



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Monografia

**"Uma nova estratégia na determinação de macroelementos: K,
Ca e Mg em plantas medicinais empregando espectrometria de
absorção atômica com fonte contínua e alta resolução"**

Tiago Varão Silva

Araraquara - SP

2011

Tiago Varão Silva

"Uma nova estratégia na determinação de macroelementos: K, Ca e Mg em plantas medicinais empregando espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução"

Monografia apresentada ao Instituto
de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção
do título de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Co-Orientadora: Prof. Dr^a Mercedes de Moraes

Araraquara - SP

2011

Agradecimentos

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo o apoio psicológico e principalmente financeiro.

Dedico à minha namorada, Juliana Moreno de Paiva, pela ajuda nos momentos tensos tanto da graduação quanto durante o nosso período de namoro. Obrigado por todo carinho e compreensão demonstrado.

À todos os meus amigos verdadeiros (Xurupitas Farm) que tenho certeza que levarei para o resto da vida. Amigos esses: Cavalão (Chucky/Leonardo Bergamasco), Lango-Lango Monster (Ala/Jatobá), Lesminha (Rodolfo/Pelé), Jen aanh?!(Jeniffer), Xupetão (Renan/Tico), Bahia (Ricardo), Will (Willian). E todos os senhores residentes na Espanha 1515.

Não posso esquecer-me de dedicar também, ao Melhor e mais UNIDO time no qual já joguei, o Time de Hand da UNESP Araraquara, muito obrigado por todos os momentos de glória e tristeza que passamos juntos, lembrarei eternamente de cada um que tive o prazer de treinar e jogar junto, vestir essa camiseta foi uma honra para mim, lhes desejo aqui todo o sucesso possível. Obrigado também Gutão por fazer dessa “galera” um time e por sua amizade.

*“ Se chorei ou se sorri,
O importante
É que emoções
Eu VIVI”*

Roberto Carlos

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. Espectrometria de Absorção Atômica	12
2. OBJETIVOS.....	15
3. MATERIAIS	16
3.1. Instrumentação e acessórios.....	16
3.2. Reagentes, soluções analíticas e amostras.	18
3.3. Decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas.....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
4.1. Determinação de Ca, K, e Mg em plantas medicinais por espectrometria de absorção atômica em chama e com fonte de linhas.....	20
4.2. Estudo do intervalo linear de calibração para determinação de Ca, K e Mg nas amostras de plantas medicinais.....	24
4.3. Determinação dos teores de Ca, K e Mg nas amostras de plantas medicinais.	34
5. CONCLUSÕES.....	36
6. REFERENCIAS	37

Índice de figuras

Figura 1: Foto ilustrativa do espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte contínua e alta resolução Analytik Jena® ContrAA 300.	16
Figura 2: Foto ilustrativa do espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte de linhas Perkin-Elmer AAnalyst® 100.....	16
Figura 3: Foto ilustrativa dos digeridos das amostras de plantas medicinais em forno de micro-ondas.	20
Figura 4: Curva analítica para o Ca no comprimento de onda principal (422,7 nm) por LS FAAS.	21
Figura 5: Curva analítica para o K no comprimento de onda principal (766,5 nm) por LS FAAS.	21
Figura 6: Curva analítica para o Mg no comprimento de onda principal (285,2 nm) por LS FAAS.	22
Figura 7: Espectros dos comprimentos de onda principal de cada elemento medido no pixel central; (a) Ca 422,673 nm; (b) K 766,491 nm e Mg 285,212 nm.	25
Figura 8: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Ca no comprimento de onda principal (422,673 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	26
Figura 9: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o K no comprimento de onda principal (766,490 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	26
Figura 10: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda principal (285,213 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	27
Figura 11: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Ca no comprimento de onda secundário (239,856 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	28
Figura 12: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o K no comprimento de onda secundário (404,414 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	28
Figura 13: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,582 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	29

Figura 14: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Ca no comprimento de onda secundário (239,856 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	30
Figura 15: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o K no comprimento de onda secundário (404,414 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	30
Figura 16: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,582 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	31
Figura 17: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,575 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	32
Figura 18: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,577 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	32
Figura 19: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,586 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	33
Figura 20: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,588 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	33

Índice de tabelas

Tabela 1: Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Ca, K e Mg em plantas medicinais por HR-CS FAAS.	17
Tabela 2: Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Ca, K e Mg em plantas medicinais por LS FAAS.	17
Tabela 3: Programa de aquecimento do forno de micro-ondas empregado para decomposição dos tecidos vegetais.	20
Tabela 4: Figuras de mérito das linhas utilizadas por LS FAAS.	22
Tabela 5: Teores de Ca, K e Mg (em mg.g^{-1} , média $\pm$ desvio padrão) determinados em plantas medicinais (n=3) por LS FAAS.	23
Tabela 6: Figuras de mérito das linhas utilizadas por HR-CS FAAS.	34
Tabela 7: Resultados expressos em % m/m (média $\pm$ desvio padrão) da determinação (n=3) de Ca, K e Mg nos materiais de referência certificados 1572 Citrus Leaves, 1515 Apple Leaves e 1547 Peach Leaves por HR-CS-FAAS.....	34
Tabela 8: Resultados (média $\pm$ desvio padrão) da determinação (n= 3) de Ca, K e Mg (mg g^{-1}) em plantas medicinais por HR-CS FAAS.	35

Resumo

Diferentemente da espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS), a técnica de espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS AAS) possibilitando monitorar múltiplos comprimentos de onda de vários elementos, viabiliza determinações multielementares em ampla faixa de concentração. O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial da HR-CS FAAS na determinação conjunta dos macronutrientes Ca, K e Mg em plantas medicinais. Um espectrômetro de absorção atômica Analytik Jena ContrAA 300 foi utilizado para medir absorbância nos comprimentos de onda secundários do Ca (239,856 nm) e do K (404,414 nm) e no comprimento de onda adjacente (202,588 nm) a linha secundária (202,582 nm) do Mg. Nesta situação, foi possível estender a faixa de calibração de 0,1 – 10 mg L⁻¹ para 20 – 500 mg L⁻¹ Ca, K e de 0,1 – 4,0 mg L⁻¹ para 1,0 – 80 mg L⁻¹ Mg e determinar conjuntamente esses três elementos numa única alíquota de digeridos de 20 plantas medicinais adquiridas no mercado local de Araraquara SP. As curvas de calibração obtidas apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,9977. Os desvios padrão relativos ($n=3$) foram de 4,3 % (Ca), 3,9 % (K), e 5,1 % (Mg), e os limites de detecção foram 2,4 mg L⁻¹ Ca, 1,9 mg L⁻¹ K, e 0,3 mg L⁻¹ Mg. Os teores dos elementos (mg Kg⁻¹) variaram de 2,0 a 46,3 (Ca), 3,6 a 39,6 (K), e 0,3 a 8,0 (Mg). A espectrometria de absorção atômica em chama com fonte de linhas foi empregada como técnica analítica comparativa, e forneceu resultados concordantes com aqueles obtidos por HR-CS FAAS. Três materiais de referência de plantas (1573a Tomato Leaves, 1515 Apple Leaves, 1547 Peach Leaves) foram analisados e os teores de Ca, K e Mg encontrados foram concordantes com os teores certificados ao nível de 95% de confiança. O método proposto é relativamente simples, eficaz, minimiza o tempo de análise e os custos analíticos quando comparados com a técnica LS AAS convencional.

Abstract

A simple and fast method to determine Ca, K and Mg in a single aliquot of medicinal plants by HR-CS FAAS is proposed. The secondary lines for Ca (239.856 nm) and K (404.414 nm), and the alternate line measured at wing of the secondary line for Mg at (202.588 nm) allowed calibration within the 20 – 500 mg.L⁻¹ Ca and K, and 1.0 – 80 mg.L⁻¹ Mg. Twenty samples and three plant certified materials were analyzed. Results were in agreement at a 95% confidence level with reference values. Limits of detection were 2.4 mg.L⁻¹ Ca, 1.9 mg.L⁻¹ K and 0.3 mg.L⁻¹ Mg. The RSD (n=12) were $\leq 5.1\%$ and recoveries were between 83 and 108% for all analytes.

Keywords: macronutrients; medicinal plants; HR-CS FAAS

1. INTRODUÇÃO

Conhecer a composição de plantas medicinais é uma forma de garantir a população brasileira o acesso seguro e o uso racional dessas plantas, promover o uso sustentável da biodiversidade e desenvolver a cadeia produtiva nacional. As plantas medicinais podem apresentar alto valor nutritivo e a determinação do teor total de um elemento é relevante (Andrade et al., 2005). O estabelecimento de métodos de análise desta classe de plantas voltadas a um controle de qualidade eficiente, visando minimizar a probabilidade de ocorrência de problemas toxicológicos, afigura-se como promissor. Entre as técnicas analíticas, a espectrometria de absorção atômica ocupa um espaço importante no campo das análises químicas elementares.

