

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE K E Zn EM ERVA-MATE POR TÉCNICAS DE ESPECTROMETRIA ATÔMICA

ALEXANDER OSSANES DE SOUZA¹; CAMILA CORRÊA PEREIRA¹; ELIÉZER QUADRO ORESTE¹; ADRIANE MEDEIROS NUNES¹; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO¹; MARIANA ANTUNES VIEIRA²

¹Universidade Federal de Pelotas – alexander.souza@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – maryanavieira@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O chimarrão (ou mate) é uma bebida característica do sul da América do Sul, sendo diariamente consumida pela população na forma de infusão das folhas moídas da árvore *Ilex Paraguariensis*, naturalmente encontrada na região sul do Brasil (Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná), e também em parte da Bolívia, Chile, Uruguai, Paraguai e Argentina. A erva-mate também é muito consumida pela população nordestina e mato-grossense, na forma do tereré (EFING, 2008).

Tendo em vista o consumo diário e indiscriminado da erva-mate por parte da população, bem como uma completa falta de informação a respeito da sua composição elementar e nutricional, é necessário avaliar a concentração de elementos importantes, como o K e Zn nestas amostras. O potássio (K) é um elemento de origem mineral e encontra-se presente em muitos alimentos, e desempenha um papel fundamental na regulação da pressão sanguínea. (ELE; MACGREGOR, 2008). O Zn é um dos principais elementos na dieta do ser humano, ou seja, trata-se de um elemento essencial devido a funções como resistência contra doenças, controle de diabetes, crescimento físico além de participar de mais de 300 enzimas. (CHASAPIS et. al., 2012) O presente trabalho visa primeiramente avaliar a concentração total destes elementos, tendo como proposta futura, a determinação de K, Zn e outros elementos em amostras que simulem o preparo do chimarrão (infusão).

De acordo com a literatura, o procedimento normalmente utilizado para o preparo de amostras de erva- mate faz uso da digestão convencional baseada em uma mistura nitro-perclórica ou calcinação por mufla. (CARNEIRO et al., 2006 e HEINRICH; MALAVOLTA, 2001). No entanto, estes procedimentos apresentam alguns inconvenientes tais como contaminação, principalmente quando se utiliza a mufla, volatilização de analitos e/ou ácidos por meio de procedimento convencional de mineralização ácida em sistema aberto e uso de reagentes com propriedades altamente reativas (ex. explosão por uso do HClO₄). Estes inconvenientes na etapa de preparo da amostra dependem do tipo de matriz e do elemento a ser determinado. Para minimizar a perda de elementos voláteis e/ou ácidos por volatilização, a literatura reporta o uso de sistemas de micro-ondas, o qual trata-se de um sistema fechado, minimizando assim esses risco. Contudo, trata-se de um equipamento relativamente caro e nem todos os laboratórios os possui. Assim, o desenvolvimento de meios alternativos de preparo de amostras se torna atrativo, a fim de alcançar resultados tão eficientes quanto os procedimentos convencionais e já consolidados.

Deste modo, este trabalho tem por objetivo, a avaliação de um método alternativo ao procedimento convencional, aplicando a digestão ácida em um sistema de refluxo para a determinação de K e Zn em amostras de erva-mate por técnicas de espectrometria atômica.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Instrumentação

As determinações de K foram realizadas usando a técnica de espectrometria de emissão atômica com chama (FAES) usando um fotômetro de chama (Micronal) enquanto que as de Zn foram realizadas através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) usando um espectrômetro de absorção atômica (Shimadzu). O aparato utilizado para a digestão das amostras faz uso de um sistema de dedo frio (*cold finger*), que foi desenvolvido para acoplamento em tubos de digestão convencionais e maiores detalhes deste sistema podem ser obtidos na referência de ORESTE et. al, 2012.

