

DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇOS VOLÁTEIS EM AMOSTRAS DE GOMA XANTANA POR GF AAS

ALEXANDER OSSANES DE SOUZA¹; BRUNA MALAQUIAS JADO²; CAMILA CORRÊA PEREIRA²; ELIÉZER QUADRO ORESTE²; MARIANA ANTUNES VIEIRA²; ADRIANE MEDEIROS NUNES³

¹Universidade Federal de Pelotas, LabMeQuiil/PPGQ/CCQFA – alexander.souza@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/PPGQ/CCQFA – brunamlaquias@outlook; camila.cpereira@hotmail.com; eliezerquadro@gmail.com; maryanavieira@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/PPGQ/CCQFA – adriane.mn@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

A goma xantana é um heteropolissacarídeo que apresenta uma gama de aplicações devido a sua reologia e estabilidade em uma ampla faixa de pH e temperatura. Dentre essas aplicações, destaca-se a sua utilização como espessante, emulsificante e estabilizante em diversos setores industriais, sendo empregada em fármacos, cosméticos, tintas e, principalmente, em indústrias alimentícias e petrolíferas (García-Ochoa et al., 2000; Luvielmo & Scamparini, 2009).

A inclusão de elementos potencialmente tóxicos pode surgir durante a etapa de processamento com a utilização de reagentes de baixo grau de pureza, bem como a partir das fontes alternativas de carboidratos, as quais são utilizadas a fim de diminuir o custo de produção. Assim, faz parte do controle de qualidade da goma xantana a determinação de Pb e outros metais tóxicos, para os quais o limite tolerável é de $5 \mu\text{g g}^{-1}$ e $20 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente (Committee on Food Chemicals código, 2003). Dentre os elementos tóxicos para o ser humano e ao ecossistema, Cd e Pb destacam-se dos demais, já que são capazes de substituir elementos essenciais em macromoléculas e enzimas, assegurando uma alta toxicidade mesmo em baixas concentrações. Além disso, esses elementos também podem causar distúrbios renais, insuficiência pulmonar, lesões ósseas, hipertensão e ser cancerígeno (Mera et al., 2014; Choong & Liu, 2014).

Recentemente, o uso de sistemas de refluxo para decomposição ácida vem se credenciando como uma alternativa simples e segura para determinação de elementos metálicos nos mais variados tipos de matrizes. Estes sistemas possibilitam a condensação dos vapores gerados no interior do frasco de decomposição, minimizando assim, possíveis perdas de analito e/ou ácido por volatilização (Ferreira et al., 2013; Oreste et al., 2013).

Das técnicas instrumentais de análise utilizadas para a quantificação de metais que se encontram em nível traço, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) destaca-se pela alta sensibilidade e seletividade, sendo uma técnica adequada para a determinação de Cd e Pb em diferentes amostras (Welz & Sperling, 1999).

Considerando que há poucos estudos na literatura envolvendo a determinação de elementos metálicos em amostras de goma xantana, bem como a importância do controle de metais potencialmente tóxicos nestas amostras, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o desenvolvimento de um método para a determinação de elementos traços voláteis como Cd e Pb por GF AAS

2. METODOLOGIA

Para o trabalho foram adquiridas três amostras de goma xantana comerciais e para o preparo de amostra foram pesados aproximadamente 100 mg das amostras diretamente nos tubos de digestão e, posteriormente foi adicionado 5 mL de HNO₃. Em seguida o sistema de refluxo foi acoplado aos tubos de digestão, e então os tubos foram levados ao aquecimento no bloco digestor por 3 h a 220 °C. Após o resfriamento das amostras a temperatura ambiente, a solução resultante foi transferida de forma quantitativa para frascos volumétricos de polipropileno e avolumadas a 10 mL com água desionizada.