A determinação de Ca, K e Mg em plantas medicinais por espectrometria de absorção atômica em chama é feita frequentemente em espectrômetros com fontes de radiação discretas (LS FAAS) (Welz et al., 1999). Esta determinação é uma tarefa simples, contudo trabalhosa e morosa porque requer otimizações instrumentais e operacionais específicas para cada elemento: a troca e o condicionamento das fontes de radiação, os espaços temporais relativamente longos entre calibrações, os ajustes da diluição da amostra aos respectivos intervalos lineares das curvas analíticas consomem tempo e aumentam os custos analíticos. Estes aspectos negativos podem ser minimizados se vários elementos puderem ser determinados conjuntamente numa única alíquota da amostra (Raposo Jr. et al., 2008; Harnly, 1986). Apesar dos teores de Mg em tecidos vegetais serem inferiores aos usualmente encontrados para Ca e K, (Raij et al., 1996) a utilização da linha atômica principal ou secundária do Mg não permite determina-lo na mesma alíquota de amostra empregada para determinar Ca e K uma vez que os limites superiores de resposta linear são baixos (0,5 e 10 mg.L⁻¹ Mg, respectivamente), exigindo diluições subsequentes da amostra

Diferentemente da LS AAS, a espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua e alta resolução (HR-CS FAAS) (Welz et al., 2005) possibilita monitorar a absorbância em diferentes comprimentos de onda, desde os mais sensíveis até aqueles localizados nas asas de uma linha (Welz et al., 2003) (side pixel registration – SPR), viabilizando assim determinações multielementares em ampla faixa de concentração numa mesma alíquota de amostra (Oliveira et al., 2009)

1.1. Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica (Welz et al., 1999) foi utilizada pela primeira vez com fins analíticos em 1952 por Alan Walsh que utilizou um arranjo instrumental de fonte contínua, até então o único tipo de fonte de radiação disponível, na determinação de cobre. Essa técnica, embora monoelementar, revolucionou a determinação de elementos metálicos durante as décadas de 50 e 60. Os resultados obtidos mostraram-se bastante insatisfatórios, apresentando baixa sensibilidade, a qual o pesquisador atribuiu a baixa resolução dos monocromadores e detectores disponíveis na época (Walsh et al. 1955). As dificuldades encontradas para a aplicação analítica da AAS foram contornadas com a introdução das lâmpadas de cátodo oco como fontes de radiação propostas em 1955 por Alan Walsh. A utilização de fontes discretas permitiu a AAS excelentes limites de detecção, alta sensibilidade e seletividade, tornando-a apropriada para a determinação de elementos-traço, contudo no modo monoelementar.

A resolução dos monocromadores disponíveis na época era compatível com a radiação das fontes discretas. Apesar do bom desempenho analítico da técnica AAS com fonte discreta, a ideia de se utilizar fonte contínua como fonte primária de radiação nunca foi esquecida: desde 1950 até os dias atuais inúmeros pesquisadores têm se esforçado na busca de equipamentos com fonte contínua (Welz et al. 1999; Marshall et al. 1986; Schuetz et. Al 2000).

Em espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (CS AAS) apenas uma lâmpada é necessária para todos os elementos. Isso diminui os custos analíticos, pois AAS com fonte discreta requer, de um modo geral, uma lâmpada para cada elemento. Ainda, com CS AAS a técnica torna-se “quase-simultânea” e multielementar: as linhas analíticas de todos os elementos estão disponíveis nessa fonte primária de radiação.

As fontes de radiação contínua mais difundidas em AAS são as lâmpadas de deutério, cuja principal aplicação tem sido como uma fonte secundária para a correção da absorção de fundo, e as lâmpadas de arco de xenônio. Esta última tem sido a mais utilizada em AAS com fonte contínua por emitir mais intensamente do que a lâmpada de deutério. Uma limitação intrínseca à lâmpada de arco de xenônio é um decréscimo acentuado da radiação emitida em $\lambda < 280$ nm. Verifica-se então que é impossível substituir uma fonte discreta por uma contínua sem que o espectrômetro como um todo seja alterado. Em virtude da larga banda de emissão da fonte contínua, os monocromadores e sistemas de detecção devem possuir alta resolução, de modo que

seja selecionada uma faixa bastante estreita da banda emitida pela lâmpada. A lâmpada de cátodo oco (HCL), sendo uma fonte discreta, emite linhas extremamente monocromatizadas do espectro luminoso. Como a linha emitida é mais estreita do que o perfil de absorção da espécie analisada e do que o passo óptico do monocromador, as lâmpadas de cátodo oco se caracterizam por possibilitarem alta sensibilidade e seletividade, baixos limites de detecção e baixos níveis de ruído. Assim, um monocromador é necessário somente para isolar a região espectral de interesse, não influenciando, portanto, a natureza monocromática da radiação emitida pela lâmpada. Entretanto, quando uma fonte contínua é utilizada, toda a região do passo óptico do monocromador será irradiada. Assim, com uma fonte contínua e um monocromador de média resolução, a medida de absorção irá ocorrer em uma região muito larga de comprimento de onda. Consequentemente, não serão obtidas relações lineares entre concentração e absorbância, as medidas serão susceptíveis às interferências espectrais, resultando em pobre sensibilidade, seletividade e limites de detecção várias ordens de grandeza superiores aos obtidos com a AAS com fonte discreta. Portanto, quando se utiliza uma fonte contínua o monocromador exerce forte influência sobre o desempenho analítico do instrumento. A seleção de radiação emitida pela fonte contínua pode se tornar praticamente monocromática se um monocromador de alta resolução é utilizado no espectrômetro de fonte contínua. Assim, a linha emitida por uma lâmpada de cátodo oco em um espectrômetro convencional é substituída pelo estreito passo óptico do monocromador de alta resolução em um espectrômetro de fonte contínua. Portanto, um espectrômetro de fonte contínua necessita de um monocromador de alta resolução que possua um passo óptico da mesma ordem de grandeza que o perfil de absorção do elemento analisado. O desenvolvimento de monocromadores de alta resolução, tal como o monocromador Littrow com rede Echelle, trouxe novo ânimo para as pesquisas em AAS: permitiu o desenvolvimento de espectrômetros de absorção atômica com fonte contínua com seletividade comparável à obtida com a AAS com fonte discreta. Entretanto, a lâmpada de arco de xenônio é significativamente menos intensa do que uma lâmpada de cátodo oco, a utilização de um monocromador de alta resolução reduz a intensidade transmitida; para se obter limites de detecção comparáveis aos da AAS com fonte discreta é necessária a utilização de detectores de alta resolução e alta sensibilidade. Uma outra maneira de solucionar o problema da menor intensidade da lâmpada de arco de xenônio em comparação as lâmpadas de cátodo oco consiste no emprego de uma lâmpada de arco curto de xenônio que opera em um modo “*hot-spot*”

com uma temperatura que atinge cerca de 10.000 K, o que resulta em um aumento significativo da intensidade da radiação, particularmente nas proximidades da região UV. Esse aumento é de uma a duas ordens de grandeza para muitos elementos quando comparados com os correspondentes usando-se uma fonte de linhas, incluindo lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL) e super lâmpadas (Marshall et al. 1986).

O conjunto monocromador-detector é de extrema importância para CS AAS. Os monocromadores Littrow com rede Echelle têm se mostrado os mais apropriados e possuem dois elementos dispersores em série. Os monocromadores Littrow com rede Echelle dispersam de maneira altamente linear a radiação luminosa. Quanto aos detectores, os dispositivos de carga acoplada (CCD) têm sido os mais amplamente empregados. Um dispositivo de carga acoplada possui vários pontos fotossensíveis ("pixels") que podem ser distribuídos linearmente ou bidimensionalmente. A radiação dispersa por um monocromador do tipo Echelle gera um espectro bidimensional: comprimento de onda *versus* ordem de difração. Se um dos elementos dispersores e/ou um dos espelhos é convenientemente movimentado, a velocidade constante, de modo que cada ordem de difração atinja o detector em um determinado tempo consegue-se introduzir a base tempo. O efeito disto será a obtenção de um espectro tridimensional. Espectros tridimensionais fornecem informações detalhadas e importantes sobre o ambiente espectral do analito, os quais podem ser utilizados na correção da absorção de fundo e na otimização de programas de aquecimento.

A CS AAS apresenta como vantagens: i) uma melhora na razão sinal/ruído devido à elevada intensidade da fonte de radiação, resultando em melhor precisão e limites de detecção; ii) diminuição dos custos analíticos, uma vez que essa fonte primária de radiação emite linhas analíticas de todos os elementos; iii) tanto as linhas de absorção principais como as secundárias são úteis e podem ser utilizadas, até concomitantemente; a medida em vários comprimentos de onda para um mesmo elemento pode levar a excelentes limites de detecção se as respectivas absorbâncias forem somadas; ainda, a utilização das linhas principais e secundárias (mais fracas) poderá estender a faixa linear de trabalho em relação aos equipamentos de fonte discreta; iv) novos elementos poderão ser determinados, para os quais fontes discretas de radiação ainda não são disponíveis; v) toda a região espectral nas vizinhanças da raia analítica torna-se "visível", possibilitando mais informações do que as obtidas por instrumentos convencionais de absorção atômica; vi) a detecção com arranjo de carga acoplada possibilita uma

correção simultânea real da radiação de fundo nas proximidades da raia analítica; vii) o programa de controle do instrumento possibilita a armazenagem de espectros de referência, por exemplo, o espectro de absorção molecular com estruturas rotacionais finas e a subsequente subtração desse do espectro de uma amostra, usando-se o algoritmo dos mínimos quadrados, viabilizando dessa forma a correção de fundo estruturado mesmo sob a raia analítica; viii) embora ainda não disponível, se um detector bidimensional apropriado for usado o sistema permitirá em AAS medidas simultâneas multielementares, prática comum em espectrometria de emissão óptica, mas sem os riscos de sobreposição de linhas desta última técnica; ix) a mudança rápida da composição da chama para os diferentes elementos pode não ser adequadamente efetuada, e neste caso a padronização interna poderá aperfeiçoar esse processo; x) o sinal de fundo causado por moléculas (por exemplo PO, S₂, SO₂ etc.) pode ser usado para determinações de P, S etc.); xi) experimentos preliminares têm indicando que o novo instrumental poderá resultar em um melhor desempenho analítico na determinação de elementos-traço em matrizes complexas (Welz et al. 2003). Este novo arranjo instrumental será essencial para a expansão do conhecimento na área da Química Analítica voltado às análises inorgânicas elementares por espectrometria de absorção atômica.

