

AVALIAÇÃO DO REAGENTE UNIVERSOL[®] NA SOLUBILIZAÇÃO DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS E DETERMINAÇÃO DE Pb POR GF AAS

RICHARD MACEDO DE OLIVEIRA¹; SÉRGIO ELOIR TEIXEIRA WOTTER²;
ALEXANDER OSSANES DE SOUZA²; JOSÉ BENTO BORBA DA SILVA³;
ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO⁴.

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

O principal objetivo ao propor método analítico é realizar um preparo de amostra capaz de permitir a determinação de uma ou mais espécies químicas em diferentes matrizes com composições distintas, fornecendo assim, resultados confiáveis. A grande maioria dos equipamentos de análise apenas permite a introdução da amostra em sua forma líquida (KRUG, 2008). Neste sentido, encontra-se na literatura a ampla utilização da decomposição de amostras por via úmida, utilizando ácidos inorgânicos fortes, com grande potencial oxidante e uso de uma etapa de aquecimento. Normalmente os melhores resultados são encontrados quando as decomposições são realizadas em sistemas fechados, por exemplo, em forno micro-ondas científico (NEMATÍ, 2010).

Entretanto, estes processos exigem a utilização de reagentes ultra puros, equipamentos sofisticados e caros, podendo causar riscos de contaminação da amostra devido a sua extensiva manipulação e, além disto, pode ocorrer a perda de elementos voláteis, como por exemplo Pb, quando se utiliza sistemas abertos (MATUSIEWICZ, 2010).

Desta forma, a utilizações de métodos alternativos para o preparo de amostras, que possam contornar estes inconvenientes se tornam atrativos. Entre estes métodos, destaca-se a solubilização em meio alcalino, para amostras biológicas, utilizando reagentes como o Hidróxido de Tetrametilamônio (TMAH). Assim, a determinação de elementos voláteis se torna possível, pois não há a necessidade da utilização da etapa de aquecimento para a solubilização da amostra, não havendo riscos da perda dos analitos por volatilização, além de melhorar o desempenho da técnica de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), pois alia o caráter da técnica na determinação direta com a simplicidade da amostragem líquida, uma vez que a solubilização fornece a solução da amostra um aspecto de suspensão (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 menor tempo e com maior eficácia quando comparado, por exemplo, com o TMAH (CLUDINO, 2013). Para a quantificação de Pb, destaca-se a técnica de GF AAS, por ser uma técnica sensível, com detectabilidade na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ (WELZ, 1999).

A partir desta breve introdução, o objetivo do presente trabalho é avaliar a eficiência de solubilização de amostras biológicas utilizando o Universol[®], comparando os resultados para o Pb obtidos por GF AAS, com um método já consolidado, no caso utilizando o TMAH. Foram avaliados os parâmetros de

solubilização, como o tempo, além da precisão e exatidão entre os dois métodos estudados.

2. METODOLOGIA

No preparo das solubilizações em meio de TMAH e de Universol®, foram pesados 100 mg de uma Amostra de Referência Certificada (CRM), NIST 2976 (tecido muscular) diretamente em frascos de polietileno de 14 mL. Em seguida foram adicionados 500 µL do reagente TMAH no frasco 1 e o mesmo volume de Universol® no frasco 2. O frasco 1 contendo TMAH foi deixado em repouso durante a noite (*overnight*) e o frasco 2 ficou em repouso por aproximadamente 3 h, com eventuais agitações manuais, tempo suficiente para a total solubilização da amostra, sem a utilização de aquecimento para os dois procedimentos. Após a solubilização os frascos foram aferidos até 14 mL com água desionizada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhorar a dectabilidade do GF AAS, fez-se otimizações de tempo e temperatura de duas principais etapas, denominadas como pirólise e atomização.

Foram feitos dois estudos de temperatura e tempo. Para o primeiro estudo foram adicionados 20 µL de um padrão de 30 µg L⁻¹ de Pb, juntamente com 5 µL de Pd + 3 µL Mg(NO₃)₂, como modificador químico, sob a plataforma de L'vov, utilizando o amostrador automático do instrumento e para o segundo estudo foram adicionados 20 µL amostra juntamente com 5 µL de Pd + 3 µL de Mg(NO₃)₂.

