

Desenvolvimento de método para a determinação de Cd em amostras de xantana utilizando técnicas espectrométricas

¹BRUNA MALAQUIAS JADO; ²ALEXANDER OSSANES DE SOUZA; ²CAMILA CORRÊA PEREIRA; ²ELIÉZER QUADRO ORESTE; ²MARIANA ANTUNES VIEIRA; ³ADRIANE MEDEIROS NUNES

¹Universidade Federal de Pelotas, LaabMeeQuiui/CCQFA- brumalaquias@outlook.com

²Universidade Federal de Pelotas, LabMeQuiabMeui/CCQFA – alexander.souza@hotmail.com; camila.cpereira@hotmail.com; eliezerquadro@gmail.com; maryanavieira@hotmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

A goma xantana é um heteropolissacarídeo sintetizado por bactérias fitopatogênicas do gênero *Xanthomonas*. A goma xantana possui vasta aplicabilidade na indústria alimentícia, como espessante, emulsificante, estabilizante, agente de suspensão para molhos, produtos instantâneos, sobremesas, produtos lácteos e sumo de frutas. Neste contexto é extremamente importante garantir que a goma xantana esteja livre de contaminações, principalmente metais tóxicos como cádmio (Cd), devido a diversas doenças que esse metal pode causar a população. Geralmente a quantidade de metais tóxicos encontra-se em nível traço, sendo assim é necessário utilizar um cuidadoso preparo da amostra e uma técnica de determinação sensível, para garantir que se tenha um bom controle de qualidade e se possível que atenda a especificação do Committee on Food Chemicals Codex que indica que a concentração de Cd não deve ultrapassar $20 \mu\text{g g}^{-1}$.^{1,2,3}

A etapa de preparo de amostra é uma das mais importantes na análise química, pois esta etapa está sujeita a erros e consome mais tempo que as demais. A decomposição ácida é uma alternativa para esta etapa, podendo ser realizada em sistema aberto ou fechado, sendo que o uso de sistemas abertos que utilizem temperaturas elevadas mostram-se inadequadas, pois há perda de ácido e analito por volatilização. O equipamento recomendado pela literatura para decomposição ácida em frasco fechado é o forno micro-ondas, porém nem todos os laboratórios dispõem deste tipo de equipamento, este fato deve-se ao seu alto custo. Recentemente, o uso de sistemas de refluxo adaptados a tubos digestores para a preparação de amostras vem se apresentando como uma alternativa aos métodos convencionais. Estes sistemas baseiam-se no uso de um tubo de vidro (dedo frio) adaptado aos tubos digestores, os quais são preenchidos com água, sendo esta continuamente circulada com o objetivo de promover o resfriamento do sistema, o que conseqüentemente proporciona o refluxo da solução.^{4,5}

Para que uma amostra seja analisada no espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) de forma eficiente, ou seja, na melhor condição de trabalho, se faz necessário uma otimização das temperaturas de cada etapa do programa de aquecimento, sendo elas a secagem, a pirólise, a atomização e a limpeza. Esta otimização tem como objetivo principal eliminar possíveis interferências provenientes da natureza da amostra, possibilitando uma maior volatilidade da matriz durante a etapa de pirólise. Sendo assim, para

uma maior estabilidade térmica do analito, utilizam-se modificadores químicos, os quais permitem uma temperatura de pirólise mais elevada para que haja uma boa eliminação da matriz, diminuindo assim os possíveis interferentes.⁵

Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a aplicabilidade de um sistema de refluxo para a mineralização de amostras de goma xantana, bem como definir as melhores condições de trabalho e o melhor modificador químico a se utilizar no GF AAS, para a determinação de Cd.

2. METODOLOGIA

Para o preparo de amostra foram utilizadas três amostras de goma xantana comercial para posterior determinação de Cd.

Para a decomposição foram pesados aproximadamente, 100 mg de amostra diretamente no tubo digestor e a estes foram adicionados 5 mL de ácido nítrico bidestilado, as soluções foram levadas até um bloco digestor onde os tubos foram acoplados ao sistema de refluxo. A temperatura do bloco foi elevada até 220°C e o tempo de permanência foi de três horas. Após este período, esperou-se que as soluções esfriassem para avolumá-las a 10 mL com água deionizada.

Com o intuito de obter uma melhor resposta analítica para quantificação do respectivo analito, foi feito um estudo para definir a melhores temperaturas de trabalho, tanto em meio aquoso, como na presença da amostra, para as etapas de pirólise e atomização do GF AAS. Este estudo foi feito com adição do analito em concentração conhecida, onde foi avaliado também o modificador mais adequado para análise. O estudo foi feito através da análise e comparação das curvas de pirólise obtidas.

3. RESULTADOS

A temperatura de pirólise foi estudada para Cd tanto em meio aquoso, quanto em meio na presença da amostra (Figura 1), e também na presença de diferentes modificadores (Figuras 3, 4 e 5).

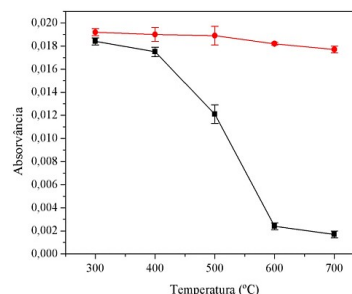
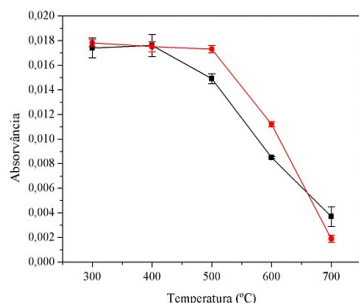


Figura 1: Curva de pirólise para 0,5 µg L⁻¹ de Cd em meio aquoso (-■-) e na presença da amostra (-●-) sem adição de modificador químico.