2. OBJETIVOS

- a) Avaliar a potencialidade da HR CS AAS na determinação de Ca, K e Mg em plantas medicinais;
- b) Avaliar o desempenho de linhas principais, secundárias e adjacentes;
- c) Avaliar o procedimento de preparo de amostras de plantas medicinais visando à determinação conjunta dos analitos por HR CS AAS;
- d) Desenvolver método analítico para determinar Ca, K, Mg em plantas medicinais estabelecendo as principais figuras de mérito.

3. MATERIAIS

3.1. Instrumentação e acessórios

O espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte contínua e de alta resolução ContrAA 300 (Analytik Jena®, Alemanha) (Figura 1) equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio 300W (GLE, Berlin, Alemanha) com fonte de radiação contínua compreendida entre 190 a 900 nm e queimador de 50 e 100 mm foram utilizados para a determinação desses macronutrientes. Juntamente um espectrômetro de absorção atômica em chama e com fonte de linhas Perkin-Elmer AAnalyst® 100 foi empregado para comparação de resultados (Figura 2).



Figura 1: Foto ilustrativa do espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte contínua e alta resolução Analytik Jena® ContrAA 300.



Figura 2: Foto ilustrativa do espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte de linhas Perkin-Elmer AAnalyst® 100.

A mistura ar-acetileno de alta pureza (acetileno 99,7% - Air Liquide, Sertãozinho-SP, Brasil) foi utilizada para atomizar Ca, K, Mg. A taxa de aspiração da

amostra foi fixada em $5,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, e os demais parâmetros instrumentais constam na Tabela 1 por HR-CS FAAS e na Tabela 2 por LS FAAS.

Tabela 1: Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Ca, K e Mg em plantas medicinais por HR-CS FAAS.

Elemento	Altura de observação (mm)	Acetileno (L h^{-1})	ar (L h^{-1})	Tipo de queimador (mm)
Ca	7	70	514	50/100
K	6	60	514	50/100
Mg	7	70	514	50/100

Tabela 2: Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Ca, K e Mg em plantas medicinais por LS FAAS.

Elemento	Linha Atômica (nm)	Fenda (nm)	Chama
Ca	766,5	0,7/1,4	Ar-acetileno
K	422,7	0,7	Ar-acetileno
Mg	285,2	0,7	Ar-acetileno

As amostras de plantas medicinais foram secas em estufa com circulação forçada de ar (TE-394/2 Tecnal[®]) a 40°C por 72h e moídas em moinho de facas (Willey Tecnal[®] 648) com peneira de abertura de aproximadamente 0,84 mm (20 mesh). A digestão acida das amostras foi feita em forno micro-ondas Antor Paar Multiwave[®] 300 (Graz, Austria) de 48 posições equipado com frascos de polietileno com capacidade de 25 mL.

Balança analítica Sartorius BL 210S (Alemanha), micropipetas Eppendorf (100 - 1000 μL) e Boeco (10 – 100 μL) foram outros materiais utilizados juntamente com materiais volumétricos.

3.2. Reagentes, soluções analíticas e amostras.

Todas as soluções foram preparadas em água deionizada de alta pureza obtida a partir de um sistema de osmose reversa Milipore Rios 5™ combinado com deionizador Milipore Mili-Q academic. Para a digestão das amostras de folhas de plantas medicinais e de materiais de referência certificados, ácido nítrico 70% (v/v) (Spectrum Chemical®), peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Merck) e ácido clorídrico 37% (v/v) (Merck) foram utilizados.

Soluções de estoques monoelementares de Ca, K, Mg foram preparadas a partir dos seus respectivos padrões espectroscópicos (Chemis®) por diluição de conteúdo em ampola em balão volumétrico de 1000 mL com água.

Solução estoque de 5009 mg.L⁻¹ de Ca foi preparada a partir de CaCO₃ (Mallinckrodt Baker, Xalostoc, México). Uma massa de 3,127g CaCO₃ previamente seco em estufa (100°C) foi dispersa em cerca de 100 mL de água e dissolvida após adição de alíquotas pequenas de HNO₃ concentrado. A solução resultante foi diluída a 250 mL com água deionizada. Esta solução foi padronizada com EDTA e obtiveram-se os seguintes volumes 20,2mL; 20,1mL e 20,3mL.

Solução estoque de 5000 mg.L⁻¹ de K foi preparada a partir da dissolução de 2,383g de KCl (Mallinckrodt Baker, Xalostoc, México) previamente seco em estufa (100°C), e diluição a 250 mL com água.

Solução estoque 5% (m/v) de La foi preparada pela dissolução de 58,6 g de La₂O₃ (J.T. Baker®, México) em 250 mL de ácido clorídrico concentrado e diluição a 1000 mL com água.

Para a determinação dos teores de macronutrientes, soluções analíticas multielementares contendo 0 – 10 mg.L⁻¹ Ca, K e 0 – 4 mg.L⁻¹ Mg e posteriormente 20 – 500 mg.L⁻¹ Ca, K e 1,0 – 80 mg.L⁻¹ Mg foram preparadas por diluição apropriada de soluções estoque individuais em solução de 1,0% (v/v) HNO₃ e 1,0% (m/v) La. Todas as soluções estoque foram armazenadas em frascos de polipropileno (Nalgene®, EUA) de lata densidade e mantidas sob refrigeração.

As amostras de plantas medicinais foram adquiridas na Casa de Ervas São Francisco, Araraquara-SP, e também obtidas junto ao Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas – CPQBA/Unicamp.

Materiais de referência certificados 1572 *Citrus Leaves*, 1515 *Apple Leaves* e 1547 *Peach Leaves*, do National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, EUA) foram utilizados para avaliar a exatidão do método proposto.

As vidrarias e os frascos utilizados em todo o desenvolvimento da pesquisa, foram previamente limpos por imersão em banho de HNO₃ 10% (v/v) por 24 horas e posteriormente lavados com água deionizada.

3.3. Decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas

Para estabelecer os parâmetros analíticos das curvas de calibração dos elementos estudados, optou-se por proceder a digestão das amostras de plantas medicinais envolvidas no trabalho para conhecer a concentração esperada de Ca, K e Mg. Para isso, massas de aproximadamente 0,25 g de folhas secas e moídas das plantas medicinais Sene (*Senna alexandrina*), Hortelã (*Mentha s.p.*), Ginkgo Biloba (*Ginkgo biloba L.*), Melissa (*Melissa officinalis*), Espinhadeira Santa (*Maytenus ilicifolia*), Ginseng (*Panax ginseng*), Guaco (*Mikania glomerata*), Camomila (*Matricaria chamomilla*), Poejo (*Mentha longifolia*), Graviola (*Annona muricata*), Guaçatonga (*Casearia sylvestris*), Erva Doce (*Pimpinella anisum*), Pata de Vaca (*Bauhinia forficata*), Erva Cidreira (*Lippia alba*), Boldo do Chile (*Plectranthus barbatus Andrews*), Centelha Asiática (*Centella asiatica*), Chapéu de Couro (*Echinodorus grandiflorus*), Carqueja (*Baccharis crispa Spreng*), Cascara Sagrada (*Rhamnus purshiana*) e Cavalinha (*Equisetum arvense*), foram pesadas, transferidas para os frascos digestores do forno de microondas e a estas adicionadas alíquotas de 1,0 mL de H₂O₂ + 3,0 mL de HNO₃ + 2,0 mL de H₂O. Em seguida, os frascos contendo amostra e reagentes foram dispostos no interior das “jaquetas” do forno de micro-ondas, acomodados no rotor e então submetidos ao programa de aquecimento otimizado para decomposição dos tecidos vegetais como descrito na Tabela 3. O tempo total gasto para completa decomposição do material foi de 50 min.

Tabela 3: Programa de aquecimento do forno de micro-ondas empregado para decomposição dos tecidos vegetais.

Etapa	Potência Inicial (W)	Potência Final (W)	Temperatura (°C)	Tempo permanência
1	0	600	90	5 min
2	600	1400	135	5 min
3	1400	0	-	15 min

Os digeridos Figura 3 foram transferidos para balões volumétricos de 25 mL e o volume completado com água deionizada em meio de 1,0% (m/v) La. Todas as soluções de amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno de alta densidade (Nalgene®, Rochester, EUA) e mantidas sob refrigeração até o momento da análise.

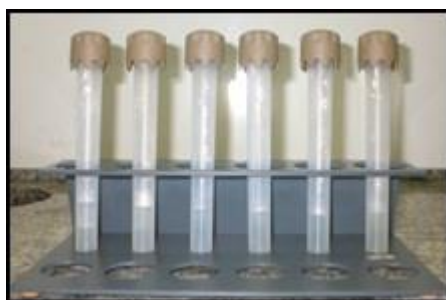


Figura 3: Foto ilustrativa dos digeridos das amostras de plantas medicinais em forno de micro-ondas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Determinação de Ca, K, e Mg em plantas medicinais por espectrometria de absorção atômica em chama e com fonte de linhas.

A concentração desses macronutrientes Ca, K e Mg é, normalmente, muito elevada, portanto a determinação desses três elementos por espectrometria de absorção atômica

com fonte de linhas é dificultada devido a troca e condicionamento das fontes de radiação, espaços temporais longos entre as calibrações e o ajustes das diluições das amostras consumindo tempo e aumentando o custo das análises, ou seja, não permite determinações em uma única alíquota de amostra. Mesmo com todas as dificuldades, a determinação dos macronutrientes foi realizada utilizando os comprimentos de onda principal de cada elemento, sendo para o Ca (422,7 nm), K (766,5 nm) ambos apresentaram o intervalo linear de 0 – 10 mg.L⁻¹, para o Mg (285,2 nm) apresentou 0 – 4,0 mg.L⁻¹. As curvas de calibração para o Ca, K e Mg estão representados nas, Figura 4, Figura 5 e Figura 6 respectivamente.

