

DETERMINAÇÃO DE Na E K EM RAÇÃO ANIMAL APLICANDO DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA DETERMINAÇÃO POR F AES

Ana Clara Nascimento Antunes¹; Richard Macedo de Oliveira²; Anderson Schwingel Ribeiro³; Mariana Antunes Vieira⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – anacnantunes@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – ricoliveiraqi@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas (Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos) – andersonsch@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas (Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos) – marianaufpel@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O número de animais domésticos vem crescendo significativamente nos últimos anos e como consequência, a produção de ração animal ultrapassou os 2 milhões de toneladas em 2010 (KELLY et al. 2013; COSTA et al. 2013).

Atualmente, uma grande variedade de alimentos para cães e gatos está disponível no mercado especificando a raça, tamanho e fase de vida do animal. Entre estes alimentos destacam-se os produtos secos, molhados, além de alimentos enlatados, permitindo assim, com que os proprietários possam escolher o produto adequado para seu animal de estimação (COSTA et al. 2013).

Devido a alta demanda de produção, alguns nutrientes essenciais como Na e K, podem estar acima da concentração estabelecida e isso podem causar problemas a saúde do animal, como a hipertensão e problemas urinários. Por este motivo, é necessário o desenvolvimento de um método simples, fácil e reprodutível para a quantificação destes elementos em amostras de ração animal (SILVA et al. 2012).

Com isto, a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Chama (F AES) é amplamente utilizada para quantificação de metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como, sódio (Na) e potássio (K), por sua simplicidade, rapidez de análise, garantindo resultados eficientes e reprodutíveis, além de possuir um baixo custo instrumental (OKUMURA et al. 2004).

Devido ao baixo número de trabalhos na literatura com relação a quantificação de metais em rações de animais de pequeno porte, este trabalho tem como objetivo a comparação do preparo de amostras de rações secas e molhadas, utilizando a solubilização alcalina (TMAH) e a solubilização ácida (HCOOH) para posterior determinação de Na e K por F AES.

2. METODOLOGIA

Dez amostras de ração de animal de pequeno porte foram adquiridas em comércio local na cidade de Pelotas/RS. As amostras foram filtradas para a separação das fases líquida e sólida. Cada fase foi submetida a dois diferentes métodos de preparo de amostra, no primeiro utilizando a solubilização alcalina com Hidróxido de Tetrametilamônio (TMAH) e no segundo solubilização ácida com ácido fórmico (HCOOH).

Para o primeiro método foram pesadas aproximadamente 1,0 g de amostra sólida e posteriormente tratadas com 520 μ L de TMAH. Após este procedimento fez-se o preparo das amostras líquidas, no qual foram pesados a mesma quantidade do procedimento das amostras sólidas (~1,0 g), entretanto foram

adicionados 281 μL de TMAH. Para a total solubilização das duas amostras foram necessários de 24 a 48 horas em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), não necessitando de nenhuma fonte de calor.

O segundo método consistiu, na pesagem de aproximadamente 1,0 g de amostra sólida, para posterior adição de 12,9 mL de HCOOH. Para as amostras líquidas pesou-se a mesma quantidade do procedimento das amostras sólidas ($\sim 1,0$ g), entretanto foram adicionados 4,5 mL de HCOOH. O uso de banho ultrassônico se fez necessária para que todas as amostras fossem totalmente solubilizadas. Assim, as amostras sólidas e líquidas foram deixadas em banho ultrassônico por 2 e 3h30min, respectivamente.

O volume final das soluções adquiridas foi completado com 50 mL de água desionizada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os limites de detecção (LDs em mg L^{-1}) para Na e K nas amostras sólidas utilizando solubilização alcalina foram de 0,03 e 0,07 mg L^{-1} e para solubilização ácida 0,02 e 0,05 mg L^{-1} , respectivamente. Os resultados das concentrações obtidas estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Resultados de concentração, em mg Kg^{-1} para Na e K em amostras sólidas da marca A. (n=3)

| Marca A | | | | |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | K | | Na | |
| | TMAH | HCOOH | TMAH | HCOOH |
| Cordeiro | 1211,13 \pm 0,4 | 1211,37 \pm 40,9 | 1565,65 \pm 0,5 | 1565,97 \pm 0,4 |
| Salmão | 1417,44 \pm 0,1 | 1444,95 \pm 23,7 | 1566,02 \pm 0,2 | 1676,35 \pm 0,1 |
| Frango | 1362,36 \pm 47,5 | 1403,79 \pm 47,4 | 1602,55 \pm 63,7 | 1712,94 \pm 63,6 |
| Carne | 1334,99 \pm 71,6 | 1362,45 \pm 47,4 | 1713,01 \pm 63,9 | 1713,0 \pm 63,4 |
| Atum | 1128,93 \pm 0,2 | 1184,02 \pm 23,7 | 1235,08 \pm 0,2 | 1235,25 \pm 0,1 |

Tabela 2. Resultados de concentração, em mg Kg^{-1} para Na e K em amostras sólidas da marca B. (n=3)

| Marca B | | | | |
|---------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | K | | Na | |
| | TMAH | HCOOH | TMAH | HCOOH |
| Peru | 1557,76 \pm 38,2 | 1565,83 \pm 38,3 | 741,49 \pm 0,1 | 796,28 \pm 47,7 |
| Salmão | 1974,60 \pm 42,9 | 1999,32 \pm 65,9 | 878,95 \pm 47,7 | 961,21 \pm 47,4 |
| Frango | 1499,74 \pm 24,6 | 1524,94 \pm 43,2 | 659,23 \pm 0,2 | 714,26 \pm 47,6 |
| Peixe | 1808,21 \pm 14,2 | 1808,45 \pm 38,1 | 741,70 \pm 0,1 | 824,23 \pm 0,04 |
| Atum | 1816,18 \pm 14,3 | 1841,54 \pm 14,3 | 741,56 \pm 0,1 | 824,12 \pm 0,1 |

