

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE Mn e Zn EM AMOSTRAS DE ARROZ POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA

**ALINE COLVARA DE ALMEIDA PINHEIRO¹; ADRIANE MEDEIROS NUNES¹;
ALZIRA YAMASAKI²**

¹Universidade Federal de Pelotas, Pós-Graduação em Química, Laboratório de Metrologia Química(LabMeQui) – alinecolvara@bol.com.br

²Universidade Federal de Pelotas, Pós-Graduação em Química – alzyama@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa*) é um dos cereais mais produzidos e consumidos do mundo, caracterizando-se como principal alimento para mais da metade da população mundial. Sua importância é destacada, principalmente, em países em desenvolvimento como o Brasil (WALTER et al., 2008). Portanto, o arroz pode afetar diretamente a saúde humana, devido a sua qualidade nutricional e seu alto consumo perante a população.

O Manganês e o Zinco são micronutrientes essenciais, e a falta desses pode ocasionar problemas na saúde humana, portanto, a determinação e quantificação destes elementos em amostras de arroz se fazem necessários.

A etapa de preparo de amostras é muito importante para que ocorra a quantificação desses nutrientes, pois a amostra deve estar em condições ideais para ser introduzida no equipamento de análise. Essa etapa é, geralmente, a mais demorada, de maior custo, e mais sujeita a erros, os quais frequentemente limitam a exatidão do método de análise (KRUG; NÓBREGA, 2010). Neste sentido, é necessário que sejam desenvolvidos métodos de preparo que incluam simplicidade, baixo custo, uso de menor quantidade de reagentes, rapidez e segurança, visto que os métodos oficiais fazem uso da digestão em sistemas abertos, os quais normalmente utilizam mais de um reagente, sendo estes oxidantes fortes, considerados perigosos e tóxicos. Além disso, esses métodos são muito demorados, e, como trabalham em sistemas abertos, são mais propensos a perdas de analito por volatilização, estando sujeitos a possíveis contaminações durante esta etapa.

Desta forma, esse trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um novo método de análise para determinação de metais, como Mn e Zn, em diferentes tipos de arroz, utilizando um sistema de digestão ácida adaptado a um dedo frio, desenvolvido por ORESTE et al. (2012).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As determinações de Mn e Zn foram realizadas utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica com chama, modelo AA-6300 (Shimadzu, Japão), equipado com lâmpada de arco de deutério como corretor de fundo e lâmpadas de cátodo oco como fonte de linha de Mn e Zn, com comprimentos de onda de 279,5 e 213,9 nm respectivamente. O tipo de chama utilizado foi Ar/Acetileno. Os reagentes foram todos de grau analítico e todas as soluções foram preparadas utilizando água Milli-Q (Millipore Corporation, Bedford, MA, E.U.A.).

As soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de Zn (18827- Fluka) e Mn (77036- Fluka) foram utilizados para o preparo das soluções padrão. As curvas de

calibração foram construídas a partir desses padrões, em concentrações que variaram entre 0,5 e 2,5 mg L⁻¹ para Mn e 0,05 e 0,4 mg L⁻¹ para Zn, condições estas específicas para cada elemento, conforme sugerido no manual do equipamento. Também foi utilizado (HNO₃ 65%) bidestilado em destilador de quartzo MA-4025 Marconi (Piracicaba, SP) e (HClO₄ 70%).

Para o preparo das amostras foram utilizados dois métodos convencionais propostos na literatura. O primeiro método (Método 1) foi proposto por TEDESCO et al. (1995) e o segundo método (Método 2) foi proposto por MALAVOLTA et al. (1997). Estes métodos consistem na digestão das amostras utilizando uma mistura ácida de HNO₃/HClO₄ em sistema aberto. A fim de testar a exatidão do método proposto, foi utilizada uma amostra controle de casca de arroz proveniente do Laboratório de Análises de Tecido Vegetal, (PIATV – ANO 25).