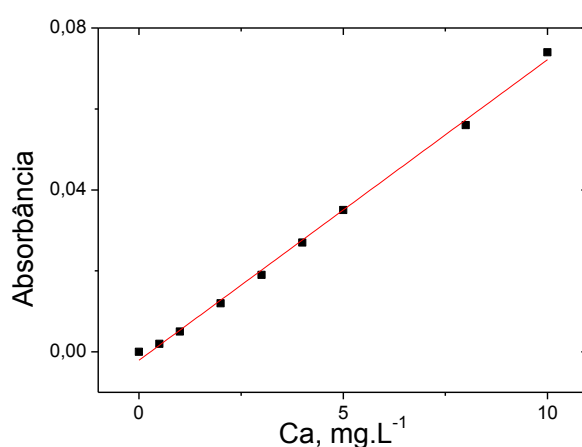


Figura 4: Curva analítica para o Ca no comprimento de onda principal (422,7 nm) por LS FAAS.

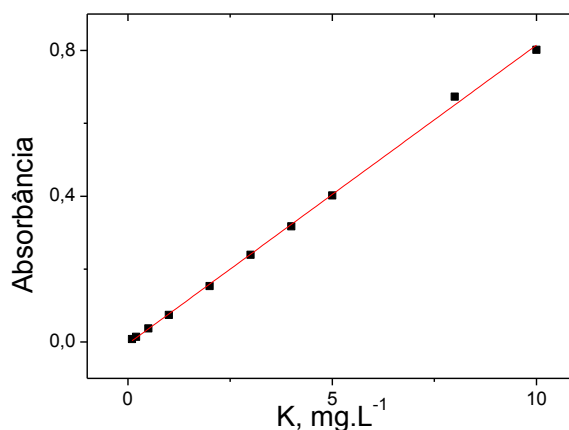


Figura 5: Curva analítica para o K no comprimento de onda principal (766,5 nm) por LS FAAS.

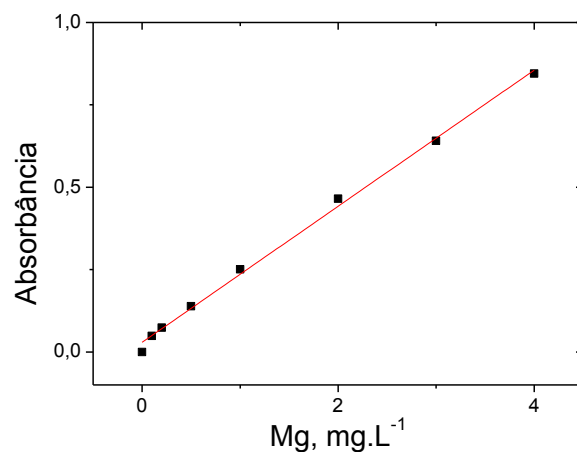


Figura 6: Curva analítica para o Mg no comprimento de onda principal (285,2 nm) por LS FAAS.

Depois de feita as curvas de calibração, os principais parâmetros de confiabilidade analítica como intervalo linear, sensibilidade (b), coeficiente de correlação (R), limites de detecção (LOD) e valores de RSD foram estabelecidas na Tabela 4.

Tabela 4: Figuras de mérito das linhas utilizadas por LS FAAS.

Elemento	Linha Atômica (nm)	Intervalo Linear (mg.L ⁻¹)	Sensibilidade (A.mg.L ⁻¹)	R	LOD (µg.L ⁻¹)	RSD (%)
Ca	422,7	1,0 - 10	0,00742	0,9990	62	3,3
K	766,5	1,0 - 10	0,8196	0,9990	91	4,5
Mg	285,2	0,1 - 4	0,2023	0,9996	12	2,4

O método por LS FAAS em seguida foi aplicado na determinação desses três analitos em vinte amostras de plantas medicinais e os resultados estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5: Teores de Ca, K e Mg (em mg.g⁻¹, média ± desvio padrão) determinados em plantas medicinais (n=3) por LS FAAS.

Amostra	Ca	K	Mg
Melissa	13,9 ± 0,2	22,2 ± 0,1	4,3 ± 0,3
Ginkgo Biloba	32,5 ± 2,5	9,0 ± 0,1	6,7 ± 0,1
Hortelã	17,8 ± 0,1	23,6 ± 0,5	8,0 ± 0,2
Sene	46,3 ± 0,3	9,7 ± 0,1	3,6 ± 0,1
Casca Sagrada	16,1 ± 0,7	3,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1
Graviola	10,8 ± 0,1	9,8 ± 0,1	3,5 ± 0,2
Poejo	7,3 ± 0,1	26,9 ± 2,0	2,0 ± 0,1
Ginseng	2,0 ± 0,1	25,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Pata de Vaca	19,7 ± 0,5	16,9 ± 0,1	2,7 ± 0,2
Erva Doce	6,8 ± 0,4	19,4 ± 0,9	1,9 ± 0,1
Boldo do Chile	7,2 ± 0,3	14,3 ± 0,2	0,9 ± 0,1
Camomila	5,2 ± 0,1	28,4 ± 0,6	2,2 ± 0,2
Centelha Asiática	6,0 ± 0,2	24,7 ± 0,4	2,1 ± 0,1
Guaçatonga	8,2 ± 0,1	25,6 ± 0,9	4,7 ± 0,3
Chapéu de Couro	8,1 ± 0,1	39,6 ± 1,5	2,8 ± 0,2
Erve Cidreira	2,5 ± 0,1	26,9 ± 0,5	0,40 ± 0,03
Espinheira Santa	8,5 ± 0,7	10,7 ± 0,4	2,6 ± 0,1
Guaco	10,0 ± 0,8	25,1 ± 0,8	1,2 ± 0,1
Carqueja	5,9 ± 0,1	18,1 ± 0,7	0,32 ± 0,02
Cavalinha	12,2 ± 0,5	19,5 ± 1,4	2,0 ± 0,1

Devido as altas concentrações Ca, K e Mg algumas diluições tiveram que ser realizadas, inviabilizando a determinação conjunta dos mesmo em uma única alíquota de digerido. As concentrações variaram de 2,0 - 46,3 mg.g⁻¹ (Ca); 3,6 - 39,6 mg.g⁻¹ (K) e 0,32 - 8,0 mg.g⁻¹ (Mg).

Observando-se os teores determinados nas amostras de material vegetal, nota-se que para fazer uma determinação conjunta desses macronutrientes em uma única alíquota é necessário utilizar o HR-CS FAAS, uma vez que o LS FAAS apresenta essa desvantagem, sendo que essa técnica nos permite construir uma curva analítica que atinja os intervalos de 20 – 500 mg.L⁻¹ (Ca e K) e 1,0 – 80 mg.L⁻¹ (Mg) no qual se enquadra as concentrações nas amostras de plantas medicinais.

4.2. Estudo do intervalo linear de calibração para determinação de Ca, K e Mg nas amostras de plantas medicinais.

Vários experimentos foram realizados visando estabelecer o intervalo linear das curvas analíticas e os comprimentos de onda ótimos para a determinação dos três elementos num mesmo digerido. Considerando que os analitos em questão são macronutrientes, as medidas foram realizadas utilizando-se apenas 1 pixel, em cada comprimento de onda empregado. Inicialmente foram realizadas medidas nos comprimentos de onda mais sensíveis (422,673 nm para Ca, 766,490 nm para K e 285,213 nm para Mg). Na Figura 7, estão apresentados os espectros de absorção atômica na linha principal do Ca, K e Mg respectivamente.

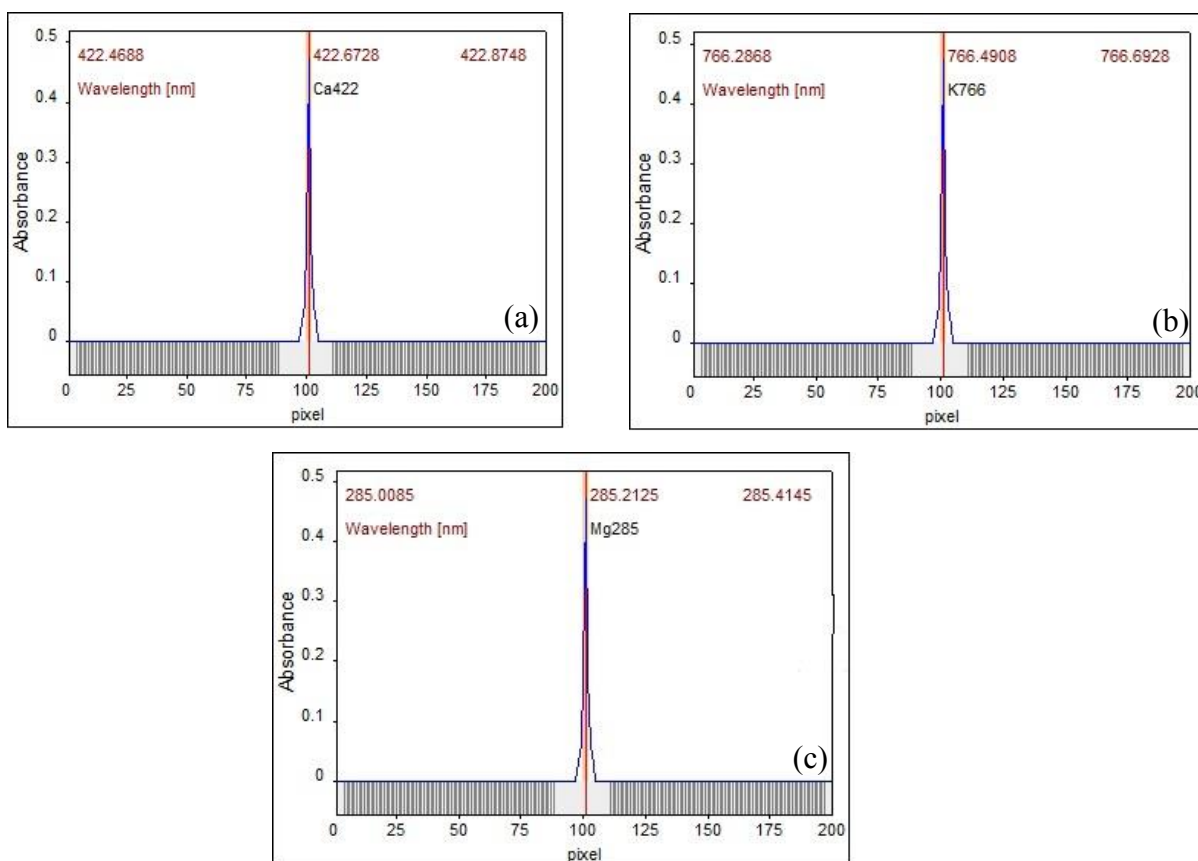


Figura 7: Espectros dos comprimentos de onda principal de cada elemento medido no pixel central; (a) Ca 422,673 nm; (b) K 766,491 nm e (c) Mg 285,212 nm.

