



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

DETERMINAÇÃO DE Cu, Fe, Mn e Zn NA AVALIAÇÃO DO ESTADO NUTRICIONAL DE ESPÉCIES OLEAGINOSAS ALTERNATIVAS.

Anderson dos Santos Greco¹; Jorge Luiz Raposo Junior²

UFGD-FACET, C. Postal 533, 79804-970 Dourados-MS, E-mail: andersongreco_@hotmail.com

¹Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/CNPq. ²Orientador, Professor Pesquisador FACET/UFGD.

RESUMO

Este trabalho descreve a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de folhas de espécies oleaginosas alternativas por meio da espectrometria de absorção atômica em chama. As amostras foram coletadas na época de florescimento, seguindo protocolo recomendado, na Fazenda Experimental da Faculdade de Ciências Agrárias da UFGD. As amostras foram submetidas à mineralização por via úmida em sistema aberto com aquecimento convencional (bloco digestor) empregando ácido concentrados. Foram obtidos LD e RSD de 8,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 1,2 % para Cu, 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 1,4 % para o Fe, 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 4,1 % para o Mn e 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 2,0 % para o Zn, respectivamente. As concentrações e desvio padrão dos microelementos Cu, Fe, Mn e Zn encontradas para o cartamo variaram entre $16,53 \pm 0,65 - 465,52 \pm 43,70 \mu\text{g L}^{-1}$ e para o as amostras de niger variaram entre $13,65 \pm 0,18 - 718,85 \pm 29,57 \mu\text{g L}^{-1}$.

Palavras-chave: Nutrição Mineral, Espécies Oleaginosa, Micronutriente.

INTRODUÇÃO

O agronegócio brasileiro é atualmente um setor moderno, próspero e competitivo devido ao crescente investimento no setor agroindustrial, e por isso é tido como propulsor da economia brasileira. Em 2012, cerca de 15% (51 milhões de hectares) das terras brasileiras agricultáveis foram destinadas a produção de grão/sementes, isso significa um incremento de 3,5% da área destinada em 2011¹. A região Centro-Oeste participa com um volume de cerca de 60,3 milhões de toneladas de grãos, e o Estado do Mato Grosso do Sul tem papel fundamental nestes valores².

Cerca de 5,6 milhões de toneladas de óleo produzidos anualmente originam-se da soja³. Dentre as espécies alternativas de oleaginosas de safrinha podemos destacar o niger, a

colza, o nabo forrageiro, o cártamo, a canola e o cártamo que despontam como plantas promissoras quanto ao potencial agrônomo, e poderiam ser aproveitadas para produção de óleo vegetal e/ou biodiesel.

Nos últimos anos houve um grande crescimento no desenvolvimento de métodos para o preparo de amostras e determinação por espectrometria atômica (AAS)⁴. Para esta determinação dos elementos por espectrometria de absorção atômica, a primeira etapa de todos os procedimentos é a digestão, onde o material sólido é digerido por meio de ácidos com auxílio de altas temperaturas com auxílio de um bloco digestor. Em seguida, o digerido final, ou seja, a solução amostra é introduzida no sistema de nebulização/queimador do equipamento para atomização, um processo ao qual a amostra é volatilizada e decomposta de forma que produza uma fase gasosa de átomos e íons⁸. Deste modo, ajustar os parâmetros analíticos de determinação no equipamento influencia diretamente na sensibilidade, precisão e exatidão do método^{8,9,10}. Sendo assim, este trabalho objetiva a determinação conjunta de Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de folhas de espécies oleaginosas alternativas por meio da espectrometria de absorção atômica em chama.

MATERIAIS E METODOS

O experimento foi conduzido na Fazenda Experimental de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Grande Dourados com as espécies oleaginosas selecionadas: niger (*Hyoscyamus niger*) e cártamo (*Carthamus tinctorius* L). Após a coleta das folhas, selecionadas ao acaso, estas foram previamente limpas para remoção de partículas (areia, terra etc.) e lavadas abundantemente com água. Em seguida levada à estufa para secagem por um período de 70 horas à temperatura de 70 °C. Após período de secagem as amostras foram brevemente moídas e armazenadas a temperatura ambiente em sacos plásticos identificados.

Ao final do procedimento de digestão, onde se envolveu a adição de ácidos a altas temperaturas, as amostras foram filtradas, com auxílio de papel de filtro quantitativo, para tubos de polipropileno e o volume completado com água deionizada. Todas as amostras foram mantidas em geladeira até o momento das análises.

A secagem das folhas das plantas oleaginosas foi feita em estufa (*Orion*[®] modelo 515), o procedimento de moagem foi realizado com o uso de moinho multiuso (*Tecnal*[®] modelo TE-631) e as amostras foram pesadas em balança analítica (*Bioprecisa*[®] modelo FA2104N). A determinação dos teores de Cu, Fe, Mn e Zn nas amostras foi realizada utilizando o espectrômetro de absorção atômica em chama AA 240FS (*Agilent Technologies*[®], EUA) utilizando lâmpadas de cátodo oco monoelementares. O bloco digestor (*Tecnal*[®], modelo TE-

007MP) foi utilizado para os procedimentos de decomposição das amostras em sistema aberto. Para a digestão destas amostras em bloco digestor foram pesadas 0,5000 g ($\pm 0,0001$ g) de amostra e adicionaram-se 4,5 mL de HCl e 1,5 mL de HNO₃. A mistura foi deixada em repouso por 12 horas (*overnight*) para uma pré-digestão. Em seguida as amostras foram submetidas a aquecimento lento em bloco digestor até 180 °C com adições de 1,0 mL de HNO₃ em 150°C e 165°C.