As amostras utilizadas nesse trabalho foram de arroz branco e arroz parboilizado, adquiridos no comércio local. No método que está sendo desenvolvido, as amostras foram secas em estufa a 60°C, por 48h, e após resfriarem a temperatura ambiente, foram trituradas por um mini processador de alimentos (Walita, Brasil). A seguir, essas amostras foram secas, novamente, a 60°C por mais uma hora. Após essas etapas, 0,5 g de cada amostra foi pesada e colocada em tubos de quartzo, seguido da adição de 5 mL de HNO₃ e levadas para o bloco digestor. A seguir, o sistema de dedo-frio acoplado aos tubos de quartzo foi submetido a uma temperatura de 210°C, por um período de 3 horas. Após resfriamento, as amostras foram transferidas para tubos de polipropileno e avolumadas a 20 mL com água Milli-Q.

Para o Método 1, pesou-se aproximadamente 1 g de amostra, sendo adicionado 6 mL de HNO₃ e deixado em repouso “over night”. Após essa etapa, essa solução foi levada a aquecimento em bloco digestor por 30 minutos a uma temperatura que variou entre 80 e 90°C. Posteriormente, a temperatura foi elevada a 120°C e mantida constante até restar de 0,5 a 1,0 mL da solução. Essa solução foi resfriada até temperatura ambiente e posteriormente foi adicionado 1,0 mL de HClO₄. A seguir, essa mesma solução foi aquecida a 180-190°C, e após a estabilização da temperatura e desprendimento dos gases, foi colocado um funil na saída dos tubos para não ocorrer a secura da amostra, através da perda de ácido. Essa temperatura foi mantida por 2 horas e a solução obtida foi resfriada a temperatura ambiente, e, posteriormente foi transferida para tubos de polipropileno e avolumadas a 20 mL.

Para o Método 2, pesou-se aproximadamente 0,5 g de amostra diretamente nos tubos de digestão e foi adicionado uma mistura de 4 mL de HNO₃ com 2 mL de HClO₄, totalizando um volume de 6 mL. Essa solução foi levada a aquecimento, com aumento gradativo da temperatura, até atingir a temperatura de 160°C, mantendo-a constante até se observar que houve redução de volume pela metade. Logo após, a temperatura foi elevada a 210°C e mantida constante, até que o extrato ficasse incolor, com período de aquecimento de aproximadamente 20 minutos. Essa solução foi resfriada e transferida para tubos de polipropileno e avolumadas a 20 mL com água Milli-Q.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram feitos estudos para avaliar a eficácia do Método Proposto, em comparação com os Métodos 1 e 2, conforme descritos na literatura. Entretanto, a metodologia proposta não faz uso de misturas de ácidos tóxicos, como é o caso do HClO₄, e também não é necessário a reposição de ácidos durante o

procedimento, já que o sistema do dedo frio acoplado aos tubos de digestão faz com que os vapores gerados no processo sejam condensados ao entrar em contato com o dedo frio, onde passa constantemente um fluxo de água fria, possibilitando que o ácido retorne a solução.

Os parâmetros de mérito para os elementos Mn e Zn estão apresentados na Tabela 1, onde se pode observar valores de Sensibilidade (**a**), Coeficiente de Correlação (**R**), Limite de Detecção (**LD**) e Limite de Quantificação (**LQ**), tanto para os Métodos 1 e 2 quanto para o Método proposto.

Tabela 1: Resultados observados para Sensibilidade, Coeficiente de Correlação, Limite de Detecção e Limite de Quantificação para os elementos Mn e Zn

Analito	a (mg L ⁻¹)	R	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Métodos 1 e 2				
Mn	0,119	0,999	0,030	0,120
Zn	0,402	0,995	0,003	0,009
Método Proposto				
Mn	0,119	0,999	0,053	0,179
Zn	0,399	0,994	0,004	0,015