Os comprimentos de ondas Ca 422,673 nm; K 766,491 nm e Mg 285,212 nm, foram selecionados e avaliados através de curvas analíticas com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel Figura 7.

Curvas de resposta e analíticas foram obtidas para os elementos Ca, K e Mg utilizando os comprimentos de onda principal sob os parâmetros instrumentais otimizados de composição de chama e altura de observação utilizando o queimador de 100 mm. As curvas para Ca, K e Mg estão ilustradas nas Figura 8, Figura 9 e Figura 10 respectivamente.

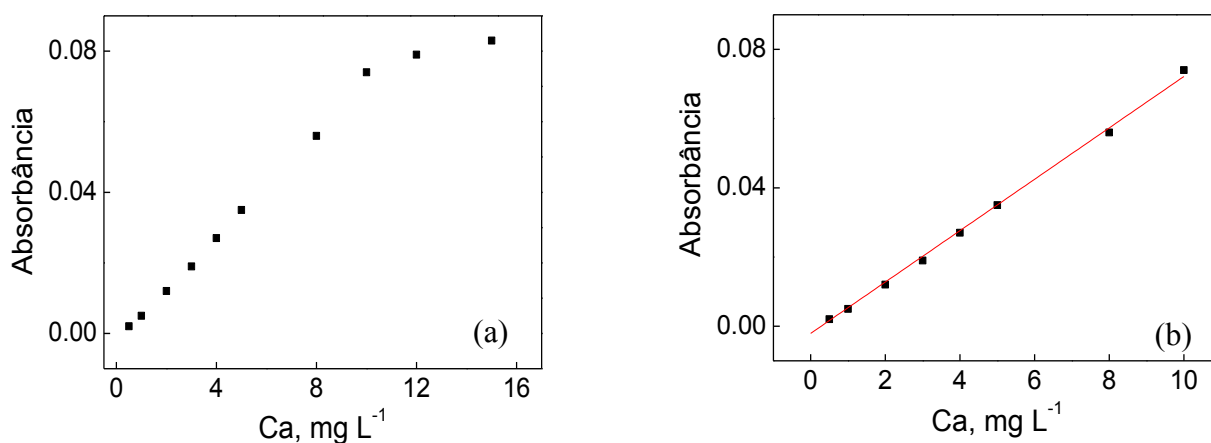


Figura 8: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Ca no comprimento de onda principal (422,673 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

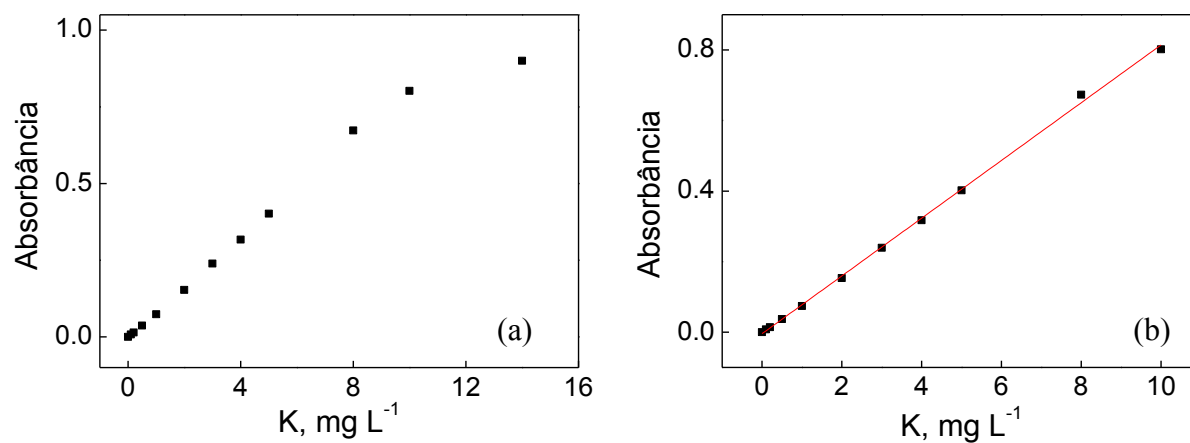


Figura 9: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o K no comprimento de onda principal (766,490 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

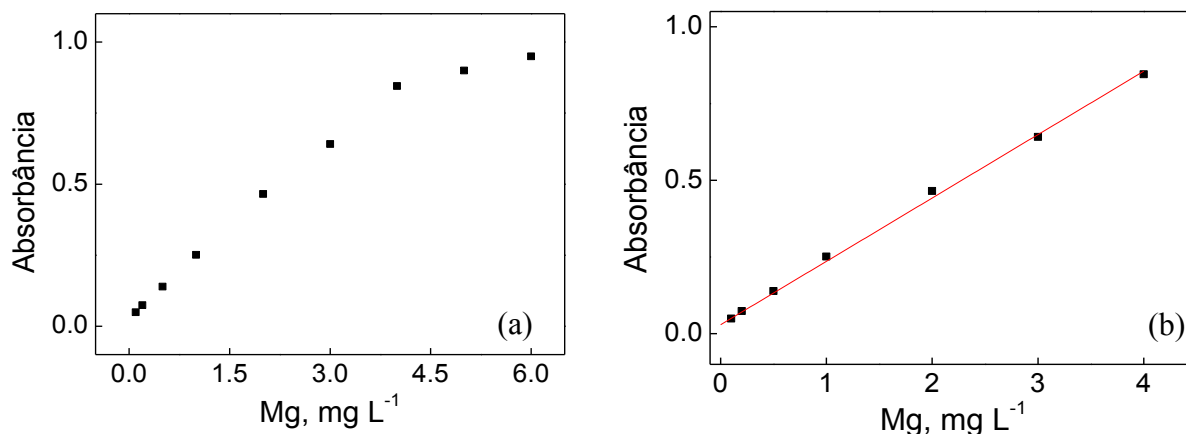


Figura 10: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda principal (285,213 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

Avaliando as curvas acima, nota-se um intervalo linear de calibração entre 0,5 – 10 mg L⁻¹ para Ca; 0,1 – 10 mg L⁻¹ para K e 0,1 – 4,0 mg L⁻¹ para Mg. O intervalo obtido para estes comprimentos de ondas dos elementos não permitiu determinar os teores de Ca, K e Mg nos digeridos das amostras por apresentarem uma faixa de concentração muito baixa. Desta maneira, optou-se por construir curvas de calibração utilizando os comprimentos de ondas secundários dos elementos. As Figuras 11, 12 e 13 correspondem, respectivamente, as curvas obtidas para Ca, K e Mg sob os parâmetros instrumentais otimizados de composição de chama e altura de observação utilizando o queimador de 100 mm.

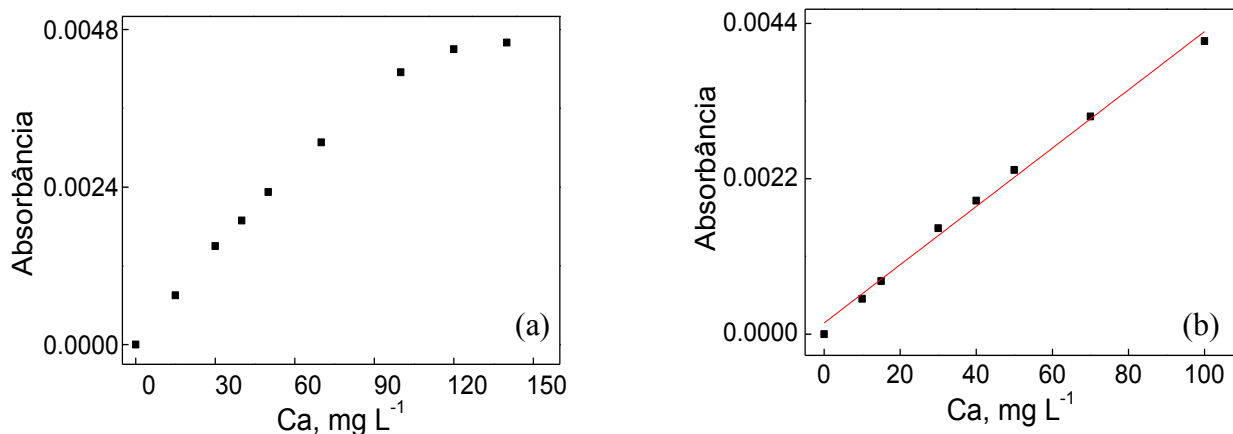


Figura 11: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Ca no comprimento de onda secundário (239,856 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