Após a digestão os digeridos finais foram filtrados em papel de filtro e transferidos para tubos de polipropileno de 50 mL, onde o volume foi completado para 25 mL com água ultrapura. As soluções do branco foram preparados pela adição apenas dos reagentes nas proporções descritas para o procedimento nos frascos de reação, e estes eram submetidos ao mesmo tratamento adotado.

As soluções analíticas de calibração multielementares contendo Cu, Fe, Mn, Zn foram preparadas com soluções padrão estoque monoelementar de 1000 mg L⁻¹ (SpecSol[®] SRM-682) nos intervalos 0,0 – 2,0 mg L⁻¹ (Cu), 0,0 – 8,0 mg L⁻¹ (Fe), 0,0 – 2,0 mg L⁻¹ (Mn) e 0,0 – 1,0 mg L⁻¹ (Zn) em meio de 1,0% (v/v) de HNO₃. As soluções estoque foram armazenadas em frascos de polipropileno (Nalgene[®], EUA) de alta densidade e mantidas em geladeira.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para dar início as leituras foi realizada a otimização dos parâmetros instrumentais – vazão do combustível (gás acetileno), vazão do oxidante (ar), corrente da lâmpada, tipo de queimador e taxa de aspiração – do equipamento para que fosse obtido a máxima sensibilidade nas medidas. Os parâmetros avaliados e otimizados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais do AA 240FS para determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em folhass oleaginosas.

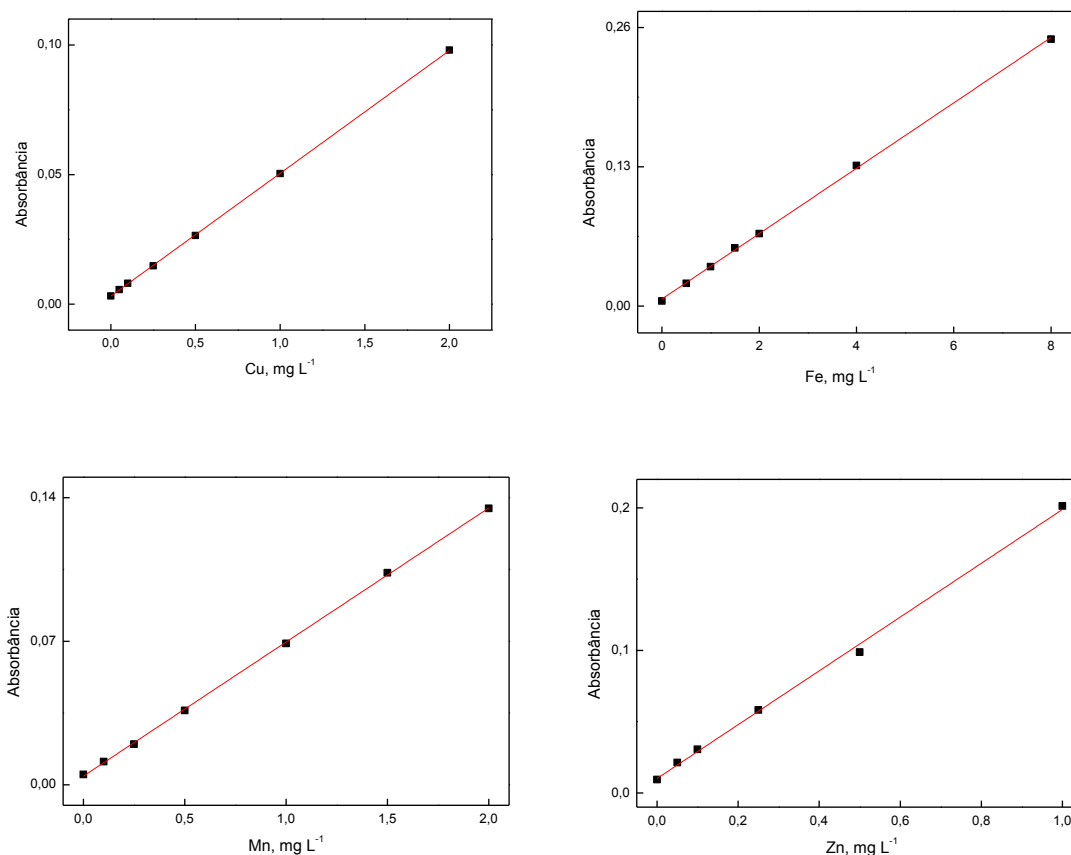
Parâmetros Instrumentais	Cu	Fe	Mn	Zn
Linha atômica (nm)	324,8	248,3	279,5	213,9
Corrente de lâmpada (mA)	4	5	5	5
Fenda de saída (nm)	0,5	0,2	0,2	1,0
Composição da chama	ar/Acetileno			
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	2,0			
Vazão de oxidante (L min ⁻¹)	13,0			
Queimador (mm)	100			
Taxa de aspiração (mL min ⁻¹)	5,0			

