

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM PLANTAS MEDICINAIS USANDO ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA¹

*DETERMINATION OF CADMIUM IN MEDICAL PLANTS USING
THE DIRECT ANALYSES OF SOLID THINGS BY ATOMIC ABSORP-
TION SPECTROSCOPY IN FLAMES*

**Marcelo dos Santos², Edson Irineu Muller³,
Ana Paula Fleig Saidelles³, Sergio Roberto Mortari³ e
Erico Marlon de Moraes Flores⁴**

RESUMO

Um procedimento para a determinação de Cd em amostras medicinais foi desenvolvido. As amostras foram introduzidas em uma célula de quartzo aquecida por uma chama de ar-acetileno. As calibrações foram feitas com material de referência certificado, utilizando massas diferentes. Os sinais transientes para o Cd foram integrados totalmente em 10 s. A massa característica para o Cd encontrada foi de 58 pg. Os resultados foram considerados satisfatórios quanto à exatidão (entre 93 e 102%) e à precisão (DPR melhor de 10%). O sistema proposto é simples e pode, facilmente, ser adaptado aos espectrômetros convencionais, o que permite a determinação de 80 amostras por hora, excluindo as etapas de preparação das amostras (secagem, moagem e pesagem).

Palavras-chave: plantas medicinais, análise direta de sólidos, cádmio.

ABSTRACT

One procedure to the determination of Cd in medical samples was developed. The samples were introduced in a quartz cell heated by an air-acetylene flame. The calibration were made with material of certificated reference, using different mass. The transient signs to the Cd were totally integrated in 10 s. The found characteristic mass to

¹ Trabalho Final de Graduação - TFG.

² Acadêmico do Curso de Farmácia - UNIFRA.

³ Coorientador - UNIFRA.

⁴ Orientador - UFSM.

20 *Disciplinarum Scientia*. Série: Ciências da Saúde, Santa Maria, v. 6 , n. 1, p.19-25, 2005. *the Cd was of 58pg. The results were considered satisfactory related to the exactness (between 93 and 102%) and to the preciseness (DPR better than 10%). The proposed system is simple and can, easily, be adapted to the conventional spectrometers, allowing the determination of 80 samples per hour, excluding the steps of the samples preparation (dryment, milling and weighing).*

Keywords: *medical plants, direct analyses of solid things, cadmium.*

INTRODUÇÃO

O uso de plantas na medicina popular vem aumentando e estima-se um crescimento de 10 a 20% ao ano. Além disso, aproximadamente, vinte bilhões de dólares serão envolvidos na produção e na comercialização de plantas medicinais com os seus derivados (RATES, 2001). De acordo com a organização mundial de saúde, 80% da população mundial consome plantas medicinais extensivamente. Entretanto, dependendo da origem e do tipo da cultura, alguns contaminantes podem estar presentes e em níveis que poderiam causar riscos para a saúde humana (MAMANI et al., 2005). O metal cádmio (Cd), frequentemente, é encontrado como contaminante nas plantas, sendo necessário, antes da comercialização, fazer o seu controle (MOHAMED et al., 2003).

Para o controle de qualidade, técnicas com grande sensibilidade são necessárias pelas baixas concentrações deste elemento presente nas plantas (AJASA et al., 2004). Apesar do uso difundido da espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), esta técnica apresenta inconvenientes relacionados à sensibilidade relativamente baixa. Como a presença de cádmio em plantas está na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$, o uso de FAAS somente poderia ser executado, usando-se dispositivos especiais para melhorar essa sensibilidade, como por exemplo, utilizar uma etapa de pré-concentração (DELVES, 1970; BERNDT; PULVERMACHER, 2005; FANG, 1991).

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica em chama SS - FAAS para a determinação de cádmio em plantas medicinais. Com a hifenação (soma da análise direta de sólidos com a espectrometria de absorção atômica em chama), obteve-se a sensibilidade necessária para realizar as determinações.

METODOLOGIA

O sistema SS-F AAS, usado neste estudo, foi previamente descrito na referência (COSTA et al., 2005), sendo feita uma adaptação pela introdução de *pellets*. Neste sistema, uma célula de quartzo foi posicionada entre o queimador e o caminho óptico do espectrômetro. A extremidade da célula tem uma abertura em que a amostra é queimada (câmara de quartzo, diâmetro de 1,4 cm). Um pistão móvel de quartzo, no qual passam oxigênio (taxa de fluxo total de 3 litros min⁻¹) é usado para empurrar os *pellets*. Quando o *pellets* alcança a extremidade da célula de quartzo, ele rapidamente queima e os produtos da combustão passam pelo feixe óptico. O feixe óptico foi ajustado 4 milímetros acima da célula de quartzo. Nessas condições, o sinal analítico foi totalmente integrado em 10 s. O sistema utilizado está demonstrado na figura 1.