Para determinação dos analitos foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) modelo PinAAcle 900Z (Perkin Elmer, Shelton, CT, EUA) equipado com amostrador automático modelo AS900. Previamente, foi feito um estudo de otimização das temperaturas de pirólise e atomização, tanto meio aquoso, como na presença da amostra. A melhor temperatura para essas etapas foi escolhida observando a similaridade entre os dois meios (pirólise 800 e 900 °C; atomização 1250 e 1400 °C para Cd e Pb, respectivamente) e como modificador químico foi utilizado 50 µg de NH₄H₂PO₄.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado anteriormente, com o objetivo de avaliar as melhores condições do programa de aquecimento adotado para a quantificação de Cd e Pb em amostras de goma xantana por GF AAS, foi realizada a construção e análise das curvas de pirólise e atomização em função do sinal analítico obtido para cada elemento.

A Figura 1 apresenta as curvas de pirólise e atomização obtidas para Cd e Pb. Os estudos foram realizados em uma faixa de temperatura de pirólise de 500 a 1000 °C e de temperatura de atomização de 1000 a 1900 °C na presença de NH₄H₂PO₄ como modificador químico para Cd. Já os estudos para determinação de Pb em amostras de goma xantana, foram realizados em uma faixa de temperatura de pirólise de 300 a 1100 °C e de 1100 a 2100 °C para a temperatura de atomização utilizando o mesmo modificador químico.

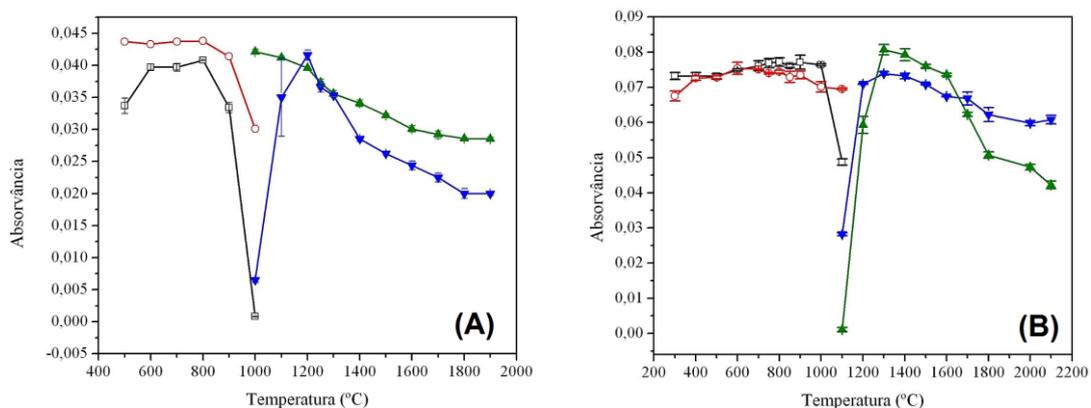


Figura 1: Curva de pirólise (aberto) e atomização (sólido) para Cd (A) e Pb (B) em meio aquoso (-□-) (-▼-) e na presença da amostra (-○-) (-▲-) com a adição de 50 µg NH₄H₂PO₄ como modificador químico.

Através da análise das curvas de pirólise para Cd (Figura 1A) foi possível verificar que, na presença do modificador químico não houve perdas de analito

em temperaturas de até 800 °C. Sendo assim, a fim de garantir uma maior eliminação da matriz da amostra durante esta etapa, a temperatura de pirólise foi fixada em 800 °C. Com relação à temperatura de atomização, percebe-se que há uma concordância entre os sinais analíticos em meio aquoso e, em meio da solução da amostra para as temperaturas de 1200 a 1300 °C. Com a análise das curvas de pirólise e atomização, pode-se verificar que o modificador $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mostrou-se também adequado para a determinação de Pb em amostras de goma xantana, pois houve uma similaridade entre a intensidade do sinal analítico tanto em meio aquoso, como na presença da amostra, em ambas as etapas de aquecimento. Sendo assim, temperaturas de 900 e 1400 °C foram fixadas para as etapas de pirólise e atomização, respectivamente.

Para avaliar a exatidão do método empregado, testes de adição e recuperação dos analitos foram realizados e, os resultados obtidos foram satisfatórios. De acordo com Tabela 1, pode-se verificar uma faixa de recuperação que varia de 83 a 100 % para ambos analitos.

