

DETERMINAÇÃO DE FLÚOR EM ALIMENTOS UTILIZANDO A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE FONTE CONTÍNUA DE ALTA RESOLUÇÃO USANDO FORNO DE GRAFITE (HR-CS-GF MAS)

Henrique A. Rech¹, Felipe A. Silva¹, Sindy R. Krzyzaniak², Mariele S. Nascimento², Michele S. P. Enders², Rochele S. Picoloto³

1. Estudante de Iniciação Científica da UFSM

2. Estudante de Pós-Graduação do Departamento de Química da UFSM

3. Pesquisadora no Departamento de Química da UFSM / Orientador

Neste trabalho foi desenvolvido um método para a determinação de F por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS-MAS) e forno de grafite. O método desenvolvido foi aplicado para a determinação do halogênio em amostra de alimento. A determinação de F por HR-CS-GF MAS foi baseada na medida da absorção molecular da molécula diatômica de CaF formada em fase vapor, na presença de um excesso de modificador químico. As temperaturas de pirólise e vaporização ajustadas no forno de grafite foram 900 e 2100 °C. As medidas de absorbância para F foram feitas em 606,440 nm. Para a determinação de F, a calibração do equipamento foi feita com soluções de referência aquosas. A exatidão do método proposto foi avaliada pela determinação de F em CRMs e por comparação com a determinação por métodos independentes, (IC e ISE), após a decomposição por combustão iniciada por micro-ondas. Os resultados obtidos para F em amostras de leite em pó foram concordantes com os valores certificados e com resultados obtidos por outras técnicas independentes.

Palavras-chave: Amostragem direta; leite em pó; quantificação.

Apoio financeiro: PIBIC-CNPq

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFSM

Introdução:

O flúor (F) é considerado essencial para os seres humanos, sua ação benéfica na prevenção de cáries dentárias é conhecida mundialmente. Contudo, a ingestão de elevadas quantidades desse elemento pode acarretar em prejuízos, como doenças em ossos e dentes. As fontes de F mais usadas são os cremes dentais e alimentos. A determinação de F, geralmente é feita por potenciometria usando eletrodo íon-seletivo (ISE) para fluoreto e por cromatografia de íons (IC). Entretanto, essas técnicas necessitam anteriormente de uma etapa de preparo de amostra, que é necessária para obter o íon em uma solução adequada para análise. No entanto, os métodos de preparação de amostra podem ser demorados, requerem uso de reagentes e são propensos a perdas de analitos (volatilização, por exemplo) ou contaminação.

Alternativamente, o desenvolvimento de estudos baseados na espectrometria de absorção molecular em forno de grafite (GF-MAS) permitiu a determinação de flúor em baixa concentração. A técnica envolvendo a absorção molecular em fase vapor foi desenvolvida em meados de 1970, principalmente, para a determinação de não metais, como fósforo, enxofre e halogênios. Essa técnica baseia-se na absorção de moléculas diatômicas formadas entre um elemento não metálico e um metal em fase vapor que apresentam bandas de absorção molecular muito finas, comparadas às linhas atômicas. Por meio da GF-MAS e empregando espectrômetros de baixa resolução, pode-se quantificar F, Cl, Br e I usando uma lâmpada de cátodo oco (HCL) com emissão de radiação no respectivo comprimento de onda de absorção da molécula. Recentemente, com o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite as lâmpadas de HCL foram substituídas pelo uso de uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão. Essa lâmpada emite radiação intensa de 185 a 900 nm, permitindo a utilização de uma única fonte para toda faixa espectral. O monocromador, de alta resolução, permite separar mais eficientemente a linha de absorção do analito das linhas dos interferentes, praticamente resolvendo todos os problemas de interferência espectral que comprometiam a utilização dos equipamentos de baixa resolução. Além disso, espectrômetros de absorção atômica mais modernos permitem também a amostragem direta de sólidos para a determinação de halogênios em amostras biológicas dispensando a aplicação de uma etapa de digestão de amostras, previamente à determinação dos analitos.

Com base nas considerações acima, no presente trabalho foi feito o desenvolvimento de um método empregando MAS para a determinação de F em amostras de leite em pó, usando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua em forno de grafite. O desafio analítico proposto no presente trabalho consiste em fazer a introdução de amostras sólidas diretamente no forno de grafite para determinação de F em amostras biológicas sem a necessidade de aplicação de uma etapa prévia de decomposição de amostra. A exatidão do método foi avaliada pelo uso de materiais de referência certificados (CRMs) e pela comparação com resultados obtidos por técnicas alternativas.

Metodologia:

Para a realização deste trabalho, usou-se o equipamento de forno de grafite, modelo ContrAA 700, que possui uma fonte de fluxo contínuo de alta resolução com espectrometria de absorção atômica (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com um atomizador de tubo de grafite aquecido transversalmente. O instrumento usa uma lâmpada com arco curto de xenônio de 300 W, operando em modo hot-spot, como fonte de radiação contínua, um monocromador duplo de alta resolução composto por um prisma pré e um monocromador de escala echelle, fornecendo uma largura espectral de banda por pixel de cerca de 1,5 pm a 200 nm, e uma carga linear acoplada a um detector de matriz de dispositivo (CCD) com 588 pixels, dos quais 200 são usados de forma analítica, exibindo a proximidade espectral da análise linha em alta resolução.

