 1000 mg L<sup>-1</sup> em meio aquoso. Estas curvas foram utilizadas para a obtenção dos parâmetros instrumentais e na determinação da concentração dos metais nas amostras previamente preparadas de acordo com o item descrito anteriormente. Todas as leituras das amostras foram feitas em triplicata e acompanhadas de um branco analítico.

Devido à ausência de material certificado de referência, a exatidão e a precisão do método utilizado foram verificadas por meio de testes de adição e recuperação dos analitos em um nível de fortificação de (50%) realizada em dois lotes de amostras. Após a fortificação das amostras, os recipientes foram cobertos e permaneceram em repouso por 24 horas a fim de garantir a completa interação entre os analitos e as amostras. Em seguida, as amostras foram decompostas por

via úmida, conforme descrito anteriormente. A precisão instrumental dos analitos foi calculada a partir do desvio padrão relativo (% DPR) de dez medidas consecutivas 10 ( $n=10$ ) de uma amostra.

Os valores de recuperação e a % D.P.R. foram comparados com os valores de recuperação do analito em função da concentração sugeridos pelo manual da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2012).

Os valores encontrados na determinação da concentração dos metais nas amostras foram comparados com a Legislação Internacional sobre nutrição animal (NRC, 2000; European Commission, 2003) e também com outros trabalhos existentes na literatura nacional e internacional. Para verificar a existência de diferenças significativas entre as amostras com relação à concentração de cada um dos metais, foram feitas a Análise de Variância (ANOVA) e o teste de Tukey ( $p = 0,05$ ) utilizando o programa ASSISTAT®.

### **2.2.3 Tratamento dos resíduos gerados na execução do projeto**

Todos os resíduos dos procedimentos executados neste trabalho como soluções ácidas, soluções de metais, oriundos de diluições sucessivas, lavagens dos frascos, entre outros, foram tratados conforme procedimento adotado no IQ/UNESP/CAr (UNESP, 2014).

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Para os intervalos de concentração avaliados, os valores de coeficiente de correlação linear ( $r$ ) foram superiores a 0,99, indicando uma excelente correlação entre a absorbância e a concentração dos analitos. Os limites de detecção e quantificação instrumentais foram inferiores a  $1,93 \text{ mg kg}^{-1}$  o que permite quantificar os analitos nas amostras de ração mineralizada de acordo com os limites máximos recomendados pela legislação.

A porcentagem de recuperação dos analitos variaram de 75 a 113%, com % DPR inferiores a 11%. Para níveis de fortificação com concentrações de  $\text{mg kg}^{-1}$ , a porcentagem de recuperação permitida pode variar de 80 a 110% com % DPR de até 11% (TAVENIERS, 2004). Porém, dependendo do tipo e complexidade da

matriz, propósito da análise e método analítico utilizado são permitidas recuperações entre 50 a 120% com precisão de até  $\pm 15\%$  (RIBANI, 2004). Sendo assim, os resultados apresentados indicam que o método utilizado neste trabalho possui exatidão e precisão adequadas para a quantificação dos analitos nas amostras avaliadas.

Os valores encontrados na determinação da concentração dos metais potencialmente tóxicos Cd e Pb nas amostras de rações mineralizadas para bovinos de leite, bem como, os valores máximos aceitáveis pela Legislação Internacional (National Research Council, 2000 e European Union, 2003), visto que o Brasil não possui Legislação sobre contaminantes em alimentação para bovinos, estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dos analitos nas amostras de rações mineralizadas para bovinos de leite comercializados em Cuiabá, Mato Grosso, Brasil (valor médio dos três lotes  $\pm$  DPR,  $n=3$ ).

