

## **Avaliação da decomposição ácida assistida por ultrassom de amostras de porcelanas na determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por F AAS**

**ELIÉZER QUADRO ORESTE<sup>1</sup>; ALEXANDER OSSANES DE SOUZA<sup>2</sup>; MARIANA ANTUNES VIEIRA<sup>2</sup>; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO<sup>3</sup>.**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, LABMEQUI/PPGQ/CCQFA –*eliezerquadro@gmail.com*

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, LABMEQUI/PPGQ/CCQFA.

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas, LABMEQUI/PPGQ/CCQFA – *andersonsch@hotmail.com*

### **1. INTRODUÇÃO**

As porcelanas tratam-se de matrizes extremamente complexas, as quais são fabricadas em todos os países a partir de matéria prima local. Contudo, muitas vezes não há um controle de qualidade com relação à presença de contaminantes inorgânicos desses materiais, seja no produto final, assim como nos materiais utilizados para sua fabricação (KOLAR, 2000). Portanto, a utilização de utensílios de porcelana para o preparo de alimentos pode apresentar riscos à saúde humana devido a possível migração de espécies metálicas, que normalmente estão contidas nos corantes cerâmicos, para os alimentos.

Devido a essa problemática, provocado principalmente pela falta de métodos na literatura para essa finalidade, fica evidente a necessidade do desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de metais em porcelanas, a fim de garantir uma maior segurança alimentar. Para isso, as atenções são voltadas para a etapa de preparo das amostras, pois esta apresenta a maior probabilidade de erros, principalmente devido à natureza da amostra. Como alternativa para esta etapa tem-se a decomposição ácida, a qual pode se dar tanto em sistema fechado como aberto, além do emprego de temperatura para aquecimento (KRUG, 2010). O uso de sistemas abertos de decomposição não é apropriado, pois dependendo do analito a ser determinado, poderá haver a volatilização do mesmo e/ou dos ácidos empregados durante o aquecimento. Para o sistema fechado, a decomposição mais usual é assistida por micro-ondas (XIANG et. al., 2005), contudo trata-se de um instrumento caro e que nem todos os grupos de pesquisa tem acesso. Uma alternativa para a decomposição desse tipo de amostra em estudo seria o uso de ondas ultrassônicas. Essas ondas podem conduzir a processo para a extração, dissolução e decomposição, quando aplicadas a amostras sólidas em pó, dispersas num meio líquido apropriado (PRIEGO-CAPOTE e CASTRO, 2007).

Com base no que foi apresentado, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia para a decomposição ácida assistida por ultrassom de amostras de porcelanas para a posterior determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS).

### **2. METODOLOGIA**

Primeiramente, foram selecionadas três amostras de porcelanas importadas, as quais foram adquiridas em comércio local. Tais amostras foram lavadas e secas, para posteriormente serem fragmentadas, transformadas em pó, com o auxílio de gral e pistilo, e peneiradas em um sistema de agitação com peneiras de diferentes granulometrias (300, 150, 53 e 25 µm).

Para o desenvolvimento de uma metodologia é necessário adotar as melhores condições para o preparo das amostras. Sendo assim, uma das

amostras foi selecionada para estudos de otimizações, tais como: variação de massa e granulometria de amostra, bem como o volume de ácido para o processo de decomposição. Após esses estudos preliminares, foi selecionada a massa de 25 mg de amostra com uma granulometria de 25 – 53  $\mu\text{m}$ .

Para a decomposição dessas amostras, foi utilizada uma mistura ácida contendo 0,5 mL de  $\text{HNO}_3$  e 0,5 mL de HF. Posteriormente, essas soluções foram encaminhadas a um banho ultrassônico sob as seguintes condições: temperatura de 40  $^\circ\text{C}$  e tempo de sonificação de 2 h. Após esse período, as soluções resultantes foram avolumadas a 20 mL com uma solução de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  4,5 % (m/v), a fim de neutralizar o HF, uma vez que o resíduo desse ácido pode danificar os partes do instrumento de medida.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

