

DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO, CÁDMIO, CHUMBO E CLORO EM *Baccharis trimera* (CARQUEJA) POR ICP OES E ICP-MS APÓS DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

FERREIRA, Lizângela Rosa¹; CRIZEL, Marcelo Guerreiro¹; HARTWIG, Carla de Andrade¹; MACIEL, Juliana Villela²; DUARTE, Fábio Andrei²; MESKO, Márcia Foster¹

¹Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil

²Escola de Química de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brasil
lizangelaferreira@yahoo.com.br
marciamesko@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

A Organização Mundial da Saúde define como planta medicinal todo e qualquer vegetal que possui, em um ou mais órgãos, substâncias que podem ser utilizadas com fins terapêuticos ou que sejam precursores de fármacos semi-sintéticos. Essas plantas apresentam diferentes propriedades terapêuticas e com isso podem auxiliar no tratamento de muitas doenças (WHO, 1998).

Plantas medicinais são consumidas em todo o mundo para o tratamento de várias doenças e são importantes matérias-primas para a indústria farmacêutica na produção de fitofármacos. Nas últimas décadas o uso de fitofármacos tem aumentado, devido principalmente aos efeitos colaterais serem muitas vezes inferiores aos apresentados quando comparado ao uso das drogas sintéticas. Além disso, geralmente os fitofármacos apresentam custos menores que muitas formulações farmacêuticas convencionais (MAMANI et al., 2005).

Assim como qualquer outro medicamento, aqueles baseados em plantas medicinais devem comprovar sua eficácia e segurança, exigindo que procedimentos de controle de qualidade sejam estabelecidos ao longo de toda a produção, desde o plantio até a obtenção do produto acabado. Contudo, na maioria dos países em desenvolvimento, o controle de qualidade padronizado destes produtos nem sempre é exigido. Neste sentido, cabe destacar que o controle analítico de elementos químicos, como metais tóxicos e halogênios, em plantas medicinais é parte do controle de qualidade, que deverá estabelecer a sua pureza, segurança e eficácia (AJASA et al., 2004).

Sob este aspecto, o cloro (Cl) é considerado um elemento essencial ao organismo humano, e sob a forma do ânion cloreto consiste no principal regulador do fluido extracelular (DESIDERI et al., 2010). Todavia, elementos como arsênio (As), cádmio (Cd) e chumbo (Pb), podem causar efeitos adversos ao organismo, tais como interações medicamentosas, alergias, choque anafilático, efeitos mutagênicos e teratogênicos (MAZZANTI et al., 2008). Desta forma, torna-se necessária a utilização de métodos analíticos confiáveis que assegurem a qualidade de plantas medicinais no que se refere à quantificação destes elementos.

Neste contexto, a etapa de preparo de amostras é uma das etapas da sequência analítica que mais merece destaque, por ser mais demorada, de maior risco de perdas e contaminação, e onde se cometem mais erros, os quais

frequentemente limitam a exatidão que pode ser alcançada em uma análise (KRUG; NOBREGA, 2010).

Os procedimentos de decomposição que utilizam aquecimento com radiação micro-ondas têm se mostrado mais eficientes, rápidos e seguros em comparação aos com aquecimento convencional. Além disso, o uso de recipientes fechados minimiza as possibilidades de contaminação das amostras e diminui a quantidade de reagentes utilizados para promover a conversão do analito em uma forma passível de ser determinada. Dentre os procedimentos que utilizam radiação micro-ondas, merece destaque a decomposição por via úmida, que emprega, geralmente, ácido concentrado ou diluído em sistema fechado sob aquecimento por radiação micro-ondas (NOGUEIRA, 2010). Outro procedimento que tem se revelado eficiente é a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), que associa as vantagens das técnicas de combustão em sistemas fechados e digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas. A MIC apresenta como principais características a obtenção de soluções compatíveis com diferentes métodos de determinação, a possibilidade da subsequente determinação de não-metals, além dos baixos valores encontrados para os brancos analíticos (FLORES et al., 2004).

Assim, de acordo com o apresentado, este trabalho teve por objetivo a determinação de As, Cd, Cl e Pb em amostras de *Baccharis trimeria* (carqueja). Para a determinação de Cl, foi investigada a técnica de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas e subsequente determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Arsênio, Cd e Pb foram determinados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após a decomposição por via úmida assistida por micro-ondas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram analisados dois tipos de amostras, carqueja branca e carqueja graúda, identificadas como CB e CG, respectivamente, ambas adquiridas no comércio local de Pelotas/RS. As amostras foram previamente moídas em um moinho criogênico (Spex Certi Prep[®], modelo 6750, Metuchen, EUA).

Para determinação de cloro, as amostras foram preparadas na forma de comprimidos, onde foram pesados, exatamente cerca de 500 mg. Posteriormente, foram decompostas por MIC utilizando um forno micro-ondas Multiwave 3000[®] (Anton Paar, Áustria), equipado com 8 frascos de quartzo (80 ml, 80 bar e 280 °C), utilizando a solução de NH_4NO_3 6 mol l^{-1} (50 μl) como iniciador de combustão e NH_4OH 50 mmol l^{-1} (6 ml) como solução absorvedora. O sistema foi pressurizado com 20 bar de O_2 . Neste procedimento foram programados 5 min de irradiação a 1400 W, seguido de 20 min de resfriamento. A determinação de Cl foi feita por ICP OES (Spectro Ciros CCD Analytical Instruments, Kleve, Germany).