Nº amostra	Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) $\pm$ DPR %	
	Cd	Pb
L 01	4,10 <sup>a</sup> $\pm$ 0,47	21,42 <sup>a</sup> $\pm$ 1,49
L 02	4,14 <sup>a</sup> $\pm$ 0,23	21,76 <sup>a</sup> $\pm$ 0,68
L 03	5,90 <sup>a</sup> $\pm$ 2,32	33,08 <sup>a</sup> $\pm$ 12,27
L 04	4,33 <sup>a</sup> $\pm$ 1,06	20,46 <sup>a</sup> $\pm$ 4,67
L 05	4,50 <sup>a</sup> $\pm$ 1,06	19,59 <sup>a</sup> $\pm$ 3,39
L 06	$\leq$ LQI	8,04 <sup>ab</sup> $\pm$ 1,35
L 07	1,16 <sup>c</sup> $\pm$ 0,04	8,02 <sup>ab</sup> $\pm$ 4,23
L 08	$\leq$ LQI	4,89 <sup>b</sup> $\pm$ 0,18
L 09	$\leq$ LQI	7,45 <sup>ab</sup> $\pm$ 4,31
L 10	$\leq$ LQI	$\leq$ LQI
<b>LMA (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>	<b>0,5<sup>1</sup></b> <b>1,0<sup>2</sup></b>	<b>30,0<sup>1</sup></b> <b>5,0<sup>2</sup></b>

Nº= Numero de amostras.

LMA= Limite Máximo Aceitável/ 1. National Research Council, (2000) / 2. European Union (European Commission, 2003). <sup>a,b,c</sup>Diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias em uma mesma coluna são indicadas por letras diferentes. LQI= Limite de quantificação instrumental; 0,54  $\text{mg kg}^{-1}$  (Cd) e 1,93  $\text{mg kg}^{-1}$  (Pb).

Diferenças significativas foram verificadas entre as concentrações dos analitos nas amostras ( $p < 0,05$ ), o que pode ser atribuído a heterogeneidade das amostras e aos diferentes níveis de adição de fósforo neste tipo de alimento que variam de acordo com a exigência nutricional do animal.

Os teores médios de cádmio encontrados em seis das dez amostras de rações mineralizadas foram superiores aos limites máximos aceitáveis (LMA)



estabelecidos pelas legislações sobre nutrição animal da NRC (2000) e União Europeia (2003). As quatro amostras restantes estiveram abaixo do limite de quantificação instrumental.

Para o chumbo, os teores médios encontrados variaram de 4,89 mg kg<sup>-1</sup> (amostra 8) a 33,08 mg kg<sup>-1</sup> (amostra 3), sendo que apenas uma amostra (L 03) apresentou valor acima do máximo aceitável mencionado pela NRC (2000). Porém, quando os resultados foram comparados com a legislação da União Europeia (European Commission, 2003), que estabelece o máximo de 5,0 mg kg<sup>-1</sup>, nove das dez amostras apresentaram valores acima do limite máximo aceitável.

Os resultados dos teores médios de cádmio encontrados em seis das dez amostras de rações mineralizadas apresentaram superior aos limites máximos aceitáveis (LMA) estabelecidos pelas legislações sobre nutrição animal da NRC (2000) e União Europeia (2003). As quatro amostras restantes estiveram abaixo do limite de quantificação do método.

Para o chumbo, os teores médios encontrados variaram de 4,89 mg/kg (amostra 8) a 33,08 mg/kg (amostra 3), apresentando apenas 1 amostra com valor acima do máximo aceitável mencionado pela NRC (2000). Porém comparando com a legislação da European Union (EUROPEAN COMMISSION, 2003), que estabelece o máximo de 5,0 mg kg<sup>-1</sup>, nove das dez amostras apresentaram valores acima do limite máximo aceitável. Apenas uma amostra apresentou-se abaixo do limite de quantificação do método.