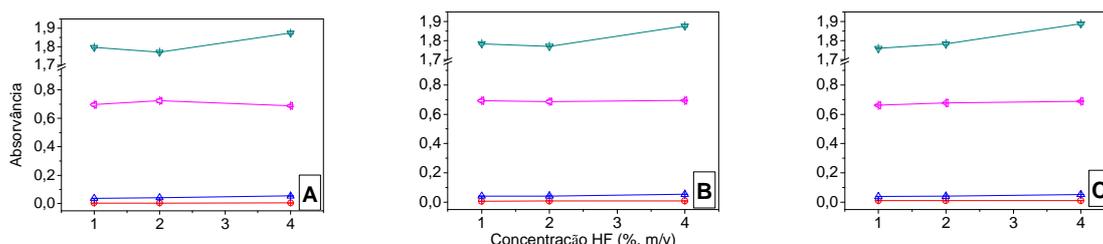
#### 3.1. Avaliação de massa e granulometria de amostra.

Para este estudo, três diferentes massas de amostra foram avaliadas (25, 100 e 250 mg) para cada granulometria (25 – 53, 53 – 150 e 150 – 300  $\mu\text{m}$ ). O sinal de absorvância obtido para cada analito foi avaliado em função da massa de amostra contida na alíquota aspirada durante a leitura instrumental ( $\text{Abs g}^{-1}$ ). Sendo assim, a relação sinal/massa que apresentou resultados mais intensos foi quando empregou-se a menor massa de amostra (25 mg). Isso mostra que, nas condições adotadas no preparo de amostras, essa massa mostrou-se ideal, ao contrário de quantidades maiores de amostra (100 e 250 mg), na qual foi possível perceber uma menor relação  $\text{Abs g}^{-1}$ , o que pode ser explicado pela incompleta decomposição da matriz da amostra e/ou presença de interferências provocada pela matriz da amostra, conseqüentemente, pode provocar erros durante as análises.

Com relação à granulometria de amostra, foi adotada a menor variação (25 – 53  $\mu\text{m}$ ), uma vez que assim aumenta-se a homogeneidade da mesma e a superfície de contato durante a etapa de preparo das amostras.

#### 3.2. Avaliação da concentração ácida para o preparo das amostras.

Para este estudo foi variado o volume dos ácidos empregados (0,5, 1,0 e 2,0 mL) em diferentes proporções. Tais volumes correspondem a diferentes concentrações dos ácidos nas soluções finais: 1,6, 3,2 e 6,5 % (m/v) para  $\text{HNO}_3$  e 1,0, 2,0 e 4,0 % (m/v) para HF. A Figura 1 mostra esse estudo realizado para todos os analitos avaliados.



**Figura 1**—Avaliação da concentração ácida para o preparo de amostras de porcelanas na determinação de Cu (-●-), Fe (-▲-), Mg (-▼-) e Zn (-◄-). Concentrações de 1,6 (A), 3,2 (B) e 6,5 % m/v (C) de  $\text{HNO}_3$ .

Conforme visualizado na Figura 1 não houve diferenças significativas no sinal de absorvância conforme a variação dos ácidos. Sendo assim, foi adotada a menor concentração dos ácidos: 1,6 e 1,0 % m/v, para HNO<sub>3</sub> e HF, respectivamente, o que corresponde a 0,5 mL de ambos os ácidos.

### 3.3. Resultados Analíticos

Após otimizar as condições ótimas para o preparo das amostras, foi então aplicada a três diferentes porcelanas para a determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por F AAS. A Tabela 1 mostra os parâmetros de mérito obtidos para os analitos estudados.