Tabela 1: Concentrações medidas de Pb e Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$) na amostra de Xantana Comercial A, após a adição de diferentes concentrações.

Amostra	Concentração (ng g^{-1})*	Recuperação (%)
Cd		
Sem adição	8,06 ± 0,59 (7,3)	-
5,0	506,5 ± 47,3 (9,3)	99,7
7,5	690,1 ± 33,8 (4,9)	91,0
10,0	1007,3 ± 23,3 (2,3)	99,9
Pb		
Sem adição	<LD	-
5,0	830,6 ± 32,3 (3,9)	83,1
7,5	4407,8 ± 137,5 (3,1)	88,2
10,0	8791,1 ± 383,5 (4,4)	87,9

* Valores expressos como média ± desvio padrão (n=3).

Conforme apresentado na Tabela 1, a amostra comercial A apresentou uma concentração superior ao limite de quantificação para Cd. No entanto, a concentração de Cd encontrada nesta amostra está dentro dos padrões exigidos, ou seja, abaixo do limite tolerável para xantana como aditivo alimentar que é de 20 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para as outras amostras estudadas a concentração de Cd e Pb ficaram inferiores ao limite de detecção, atestando assim que essas amostras poderiam ser utilizadas em medicamentos ou alimentos sem oferecer risco a população.

Os parâmetros de mérito obtidos para as curvas de calibração para Cd e Pb por GF AAS, a partir do método proposto apresentaram valores do coeficiente de correlação linear (R^2) superiores a 0,99, atestando a boa linearidade do método. Os limites de detecção (LD) foram 2,2 e 33,8 ng g^{-1} e os limites de quantificação (LQ) foram 7,1 e 111,4 ng g^{-1} para Cd e Pb, respectivamente. Com relação à precisão do método proposto, foi possível verificar uma boa reprodutibilidade dos resultados, já que em média os valores de desvio-padrão relativos (RSD) obtidos para ambos analitos foram em torno de 5,0 %, garantindo assim, a confiabilidade dos resultados.

4. CONCLUSÕES

O uso do sistema de refluxo adaptado aos tubos digestores mostrou-se eficiente na mineralização destas amostras e posterior determinação de metais tóxicos voláteis, evitando possíveis perdas dos analitos por volatilização, já que

trata-se de um sistema “semi-fechado”. Desta forma, o método proposto apresenta-se como uma alternativa promissora aos métodos clássicos de análise. Cabe salientar também que, os valores de limite de quantificação para os analitos em estudo encontram-se de acordo aos limites máximos estabelecidos pela legislação para xantanas, possibilitando assim o emprego do método no monitoramento desses analitos, o que irá contribuir de forma significativa no controle de qualidade dessas amostras.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHOONG, G.; LIU, Y.; TEMPLETON, D. M. Interplay of calcium and cadmium in mediating cadmium toxicity. **Chemico-Biological Interactions**, v. 211, p. 54-65, 2014.

COMMITTEE ON FOOD CHEMICALS CODEX. **Food Chemicals Codex**. 4th ed. Washington D.C.: National Academic Press, p 742-754, 1996.

FERREIRA, S. L.C.; SILVA, L. O.B.; SANTANA, F. A.; S. JUNIOR, M. M.; MATOS, G. D.; SANTOS, W. N.L. A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 307-310, 2013.

GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A. Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, v. 18, p. 549-579, 2000.

KRUG, F. J.; **Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª ed. Piracicaba, p. 340, 2010.

LUVIELMO, M. M.; SCAMPARINI, A. R. P. Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. **Estudos tecnológicos**, v. 5, p. 50-67, 2009.

MERA, R.; TORRES, E.; Abalde, J. Sulphate, more than a nutrient, protects the microalga *Chlamydomonas moewusii* from cadmium toxicity. **Aquatic Toxicology**, v. 148, p. 92-103, 2014.

OLIVEIRA, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 174-182, 2003.

ORESTE, E. Q.; OLIVEIRA, R. M.; NUNES, A. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. New design of cold finger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 5-9, 2013.

WELZ, B; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry** – 3ª ed., Completely Revised Editionm -WILEY-VCH Verlag GrnbH, 1999.