Para gerar espécies diatômicas contendo F, a escolha de um metal para reação com F requer algumas precauções. Primeiro, o analito (flúor) deve reagir facilmente com o metal em uma fase condensada que não pode ser removido do forno a baixas temperaturas durante a etapa da pirólise. Além disso, as espécies diatômicas formadas entre F e o metal no passo final da formação da molécula deve ser estável o suficiente para medir sua absorção. Além disso, a sensibilidade deve ser alta o suficiente para detectar as baixas concentrações de F nas amostras estudadas. Por este propósito, Ga, Al, Mg e Ca foram usados como elementos formadores de moléculas. No entanto, o metal escolhido deve ser disponível e barato, e sua concentração em amostras não deve ser excessiva, pois assim a quantidade total poderá exceder o limite superior do intervalo linear.

As funcionalidades das linhas de CaF foram investigadas na literatura e 606,440 nm foi selecionado o comprimento de onda mais apropriado. Essa linha é uma parte da estrutura fina rotacional eletrônica de transição com energia de dissociação alta o suficiente para manter-se ligada durante a etapa de pirólise, dessa forma nenhuma investigação adicional foi feita sobre a seleção de comprimento de onda e 606,440 nm foi utilizado em toda a quantificação.

Resultados e Discussão:

Neste trabalho, a absorção molecular de CaF a 606,440 nm foi escolhida para a determinação de flúor em amostras de alimentos por HR-CS-GF MAS usando amostragem direta. Todos os experimentos foram feitos em um espectrômetro de absorção atômica de fonte contínua de alta resolução Analytik Jena ContrAA 700. Parâmetros, como o programa de temperatura e a massa de Ca, foram avaliados visando obter a formação da molécula de CaF, visto que essa foi a molécula diatômica que melhor se adequou para a quantificação do flúor.

Para o método de HR-CS-GF MAS proposto, foram utilizados 10 µL de solução padrão ou 1 mg de leite em pó, acrescidos de 10 µL de uma solução de 4 g L⁻¹ de Ca (obtido a partir da solução de nitrato de cálcio e usado tanto como modificador como formador de molécula). Soluções e amostras sólidas foram pipetadas e/ou pesadas diretamente na plataforma de grafite. O recobrimento da plataforma de grafite foi feito com zircônio e foram utilizados 20 µL de uma solução 1 g L⁻¹ Zr (como nitrato), que foram pipetados diretamente na plataforma a qual foi seca e depois tratada termicamente a 1100 °C por 10 s. O procedimento foi repetido 10 vezes. As temperaturas otimizadas para pirólise e vaporização foram 900 e 2100 °C, respectivamente. Finalmente, o método proposto foi aplicado para amostras de leite em pó e os valores obtidos foram comparados com valores de referência (obtidos pela técnica de IC após a decomposição pelo método de combustão iniciada por micro-ondas (MIC)), os quais não apresentaram diferença estatística significativa. Por fim, foram avaliados o limite de detecção, o limite de quantificação, a massa característica e a faixa linear e os valores obtidos foram de 0,72 ng, 2,4 ng, 50,6 pg e 50 ng, respectivamente.

Conclusões:

O uso da MAS com vaporização em forno de grafite mostrou-se adequada para a determinação de F em leite em pó. Nesse trabalho foi possível utilizar um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite para fazer a amostragem direta de sólidos. O uso da amostragem direta de sólidos contribuiu para tornar a técnica ainda mais simples e rápida, principalmente, por dispensar a aplicação de um procedimento de digestão de amostras, previamente à etapa de determinação.

Para F foram obtidas as curvas de pirólise e vaporização usando soluções de referência aquosas e amostra sólida, pois o comportamento térmico foi muito semelhante com o uso de ambas. Por isso a curva de calibração foi feita com o uso de padrões aquosos. As temperaturas de pirólise e vaporização foram de 900 e 2100 °C, respectivamente. A m₀, LOD e LOQ foram 50,6 pg, 0,72 e 2,4 µg g⁻¹, respectivamente. A exatidão foi avaliada pela comparação com os resultados empregando a ICP-MS e ISE após a decomposição das amostras por MIC. Por fim, é importante salientar que o método proposto foi adequado para a determinação de flúor em leite em pó, mostrando-se promissor para ser utilizado para a determinação de halogênio em outros tipos de materiais.

Referências bibliográficas

PICOLOTO, Rochele S. **Determinação de halogênios em amostras biológicas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite.** 99 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

Ozbek, N., Akman, S., **Method Development for the Determination of Fluorine in Water Samples via Molecular Absorption of CaF Using A High-Resolution Continuum Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometer**, E3S Web of Conferences 1, 05006 (2013)

Morés, S., Monteiro, G. C., Santos, S. F., Carasek, E., Welz, B., **Determination of fluorine in tea using high-resolution molecular absorption spectrometry with electrothermal vaporization of the calcium mono-fluoride CaF**, *Talanta* 85 (2011) 2681-2685