As determinações de As, Cd e Pb, foram feitas por ICP-MS (PerkinElmer modelo Elan DRC II), após a decomposição das amostras em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas. Foram pesadas exatamente cerca de 250 mg das amostras e adicionados 6 ml de HNO_3 concentrado, bidestilado. As amostras foram submetidas a aquecimento em forno de micro-ondas Multiwave 3000[®] (Anton Paar, Áustria) por 35 min. A temperatura máxima atingida foi de 280 °C e pressão de 80 bar.

Como forma de avaliar a exatidão dos métodos, dois materiais de referência certificados (CRMs) o CTA-VTL-2 (*Virginia tobacco leaves*) e o CTA-OTL-1 (*Ichij Oriental - tobacco leaves*), foram submetidos às mesmas condições de preparo das amostras e subsequente determinação dos analitos de interesse.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As concentrações de Cl, As, Cd e Pb para as amostras e para os dois CRMs analisados estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Determinação de Cl por ICP OES e As, Cd e Pb por ICP-MS em carqueja (n=3)

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	CB	CG	CTA-VTL-2*	CTA-OTL-1**
Cl	3551,3 \pm 220,5	1762,9 \pm 100,94	7350 \pm 210	-
As	0,016 \pm 0,002	0,039 \pm 0,002	-	0,507 \pm 0,05
Cd	0,031 \pm 0,002	0,060 \pm 0,001	-	1,064 \pm 0,10
Pb	0,075 \pm 0,030	0,151 \pm 0,007	-	4,640 \pm 0,45

* Valor certificado para Cl CTA-VTL-2 = 7430 \pm 280 $\mu\text{g g}^{-1}$

** Valor certificado para As CTA-OTL-1 = 0,539 \pm 0,060 $\mu\text{g g}^{-1}$; Cd = 1,12 \pm 0,12 $\mu\text{g g}^{-1}$ e Pb = 4,91 \pm 0,80 $\mu\text{g g}^{-1}$

Os valores encontrados para Cl no CRM analisado foram concordantes acima de 98% com o valor certificado utilizado, o que mostra que a solução utilizada (NH_4OH 50 mmol l^{-1}) foi apropriada para absorver o analito de interesse, após a decomposição por MIC.

Fato semelhante pode ser observado nos resultados obtidos na determinação dos metais tóxicos, quando se obteve concordância acima de 94% com o CRM analisado. Isto garante a exatidão dos resultados encontrados para estes analitos nas amostras de *Baccharis trimera* analisadas.

De acordo com o observado na Tabela 1, as concentrações dos metais tóxicos estão dentro dos limites máximos preconizados pela OMS para As (2,0 ng g^{-1}), Cd (0,3 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Pb (10 $\mu\text{g g}^{-1}$) (WHO, 1999). Para o Cl, não existe um limite máximo especificado pela OMS, mas é necessário o controle para a manutenção da qualidade da matéria-prima, bem como do produto acabado.

4. CONCLUSÕES

O procedimento de preparo de amostra por combustão iniciada por micro-ondas foi adequado para a decomposição de amostras de carqueja (branca e graúda) para a posterior determinação de cloro por ICP OES, devido principalmente, a possibilidade de escolher a solução absorvedora apropriada ao analito de interesse, evitando assim, riscos de perdas por volatilização.

Além disso, o procedimento de decomposição por via úmida utilizando HNO_3 , em sistema fechado assistido por micro-ondas, mostrou-se apropriado para a subsequente determinação de As, Cd e Pb nas amostras de carqueja por ICP-MS.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJASA, A.M.O., BELLO, M.O., IBRAHIM, A.O., OGUNWANDE, I.A., OLAWORE, N.O. Heavy trace metals and macronutrients status in herbal plants of Nigeria. **Food Chemistry**, Espanha, v.85, p.67-71, 2004.

DESIDERI, D.; MELI, M.A.; ROSELLI, C. Determination of essential and non-essential elements in some medicinal plants by polarized X ray fluorescence spectrometer (EDPXRF). **Microchemical Journal**, Italy, v.95, p.174-180, 2010.

FLORES, E.M.M.; BARIN, J.S.; PANIZ, J.N.G.; MEDEIROS, J.A.; KNAPP, G. Microwave assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination. **Analytical Chemistry**, Washington, v.76, n.13, p.3526-3529, 2004.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A. A Sequência Analítica. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba: 1ª Ed. rev., CENA/USP, 2010. Cap. 1, p.1-12.

MAMANI, M.C.V.; ALEIXO, L.M; ABREU, M.F.; RATH, S. Simultaneous determination of cadmium and lead in medicinal plants by anodic stripping voltammetry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Brazil, v.37, p.709-713, 2005.

MAZZANTI, G.; BATTINELLI, L.; COSTANTINI, S.; CIARALLI, L.; EVANDRI, M.G. Purity control of some Chinese crude herbal drugs marketed in Italy. **Food and Chemical Toxicology**, Italy, v.46, p. 3043-3047, 2008.

NOGUEIRA, A. R. A.; MORAES, D. P.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; KNAPP, G.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F. Decomposições assistidas por radiação micro-ondas. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba. 1ª Ed. rev., CENA/USP, 2010, Cap. 8, 276-325.

World Health Organization (WHO). *Quality Control Methods for Medicinal Plant Materials*, 61-63, WHO. Geneva, 1998.

World Health Organization (WHO). *Monographs on Selected Medicinal Plants*, vol. 1, WHO. Geneva, 1999.