Para todas as medidas, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica em chama Modelo Vario 6 FL (Analytik Jena AG, Jena, Germany). O espectrofotômetro possui queimador convencional com ar/acetileno e sistema de correção de BG com lâmpada de deutério. A lâmpada para Cd foi operada a 8 mA no comprimento de onda de 228,8 nm.

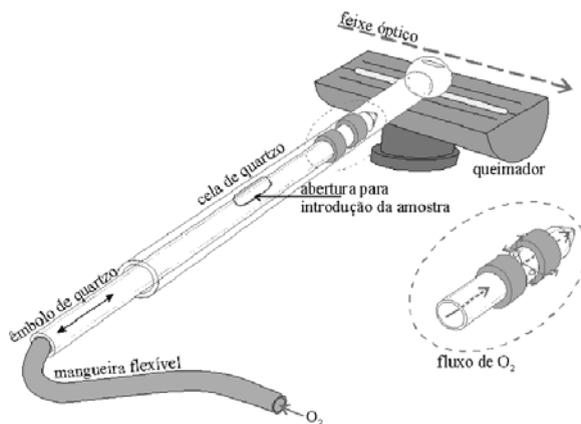


Figura 1. Esquema do sistema utilizado para a introdução das amostras.

As plantas medicinais foram liofilizadas por 24 horas em um liofilizador modelo LH 2000/3 (Terrone Fauvel, São Carlos, Brasil) e moídas em um moinho criogênico modelo 6750 (Spex, New Jersey, USA).

Para comparar os resultados, amostras comerciais de plantas

medicinais foram digeridas em frascos de quartzo fechado com aquecimento em microondas, num forno *Multiwave* 3000 (80 bar, 280 oC, Anton Paar, Graz, Austria). O material digerido foi analisado pela técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) no equipamento Elan DRC II (*PerkinElmer, Concord, Ontario, Canada*), utilizando os parâmetros operacionais recomendados pelo fabricante.

O ácido nítrico, utilizado na digestão das amostras, foi purificado por destilação (*Milestone, Model Duopur, Sorisole, Italy*). A solução de referência de cádmio foi preparada numa concentração 1000 mg L⁻¹ (*Merck, Darmstadt, Germany*). Utilizou-se sempre água desionizada e purificada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA) com resistividade de 18 MΩ cm⁻¹. A vidraria foi lavada em ácido nítrico 3 mol L⁻¹ e rinsada 3 vezes com água antes do uso.

Materiais de referência certificados foram utilizados neste trabalho: *Apple leaves* (NIST SRM 1515) e *Olive leaves* (BCR 62, *Bureau Community of Reference*). As amostras de plantas medicinais *Casearia sylvestris*, *Peumus boldus*, *Pfaffia sp* e *Phyllanthus niruri* foram obtidas em loja de gêneros alimentícios e liofilizadas. Após, foram moídas em moinho criogênico, em banho de nitrogênio líquido e em tubos de policarbonato. Um pré-congelamento de 5min foi adotado, seguido de 2min de moagem (esse procedimento foi repetido por duas vezes). Assim, obtiveram-se partículas menores que 80 μ m.

Amostras comerciais foram pesadas (0,5 g) e transferidas para tubos de quartzo. Ácido nítrico concentrado (2 mL), peróxido de hidrogênio (4 mL) e ácido clorídrico (0,5 mL) foram adicionados. O aquecimento foi em forno de microondas, seguindo as recomendações do fabricante para a digestão de plantas: 10min de rampa (para atingir 1400 W de potência) e permanência por 10min a 1400 W. Após resfriamento, os digeridos foram diluídos com água a 25 mL e transferidos para frascos de polipropileno para a determinação posterior de Cádmio pela técnica de ICP-MS.

RESULTADOS

Na figura 2, apresenta-se um sinal típico para Cd, obtido por SS F-AAS, usando as condições propostas no trabalho.

Para verificar a exatidão do método proposto, material de referência certificado foi analisado (NIST SRM 1515 e BCR 62), obtendo-se uma concordância nos valores de 96%.