A partir destas otimizações, as temperaturas de pirólise e atomização que permitiu melhores sinais de absorvância para a determinação de Pb nas amostras biológicas em meio de TMAH e Universol®, foram de 900 e 1800°C.

Assim, a Tabela 1 apresenta as temperaturas otimizadas para a obtenção dos melhores sinais de absorvância para pirólise e atomização, nos dois métodos de solubilização estudados.

Tabela 1: Programa de temperatura e tempo utilizado para as determinações de Pb em amostras biológicas por GF AAS após solubilização com TMAH e Universol®.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo de permanência (s)	Vazão de gás (mL min ⁻¹)
Secagem 1*	100	10	30	250
Secagem 2*	130	10	30	250
Pirólise	900	10	20	250
Atomização	1800	0	5	0
Limpeza*	2450	1	3	250

* Etapas recomendados pelo fabricante do equipamento;

Os parâmetros de mérito encontrados para o Pb em meio de TMAH e de Universol®, estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de mérito para a determinação de Pb por GF AAS.

R	Faixa linear (até, $\mu\text{g L}^{-1}$)	a ($\text{L}^{-1} \mu\text{g}$)	LD ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)
TMAH				
0,994	60,0	0,0014	7,03	23, 43
Universol®				
0,992	60,0	0,0012	2,59	8, 64

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

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 disso, o Universol® apresentou menores LD e LQ quando comparado ao TMAH, em virtude desde reagente fornecer uma melhor precisão.

Após a avaliação dos parâmetros de mérito, fez-se as quantificações de Pb na amostra CRM de músculo bovino (NIST 2976), os quais estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração obtida para o Pb na amostra de CRM para os diferentes métodos de solubilização e posterior determinação por GF AAS.

Amostra	Valor Certificado mg Kg^{-1} , $x \pm \text{SD}$	Valor obtido $x \pm \text{SD}$, mg Kg^{-1} (RSD, %)	
		TMAH	Universol®
NIST 2976	$1,19 \pm 0,18$	$1,18 \pm 0,15$ (12,9)	$1,21 \pm 0,04$ (3,32)

Como pode-se observar, as concentrações encontradas para Pb foram concordantes com o valor certificado, apresentando assim uma boa exatidão para os dois métodos avaliados. Foram obtidas recuperações da quantificação de Pb na CRM, obtendo-se valores de 99 e 101%, para TMAH e Universol®, respectivamente.

Além disso, ótimas precisões foram obtidas, principalmente quando se utiliza o reagente Universol®, apresentando um valor de desvio padrão relativo (RSD) de apenas 3,3 %, mesmo para um procedimento em que os concomitantes da matriz não tenham sido eliminados durante o preparo da amostra.

4. CONCLUSÕES

Os estudos mostraram que os dois métodos estudados para o preparo de amostras biológicas por solubilização, se mostraram eficientes, apresentando resultados exatos e precisos. Desta forma, o Universol® mostrou potencialidades para ser utilizado em novos métodos de preparo de amostra de origem orgânica, pois mostrou ter um poder de solubilização mais eficiente, com um menor tempo de repouso quando comparado com o tradicional uso do TMAH, fornecendo um desempenho analítico similar, mas apresentou uma melhor precisão nas determinações de Pb por GF AAS.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CLUDINO, M. O.; SOUZA, C. C.; DONNICI, C. L.; BEINNER, M. A.; SILVA J. B. 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.

F. J. Krug, Métodos de Preparo de Amostras; Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1ª Ed. Piracicaba, 2008.

MATUSIEWICZ, H.; STANISZ, E. Evaluation of high pressure oxygen microwave-assisted wet decomposition for the determination of mercury by CV AAS utilizing UV-induced reduction. **Microchemical Journal**, vol. 95, p. 268–273, 2010.

NEMATI, K.; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R. B.; SOBHANZADEH, E.; LOW, K. H. Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 182, p. 453-459, 2010.

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.

Welz, B.; Sperling, M.; Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.