Os resultados dos teores de Cd e Pb encontrados podem ter relação com o fósforo, uma vez que este é o nutriente mineral com maior importância na alimentação do rebanho, atribuídas às funções desempenhadas no organismo animal e é responsável pelo elevado custo do produto final (LOPES, 2001; TEIXEIRA, 2005), bem como, ao fato da liberação do uso de fontes alternativas de fósforo a partir de fosfatos de rochas, por meio da Portaria SDR nº. 20 de 06/07/1997 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Com isso, a Legislação permitiu o uso de matérias primas em função do menor preço, com baixa disponibilidade de fósforo e rica em impurezas, como o Cd e o Pb.

É importante dizer que, estes dois metais tóxicos podem causar severas alterações patológicas em bovinos, também acumula-se na carne, leite e derivados, e, por consequência, atingir os seres humanos através da cadeia alimentar (AMMERMAN, 2014; GONÇALVES, 2007a; 2010b).

Vários trabalhos tem evidenciado a contaminação por Cd e Pb em suplementos e/ou rações para bovinos evidenciando o uso de matéria prima de baixa qualidade na fabricação deste tipo de alimento.

BUTURE et, al. (2005) avaliou os teores de Cd e Pb em suplementos minerais para bovinos comercializados no Estado do Paraná e observou que em 30 diferentes marcas analisadas, 21 marcas apresentaram níveis de chumbo superiores ao limite máximo aceitável pelo NRC. Todas as amostras apresentaram concentração de Cd acima do valor máximo estipulado pelo NRC.

GONÇALVES et, al. (2010), avaliou a concentração de chumbo, cádmio e a solubilidade de fósforo em suplementos minerais para bovinos comercializados no Estado de Goiás e verificou que 50% das amostras apresentaram teores de Cd e Pb acima dos valores permitidos pelo NRC e de outros trabalhos descritos pela literatura nacional. Também foi verificada a baixa solubilidade de fósforo nas amostras, o que indica o uso de fontes não convencionais deste elemento para a elaboração das formulações.

MARÇAL et, al. (2004), determinou a concentração de Cd e Pb em suplementos minerais para bovinos comercializados na cidade de Londrina – PR, e em 10 diferentes marcas analisadas, seis apresentaram níveis de chumbo inorgânico superiores ao limite máximo aceitável pelo NRC, e, todas as amostras apresentaram níveis de Cd superior a 0,5 mg kg<sup>-1</sup>, que é o valor máximo aceitável pelo NRC.

MARÇAL et, al. (2003a) determinou a concentração de Pb em diferentes formulações minerais comercializadas no Estado de São Paulo, e verificou que das 24 amostras analisadas, 16 tiveram valores superiores aos valores máximos permitidos pelo NRC.

No mesmo ano, MARÇAL et, al. (2003b), determinou a concentração de Pb em suplementos minerais comercializados no Estado de Mato Grosso do Sul e de 19 amostras analisadas, onze apresentaram valores acima do permitido pelo NRC. Ainda em 2003, mesmo autor também determinou a concentração de cádmio em misturas minerais para bovinos em amostras de diferentes Estados brasileiros e

observou que 33 amostras das 37 analisadas apresentaram valores acima dos estipulados pelo NRC (Marçal et.al.2003 c).

BELIVERMIS et, al. (2012) determinou a concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn em amostras de rações bovinas da região de Thrace na Turquia e verificou que a concentração de Cd nas amostras estava acima do permitido pela Legislação Internacional.

#### **4. CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que as rações mineralizadas utilizadas na alimentação do gado de leite comercializadas em Cuiabá-MT estão contaminadas pelos metais potencialmente tóxicos Cd e Pb. Portanto, o rebanho bovino leiteiro podem ser uma potencial fonte de contaminação de produtos e subprodutos, trazendo riscos de contaminação que afetam a saúde dos animais e, por conseguinte o homem através da cadeia trófica, representando risco a saúde pública.

Frente a expectativa de crescimento do rebanho leiteiro no Estado de Mato Grosso, se faz necessário o conhecimento de que esses produtos estão contaminados, podendo assim ajudar às autoridades competentes a intensificar a fiscalização destes produtos e assim tomar as medidas corretivas e preventivas para eliminar os riscos de contaminação que afetam a saúde dos animais e também dos consumidores de leite e seus derivados.