2.2 Preparo da Amostra

Todas as amostras de erva-mate foram adquiridas em comércio da cidade de Pelotas. Para o procedimento de preparo, primeiramente foi necessário submetê-las a uma etapa de moagem, utilizando um processador de alimentos (Philips Walita) e posteriormente peneiradas, utilizando uma peneira com granulometria de 0,250 mm, para que houvesse uma maior homogeneidade das amostras. Depois, essas amostras foram submetidas a diferentes procedimentos de preparo, conforme serão descritos a seguir.

2.2.1 Calcinação/Mineralização

Pesaram-se cerca de 1000 mg de amostra em um béquer de 50 mL e em seguida, levou-se diretamente ao forno mufla. Não se fez uso de materiais refratários, como por exemplo cadinhos de porcelana, devido sua porosidade, podendo assim gerar possíveis contaminações. A temperatura foi elevada gradativamente em 50 °C a cada 30 minutos, até alcançar a temperatura de 550 °C, a qual permaneceu durante 2 horas. Após o resfriamento dos béqueres contendo as amostras, em dessecador, adicionaram-se 10 mL de HCl 10 % (v/v) a fim de solubilizar as cinzas geradas. Em seguida transferiu-se a solução resultante para frascos volumétricos de 50 mL e aferiu-se com água deionizada (CARNEIRO et. al, 2006).

2.2.2 Digestão Ácida

Pesaram-se cerca de 250 mg de amostra em um tubo de digestão e adicionaram-se 3 mL de HNO₃ bidestilado. Em seguida, os tubos com o sistema de dedo frio foram submetidos a uma temperatura do bloco digestor de 220 °C por um período de uma hora. Após o resfriamento dos tubos de digestão, transferiu-se o líquido resultante para frascos volumétricos de 50 mL e aferiu-se com água deionizada.

2.2.3 Forno Micro-ondas

Pesaram-se cerca de 250 mg das amostras, as quais foram transferidas para tubos de digestão do forno de micro-ondas. Subsequentemente, foi adicionado 1,0 mL de H₂O₂ e, posteriormente, 5,0 mL de HNO₃ bidestilado.

A programação do forno de micro-ondas (Anton Paar Modelo Multiwave 3000) foi de 20 minutos para digestão a uma temperatura de 170 °C em uma potência de 1200 W com pressão interna de 16,5 bar. Após o resfriamento dos tubos de digestão, transferiu-se o líquido resultante para frascos volumétricos de 50 mL e aferiu-se com água deionizada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a determinação dos elementos propostos neste trabalho, o método empregado para o preparo da amostra foi a digestão com HNO₃ em bloco digestor utilizando um sistema de dedo frio para evitar perdas de ácido por volatilização. Para validação do método utilizado, as amostras também foram preparadas utilizando outros dois métodos convencionais descritos na literatura: (1) calcinação em forno mufla com solubilização a partir de uma solução de HCl 10 % (v/v) e (2) digestão no forno micro-ondas.

A Tabela 1 apresenta os resultados de concentração de K obtidos em amostras comerciais de erva-mate preparadas a partir do método proposto, bem como pelos métodos convencionais.

Tabela 1. Resultados de concentração de K em amostras *Ilex Paraguariensis* por FAES.

Amostra*	Digestão Ácida		Calcinação		Forno Micro-ondas	
	VE (mg/g)	RSD (%)	VE (mg/g)	RSD (%)	VE (mg/g)	RSD (%)
A	1,64 ± 0,02	1,2	1,70 ± 0,10	5,9	1,70 ± 0,02	1,2
B	1,76 ± 0,02	1,1	1,95 ± 0,10	5,1	1,71 ± 0,02	1,2
C	1,56 ± 0,01	0,6	1,84 ± 0,10	5,4	1,68 ± 0,02	1,2
D	1,57 ± 0,02	1,3	1,81 ± 0,08	4,4	1,57 ± 0,02	1,3
E	1,73 ± 0,02	1,2	1,94 ± 0,06	3,1	1,68 ± 0,03	1,8
F	1,67 ± 0,02	1,2	1,85 ± 0,08	4,3	1,67 ± 0,02	1,2

VE = Valor Encontrado; RSD = Desvio padrão relativo e n = 3. *amostras de diferentes fabricantes

Os três procedimentos de preparo de amostra também foram utilizados para determinação de Zn nas amostras de erva-mate, pelos quais foram obtidos os resultados que encontram-se listados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de concentração de Zn em amostras *Ilex Paraguariensis* por FAAS.