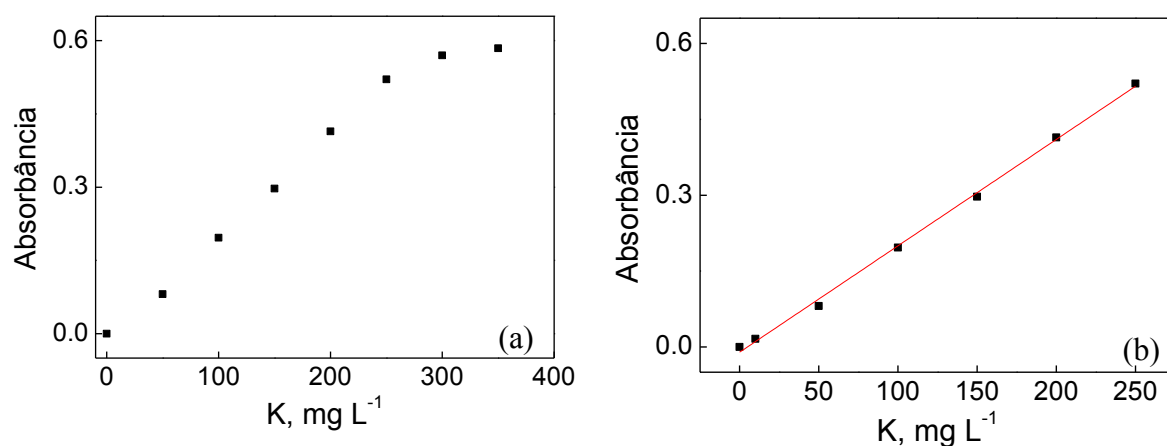


Figura 12: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o K no comprimento de onda secundário (404,414 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

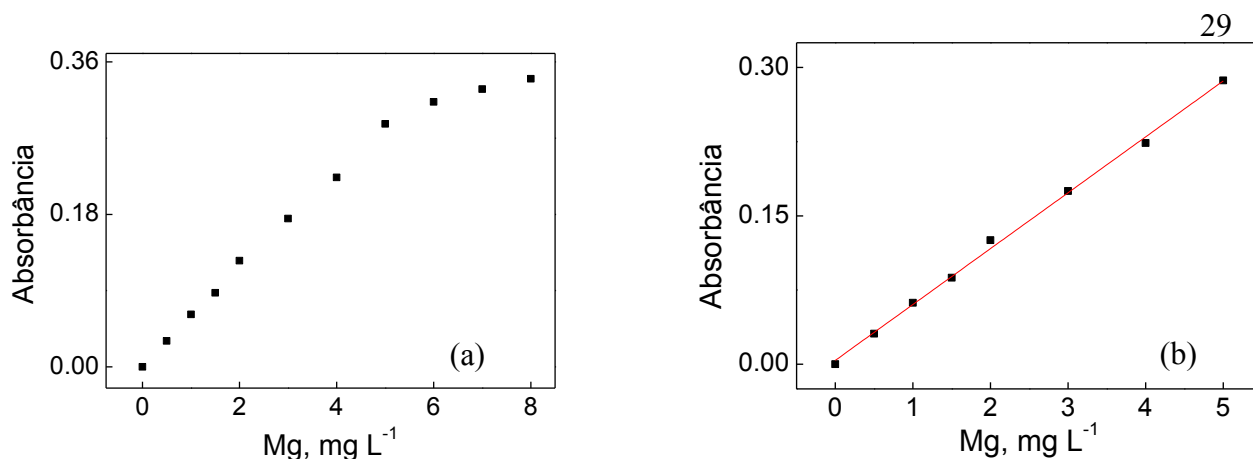


Figura 13: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,582 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

Com o emprego da linha secundária a sensibilidade das medidas foi diminuída e o intervalo linear de calibração foi ampliado. Neste caso, os intervalos lineares de calibração obtidos foram entre 10 – 100 mg L⁻¹ para Ca; 10 – 250 mg L⁻¹ para K e 0,5 – 5,0 mg L⁻¹ para Mg. Porém este intervalo linear ainda não permitiu a determinação dos elementos em todas as amostras, alguns digeridos de plantas medicinais apresentavam ainda os teores acima do intervalo estabelecido.

Em espectrometria de absorção atômica em chama pode-se utilizar 2 tipos de queimadores: o de 100 mm (recomendado para chama ar/acetileno) e o de 50 mm (recomendado para óxido nitroso/acetileno). Porém este último (50 mm) pode ser empregado em chama ar/acetileno. Esta medida possibilita a diminuição do passo ótico, que acarreta na diminuição do número de átomos no estado fundamental que chegam até a chama, e por consequência reduzem a sensibilidade das medidas. Com este propósito, utilizou-se o queimador de 50 mm para estabelecer os intervalos lineares de calibração dos elementos. Foram avaliadas apenas as linhas atômicas secundárias dos elementos neste procedimento. As Figuras 14, 15 e 16, correspondem, respectivamente, as curvas obtidas para Ca, K e Mg sob os parâmetros instrumentais otimizados de composição de chama e altura de observação utilizando o queimador de 50 mm.

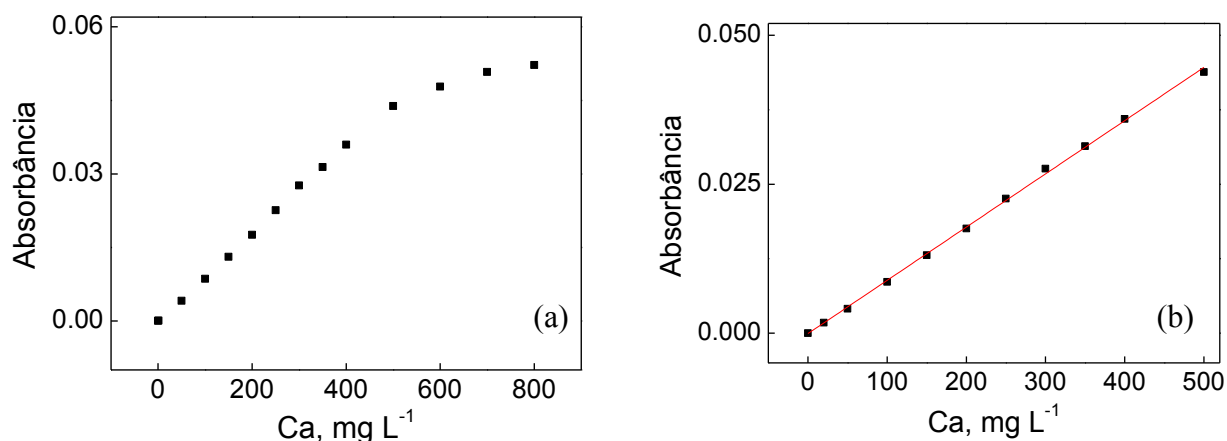


Figura 14: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Ca no comprimento de onda secundário (239,856 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

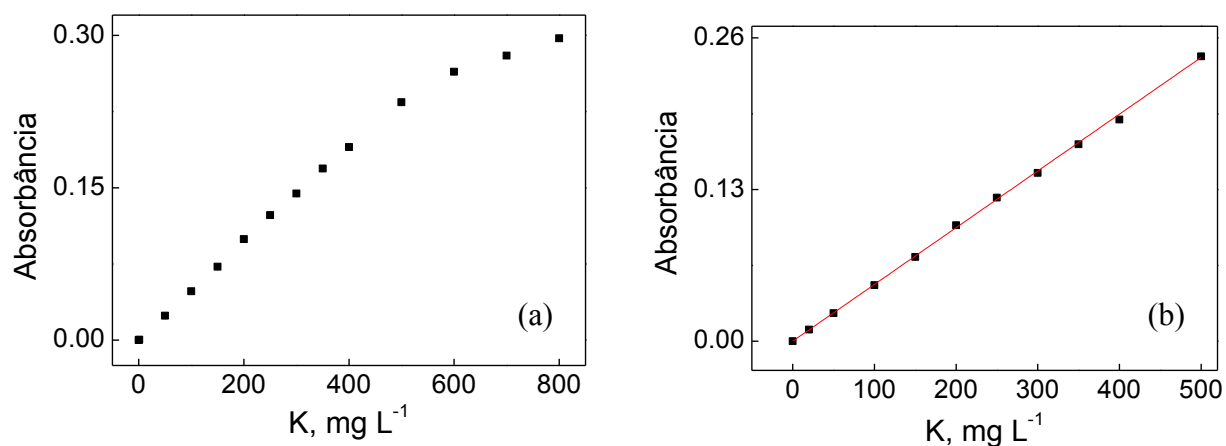


Figura 15: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o K no comprimento de onda secundário (404,414 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

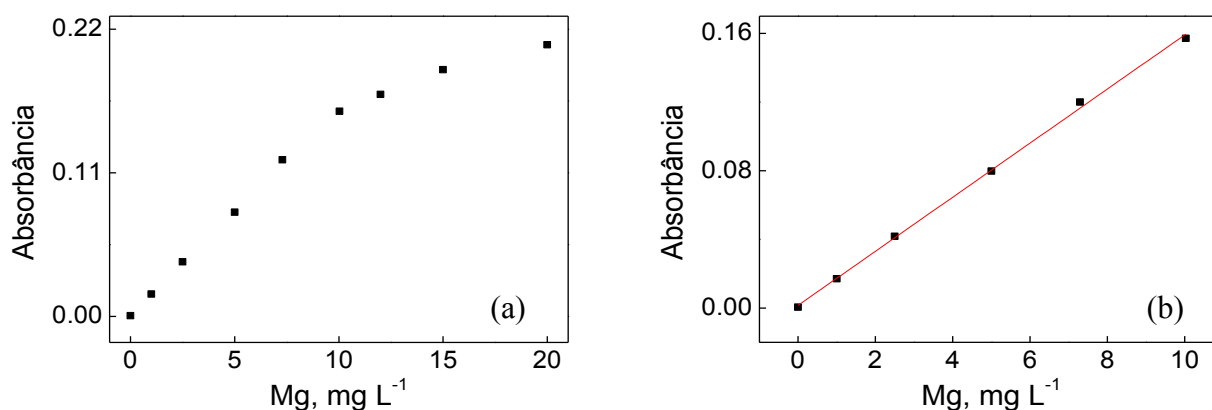


Figura 16: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,582 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

Com a utilização do queimador de 50 mm obteve-se intervalos de calibração para Ca e K entre 20 – 500 mg L⁻¹, que foram satisfatórios para a determinação destes elementos nos digeridos de plantas medicinais sem a necessidade da diluição. No entanto o intervalo linear obtido para o Mg (1,0 – 10 mg L⁻¹) foi ainda insuficiente.