#### **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao IFMT Campus Cuiabá - Bela Vista, Laboratório de Análise de Contaminantes Inorgânicos (LACI) da Universidade Federal de Mato Grosso – Campus Cuiabá e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) por conceder bolsa de Iniciação Tecnológica (PIBITI) a D.L.M.

## 6. REFERÊNCIAS

AOAC, Association of Official Analytical Chemists - **AOAC®Official MethodsSM Program Manual (OMA Program Manual)**. Disponível em: < <http://www.aoac.org/vmeth/omamanual/omamanual.htm>>. Acesso em: jun.2014.

AMMERMAN, C. B et al. Contaminating elements in mineral supplements and their potential toxicity: a review. **Journal of Animal Science**, Champaign, v.44, n.3, p.485-508, 1977.

BELIVERMIŞ, M.; KILIÇ, O.; ENGIZEK, T.; ERGENÇ, S.; ÇAYIR, A. Trace element concentrations in animal feed samples from Thrace region, Turkey. **IUFS J Biol.**, v. 70(1), p. 1-10, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano mais pecuária / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Assessoria de Gestão Estratégica**. Brasília. 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Portaria SRD nº 20 de 06 de julho de 1997**. Liberou o uso de fontes alternativas de fósforo a partir de fosfatos de rochas. Brasília. 1997.

BUTURE, I.O.1; MARÇAL, W.S. Teores de chumbo e cádmio em suplementos minerais para bovinos comercializados no estado do paraná. **Archives of Veterinary Science**. v. 10, n. 1, p. 51-56, 2005.

CUNHA, G. F.; MACHADO, J. G. **Estudos de Geoquímica Ambiental e o Impacto na Saúde Pública no Município de São Gonçalo do Piauí, Estado do Piauí**. Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica (PGAGEM). CPRM – Serviço Geológico Do Brasil 2004. Disponível em: [http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo\\_geoq\\_amb.pdf](http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo_geoq_amb.pdf). Acesso em: Ago. 2015.

EUROPEAN COMMISSION. *Opinion of the scientific committee on animal nutrition on undesirable substances in feed*. European Commission, Health and Consumer Protection Directorate, Brussels, Belgium. 2003.

GONÇALVES, J. R. **Determinação de Pb, Cd, Fe, Zn e Cu em carnes de bovinos e Pb, Cd e P em suplementos minerais no Estado de Goiás**. 2007, 132p. Tese (Doutorado em Ciência Animal) – Escola de Veterinária da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2007.

GONÇALVES, J. R.; GONÇALVES, R. M; GONÇALVES, R. M. Gonçalves. Cádmio, Chumbo e Solubilidade do Fósforo em Suplementos Minerais Bovinos Comercializados em Goiás. **Revista Processos Químicos. Anápolis**, v. 7, p. 68-77, jan./jun. 2010.

HOFFMANN, A, MORAES, E.H.B.K, MOUSQUER, C.J, SIMIONI,T.A, GOMES,F.J. FERREIRA, V.B, SILVA, H.M. 2014. Produção de bovinos de corte no sistema de pasto-suplemento no período seco. **Rev. Nativa**, Sinop, v. 02, n. 02, p. 119-130.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Pecuária Municipal 2014**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/>> Acesso em: Out. 2015.

IMEA. INSTITUTO MATO-GROSSENSE DE ECONOMIA AGROPECUÁRIA. **Conhecimento em conjuntura e estrutura do agronegócio de Mato Grosso. 2012**. Disponível em: <[http://www.imea.com.br/upload/pdf/arquivos/2013\\_25\\_06\\_Apresentacao\\_MT.pdf](http://www.imea.com.br/upload/pdf/arquivos/2013_25_06_Apresentacao_MT.pdf)> Acesso em: Out. 2015.