Amostra*	Digestão Ácida		Calcinação		Forno Micro-ondas	
	VE (mg/g)	RSD (%)	VE (mg/g)	RSD (%)	VE (mg/g)	RSD (%)
A	0,044 ± 0,001	2,3	0,044 ± 0,001	2,3	0,044 ± 0,001	2,3
B	0,048 ± 0,001	2,1	0,056 ± 0,001	1,8	0,053 ± 0,001	1,9
C	0,065 ± 0,001	1,5	0,076 ± 0,001	1,3	0,059 ± 0,001	1,7
D	0,046 ± 0,001	2,2	0,053 ± 0,003	5,7	0,054 ± 0,002	3,7
E	0,078 ± 0,002	2,6	0,083 ± 0,002	2,4	0,063 ± 0,002	3,2
F	0,053 ± 0,001	1,9	0,064 ± 0,003	4,7	0,047 ± 0,002	4,2

VE = Valor Encontrado; RSD = Desvio padrão relativo e n = 3. *amostras de diferentes fabricantes

A aplicação de um teste estatístico (Teste *t- Student pareado*) para os resultados encontrados de K e para os de Zn, indicou uma boa concordância entre os resultados obtidos para os três métodos avaliados, não havendo diferenças significativas, a um nível de confiança de 95 %, para ambos elementos.

Com relação a precisão para os resultados de K, percebe-se que o procedimento de digestão ácida proposto apresenta em média um desvio padrão relativo (RSD) inferior aos demais procedimentos usados. Para o Zn, observou-se que os valores de RSD do procedimento convencional (mufla) apresentaram valor um pouco elevado em relação aos outros métodos.

4. CONCLUSÕES

O método proposto, digestão ácida empregando dedo frio, para quantificação de K e Zn proposto neste trabalho mostrou ser simples, rápido e reprodutível, requerendo uma menor quantidade de reagentes, já que não há necessidade de reposição de ácido no sistema, quando comparado aos métodos convencionais. O método mostrou-se eficiente e uma alternativa ao micro-ondas, frente a laboratórios com baixo recurso financeiro.

Certamente, esta mesma metodologia poderá ser utilizada na determinação de Na, além de outros elementos essenciais, assim como para elementos que indicam possíveis contaminações no solo, influenciando nas amostras de erva-mate. Como continuação deste trabalho, estão sendo realizados estudos para a determinação de K e Zn em preparos que simulam o chimarrão.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARNEIRO, C.; REISSMANN, C. B.; MARQUES, R.. Comparação de Métodos de Análise Química de K, Ca, Mg e Al, em Folhas de Erva-Mate (*Ilex Paraguariensis* ST. HIL.). **Cerne**, 12. 113-122, 2006.
- CHASAPIS, C. T.; LOUTSIDOU, A. C.; SPILIOPOULOU, C. A.; STEFANIDOU, M. E.. Zinc and Human Health: an Update. **Archives of Toxicology**, 86. 521-534, 2012.
- EFING, L. M. A. C.. **Compostos Bioativos do Material Resinoso, Subproduto do Processamento da Erva Mate**. 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná.
- ELE, F. J.; MACGREGOR, G. A.. Beneficial Effects of Potassium on Human Health. **Physiologia Plantarum**, 133, 4. 725-735, 2008
- HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E.. Composição Mineral do Produto Comercial da Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Ciência Rural**, 31, 5. 781-783, 2001.
- ORESTE, E. Q.; JESUS, A.; OLIVEIRA, R. M.; SILVA, M. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.. New Design of Cold Finger for Sample Preparation in Open System: Determination of Hg in Biological Samples by CV-AAS. **Microchemical Journal**, 2012, doi:10.1016/j.jpmicroc.2012.05.034 – *in press*.