Fonte: Próprio autor

Após a otimização dos parâmetros instrumentais, foi efetuada uma calibração multielementar contendo Cu, Fe, Mn e Zn, para avaliar o intervalo de calibração linear para cada elemento empregando as linhas atômicas de maior sensibilidade, conforme descrito na Tabela 1.

Os intervalos lineares utilizados para a calibração e determinação dos elementos foram: 0,0 – 2,0 mg L⁻¹ (Cu), 0,0 – 8,0 mg L⁻¹ (Fe), 0,0 – 2,0 mg L⁻¹ (Mn) e 0,0 – 1,0 mg L⁻¹ (Zn). Com coeficientes de correlação linear acima de 0,9980, de acordo com a Figura 1.

Figura 1. Curvas de calibração obtidas para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de tecido vegetal por FAAS.



Fonte: Próprio autor

A avaliação dos parâmetros de determinação dos elementos foi feita por meio do cálculo dos principais parâmetros de confiabilidade analítica e estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Cu, Fe, Mn, Zn em folhas de oleaginosas por FAAS.

Elemento	Cu	Fe	Mn	Zn
Sensibilidade	0,0474	0,0305	0,0654	0,1888
R	0,9999	0,9995	0,9997	0,9980
LD, $\mu\text{g L}^{-1}$	8,0	15,0	5,0	3,0
RSD, %	1,2	1,4	4,1	2,0

Fonte: Próprio autor

Após estabelecer os parâmetros de maior sensibilidade para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn, as amostras foram digeridas utilizando o procedimento que empregou ácidos concentrados e aquecimento convencional em bloco digestor. Os resultados obtidos para a amostra de cártamo e niger estão descritos nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3. Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 3$) dos teores de Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de tecido vegetal de cártamo por FAAS.

Amostras	Elemento	$\mu\text{g g}^{-1}$
Cártamo	Cu	$16,53 \pm 0,65$
	Fe	$465,52 \pm 43,70$
	Mn	$34,90 \pm 0,89$
	Zn	$34,40 \pm 0,79$

Fonte: Próprio autor

Os teores de micronutrientes variaram de $16,53 \pm 0,65 - 465,52 \pm 43,70 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo observado que dentre os elementos os teores mais elevados foram para Fe $465,52 \pm 43,70 \mu\text{g g}^{-1}$. Em comparação o Cu apresentou os teores mais baixos $16,53 \pm 0,65 \mu\text{g g}^{-1}$.

Tabela 4. Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 3$) dos teores de Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de tecido vegetal de niger por FAAS.

Amostras	Elemento	$\mu\text{g g}^{-1}$
Niger	Cu	$13,65 \pm 0,18$
	Fe	$718,85 \pm 29,57$
	Mn	$66,63 \pm 2,69$
	Zn	$23,87 \pm 0,29$

Fonte: Próprio autor

Os teores de micronutrientes ($\mu\text{g g}^{-1}$) variaram de $13,65 \pm 0,18$ – $718,85 \pm 29,57$, sendo estes valores respectivamente para Cu e Fe, quanto a os outros elementos apresentaram bons resultados, tanto para o Zn quanto para Mn, em ambas as amostras de folhas.

Fazendo a comparação entre as duas oleaginosas estudadas observamos que o elemento Fe apresentou os teores mais elevados na amostra de cártamo e níger.

CONCLUSÃO

A metodologia empregada permitiu determinar o teor de Cu, Fe, Mn e Zn de forma sequencial nos digeridos e mostrou que o procedimento de digestão ácida foi eficiente.

REFERÊNCIAS

- [1] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Cereais, Leguminosas e Oleaginosas*. http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201202.pdf. Acesso em 06 maio de 2014.
- [2] Ministério da agricultura Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja/saiba-mais>. Acesso em 06 maio de 2014.
- [3] Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em: http://www.abiove.com.br/balanco_br.html. Acesso em 06 maio de 2014.
- [4] ALVAREZ, J.; MARCO, L. M.; ARROYO, J.; GREAVES, E. D.; RIVAS, R. Determination of calcium, potassium, manganese, iron, copper and zinc levels in representative samples of two onion cultivars using total reflection X-ray fluorescence and ultrasound extraction procedure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.58, p. 2193-2189, 2003.
- [8] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª Ed., São Paulo: Trad. de M.T. Grassi, Cengage Learning, 2006.
- [9] VOGEL, A. I.; JEFFERY, G. H. *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. 5ª Ed., Harlow: Longman Scientific & Technical, 1989.
- [10] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. PASQUINI, C. *Princípios de análise instrumental*. 6ª Ed., São Paulo: Bookman, 2009.