

ESTUDO DE DIFERENTES SOLUÇÕES ALCALINAS NA DETERMINAÇÃO DE CLORETOS POR ELETRODO ÍON SELETIVO, E APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORO EM CARQUEJA (*Baccharis trimera*)

VANIZE CALDEIRA DA COSTA¹; CARLA DE ANDRADE HARTWIG¹; LIZÂNGELA DA ROSA FERREIRA¹; MARCELO GUERREIRO CRIZEL¹; NATANAEL RODRIGO XAVIER PIRES¹; MÁRCIA FOSTER MESKO¹

¹*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas
vanizecaldeira@gmail.com; marcia.mesko@pq.cnpq.br*

1. INTRODUÇÃO

As plantas medicinais tem sido empregadas no tratamento de várias doenças, tendo seus efeitos terapêuticos associados aos seus constituintes químicos, o que inclui além dos constituintes orgânicos alguns elementos traços (DESIDERI et al., 2010). Entretanto, a relação entre a composição das plantas medicinais e sua ação curativa ainda não foi estabelecida (SERFOR-ARMAH et al., 2010).

Neste contexto, torna-se relevante a investigação quantitativa a respeito dos elementos essenciais e não essenciais em plantas medicinais (DESIDERI et al., 2010), sendo o cloro (Cl) um exemplo de elemento a ser avaliado, visto que, na forma de íon cloreto, mantém o equilíbrio de fluídos dentro e fora das células, além de contribuir para o equilíbrio ácido-base do corpo (SERFOR-ARMAH et al., 2002).

A determinação de Cl em plantas medicinais é comumente relatada na literatura, por meio da análise por ativação neutrônica (NAA) (SERFOR-ARMAH et al., 2002). Contudo, para outros tipos de amostras, determinações deste elemento tem sido relatadas por outras técnicas como, por exemplo, a potenciometria com eletrodo de íon seletivo (ISE) (AKAIWA et al., 1979).

A técnica de ISE apresenta algumas vantagens relacionadas principalmente às menores contaminações e tempo reduzido de resposta, além de não ser afetada pela cor ou pela turbidez (HARRIS, 2005). Contudo, embora apresente uma considerável seletividade a um determinado tipo de íon, esta não é uma técnica livre de interferências (DIMESKI, 2010). Especialmente no caso da determinação de Cl⁻, a presença dos ânions iodeto, brometo, carbonato, tiosulfato e hidróxido podem acarretar erros devido às interferências ocasionadas pelos mesmos (HANNA, 2012). Além disso, algumas substâncias específicas, que podem ser oriundas da matriz da amostra ou serem adicionadas a mesma, também podem ser fontes de interferências (DIMESKI, 2010).

Independentemente da técnica de determinação escolhida, geralmente faz-se necessário um tratamento prévio da amostra, o qual visa à transformação desta em uma forma adequada à técnica de determinação (KRUG; NÓBREGA, 2010). Quando se trata da determinação de halogênios, como o Cl⁻, é relatada na literatura, a utilização de meios alcalinos no preparo das amostras, os quais constituem uma boa alternativa para a decomposição de diferentes tipos de matrizes (NÓBREGA et al., 2006), embora possam ocorrer interferências significativas quando a determinação é realizada por ISE.

Deste modo, tendo em vista que existem poucos trabalhos na literatura utilizando ISE para a determinação de Cl⁻, principalmente utilizando meio alcalino como solução de análise, esse trabalho teve por objetivo o estudo de diferentes

soluções alcalinas na determinação de Cl^- por ISE, e posterior aplicação do método para a avaliação da concentração do ânion em carqueja (*Baccharis trimera*), a qual consiste em uma planta medicinal largamente empregada na região de Pelotas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente, foram estudadas as possíveis interferências de soluções de hidróxido de amônio (NH_4OH) e hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) na determinação de Cl^- por ISE. Para isto, foram preparadas curvas de calibração no ISE (HANNA, HI 4107) com o ânion nas concentrações de 1 a 10 mg l^{-1} , utilizando-se como solvente água, e soluções de NH_4OH (5, 10, 15 e 20 mmol l^{-1}) e TMAH (5, 10, 15, 20 e 25 mmol l^{-1}). Amostras sintéticas, que consistiram em soluções de Cl^- de 5 mg l^{-1} , diluídas em diferentes concentrações de TMAH e NH_4OH (5, 10, 15, 20, 25, 50 e 100 mmol l^{-1}) foram preparadas para avaliar a recuperação do ânion, nas diferentes curvas de calibração empregadas.

