

## ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO TUBULAR NA CHAMA E AEROSSOL TÉRMICO (TS-FF-AAS): COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS SELÊNIO E COBALTO

Rosini, F.<sup>1</sup>; Donati, G. L.<sup>1</sup>; Nascentes, C. C.<sup>2</sup>; Arruda, M. A. Z.<sup>3</sup>; Nogueira, A. R. A.<sup>4</sup>;

Nóbrega, J. A.<sup>1</sup>

fabi@dq.ufscar.br

<sup>1</sup>Grupo de Análise Instrumental Aplicada, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos; <sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais; <sup>3</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas; <sup>4</sup>Embrapa Pecuária Sudeste

O selênio é um elemento que pode ser essencial ou tóxico para seres humanos dependendo da concentração e da forma química em que se encontra. No passado não havia informações sobre doenças crônicas irreversíveis ou morte provocada por contaminação pelo selênio ou por seus compostos.<sup>(1)</sup> Atualmente sabe-se que a ingestão excessiva desse elemento causa distúrbios gastrointestinais, alterações no sistema nervoso, perda de cabelo e unhas. Por outro lado, a deficiência de selênio pode causar a doença de Keshan, caracterizada pelo alargamento e enrijecimento do coração com conseqüente insuficiência cardíaca.<sup>(2)</sup> Em baixas concentrações, o selênio contribui para a formação de ossos e dentes e ajuda na prevenção de alguns tipos de câncer como os de mama e os gastrointestinais.<sup>(3)</sup> O cobalto é parte integrante da cianocobalamina (vitamina B12) sendo considerado, portanto, um elemento essencial para o bom funcionamento do organismo humano. Por outro lado, o excesso deste elemento pode resultar em náuseas, vômitos e até sérios problemas cardíacos. Assim, é desejável um método capaz de quantificar esses elementos em amostras biológicas que seja simples, rápido e econômico. A espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico (TS-FF-AAS) é uma técnica simples e de baixo custo, que possibilita um aumento considerável em sensibilidade quando comparada com a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).<sup>(4)</sup> Neste trabalho, determinou-se cobalto em amostras biológicas e avaliou-se a viabilidade da determinação de selênio por essa técnica.

Para o elemento selênio, um planejamento experimental foi proposto com o objetivo de estabelecer uma condição de operação na qual máxima sensibilidade fosse obtida. Para isso estudou-se o tipo de carregador (ar e água), altura de observação em relação à base do queimador (0,3 e 1,5 cm), volume de amostra injetado (150 a 600 µL) e a composição da chama (estequiométrica e oxidante) usando uma solução padrão de Se (4,0 mg/L) em HCl (0,14 mol/L). A melhor condição obtida foi: água como carregador, altura de observação 1,5 cm, volume de amostra 600 µL e chama oxidante. Nas condições ótimas de operação obteve-se um limite de detecção de 8,70 µg.L<sup>-1</sup>, enquanto que para a técnica de FAAS, o LOD obtido foi de 832 µg.L<sup>-1</sup>, utilizando-se para a curva de calibração, solução padrão de Se (IV) em meio de HNO<sub>3</sub> (0,14 mol/L). Dificuldades estão ocorrendo para a determinação desse elemento por TS-FF-AAS, principalmente pelo baixo comprimento de onda no qual o selênio absorve (196,0 nm), que tipicamente causa um elevado sinal de fundo e, também pela necessidade de utilizar chama oxidante, que causa a deterioração do tubo atomizador, diminuindo a vida útil e a repetibilidade dos sinais. Outros fatores críticos são a baixa concentração de Se presente nas amostras, que exige uma alta sensibilidade da técnica e mínimas diluições. Entretanto, a elevada acidez dos digeridos prejudica a atomização do elemento. Ocorrem também interferências que outros concomitantes podem causar no sinal analítico. Para verificar o efeito dos concomitantes sobre o sinal de absorbância integrada, um estudo de interferentes foi proposto, fixando-se a concentração de Se em 100 µg/L (meio: 0,14 mol/L de HNO<sub>3</sub>) e aumentando-se a concentração dos concomitantes até uma concentração 100 vezes maior que a de Se. Os elementos utilizados para esse estudo foram: Na, K, Ca, Mg e Mn e observou-se que alguns deles (Ca, Na e K) interferiram negativamente e outros (Mg e Mn) causaram uma interferência positiva sobre sinal analítico. Uma estratégia alternativa para corrigir esses efeitos, seria a aplicação do método das adições de analito.

Devido à baixa volatilidade do cobalto e às baixas concentrações desse elemento em amostras biológicas, foi utilizado um procedimento de pré-concentração por ponto nuvem<sup>(5)</sup> com pirrolidina ditiocarbamato de amônio (APDC) como agente complexante visando a formação do composto organometálico volátil e octilfenoxipolietoxietanol (Triton X-114) como surfactante (extração do complexo metálico da solução e pré-concentração). Para o preparo das amostras empregou-se um procedimento de extração com HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>.<sup>(6)</sup> Além da simplicidade, economia e segurança, essa estratégia viabilizou a separação de alguns interferentes importantes na determinação de cobalto tais como Fe(III) e Al(III). A combinação dos procedimentos de extração ácida, derivatização com APDC e pré-concentração por ponto nuvem possibilitou a determinação de baixas concentrações de cobalto nas amostras estudadas com rapidez, baixo custo e boa eficiência, uma vez que não requereu a digestão das amostras e melhorou significativamente o desempenho da FAAS. Por exemplo, a intensidade do sinal analítico de uma solução 100 µg.L<sup>-1</sup> de Co(II) é cerca de 80 vezes maior para o sistema proposto do que para o FAAS. Foi possível a determinação de cobalto em amostras biológicas por TS-FF-AAS com limites de detecção e quantificação de 2,1 µg.L<sup>-1</sup> e 7,0 µg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. A precisão, determinada como desvio-padrão relativo (n=10) para as respostas obtidas a partir de uma solução 100 µg.L<sup>-1</sup> de Co(II), foi de 5,8%. A exatidão foi checada por meio da determinação de cobalto em materiais de referência certificados (folhas de tomate – NIST 1573a e fígado bovino – NIST 1577b). Pela aplicação do teste-*t* verificou-se que não houve diferença significativa entre os teores determinados pelo método proposto e os valores certificados em um nível de 95% de confiança. O método foi aplicado na determinação de cobalto em amostras biológicas comerciais de origem vegetal (cenoura, beterraba, alface, chicória e repolho) e animal (fígado bovino, rim suíno, cérebro, vísceras e costelas bovinos).

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. A. Zingaro; W. C. Cooper; Selenium, New York, 1974, 655- 687.
2. E. N. Whitney, S. R. Rolfes, Understanding Nutrition, West Pub; Saint Paul, 1996, 494-495.
3. P.D. Whanger, *Brit. J. Nutr.* (2004), 91, 11-28.
4. A. Gáspár, H. Berndt; *Spectrochim. Acta Part B*, 55 (2000) 587-597.
5. D.L. Giokas, E.K. Paleologos, S.M. Tzouwara-Karayanni, M. I. Karayannis; *J. Anal. At. Spectrom.*, 16 (2001) 521-526.
6. M. Miyazawa, M. A. Pavan, M. F. M. Bloch; *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.*, 15 (1984) 141-145.

CNPq, CAPES e FAPESP