A técnica de espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução permite realizar medidas em comprimentos de ondas principais e secundários de inúmeros elementos sequencialmente, e além desta alternativa também possibilita realizar medidas em comprimentos de ondas adjacentes ao principal ou ao secundário dos elementos. Este procedimento diminui a sensibilidade das medidas e estende o intervalo linear de calibração. O comprimento de onda secundário 202,582 nm foi utilizado para o propósito analítico. Assim foram avaliados sistematicamente através de curvas de calibração no intervalo de 1,0 – 100 mg L⁻¹ com absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel e condições otimizadas de composição de chama e altura de observação e queimador de 50 mm os seguintes comprimentos de onda: 202,575 nm, 202,577 nm, 202,586 nm e 202,588 nm. As Figura 17, Figura 18, Figura 19 e Figura 20 representam as curvas de resposta e analíticas obtidas para Mg empregando os comprimentos de onda acima citados.

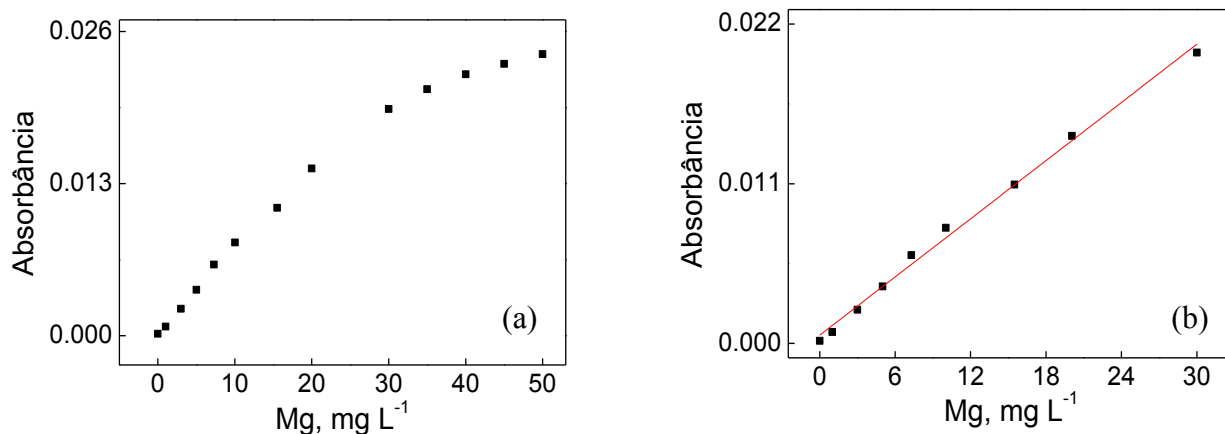


Figura 17: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,575 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

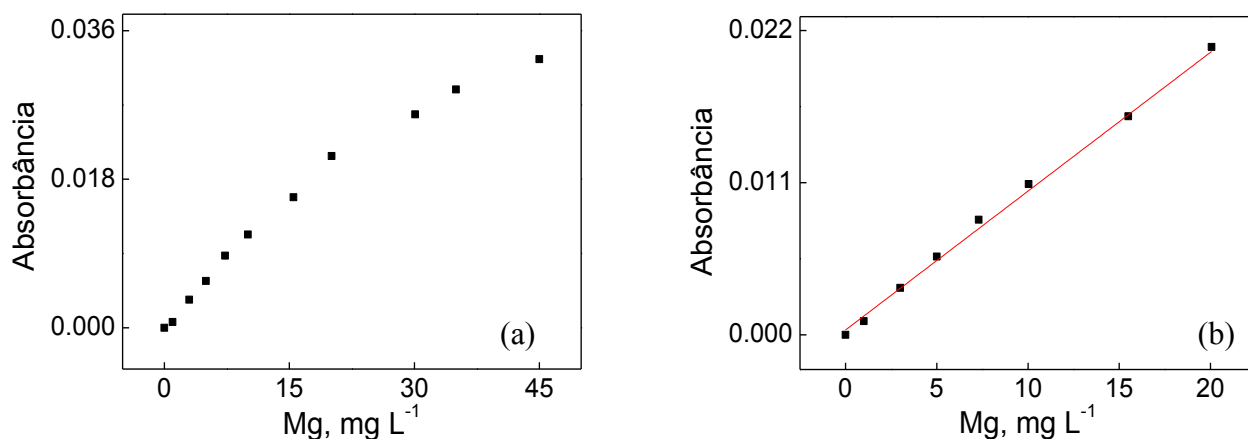


Figura 18: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,577 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

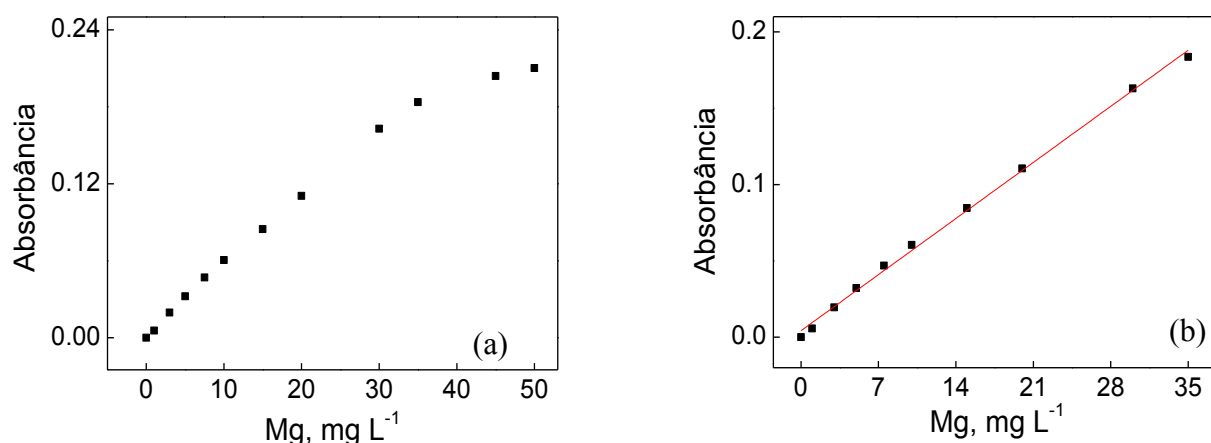


Figura 19: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,586 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

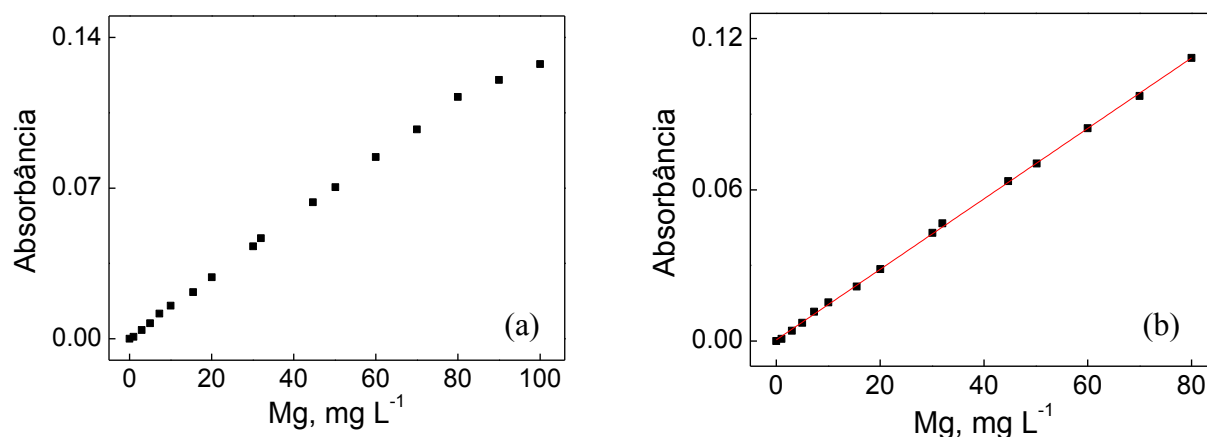


Figura 20: Curva de resposta (a) e analítica (b) obtidas para o Mg no comprimento de onda secundário (202,588 nm) por HR-CS FAAS. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

A avaliação dos comprimentos de ondas adjacentes ao secundário Mg obteve-se para os comprimentos de onda em 202,575 nm; 202,577 nm e 202,586 nm um intervalo linear de $1,0 - 30 \text{ mg L}^{-1}$, $1,0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 - 35 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Na análise preliminar das amostras de plantas medicinais, estes intervalos continuam sendo insatisfatórios, pois a concentração de Mg obtida foi superior aos intervalos acima descritos. No entanto, o comprimento de onda em 202,588 nm permitiu estender o intervalo linear de calibração até 80 mg L^{-1} , e com esta faixa de concentração é possível determinar os teores de Mg nos digeridos de plantas medicinais sem necessidade de altas diluições. Desta maneira pode-se determinar em um mesmo digerido os teores de Ca, K e Mg de amostras de plantas medicinais estudadas. As principais figuras de

méritos dessas linhas utilizadas para calibrar o sistema na determinação de Ca, K e Mg estão resumidas na Tabela 6.

