

ESTUDO COMPARATIVO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL EM MARGARINA APÓS DIFERENTES PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO ÁCIDA

CARLA DE ANDRADE HARTWIG¹; RODRIGO MENDES PEREIRA¹; JUSSIANE SOUZA DA SILVA DE OLIVEIRA²; LUCAS SCHMIDT²; MÁRCIA FOSTER MESKO¹

¹Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas – carlahartwig@yahoo.com.br; marcia.mesko@pq.cnpq.br;

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria.

1. INTRODUÇÃO

O emprego da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é muito atrativa quando se deseja a determinação elementar em nível traço em amostras diversas, dada a sua elevada sensibilidade e característica multielementar. Entretanto, a introdução direta de solventes orgânicos ou de amostras contendo elevados teores de carbono (C) nos equipamentos de ICP-MS é, em geral, acompanhada de uma série de inconvenientes (BECKER, 2007).

Dentre os principais efeitos indesejáveis da presença de C em determinações por ICP-MS, podem ser relatados a instabilidade do plasma, alterações na eficiência de nebulização e transporte da solução, e a ocorrência de depósitos de carbono nas superfícies dos cones e lentes iônicas, os quais podem causar variações no sinal analítico do ICP-MS, principalmente a sua supressão, devido à obstrução do orifício dos cones que compõem o equipamento. Além de prejudicar a análise, a presença de altos teores de C em solução promove a contaminação do instrumento, cuja limpeza é uma tarefa difícil, exigindo habilidade do analista (DRESSLER, et al. 1999; HAUSLER, 1987).

Outro inconveniente da determinação de amostras contendo elevados teores de C, por ICP-MS, é a formação de íons poliatômicos de carbono, principalmente C_2^+ , CO_2^+ e ArC^+ , os quais interferem diretamente na determinação dos isótopos $^{24}Mg^+$, $^{44}Ca^+$ e $^{52}Cr^+$, respectivamente (DRESSLER, et al. 1999).

Neste contexto, as determinações dos analitos por ICP-MS devem, de forma geral, ser precedidas de procedimento de preparo de amostra adequado, gerando soluções compatíveis à introdução no equipamento (KRUG, 2010). Dentre os procedimentos atualmente utilizados, e que se apresentam como alternativa aos inconvenientes de técnicas tradicionais de preparo de amostras está o emprego da digestão ácida em sistema fechado, assistida por radiação micro-ondas (SMITH; ARSENAULT, 1996). Neste procedimento, o ácido nítrico, agente prioritariamente adotado devido à sua fácil purificação e poder oxidante, tem seu efeito potencializado pelas altas pressões obtidas (KRUG, 2010).

Entretanto, embora o uso de ácidos concentrados para a conversão de amostras sólidas em soluções venha sendo adotado há vários anos em análise química, sabe-se que seu uso é perigoso, além de gerar efluentes com elevada concentração ácida e requerer diluição dos digeridos previamente à determinação dos analitos, o que dificulta a quantificação de elementos em nível traço (ASHOKA, et al. 2009; BIZZI, et al. 2010). Portanto, o emprego de ácidos diluídos tem sido proposto em alguns procedimentos analíticos de decomposição de amostras, previamente à determinação dos analitos por técnicas espectrométricas (BIZZI, et al. 2010; BIZZI, et al. 2011).

Um outro procedimento de decomposição ácida de amostras foi proposto por FLORIAN; KNAPP (2001), empregando a radiação micro-ondas associada à

radiação ultravioleta. Segundo os autores, este procedimento proporciona uma decomposição eficiente das amostras, com reduzido teor de C residual.

Assim, partindo do que foi exposto, este trabalho teve como objetivo o estudo das concentrações de C em soluções provenientes de procedimentos de preparo de amostra de margarina por digestão ácida assistida por micro-ondas (MW-AD, do inglês *microwave-assisted digestion*), e digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV-AD, do inglês *microwave-assisted UV-digestion*), empregando ácidos concentrados e diluídos.