**Tabela 1** – Parâmetros de mérito.

Analito	Faixa Linear (mg L <sup>-1</sup> )	a (L mg <sup>-1</sup> )	R	LD (mg g <sup>-1</sup> )	LQ (mg g <sup>-1</sup> )
Cu	1 - 4	0,0560	0,999	0,0135	0,0452
Fe	1 - 6	0,0176	0,998	0,0575	0,2312
Mg	0,1 - 0,5	0,3664	0,993	0,0034	0,0115
Zn	0,5 -1,5	0,1852	0,999	0,0068	0,0228

Para a determinação de Mg foi necessário o uso de uma solução de LaCl<sub>3</sub> como tampão para minimizar interferências de formação de óxidos na chama. Sendo assim, tanto as soluções de calibração como as amostras apresentavam concentração final de 0,5 % m/v de LaCl<sub>3</sub>. Essa concentração de tampão foi adotada a partir de um estudo prévio, o qual se deu pela avaliação do sinal de absorvância em relação a diferentes concentrações desse reagente nas soluções das amostras.

Os resultados de concentração dos analitos encontrados nas amostras investigadas estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Resultados em concentração de Cu, Fe, Mg e Zn encontrados para três diferentes tipos de amostras de porcelanas (n=9).

Amostra	Concentração $\bar{x} \pm sd$ , mg g <sup>-1</sup> (RSD, %)			
	Cu	Fe	Mg	Zn
A	0,065 ± 0,002 (3,1)	6,770 ± 0,111 (1,6)	1,875 ± 0,078 (4,2)	0,486 ± 0,008 (1,6)
B	0,046 ± 0,005 (10,9)	1,468 ± 0,044 (3,0)	103,955 ± 1,190 (1,1)	2,852 ± 0,056 (2,0)
C	0,074 ± 0,002 (2,7)	4,139 ± 0,130 (3,1)	3,743 ± 0,110 (2,9)	0,058 ± 0,002 (3,4)

A= Caneca 1; B= Caneca 2; C= Conjunto Xícara e pires.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 2, percebe-se que foram obtidos resultados precisos, uma vez o RSD médio corresponde a 3,6 %. Com relação às amostras, todas apresentaram baixas concentrações para Cu. Para os demais elementos houve uma variação, mostrando que dependendo da natureza da porcelana há uma grande diferença nas concentrações dos metais presentes nas mesmas.

Para validar a metodologia proposta, foram realizados testes de adição de uma concentração conhecida de analito em todas as amostras: 1,6, 2,4, 0,32 e 0,4 mg g<sup>-1</sup> de Cu, Fe, Mg e Zn, respectivamente. Excepcionalmente para Mg na amostra B, foi adicionado uma concentração maior nesse teste, 56 mg g<sup>-1</sup>, uma vez que a concentração desse analito na amostra sem adição já é elevada. Isso se fez necessário para poder ser perceptível a variação do sinal analítico após as devidas diluições dessa amostra no momento da leitura instrumental. Como resultados desse teste, foram obtidas ótimas recuperações, as quais ficaram em geral em uma faixa de 89,8 a 110,8 %. Isso mostra a exatidão da metodologia

desenvolvida, podendo então ser empregada para o controle desses metais em amostras de porcelanas.

#### 4. CONCLUSÕES

A metodologia apresentada no presente trabalho mostra-se com um grande potencial para a determinação de metais em amostras de porcelanas. Embora haja o emprego de ácidos concentrados e necessite que a amostra esteja finamente moída, permite a utilização de condições mais brandas, possibilitando maior segurança e o uso de equipamentos de baixo custo.

O presente estudo deve ser ampliado para mais amostras, bem como para a determinação de outros elementos, sejam eles em concentrações macros (ppm) ou micros (ppb), uma vez que foi possível desenvolver uma metodologia com considerável precisão e exatidão para avaliação de uma matriz extremamente complexa. Além disso, também deverá ser investigado se tais concentrações dos metais presentes nas porcelanas podem ser transmitidas para os alimentos e assim colocar em risco a saúde do ser humano.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KOLAR, D. Chemical research needed to improve high-temperature processing of advanced ceramic materials. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 8, p. 1425-1448, 2000.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba-SP, 2010.

XIANG, G.; JIANG, Z.; HE, M.; HU, B. Direct determination of trace rare earth elements in ancient porcelain samples with slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 1342-1348, 2005.

PRIEGO-CAPOTE, F.; CASTRO, M. D. L. Ultrasound-assisted digestion: A useful alternative in sample preparation. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, p. 299-310, 2007.