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, pode-se observar que foi possível obter boas linearidades nas faixas de trabalho aplicadas, tendo em vista que todos os coeficientes de correlação linear (**R**) foram maiores que 0,99. Para o parâmetro Sensibilidade, que é obtido através da inclinação da reta da curva de calibração (**a**), pode-se observar que as curvas apresentaram valores semelhantes para cada elemento analisado nos diferentes métodos, ou seja, 0,119 para Mn tanto para os Métodos 1 e 2, quanto para o Método Proposto. Para o Zn, observa-se o mesmo comportamento, ou seja, 0,402 para os Métodos 1 e 2 e 0,399 para o Método Proposto. Para o LD, que é calculado como $LD = 3 S_b/a$, onde S_b =desvio do branco, pode-se observar que para o Zn os valores estão muito próximos, independente da metodologia utilizada. Analisando o LQ, que é calculado como $LQ = 10 S_b/a$, onde S_b =desvio do branco, observa-se que os valores estão mais próximos para o Zn que para o Mn.

A Tabela 2 apresenta os valores de concentração em mg kg⁻¹ (levando em consideração a massa da amostra sólida pesada), obtidos para Mn e Zn em diferentes amostras de arroz, usando o procedimento de digestão com dedo-frio, realizado em triplicata. Cabe salientar que algumas amostras tiveram que ser previamente diluídas para ficar dentro da faixa linear de calibração.

Tabela 2 – Concentrações (mg kg⁻¹) de Mn e Zn obtidas em diferentes amostras de arroz usando o procedimento de digestão com auxílio do dedo-frio (n=3).

Amostra	Mn	Zn
	Concentração ± SD	Concentração ± SD
Método 1		
Arroz Branco	9,31 ± 0,06	13,39 ± 0,16
Arroz Parboilizado	5,16 ± 0,05	9,35 ± 0,09
Método 2		
Arroz Branco	10,56 ± 0,11	14,12 ± 1,01
Arroz Parboilizado	4,12 ± 0,28	9,26 ± 0,50
Método Proposto		
Arroz Branco	9,26 ± 0,50	14,14 ± 0,24

Arroz Parboilizado	4,26 ± 0,03	9,31 ± 0,52
Amostra Controle (X_{lab})	-	20,28 ± 0,40
Amostra Controle (X_v)	-	20,35 ± 3,52

Amostra Controle (X_v) - (PIATV – ANO 25)

Amostra Controle (X_{lab}) - Valores obtidos pelo método proposto.

De acordo com os resultados preliminares apresentados, pode-se verificar que o Método Proposto para a determinação de Mn e Zn em amostras de arroz foi satisfatório, pois obtiveram valores concordantes para ambos os elementos em comparação com os métodos de análise já citados na literatura. A exatidão do método para Zn pode ser também verificada a partir do uso de uma amostra controle, sendo que os valores encontrados, através da metodologia proposta, em comparação ao valor de referência não apresentou diferença significativa, com 95% de confiança. Cabe salientar que estes estudos encontram-se em fase de andamento e as análises para Mn, com amostra controle, também serão feitas.

4. CONCLUSÕES

O método de digestão ácida, utilizando um sistema de dedo frio para amostras de arroz, foi aplicado com sucesso e mostrou ser eficiente para a determinação de Mn e Zn. Além disso, a metodologia proposta mostrou ser simples, pois utiliza pouca quantidade de reagente, sem a necessidade de reposição durante o processo, minimizando a possibilidade de perdas e/ou contaminação dos analitos. Além disso, apresenta baixo custo, não faz uso de reagentes perigosos e caros, como o HClO₄, conforme utilizado nos métodos descritos pela literatura, e apresenta instrumentação comumente encontrada em laboratórios de rotina.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WALTER, M; MARCHEZAN, E; AVILA, L.A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.4, p.1184-1192, 2008.

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: 1^a Ed. rev., CENA/USP, 2010. Cap. 1, p.1-12.

ORESTES, 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 sample by CV- AAS**. Microchemical journal,doi:10.1016/j.microc.2012.05.0,34, 2012.

TEDESCO, M. J; GIANELLO, C; BISSANI, C. A; BOHNEN, H; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre; Departamento de solos, 1995.

MALAVOLTA, E; VITTI, G. C; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional; princípios e aplicações**. Piracicaba,SP,1997.