2. METODOLOGIA

2.1 Digestão ácida assistida por micro-ondas - MW-AD

Massas médias de 0,5 g de margarina sem sal, foram levadas à decomposição com 8 ml de solução de ácido nítrico, sendo avaliadas as concentrações de 14, 10, 8, 6, 4 ou 2 mol l⁻¹ deste reagente. Um forno de micro-ondas Multiwave 3000 (Anton Paar) foi empregado na decomposição das amostras, com um programa de irradiação com duração de 1 h e 15 min (rampa de 20 min, 750 W/10 min, rampa de 10 min, 1200 W/20 min, 0 W/15 min). As soluções resultantes foram avolumadas a 25 ml com água ultrapura.

2.2 Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta - MW-UV-AD

Massas médias de 0,5 g de margarina sem sal, foram levadas à decomposição com 10 ml de solução de ácido nítrico, sendo avaliadas as concentrações de 14, 10, 8, 6, 4 ou 2 mol l⁻¹ deste reagente, em presença de lâmpada de emissão de radiação UV. Um forno de micro-ondas Multiwave 3000 (Anton Paar) foi empregado na decomposição das amostras, com um programa de irradiação com duração de 1 h e 15 min (rampa de 20 min, 550 W/10 min, rampa de 10 min, 900 W/20 min, 0 W/15 min). As soluções resultantes foram avolumadas a 25 ml com água ultrapura.

2.3 Determinação da concentração de C nos digeridos

Os digeridos resultantes dos procedimentos de preparo de amostras por MW-AD e MW-UV-AD, com as diferentes concentrações de HNO₃, foram purgadas com Argônio (Ar) por 2 min, para eliminar o CO₂ dissolvido, e levadas à determinação do teor de C residual em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Optima 4300 DV (PerkinElmer). A curva de calibração de C foi preparada a partir de solução concentrada de ácido cítrico, em presença de Ítrio (Y) como padrão interno.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a decomposição das amostras de margarina por MW-AD e MW-UV-AD, empregando diferentes concentrações de HNO₃, foram observadas soluções límpidas e incolores em todos os frascos de decomposição, exceto para a procedimento MW-AD empregando HNO₃ 2 mol l⁻¹, quando a solução resultante

apresentou coloração amarelada, com aspecto turvo. Este fato pode ser atribuído a uma decomposição ineficiente da amostra, decorrente da baixa concentração de ácido empregada e da ausência de radiação UV. Desta forma, a solução resultante do procedimento MW-AD, HNO_3 2 mol l^{-1} , não teve o teor de C residual determinado, devido ao risco de entupimento do sistema de transporte e nebulização da amostra para o ICP OES.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a concentração de C residual nos digeridos provenientes dos procedimentos MW-AD e MW-UV-AD, nas diferentes concentrações ácidas avaliadas. Como pode ser observado, menores teores de C residual são obtidos quando concentrações maiores de ácido são empregadas para ambos os sistemas.

Tabela 1. Concentração de C residual nos digeridos por MW-AD e MW-UV-AD, empregando diferentes concentrações de HNO_3 (média \pm desvio padrão, $n=3$).

HNO_3 (mol l^{-1})	Concentração de C residual (mg l^{-1})	
	MW-AD	MW-UV-AD
14	<13,7	<13,7
10	$36,9 \pm 3,8$	$25,8 \pm 2,8$
8	$60,8 \pm 5,8$	$38,8 \pm 5,2$
6	$147,1 \pm 16,5$	$53,9 \pm 7,7$
4	$590,7 \pm 86,8$	$142,1 \pm 14,8$
2	nd	13355 ± 1221

*nd = não determinado.