Figura 2: Curva de pirólise para 0,5 µg L⁻¹ de Cd em meio aquoso (-■-) e na presença da amostra (-●-) com adição de 5 µg de Pd(NO₃).

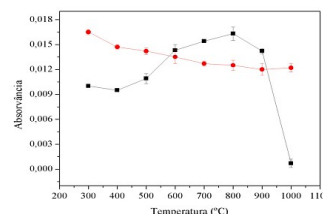
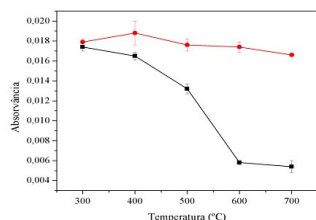


Figura 4: Curva de pirólise para $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd em meio aquoso (-■-) e na presença da amostra (-●-) com adição de $50 \mu\text{g}$ de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Figura 3: Curva de pirólise para $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd em meio aquoso (-■-) e na presença da amostra (-●-) com adição de $5 \mu\text{g}$ de $\text{Pd}(\text{NO}_3)$ + $3 \mu\text{g}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)$.

Dentre os modificadores estudados, o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ foi o que apresentou maior similaridade nos sinais de absorvância para o analito nos dois meios em estudo, garantindo uma estabilidade térmica do analito também em meio aquoso, o que não foi observado na presença dos demais modificadores. Sob estas condições, também foi estudada a melhor temperatura de atomização. Através destes estudos pode-se verificar que as melhores condições foram de 800 e 900 °C para a pirólise e 1250 e 1400 °C para atomização de Cd (Figura 5).

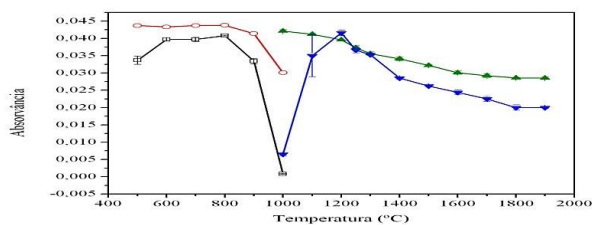


Figura 5: Curva de pirólise (aberto) e atomização (sólido) para $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd em meio aquoso (-□-) (-▼-) e na presença da amostra (-○-) (-▲-) com a adição de $50 \mu\text{g}$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador químico.

Os parâmetros de mérito obtidos para a curva de calibração para Cd por GF AAS, a partir do método proposto estão apresentados na Tabela 1. Como pode ser observado, o valor do coeficiente de correlação linear (R^2) foi superior a 0,99, atestando a boa linearidade do método, referente à faixa linear específica para o analito.

Tabela 1: Parâmetros de mérito para determinação de Cd em goma xantana por GF AAS.

Analito	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	A ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	LD (ng g^{-1})	LQ (ng g^{-1})	R^2
Cd	2,5 - 10	0,0471	2,2	7,1	0,999

α : coeficiente de correlação angular da curva; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; R^2 : coeficiente de correlação linear

Para fins de validação do método empregado, testes de adição e recuperação do analito foi realizado e, os resultados obtidos foram satisfatórios. De acordo com Tabela 2, pode-se verificar uma faixa de recuperação que varia de 90 a 101 % para o analito, mostrando uma boa exatidão do método, além de os RSDs menores que 10%, o que evidencia uma boa precisão do método.

Tabela 2: Resultados analíticos das adições e recuperações para Cd na amostra de Xantana Comercial A.

Amostra	Concentração (ng g^{-1})*	Recuperação (%)
Cd		
Sem adição	8,1 \pm 0,6 (7,3)	-
Adição 500 ng g^{-1}	506,5 \pm 47,3 (9,3)	101
Adição 750 ng g^{-1}	690,2 \pm 33,9 (4,9)	92
Adição 1000 ng g^{-1}	1007,3 \pm 23,4 (2,3)	101

* média \pm desvio padrão (desvio padrão relativo)

Foi realizada a determinação de Cd para outras duas amostras de goma xantana comercial, a qual a sua concentração ficou abaixo do LD.

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos, pode-se observar que a metodologia proposta mostrou-se eficiente. O uso do sistema de refluxo adaptado ao bloco de digestão convencional foi eficaz para a completa mineralização das

amostras em meio de ácido nítrico, evitando também perdas do analito por volatilização, pois se trata de um sistema “semifechado”.

Cabe salientar que, o valor de limite de quantificação para Cd encontra-se de acordo aos limites máximos estabelecidos pela legislação para xantanas, possibilitando o emprego do método no monitoramento deste analito, o que irá contribuir de forma significativa no controle de qualidade dessas amostras.

5. REFERÊNCIAS

[1] CANILHA, L.; SILVA, D. D. V.; CARVALHO, W.; MANCILHA, I. M.. Aditivos alimentares produzidos por via fermentativa Parte 3: Polissacarídeos e enzimas. **Revista Analytica**, p. 32 - 41, 2005.

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

[3] WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3^aed. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

[4] ORESTE, E. Q.; OLIVEIRA, R.; NUNES, A. M.; VIEIRA, M. A. ; RIBEIRO, A. S. . Sample preparation methods for determination of Cd, Pb and Sn in meat samples by GFAAS: use of acid digestion associated with a cold finger apparatus versus solubilization methods. **Analytical Methods**; v. 5, p. 1590, 2013.