Todas as soluções de calibração e amostras foram preparadas adicionando-se 0,8 ml de solução de acetato de amônio e avolumadas a 40 ml com água ultrapura (Megapurity, Billerica, USA). Além disso, para as soluções preparadas em meio alcalino, o pH foi monitorado utilizando-se um pHmetro (Micronal B474) e quando necessário foi ajustado com a mesma solução de acetato de amônio.

As soluções estudadas foram utilizadas no preparo das amostras de carqueja para posterior determinação do ânion Cl^- . Neste procedimento, foram realizadas extrações a partir de massa de 1g de amostra de carqueja, previamente moída em moinho analítico (Quimis - Q298A) e seca durante 4 h à 60 °C. A extração foi promovida mediante a adição de 50 ml de solução extratora, e permanência de agitação durante 10 min, a 60 °C. As soluções extratoras utilizadas foram: água ultrapura (Megapurity, Billerica, USA), NH_4OH (50 mmol l^{-1}) e TMAH (50 mmol l^{-1}). Após a extração a amostra foi filtrada e avolumada a 100 ml, e as determinações de Cl^- foram feitas por ISE.

Para avaliar a exatidão do método determinou-se o teor de Cl^- em material de referência certificado de plantas (CRM) NIST 1575a (*Pine needles*), no qual, também, foram realizados ensaios de recuperação.

Os resultados obtidos para Cl^- nas amostras de carqueja, após o método proposto foram comparados à resultados encontrados por ICP OES, após procedimento de combustão iniciada por micro-ondas (MIC), segundo procedimento descrito por FLORES et al. (2008).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As interferências das soluções de TMAH e NH_4OH foram avaliadas a partir de leituras de Cl^- no ISE, calibrado a partir de uma curva de calibração preparada em água, obtendo-se recuperações satisfatórias somente para as concentrações de 5 mmol l^{-1} de NH_4OH e TMAH, sendo estas, respectivamente, de 105% e 108%. A partir destas observações, as curvas subseqüentes foram preparadas nas mesmas condições das soluções sintéticas avaliadas.

As concentrações das soluções alcalinas empregadas nas amostras sintéticas escolhidas para este estudo partiram de 5 mmol l^{-1} e foram sendo aumentadas em cinco unidades até o momento em que não apresentaram mais recuperações satisfatórias. Cabe destacar que, para NH_4OH a concentração limite foi 20 mmol l^{-1} , enquanto que para o TMAH a concentração limite foi 25 mmol l^{-1} . Estas

recuperações consideradas satisfatórias situaram-se na faixa de 95 a 112%, e indicaram que a análise das amostras preparadas nas mesmas condições das soluções de calibração, torna possível a determinação de Cl^- por ISE, nas condições avaliadas.

Com o intuito de viabilizar a determinação de Cl^- em soluções de TMAH e NH_4OH mais concentradas, ajustou-se o pH para 5,0, uma vez que, este corresponde ao pH das soluções que mostraram boa concordância no ensaio anterior. Os valores de pH inicial e final, bem como, o volume de solução de acetato amônio utilizado e a correspondente recuperação após o ajuste de pH, estão expressos na Tabela 1, para as diferentes concentrações das soluções avaliadas.

Tabela 1 - Avaliação da influência do pH na determinação de Cl^- por ISE (n=3)

Soluções	Concentração (mmol l^{-1})	pH inicial	pH final	$V_{\text{adic.}}$ *	Recuperação (%)
NH_4OH	20	8,3	5,1	2,25	93
	30	9,1	5,0	4,00	97
	75	10,1	5,2	7,00	83
	100	11,5	5,5	11,50	87
TMAH	25	8,7	5,1	2,00	97
	100	13,1	5,2	7,00	95

* Volume de solução de acetato de amônio adicionado.

Com base nas recuperações observadas na Tabela 1, pode-se constatar que o ajuste de pH possibilitou boas recuperações para concentrações superiores àquelas avaliadas previamente, com exceção da solução de NH_4OH , nas concentrações de 75 e 100 mmol l^{-1} , onde as recuperações observadas não foram satisfatórias. O ajuste de pH para as soluções com concentrações acima de 100 mmol l^{-1} não foi possível empregando a solução de acetato de amônio.