LOPES, H.O.S., 2001 Fontes alternativas de fósforo para redução de custos do sal mineral para 1 bovinos. Planantina: Embrapa Cerrados, ed. 1, 44.

MARÇAL, W.S.; GASTE, L.; PARDO, P. E.; NETO, O. C.; NASCIMENTO, M. R. L. Identificação e quantificação de metal pesado em formulações minerais comercializadas no Estado de São Paulo. **Rev. Educ. Contin. CRMV-SP**, v. 6. n. 1/3. p. 103-109, 2003a.

MARÇAL, W.S.; GASTE, L.; NASCIMENTO, M. R. L.; OLIVEIRA, H. S. Teores de chumbo em suplementos minerais comercializados no Estado de Mato Grosso do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 4, 2003b.

MARÇAL W.S.; GASTE, L.; NASCIMENTO, M.R.L.; LIBONI, L.; GOMES, G.P. cadmium concentration in mineral salt mixtures used as a supplement in feed for beef cattle. *Veterinarski Arhiv*, v.73, n.1, p.47-53, 2003 c.

MARÇAL, W.S.; BUTURE, I. O.; CARVALHO, M. C.; FORTES, M. S.; SILVA, R. A. Níveis de chumbo e cádmio em suplementos minerais para bovinos comercializados em Londrina. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 25, n. 4, p. 359-364, 2004d.

MORAES, André Luís de. **Suplementação de bovinos de corte em sistema de pastejo**. Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde, vol. 16, n. 5, p. 97-112, 2012.

N. R. C. National Research Council. **Nutrient Requirements of Beef Cattle**. 7 Revised Edition 2000.

OKADA, I.A., SAKUMA, F.D., DOVIDAUSKAS, S. AND ZENEBON, O. 1997. Avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite em decorrência de contaminação ambiental na região do Vale da Paraíba, Sudeste do Brasil. **Revista de Saúde Pública** 31:140-143.

PASSAGLI, Marcos; et al. **Toxicologia Forense: Teoria e prática**. 3 ed. campinas SP: Millenium Editora, 2011.

RIBANI, M, Bottoli, C.B.G., COLLINGS, C.H., JARDIM I.C.S.F., MELLO S.F.C., 2004. Validação em 13 métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quím Nova* 27, 771-81.

SANTOS, C. B. G .; et al. Determinação das concentrações de metais essenciais e tóxicos no leite UHT produzidos em Mato Grosso, Brasil . Rev. Revista Internacional de Investigação Alimentar . v 22 ( 3 ) p . 981-986 , 2015 .

SEAB. SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. DERAL - DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL. **Análise da conjuntura agropecuária leite 2014.** Disponível em:<[http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/bovinocultura\\_leite\\_14\\_15.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/bovinocultura_leite_14_15.pdf)> Acesso em: Out. 2015

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. **Principles of instrumental analysis.** 5. ed. New York: Sunders College, 1998.

TAVERNIERS, I., Loose, M.D., BOCKSTAELE, E.V., 2004. Trends in quality in the analytical 22 laboratory, II. Analytical method validation and quality assurance. Trends in Anal Chem 23 23:535-550.

TEIXEIRA, A.O., Lopes, D.C., Ribeiro, M.C.T, Lopes, J.B., Ferreira, V.P.A., Vitti, D.M.S.S. 1 Moreira, J.A., Pena, S.M., 2005. Composição química de diferentes fontes de fósforo e 2 deposição de metais pesados em tecidos suínos. Arq. Bras. Med. Vet. Zootec. 57(4), 502-509.

UNESP, **Normas de gerenciamento de resíduos químicos** – Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Campus de Araraquara. Disponível em:<<http://www.iq.unesp.br/outros-links.php>>. Acesso em: jun.2014.

USDA. United States Department of Agriculture. Dairy and Livestock. In: ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. *PSD: production, supply and distribution online.* Reports. Washington, 2015. Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/psdonline>>. Acesso em: ago. 2015.