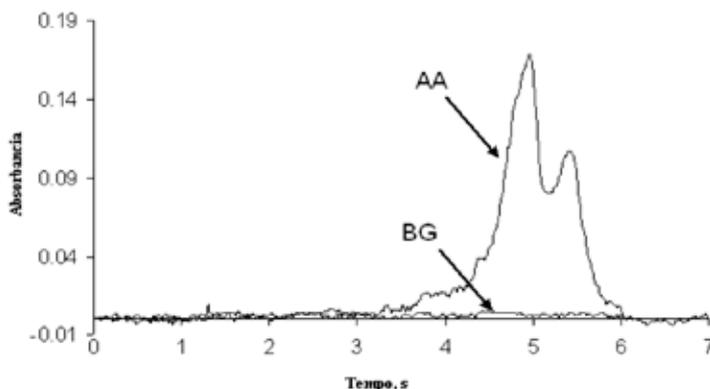


Figura 2. Sinal obtido, para 2,5 ng de Cd, utilizando a técnica de SS F-AAS.

As figuras de mérito para o procedimento proposto estão mostrados as tabela 1. A massa característica obtida para Cd foi de 58 pg/0,0044 s. Esse valor é considerado satisfatório, quando comparado a outros procedimentos (CAMPOS et al., 1990).

Tabela 1. Figuras de mérito obtidas pelo procedimento proposto (SS-F AAS)

	Cd
Massa de Amostra (máximo), mg	25
Limite de Detecção, ng	0,37
Limite de Detecção, ng g-1	12,3
Massa Característica, pg	58
DPR, %	< 10
Exatidão, %	93 a 102%

No procedimento proposto, o limite de detecção obtido foi de 0,37 ng Cd ou 12,3 ng g-1 Cd, para uma massa de amostra de 25 mg. Esse valor é, aproximadamente, mil vezes melhor do que se obtém quando se utiliza nebulizador convencional de F AAS cujo limite de detecção está na ordem de 10 µ g g-1 para cádmio, assumindo a digestão de 100 mg de amostra e diluindo a 25 mL. Os resultados obtidos, na determinação de Cd, em plantas medicinais pelo procedimento proposto, são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Valores de Cádmio encontrado em amostras de plantas medicinais (média e desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, n= 5).

Amostras	Valor de Referência	Valor Encontrado
Casearia sylvestris	0,13 \pm 0,01*	0,13 \pm 0,01
Pfaffia sp.	0,10 \pm 0,01*	0,10 \pm 0,01
Phyllanthus niruri	0,15 \pm 0,01*	0,14 \pm 0,01

CONCLUSÃO

Conclui-se que o acoplamento da técnica de análise direta de sólidos (SS) com espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) permite a determinação de cádmio em amostras de plantas medicinais, uma vez que se obtém limite de detecção na ordem de 1000 vezes melhores que espectrometria de absorção atômica com chama.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJASA, A. M. O. et al. Heavy trace metals and macronutrients status in herbal plants of Nigeria. **Food Chem**, v. 85, p. 67-71, 2004.
- BERNDT, H.; PULVERMACHER, E. Sample introduction assisted by compressed air in flame furnace AAS: a simple and sensitive method for the determination of traces of toxic elements, **Anal. Bioanal. Chem.** v. 382, p. 1826-1834, 2005.
- CAMPOS, R. C.; CURTIUS, A.J.; BERNDT, H. A new technique for the direct analysis of combustible solids by flame atomic absorption spectrometry, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 1, p. 66-71, 1990.
- COSTA, A. B. et al. Use of paper capsules for cadmium determination in biological samples by solid sampling flame atomic absorption spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B**, v. 60, p. 583-588, 2005.
- DELVES, H. T. A micro-sampling method for rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrophotometry, **Analyst**, v. 95, p. 431-438, 1970.
- FANG, Z. L.; Flow-injection online column preconcentration in atomic spectrometry, **Spectrochim. Acta Reviews**, v. 14, p. 235-259, 1991.

MAMANI, M. C. V. et al. Simultaneous determination of cadmium and lead in medicinal plants by anodic stripping voltammetry, **J. Pharm. Bio. Anal.**, v. 37, p. 709-713, 2005.

MOHAMED, A. E.; RASHED, M. N.; MOFTY, A. Assessment of essential and toxic elements in some kinds of vegetables, **Ecotoxicology Environ. Safety** v. 55, p. 251-260, 2003.

RATES, S. M. K. Review – Plants as source of drugs. **Toxicon**, v. 39, p. 603–613, 2001.