Posteriormente, foi determinado o íon Cl^- por ISE em amostras de carqueja, utilizando-se diferentes soluções extratoras, cujos resultados encontram-se apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Determinação de Cl^- em carqueja por ISE (n=3)

Solução absorvedora	Concentração de Cl^- (mg kg^{-1})
H_2O	6198 \pm 159
NH_4OH	5860 \pm 156
TMAH	6325 \pm 179

A partir destes resultados pode-se perceber que a água e o TMAH mostraram-se soluções extratoras mais adequadas que o NH_4OH quando se deseja extrair Cl^- de carqueja. Cabe ressaltar que os desvios padrão relativos (RSDs) obtidos a partir da determinação de ambas as extrações variaram de 2 a 3%, o que indica que o método apresenta boa precisão.

Ainda com o intuito de avaliar os possíveis efeitos da matriz da amostra na determinação de Cl^- por ISE, foram feitas diluições das amostras, obtendo-se recuperações superiores a 96% em todas as soluções avaliadas, comprovando a ausência destes efeitos.

O teor de Cl^- no CRM foi determinado em TMAH nas concentrações de 10 e 25 mmol l^{-1} , obtendo-se recuperações de 90,3 e 97,2%, respectivamente. Além disso, foram feitos ensaios de recuperação nestas amostras, onde para a solução preparada em TMAH 10 mmol l^{-1} obteve-se 100,7%, enquanto que na concentração de 25 mmol l^{-1} , este valor foi da ordem de 105,3%, indicando uma determinação satisfatória para Cl^- por ISE, nessas condições.

Com relação aos resultados referentes à determinação de Cl em carqueja por ISE, é importante destacar que, estes não foram concordantes com o obtido por ICP OES após a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) que foi de $3551 \pm 220 \mu\text{g g}^{-1}$. Assim, novos estudos são necessários com o intuito de investigar as causas da diferença observada, tanto no método utilizando extração e determinação por ISE, como no que utiliza MIC e determinação por ICP OES.

4. CONCLUSÕES

Por meio deste trabalho, pode-se concluir que, investigações a respeito de interferências no ISE podem ser uma forma de ampliar a sua utilização para a determinação de Cl⁻ em matrizes complexas. Além disso, a possibilidade de determinar o analito em soluções alcalinas permite o emprego desta técnica em determinações posteriores à procedimentos de preparo de amostras que envolvam álcalis.

Há ainda a necessidade da realização de outros estudos que visem a validação do método desenvolvido, bem como a avaliação de uma forma mais efetiva do efeito da matriz da amostra na determinação de Cl⁻ por ISE.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAIWA, H.; KAWAMOTO, H.; HASEGAWA, K. Determination of chlorine in silicate rocks by ion-exchange chromatography and direct potentiometry with an ion-selective electrode. **Talanta**, Amsterdam, v.26, p.1027-1028, 1979.
- DESIDERI, D.; MELI, M.A.; ROSELLI, C. Determination of essential and non-essential elements in some medicinal plants by polarized X ray fluorescence spectrometer. **Microchemical Journal**, Amsterdam, v.95, p.174-180, 2010.
- DIMESKI, G.; BADRICK, T.;JOHN, A.S. Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences – A review. **Clinica Chimica Acta**, Amsterdam, v.411, p.309-317, 2010.
- FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G. Determination of Halogens in Coal after Digestion Using the Microwave-Induced Combustion Technique. **Analytical Chemistry**, Washington, v.80, p.1865-1870, 2008.
- HANNA INSTRUMENTS. **Manual HI 4007, HI 4107**. Hanna Brazil. Acessado em 30 jul. 2012. Online. Disponível em: <http://www.hannabrasil.com/produtos/ions-seletivos/eletrodo-de-ions-especificos-de-cloreto-combinado>.
- HARRIS, D.C. Eletrodos e Potenciometria. In: HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2005. Cap. 15, p.303-336.
- KRUG, F.J.; NÓBREGA, J.A. A Sequência Analítica. In: KRUG, F.J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba: 1^a Ed. rev., CENA/USP, 2010. Cap.1, p.1-12.
- NÓBREGA, J.A.; SANTOS, M.C.; SOUSA, R.A.; CADORE, S.; BARNES, R.M.; TATRO, M. Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v.61, p.465-495, 2006.
- SERFOR-ARMAH, Y.; NYARKO, B.J.B.; AKAHO, E.H.K.; KYERE, A.W.K.; OSAE,S.; OPPONG-BOACHIE, K. Multielemental analysis of some traditional plant medicines used in Ghana. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, New York, v.20, n.3, p. 419-427, 2002.