Tabela 6: Figuras de mérito das linhas utilizadas por HR-CS FAAS.

Elemento	Linha Atômica (nm)	Int. Linear (mg L ⁻¹)	Slope (L mg ⁻¹)	R	LOD (mg L ⁻¹)	R.S.D (%)
Ca	239,856	20 – 500	$8,9 \cdot 10^{-5}$	0,9991	2,4	4,3
K	404,414	20 – 500	$4,8 \cdot 10^{-4}$	0,9995	1,9	3,9
Mg	202,588	1,0 – 80	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,9977	0,3	5,1

A exatidão do método proposto foi avaliada após análise de três materiais de referencia. Os resultados obtidos para Ca, K e Mg não foram significativamente diferentes dos valores certificados ao nível de 95% de confiança Tabela 7.

Tabela 7: Resultados expressos em % m/m (média ± desvio padrão) da determinação (n=3) de Ca, K e Mg nos materiais de referência certificados 1572 Citrus Leaves, 1515 Apple Leaves e 1547 Peach Leaves por HR-CS-FAAS.

Analito	Citrus Leaves		Apple Leaves		Peach Leaves	
	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado
Ca	3,06 ± 0,21	3,15 ± 0,10	1,53 ± 0,01	1,53 ± 0,02	1,51 ± 0,06	1,56 ± 0,02
K	1,79 ± 0,04	1,82 ± 0,06	1,58 ± 0,06	1,61 ± 0,02	2,37 ± 0,08	2,43 ± 0,03
Mg	0,52 ± 0,03	0,58 ± 0,03	0,26 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,43 ± 0,01

4.3. Determinação dos teores de Ca, K e Mg nas amostras de plantas medicinais.

Após análise dos materiais de referência certificados e avaliação positiva da eficiência do método para determinar Ca, K e Mg em material vegetal (plantas medicinais), o método foi em seguida aplicado na determinação conjunta desses três analitos em 20 amostras de plantas medicinais amplamente comercializadas e consumidas no país. Tabela 8

Tabela 8: Resultados (média $\pm$ desvio padrão) da determinação (n= 3) de Ca, K e Mg (mg g⁻¹) em plantas medicinais por HR-CS FAAS.

Plantas Medicinais	Ca	K	Mg
Melissa	13,9 $\pm$ 0,2	22,2 $\pm$ 0,1	4,3 $\pm$ 0,3
Ginkgo Biloba	32,5 $\pm$ 3,5	9,0 $\pm$ 0,1	6,7 $\pm$ 0,1
Hortelã	17,8 $\pm$ 0,1	23,6 $\pm$ 0,5	8,0 $\pm$ 0,2
Sene	46,3 $\pm$ 0,16	9,7 $\pm$ 0,1	3,6 $\pm$ 0,1
Casca Sagrada	16,1 $\pm$ 0,7	3,6 $\pm$ 0,1	1,6 $\pm$ 0,1
Graviola	10,8 $\pm$ 0,1	9,8 $\pm$ 0,1	3,5 $\pm$ 0,2
Poejo	7,3 $\pm$ 0,1	26,9 $\pm$ 2,0	2,0 $\pm$ 0,1
Ginseng	2,0 $\pm$ 0,4	25,5 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,1
Pata de Vaca	19,7 $\pm$ 0,5	16,9 $\pm$ 0,1	2,7 $\pm$ 0,2
Erva Doce	6, 8 $\pm$ 0,1	19,4 $\pm$ 0,9	1,9 $\pm$ 0,1
Boldo do Chile	7,2 $\pm$ 0,3	14,3 $\pm$ 0,2	0,9 $\pm$ 0,1
Camomila	5,2 $\pm$ 0,1	28,4 $\pm$ 0,6	2,2 $\pm$ 0,2
Centelha Asiática	6,0 $\pm$ 0,2	24,7 $\pm$ 0,4	2,1 $\pm$ 0,1
Guaçatonga	8,2 $\pm$ 0,1	25,6 $\pm$ 0,9	4,7 $\pm$ 0,3
Chapéu de Couro	8,1 $\pm$ 0,1	39,6 $\pm$ 1,5	2,8 $\pm$ 0,2
Erva Cidreira	2,5 $\pm$ 0,1	26,9 $\pm$ 0,5	0,4 $\pm$ 0,03
Espinheira Santa	8, 5 $\pm$ 0,7	10,7 $\pm$ 0,4	2,6 $\pm$ 0,1
Guaco	10,0 $\pm$ 0,8	25,1 $\pm$ 0,8	1,2 $\pm$ 0,1
Carqueja	5,9 $\pm$ 0,1	18,1 $\pm$ 0,7	0,3 $\pm$ 0,02
Cavalinha	12,2 $\pm$ 0,5	19,5 $\pm$ 1,4	2,0 $\pm$ 0,1

As concentrações dos analitos nos digeridos das amostras de plantas medicinais analisadas variaram de 25,86 a 475,2 mg.L⁻¹ Ca, 36,88 a 402,5 mg.L⁻¹ K e 3,14 a 80,88 mg.L⁻¹ Mg. Essas concentrações estão situadas dentro das respectivas faixas lineares de trabalho definidas a partir das calibrações obtidas para as linhas secundárias do Ca (239,856 nm) e K (404,414 nm) e a linha alternativa do Mg (202,586 nm), relevando que o método desenvolvido atendeu os objetivos propostos. Os teores dos analitos nas amostras de plantas medicinais analisadas expressos em mg.g⁻¹ (massa seca) estão compilados na Tabela 8. Os resultados apresentados pelo método proposto não foram significativamente diferente daqueles obtidos com a técnica alternativa (LS FAAS) ao

nível de 95% de confiança, reforçando a avaliação positiva da exatidão do método proposto alcançada com os materiais de referência certificados.

5. CONCLUSÕES

O arranjo instrumental da técnica HR-CS FAAS permitiu monitorar de modo rápido e sequencial as linhas secundárias do Ca em 239,856 nm, do K em 404,414 nm e a linha alternativa do Mg em 202,588 nm. Medir a absorbância do Mg na asa do comprimento de onda secundário foi essencial para estender a faixa linear de trabalho até 80 mg.L⁻¹ diminuindo a sensibilidade do método viabilizando a determinação conjunta de Ca, K e Mg em alíquotas únicas de digeridos de plantas medicinais, evitando diluições sucessivas de amostra e por consequência erros. O método desenvolvido apresentou precisão e exatidão compatíveis com a espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas.

REFERENCIAS

- 1 Welz, B.; Sperling, M.; Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed., VCH: Weinheim, 1999.
- 2 Walsh, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, **Spectrochimica Acta B**, v. 7, p.108-117, 1955.
- 3 Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Vale, M.G.R. High-Resolution Continuum-Source Atomic Absorption Spectrometry – What Can We Expect? **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 220-229, 2003.
- 4 Marshall, J., Ottaway, B.J., Ottaway, J.M., Littlejohn, W.D., Continuum-source atomic absorption spectrometry-new lamps for old? **Analytica Chimica Acta**, v.180, p.357-371, 1986.
- 5 Harnly, J.M.; O'Haver, T.C.; Golden, B.; Wolf, W.R. Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometer, **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 2007-2014, 1979.
- 6 O'Haver, T.C. Continuum-source atomic-absorption spectrometry: past, present and future prospects, **Spectrochimica Acta B**, v. 109, p. 211-217, 1984.
- 7 Harnly, J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source, **Spectrochimica Acta B**, v. 58, p. 933-943, 1986.
- 8 Fernando, R.; Calloway Jr., C.P.; Jones, B.T. Continuum source atomic absorption spectrometry in an air-acetylene flame with improved detection limits, **Spectrochimica Acta B**, v. 64, p.1556-1560, 1992.
- 9 Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Weibe, R., Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS, **Frezenius Journal Analytical Chemistry**, v. 355, p. 300-303, 1996.
- 10 Harnly, J.M., The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector, **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, p. 137-146.
- 11 Schuetz, M.; Murphy, J.; Fields, R.E.; Harnly, J.M. Continuum source-atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device, **Spectrochimica Acta B**, v. 55, p. 1895-1912.
- 12 Attico Chassot. **A Ciência Através dos Tempos**. Moderna, São Paulo, 1994.
- 11 V.G. Zuin, J.H.Y. Vilegas. Pesticide residues in medicinal plants and phytomedicines, **Phytother. Res**, v. 14, p 73-88, 2000.
- 12 T.A. Grün, U. Kohler, A. Nagell. Contamination of medicinal plants with residues of pesticides, microorganisms, aflotoxines and heavy metals, **Acta Horticulturae**, v. 33, p.195-235, 2000.

13 http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2006/Decreto/D5813.htm. Acesso em 22/03/2010.

14 <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/PNPIC.pdf>. Acesso em 22/03/2010.

15 B. Welz, H Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann. **High-Resolution Continuum Source AAS. The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**. 1^a ed. Wiley-VCH, 2005.

16 Oliveira, S.R.; Raposo Jr., J.L.; Gomes Neto, J.A. Fast sequential multi-element determination of Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn and Zn for foliar diagnosis using HR-CS AAS: feasibility of secondary lines, side pixel registration and least-squares background correction. **Spectrochim Acta, Part B**, v. 64, p 593-596, 2009.

17 Ferreira, R.B; Oliveira, S. R.; Franzini, V.P.; Virgílio, A.; Gomes Neto, J.A. Evaluation of Lines of Phosphorus and Potassium for Fertilizer Analysis by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry, **Microchemical Journal**, 2010, submetido para publicação.