

Poster 46

ESTUDO DA ESTABILIDADE A CURTO PRAZO DO CANDIDATO A MATERIAL DE REFERÊNCIA CORVINA: APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

VERA AKIKO MAIHARA, EDSON GONÇALVES MOREIRA

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/CNEN – Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons (LAN/CRPq), São Paulo, Brasil CEP 05508-000
vmaihara@ipen.br, moreira@ipen.br

INTRODUÇÃO:

Materiais de referência (MR) são utilizados para validação de metodologias, sendo extensivamente empregados para avaliar a exatidão de métodos analíticos. Outros usos dos MR's são calibração e avaliação da instrumentação analítica, rastreabilidade, uso em programas interlaboratoriais e de proficiência. Assim, cada vez mais os materiais de referência são essenciais para o desenvolvimento de novas metodologias analíticas (ABNT, 2012).

Entretanto, os MR's não são muito utilizados em laboratórios da América Latina. Isto se deve principalmente ao alto custo desses materiais, que são na maioria das vezes importados, além da falta de produtores e fornecedores locais e/ou regionais desses materiais. Dentre desse contexto, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) patrocinou um projeto regional, ARCAL RL2/014, com o objetivo de capacitar laboratórios da região a produzir MR de interesse ambiental e nutricional. Neste projeto foi preparado um novo MR de peixe. A espécie *Micropogonias furnieri* (corvina) foi escolhida por se amplamente consumida nos países da região e no Brasil.

Estudo de estabilidade é uma das etapas de certificação de novos MR's e é composto por estudos de estabilidade a curto e a longo-prazos. Para assegurar que os MR's possam ser transportados e/ou armazenados em diversas condições de temperatura, sem que sofra alterações significativas é necessário fazer o estudo de estabilidade a curto-prazo, que consiste em manter o MR em várias temperaturas em um curto período de tempo. Neste estudo, utilizou-se o estudo isócrono conforme descrito por Moreira et al. (2009), onde frascos do MR foram armazenados em 3 temperaturas diferentes por 2 meses e analisados em função do tempo e da temperatura para verificar possíveis mudanças na concentração dos elementos de interesse.

OBJETIVO:

Avaliar o estudo da estabilidade a curto-prazo realizado no material de referência corvina.

MATERIAIS E MÉTODOS**3.1. Coleta e preparação do material:**

Cerca de 300 kg de peixe congelado da espécie *Micropogonias furnieri* foram adquiridos de uma empresa de pescado, localizada no estado de Santa Catarina. Após a limpeza do peixe, com a retirada de escamas e espinhos, a parte comestível foi homogeneizada e congelada. Posteriormente, a parte comestível (120 kg) foi liofilizada em uma empresa de alimentos liofilizados. A seguir, o candidato a MR foi moído em um moinho de bolas, peneirado em peneiras de 105 μm e homogeneizado em um misturador tipo Y por 72 h e envasado em frascos de vidro (25 g cada).

Posteriormente, os frascos foram irradiados com radiação gama no Irradiador de ^{60}Co do IPEN-CNEN/SP de forma a aumentar a estabilidade.

3.2- Estudo da estabilidade a curto-prazo:

Nove frascos foram escolhidos aleatoriamente para o estudo de estabilidade a curto prazo. Desses, um frasco foi mantido no freezer a -20°C (temperatura de controle), enquanto 4 frascos foram colocados a cada 15 dias na estufa a 20°C e outros 4 frascos foram mantidos a 60°C . Após 2 meses, sub-amostras dos frascos foram analisadas por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA). Análise de variância (ANOVA) de fator único foi aplicada para verificar se há variação entre as concentrações dos elementos mantidos nas diversas temperaturas.

Os resultados obtidos no estudo também foram avaliados utilizando as variações relativas (R_T) dadas pela Equação 1:

$$R_T = \frac{X_T}{X_{\text{contr}}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: R_T é a relação do valor médio das concentrações do elemento (X_T) obtido na temperatura T ($^{\circ}\text{C}$) e X_{contr} é o valor médio concentração do elemento obtido na temperatura de controle (-20°C). O valor de R_T deve ser igual a 1, considerando-se a incerteza de medição combinada U_T , que pode ser estimada das concentrações X_T e dos respectivos coeficientes de variação, CV_T , conforme a Equação 2:

$$U_T = \sqrt{(CV_T)^2 + (CV_{T_{\text{contr}}})^2} \cdot R_T \quad \text{Equação 2}$$

Onde CV_T e CV_{contr} são os coeficientes de variação da concentração na temperatura T e na temperatura de controle (-20°C), respectivamente.

3.3- Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental:

Cerca de 0,200 g de amostra foi pesado em invólucro de polietileno e irradiado juntamente com padrões dos elementos de interesse no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP por 8 h em fluxos de nêutrons térmicos de $3.5 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. As taxas de contagem dos radionuclídeos formados nas amostras e nos padrões foram medidas em espectrômetro de raios gama com detectores de Germânio Hiperpuro da EG&G ORTEC. As concentrações dos elementos As, Fe, K, Na, Se e Zn foram determinados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o período de 2 meses à 20°C e 60°C , as concentrações dos elementos As, Fe, K, Na, Se e Zn foram determinadas em 4 sub-amostras de cada frasco, para posterior comparação com as concentrações obtidas para o frasco mantido à temperatura de -20°C (temperatura de controle).

