

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES MÉTODOS DE SOLUBILIZAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE Cu E Zn EM AMOSTRAS BIOLÓGICAS POR F AAS

CAMILA ALVES PIEPER^{1,*}; RICHARD MACEDO DE OLIVEIRA²; JOSÉ BENTO BORBA DA SILVA³; ANDERSON SCWINGEL RIBEIRO⁴.

^{1,2} *Laboratório de Metrologia Química; Universidade Federal de Pelotas, RS/Brasil. – *camilaalvespieper@gmail.com*

³ *Instituto de ciências exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, MG/Brasil.*

⁴ *Laboratório de Metrologia Química; Universidade Federal de Pelotas, RS/Brasil. – andersonsch@hotmail.com*

1. INTRODUÇÃO

Em uma análise química, o preparo da amostra é considerado a principal etapa na sequência analítica, pois é nesta etapa em que a amostra será convertida em uma forma adequada para sua introdução no equipamento de análise. Com isso, é encontrada na literatura uma ampla utilização da digestão ácida por via úmida, fornecendo normalmente os melhores resultados, principalmente quando são realizados em sistemas fechados, por exemplo, em forno micro-ondas analítico (KRUG, 2008).

Entretanto, estes processos exigem a utilização de reagentes ultra puros, equipamentos sofisticados e caros, o risco de contaminação da amostra devido a sua extensiva manipulação e ainda pode ocorrer a perda de elementos voláteis nos sistemas aberto (CLUDINO, 2013).

Devido a estes inconvenientes, a utilização da solubilização de amostras com alto teor de carbono por reagentes básicos fortes, proporciona rapidez, pouca manipulação, e menor risco de contaminação para a amostra. Neste contexto, o hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) é amplamente utilizado por facilitar a solubilização de amostras biológicas sem a necessidade de aplicação de energia para aquecimento, e ainda apresenta baixo fator de diluição e apresenta uma elevada estabilidade das soluções por meses, mesmo em temperatura ambiente (RIBEIRO, 2007).

Em 2012, outro reagente com grande poder de solubilização de compostos orgânicos foi sintetizado e denominado como Universol[®]. Assim, este reagente consegue solubilizar aproximadamente todo tipo de matriz (exceto metais, vidros e minerais muito duros), em um tempo menor e com maior eficácia quando comparado, por exemplo, com o TMAH (CLUDINO, 2013).

Para a quantificação de Cu e Zn, destaca-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS), por ser uma técnica simples, robusta, obtendo-se resultados rápidos, exatos e precisos (RIBEIRO, 2007).

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo comparativo entre o TMAH com o Universol[®] na solubilização de amostras biológicas e posterior quantificação de Cu e Zn por F AAS. Foram avaliados os parâmetros solubilização, com o tempo, além da precisão e exatidão entre os dois métodos propostos.

2. METODOLOGIA

A fim de verificar se haviam interferências nos meios utilizados para as análises por F AAS, foi realizado um estudo de curvas de calibração para o Cu e Zn utilizando HNO₃, TMAH, e Universol[®].

O primeiro método de solubilização para o preparo de amostra foi em meio de TMAH. Para isto, foram pesados aproximadamente 0,50 g das Amostras de Referências Certificadas (CRM's), NIST 1577c (fígado bovino), NIST 2976 (tecido muscular) e TORT – 2 (hepatopâncreas de lagosta) diretamente em tubos de polietileno, para posterior adição de 2,5 mL de TMAH. Todas as amostras foram deixadas em repouso por um período de aproximadamente 24 h. Após, as soluções resultantes foram aferidas a 50 mL com água desionizada.

Para o segundo método, fez-se a solubilização das amostras utilizando o Universol[®]. A mesma quantidade das CRM's foi pesada (0,50 g), separadamente, diretamente em tubos de polietileno para posterior adição de 1,0 mL de Universol[®]. Em seguida, as amostras combinadas com Universol[®] foram deixadas em repouso em um período de aproximadamente (3 h). As soluções resultantes foram aferidas a 50 mL com água desionizada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de garantir uma melhor adequação para cada reagente foi utilizada duas curvas de calibração, sendo uma com TMAH e outras com Universol[®], para cada elemento estudado.

Os parâmetros de mérito para as duas metodologias propostas de preparo das amostras, para a determinação de Cu estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de mérito para a determinação de Cu por F AAS.