É importante enfatizar que em todas as concentrações ácidas avaliadas, foram obtidos menores teores de C residual quando a radiação UV foi utilizada combinada com a radiação micro-ondas (MW-UV-AD), se comparado ao procedimento MW-AD (Tabela 1). Este fato corrobora com a descrição dos autores proponentes do método MW-UV-AD, quando afirmam que este procedimento poderia fornecer melhor eficiência de digestão, aliada a baixos teores de C residual (FLORIAN; KNAPP, 2001).

De forma geral, foi possível verificar ainda, que o uso de ácidos diluídos, em concentrações a partir de 4 mol l^{-1} , na decomposição das amostras de margarina com emprego da radiação UV reduziu significativamente o teor de carbono residual. Isto foi evidenciado pelas concentrações de C obtidas para os digeridos provenientes destes procedimentos, cuja concentração máxima de C residual foi inferior a 150 mg l^{-1} .

Cabe ressaltar que, embora o uso de ácidos concentrados em ambos os procedimentos avaliados tenha demonstrado baixos níveis de C residual (<LD), seu uso na digestão de amostras previamente à determinação de analitos por ICP-MS deve ser evitado. Isto porque, o caráter ácido das amostras a serem introduzidas no ICP-MS constitui uma das limitações da técnica, o que acabaria por exigir diluições da solução digerida, dificultando a determinação de analitos presentes em baixas concentrações. Assim, considerando estes valores do carbono residual nas soluções, deverá ser estudado posteriormente, a influência dos mesmos na determinação dos elementos por ICP-MS.

4. CONCLUSÕES

A MW-UV-AD mostrou-se mais eficiente do que a MW-AD, em todas as condições avaliadas, no que se refere ao teor de C residual presente nos digeridos de amostras de margarina. Por sua vez, o uso de HNO₃ diluído (8 ou 10 mol l⁻¹) apresentou resultados que podem ser satisfatórios, em ambos os procedimentos avaliados, comprovando ser uma alternativa ao uso de HNO₃ concentrado em procedimentos de digestão de amostras. Entretanto, cabe destacar que esta possibilidade está diretamente relacionada com os analitos a serem determinados. Além disso, estes efeitos geralmente são mais pronunciados quando se pretende a determinação de analitos em nível traço, por ICP-MS.

Por fim, é importante ressaltar que este trabalho deve ser continuado, visando a determinação de analitos por ICP-MS, em digeridos de amostras e materiais de referência, com vistas ao conhecimento da exatidão dos métodos propostos e verificação da ocorrência de interferências de carbono.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHOKA, S.; PEAKE, B. M.; BREMNER, G.; HAEGMAN, K. J.; Reid, M. R. Comparison of digestion methods for ICP-MS determination of trace elements in fish tissues. **Analytica Chimica Acta**, v.653, p.191–199, 2009.

BECKER, J. S. **Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications**. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

BIZZI, C. A.; FLORES, E. M. M.; PICOLOTO, R. S.; BARIN, J. S.; NÓBREGA, J. A. Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid. **Analytical Methods**, v.2, p.734–738, 2010.

BIZZI, C. A.; BARIN, J. S.; MÜLLER, E. I.; SCHMIDT, L.; NÓBREGA, J. A.; FLORES, E. M. M. Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid. **Talanta**, v.83, p.1324–1328, 2011.

DRESSLER, V. L.; POZEBON, D.; CURTIUS, A. J. Introduction of alcohols in inductively coupled plasma mass spectrometry by a flow injection system. **Analytica Chimica Acta**, v.379, p.175–183, 1999.

FLORIAN, D.; KNAPP, G. High-Temperature, Microwave-Assisted UV Digestion: A Promising Sample Preparation Technique for Trace Element Analysis. **Analytical Chemistry**, v.73, p.1515–1520, 2001.

HAUSLER, D. Trace element analysis of organic solutions using inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.42, p.63–73, 1987.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba: CENA/USP, 2010.

SMITH, F. E.; ARSENAULT, E. A. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. **Talanta**, v.43, p.1207–1268, 1996.