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise de variância ANOVA para a concentração média de 4 determinações individuais para os frascos mantidos a -20°C , 20°C e 60°C para cada elemento determinado.

A hipótese nula do teste de ANOVA, H_0 , é que não há diferença entre as médias das concentrações dos frascos, quando o valor de F calculado é menor que o F_c , valor crítico.

Tabela 1: Resultados da ANOVA para o estudo de estabilidade a curto prazo

| Elemento | Fonte de Variação | Média Quadrática | F | Valor de p | F _c |
|----------|-------------------|------------------|-------|------------|----------------|
| As | Entre | 0,0521 | 2,099 | 0,092 | 2,510 |
| | Dentro | 0,0248 | | | |
| Fe | Entre | 1,8160 | 2,484 | 0,052 | 2,510 |
| | Dentro | 0,7309 | | | |
| K | Entre | 781584 | 1,876 | 0,127 | 2,510 |
| | Dentro | 416601 | | | |
| Na | Entre | 34548 | 2,295 | 0,068 | 2,510 |
| | Dentro | 15054 | | | |
| Se | Entre | 0,0142 | 1,265 | 0,320 | 2,510 |
| | Dentro | 0,0112 | | | |
| Zn | Entre | 0,2822 | 1,692 | 0,168 | 2,510 |
| | Dentro | 0,1667 | | | |

F_c para $\alpha=0,05$; $v_1=8$; $v_2=18$

Os valores de F calculados para todos os elementos nos frascos mantidos nas diferentes temperaturas foram menores que o valor de F_c , mostrando que todas as médias obtidas em cada frasco são estatisticamente iguais entre si para os elementos determinados por INAA.

Para confirmar esses resultados foram determinados os valores de Q_T e U_T . A Tabela 2 mostra os valores médios obtidos para cada frasco e os valores de $Q_T \pm U_T$, para as temperaturas de 20°C e 60°C. Todos os valores obtidos para Q_T foram iguais a 1, considerando as suas incertezas.

Tabela 2: Resultados para o estudo de estabilidade a curto prazo para As, Fe, K, Na, Se e Zn no material de referência corvina [$Q_T \pm \mu_T$: Variação relativa \pm incertezas]

| Elemento | Tempo (mês) | $Q_T \pm U_T$ (20°C) | $Q_T \pm U_T$ (60°C) |
|----------|-------------|----------------------|----------------------|
| As | 0,5 | 0,969 \pm 0,045 | 0,989 \pm 0,026 |
| | 1,0 | 0,964 \pm 0,042 | 1,028 \pm 0,033 |
| | 1,5 | 1,005 \pm 0,023 | 1,014 \pm 0,040 |
| | 2,0 | 0,991 \pm 0,048 | 0,991 \pm 0,048 |
| Fe | 0,5 | 0,936 \pm 0,16 | 0,908 \pm 0,12 |
| | 1,0 | 0,910 \pm 0,14 | 1,061 \pm 0,12 |
| | 1,5 | 1,021 \pm 0,10 | 0,989 \pm 0,16 |
| | 2,0 | 1,013 \pm 0,09 | 1,017 \pm 0,13 |
| K | 0,5 | 0,958 \pm 0,075 | 1,008 \pm 0,106 |
| | 1,0 | 0,983 \pm 0,072 | 1,056 \pm 0,143 |
| | 1,5 | 0,955 \pm 0,071 | 0,997 \pm 0,108 |
| | 2,0 | 0,985 \pm 0,085 | 1,030 \pm 0,187 |
| Na | 0,5 | 0,971 \pm 0,053 | 0,972 \pm 0,047 |
| | 1,0 | 0,968 \pm 0,049 | 1,031 \pm 0,063 |
| | 1,5 | 0,997 \pm 0,061 | 1,036 \pm 0,047 |
| | 2,0 | 1,018 \pm 0,049 | 1,008 \pm 0,054 |
| Se | 0,5 | 0,935 \pm 0,049 | 0,984 \pm 0,078 |
| | 1,0 | 1,001 \pm 0,052 | 0,961 \pm 0,061 |
| | 1,5 | 1,017 \pm 0,050 | 0,990 \pm 0,067 |
| | 2,0 | 1,002 \pm 0,084 | 1,008 \pm 0,037 |
| Zn | 0,5 | 0,966 \pm 0,028 | 0,969 \pm 0,042 |
| | 1,0 | 0,965 \pm 0,047 | 1,018 \pm 0,032 |
| | 1,5 | 0,983 \pm 0,041 | 0,991 \pm 0,035 |
| | 2,0 | 0,963 \pm 0,036 | 1,006 \pm 0,017 |

CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que o material de referência de corvina mostrou-se estável a curto prazo para os elementos As, Fe, K, Na, Se e Zn, podendo ser transportado em condições normais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT ISO GUIA 35: 2012 , Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação, 73p., 2012

- Moreira, E.G., Vasconcellos, M.B.A., Catharino, M.G.M., Maihara, V.A., Saiki, M. *J Radioanal Nucl Chem*, **282**:957-962, 2009.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à IAEA pelo apoio financeiro.



Livro de Resumos Programa Final

**XIII ENCONTRO NACIONAL SOBRE
CONTAMINANTES INORGÂNICOS**

VIII SIMPÓSIO SOBRE ESSENCIALIDADE DE ELEMENTOS NA NUTRIÇÃO HUMANA

**Ribeirão Preto
17 - 19 de Junho de 2013**