R	Faixa linear (até, mg L ⁻¹)	a (L ⁻¹ mg)	LD (mg Kg ⁻¹)	LQ (mg Kg ⁻¹)
TMAH				
0,994	4,0	0,082	0,36	1,2
Universol[®]				
0,999	4,0	0,073	1,2	4,0

a: Coeficiente angular; R: Coeficiente de correlação linear; LD: Limite de detecção instrumental e LQ: Limite de quantificação.

Assim sendo, podemos observar uma maior sensibilidade (a) para a curva de calibração em meio de TMAH. Ótimos coeficientes de correlação lineares (R) foram obtidos para os dois métodos (R>0,99). Além disto, o TMAH apresentou menores LD e LQ quando comparado ao Universol[®].

Os parâmetros de mérito para as duas metodologias propostas de preparo das amostras, para a determinação de Zn estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de mérito para a determinação de Zn por F AAS.

R	Faixa linear (até, mg L ⁻¹)	a (L ⁻¹ mg)	LD (mg Kg ⁻¹)	LQ (mg Kg ⁻¹)
TMAH				
0,999	2,0	0,30	0,41	0,68
Universol[®]				
0,999	1,0	0,31	1,38	2,25

a: Coeficiente angular; R: Coeficiente de correlação linear; LD: Limite de detecção instrumental e LQ: Limite de quantificação.

Assim sendo, podemos observar que a sensibilidade (a) encontrada foi semelhante para os dois métodos, com ótimos coeficientes de correlação lineares ($R > 0,99$). Além disto, o TMAH apresentou menores LD e LQ quando comparado ao Universol[®], pois apresentou as melhores precisões.

Após a avaliação dos parâmetros de mérito, fez-se a quantificação de Cu e Zn nas CRM's, os quais estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração de Cu e Zn nas diferentes amostras certificadas para os diferentes métodos de solubilização, obtidos por F AAS.

Amostra	Valor Cert. mg Kg ⁻¹ (x ± SD)	Concentração, x ± SD (RSD) mg Kg ⁻¹ (%)	
		TMAH	Universol [®]
Cu			
NIST 2976	4,02 ± 0,33	4,0 ± 0,10 (2,5)	4,02 ± 0,15 (3,80)
TORT - 2	106,0 ± 10,0	105,1 ± 2,25 (2,14)	113,5 ± 7,60 (6,70)
Zn			
NIST 1577c	181,1 ± 1,0	180,6 ± 0,72 (0,40)	180,8 ± 0,40 (0,22)
NIST 2976	137,0 ± 13,0	136,4 ± 1,12 (0,82)	140,9 ± 0,78 (0,55)
TORT - 2	180,0 ± 6,0	180,0 ± 2,51 (1,39)	179,0 ± 1,08 (0,60)

Como pode-se observar as concentração encontradas para os analitos estudados foram concordantes com os valores certificados, apresentando assim, uma boa exatidão para os dois métodos avaliados. Além disto, ótimas precisões foram obtidas, pois para todos os valores de desvio-padrão relativo (RSD) foram menores que 10 %.

4. CONCLUSÃO

Os estudos apontaram que os dois métodos de preparo de amostras, por solubilização, se mostram eficiente, apresentando resultados exatos e precisos. Desta forma, o Universol[®] mostrou uma potencialidade para ser utilizado em um método de preparo de amostra, pois mostrou ter um poder de solubilização eficiente, em um menor tempo em uma quantidade menor quando comparado com o TMAH, fornecendo um desempenho analítico similar a este reagente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras**. Piracicaba: Francisco José Krug, 2008.
- CLUDINO, M. O.; SOUZA, C. C.; DONNICI, C. L.; BEINNER, M. A.; SILVA J. B. **Universol. A novel, powerful solubilizing agent for sample solubilization for iron and zinc determination by GF AAS in human hair and serum**. Livro de resumos XIII ENCI, p. 108-110, 2013.
- RIBEIRO, A. S.; GHISI, M.; VIEIRA, M. A.; CURTIUS, A. J. Avaliação de diferentes formas de introdução de amostra biológica tratada com hidróxido de tetrametilamônio em espectrometria de absorção atômica com chama. **Revista Analytica**, n. 28, p. 58-59, 2007.