Os LDs (em mg L^{-1}) para Na e K em amostras líquidas utilizando solubilização alcalina foram de 0,02 e 0,04 e para solubilização ácida 0,02 e 0,04, respectivamente. Os resultados das concentrações obtidas estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Resultados de concentração, em mg Kg⁻¹ para Na e K em amostras líquidas da marca A. (n=3)

| Marca A | | | | |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | K | | Na | |
| | TMAH | HCOOH | TMAH | HCOOH |
| Cordeiro | 1446,70 ± 40,5 | 1426,83 ± 33,2 | 1661,42 ± 38,7 | 1306,52 ± 28,1 |
| Salmão | 1611,05 ± 70,7 | 1598,75 ± 32,9 | 1700,17 ± 39,2 | 1325,16 ± 2 |
| Frango | 1611,21 ± 0,4 | 1636,75 ± 33,3 | 2116,62 ± 23,0 | 2005,46 ± 27,9 |
| Carne | 1799,33 ± 40,8 | 1827,99 ± 32,9 | 2038,56 ± 22,6 | 1679,47 ± 16,3 |
| Atum | 1258,7 ± 0,00 | 1237,87 ± 0,2 | 1401,38 ± 22,5 | 1110,61 ± 0,2 |

Tabela 4. Resultados de concentração, em mg Kg⁻¹ para Na e K em amostras líquidas da marca B. (n=3)

| Marca B | | | | |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | K | | Na | |
| | TMAH | HCOOH | TMAH | HCOOH |
| Peru | 2104,80 ± 0,7 | 2018,76 ± 0,4 | 906,73 ± 22,6 | 858,87 ± 0,2 |
| Salmão | 2622,07 ± 40,2 | 2362,07 ± 0,3 | 1101,84 ± 22,4 | 961,55 ± 16,04 |
| Frango | 1964,13 ± 70,6 | 1828,06 ± 32,9 | 815,85 ± 22,6 | 681,86 ± 16,09 |
| Peixe | 2363,90 ± 40,6 | 2210,21 ± 33,0 | 880,75 ± 0,1 | 793,77 ± 16,1 |
| Atum | 2410,44 ± 107 | 2228,86 ± 87,2 | 932,74 ± 22,34 | 840,22 ± 0,18 |

A faixa linear de calibração utilizada para ambas as amostras foi de 0,5 a 3,0 mg L⁻¹ apresentando uma boa linearidade (R>0,99).

Os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas entre si quando aplicado o Teste *T student* pareado a um nível de confiança de 95%. A utilização dos dois métodos de solubilização se mostrou bastante eficientes, o que possibilita a utilização de ambos para preparação das amostras de ração, em uma análise de rotina.

A exatidão do método foi comprovada utilizando Amostra de Referência Certificada (CRM) - NIST 1546 (carne homogeneizada), com os valores de K e Na estando dentro da faixa estabelecida pelo fabricante da CRM. Todos os valores estão apresentados na Tabela 5:

Tabela 5. Quantificação de K e Na, na CRM - NIST 1546 (carne homogeneizada) (n=3).

| | Valor encontrado (mg kg ⁻¹) | | | | Valor certificado (mg kg ⁻¹) | |
|-----|---|-----------|-------------|------------|--|------------|
| | K | | Na | | K | Na |
| | TMAH | HCOOH | TMAH | HCOOH | TMAH | HCOOH |
| CRM | 2206 ± 630 | 2432 ± 65 | 10019 ± 426 | 9498 ± 356 | 2370 ± 200 | 9990 ± 716 |

De acordo com os fabricantes, a concentração mínima de Na e K varia de 500 a 2000 mg kg⁻¹, respectivamente. Assim sendo, grande parte das concentrações obtidas para K ficaram abaixo do mínimo estabelecido pelo fabricante, exceto nas amostras líquidas da marca B, no qual estavam acima. Nas concentrações obtidas para Na, pode-se verificar a alta concentração da marca A nas amostras sólidas e líquidas, podendo afetar a saúde do animal, visto que altas concentrações de Na originam problemas urinários.

4. CONCLUSÕES

Contudo, foi possível comprovar a eficiência dos métodos empregados para ambas as amostras, visto que o método de preparo destas mostrou-se fácil e rápido para a quantificação de Na e K. A quantificação destes elementos tem grande importância, visto que, em altas concentrações podem ocasionar problemas a saúde do animal, uma vez que os fabricantes apenas salientam as concentrações mínimas que podem conter na ração.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, S. S. L.; PEREIRA, A. C. L.; PASSOS, E. A.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; ARAUJO, R. G. O. *Multivariate optimization of an analytical method for the analysis of dog and cat foods by ICP OES*. **Talanta**, Sergipe, v.108, p.157-164, 2013.

KELLY, D. G.; WHITE, S. D.; WEIR, R. D. *Elemental composition of dog foods using nitric acid and simulated gastric digestions*. **Food and Chemical Toxicology**, Canadá, v.55, p.583-577, 2013.

OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NÓBREGA, J. A. *Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica*. **Química Nova**, São Paulo, v.27, p.832-836, 2004.

SILVA, C. S.; NUNES, A. M.; ORESTE, E. Q.; ACUNHA, T. S.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. J. *Evaluation of sample preparation methods based on alkaline and acid solubilization for the determination of Na and K in meat samples by atomic spectrometric techniques*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Pelotas, v.23, n.9, p.1623-1629, 2012.