

AVALIAÇÃO DE MINERAIS ESSENCIAIS EM SEMENTES DE ABÓBORA MORANGA POR EDXRF

Flávia Araújo Boaro¹, Cristiane Z. Zácari¹ Marcos A. Scapin², Reginaldo R. Aquino^{1,2}

¹Faculdades Metropolitanas Unidas – FMU, Núcleo Saúde
²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária
05508-000 São Paulo, SP

RESUMO

Sementes de abóbora moranga, comercializadas no mercado Municipal de São Paulo, Grande São Paulo, foram analisadas a partir da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) buscando avaliar o teor dos principais minerais essenciais presentes nestas sementes. As amostras foram dissecadas e moídas manualmente, e secas em estufa a 65°C por uma semana e comprimidas a 5MPa sobre base de ácido bórico, com posterior análise em um espectrômetro Shimadzu EDX-720 (tensão aplicada de 50kV, corrente de 100µA e contagem por 100s). Os elementos foram quantizados pelo método da calibração multivariada e parâmetros fundamentais (FP), aplicados na correção de efeitos de matriz. A avaliação estatística considerou material de referência certificado NIST 1515 “*Apple Leaves*”, sendo a conformidade e aceitabilidade avaliadas pelo índice Z-score e HORRAT. A taxa do desvio padrão relativo calculado a partir do material, corresponde aos valores preditos para o desvio padrão relativo calculado a partir da equação de Horwitz, DPR_R , sendo estes valores calculados <2 para todos os elementos avaliados. A precisão, considerado índices Z-score fora aceita estando para todos os elementos abaixo de 2. Os limites de quantificação estão entre 2 e 60µg.g⁻¹ considerados suficientes. As análises em média apresentam os teores de 1,0% de P, 0,9% de K, 0,5% de Mg e 0,4% de S destacando-se a concentração de fósforo e potássio e, para os menores constituintes, foram determinados teores de 73±15µg.g⁻¹ para o Zn, 73±12µg.g⁻¹ para o Fe, 41±5µg.g⁻¹ para o Mn e 8±2µg.g⁻¹ para o Cu, destacando-se Fe e Zn.

1. INTRODUÇÃO

Integrante da alimentação, a abóbora é fonte carboidratos, potássio, cálcio, fósforo, vitamina A, vitaminas do complexo B e vitamina C sendo considerável fonte de energia e reposição de minerais essenciais para o organismo humano, no preparo da abóbora e consumo é considerado somente a parte interna do fruto, extirpando casca e sementes. Em algumas culturas, as sementes são secas e agregadas à alimentação sobre a forma inteira ou farinha. [1]. No Brasil existe uma considerável variedade de cucurbitáceas (abóboras) cujo cultivo tem maior expressão na região norte-nordeste do Brasil, com consumo amplamente difundido em todo o território [2].

A análise engloba os minerais como magnésio, que tem papel essencial no controle da excitabilidade cardíaca, do tônus vasomotor, da pressão sanguínea, manganês, que é um dos constituintes dos ossos, do metabolismo de aminoácidos, colesterol e carboidratos, potássio,

relacionado com as funções musculares, catabolismo da glicose, metabolismo proteico e de carboidratos, fósforo importante na formação de ossos e dentes, zinco importante para os mecanismos de imunidade, participando ainda na fertilidade e reprodução, cobre que atua como antioxidante, manutenção da mielina e síntese de neurotransmissores, integridade cardiovascular, e atuante nos processos do sistema imunológico, enxofre atuante nos processos de desintoxicação, síntese proteica e hormonal (em especial a insulina) e ferro importante na síntese da hemoglobina e respiração celular. [3]

O objetivo deste trabalho é conhecer a contribuição para alimentação humana, devido à adição de semente de abóbora moranga (*Cucurbita* SPP) para a alimentação humana a partir da análise do teor dos principais minerais essenciais presentes nestas sementes.

2. MATERIAIS E MÉTODOLOGIA

2.1 Processo de Amostragem, Preparo e Medida das Amostras.

O processo de amostragem consistiu em selecionar ao acaso, abóboras moranga comercializadas no Mercado Municipal de São Paulo. As abóboras selecionadas foram cortadas sendo separada à fração contendo as sementes, as quais foram limpas manualmente e pré-secas a temperatura ambiente totalizando ao final do processo cerca de 1 kg de amostra. As amostras pré-processadas foram homogeneizadas por moagem manual em almofariz de porcelana, e devida a grande oleosidade e umidade foram drenadas em estufa com temperatura controlada a 65 ± 5 °C por uma semana. Após isto, Cerca de 5,0 g de cada amostra foi suportado em porta amostra específico para esse tipo de ensaio (31 mm Closed X-Cell - SPEX) utilizando-se filme fino de polipropileno (filme fino para XRF, 5 μ -SPEX).

As amostras foram submetidas ao espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX, modelo 720, produzido pela Shimadzu Corporation) sob os seguintes parâmetros de operação: tubo de raios X de Ródio, tensão de 15 kV (para os elementos leves, $Z \leq 21$) e 50 kV (para os elementos pesados, $Z > 21$); corrente ajustada automaticamente de no máximo 1 mA; colimador de 5 mm; detector de estado-sólido tipo Si(Li) com resfriamento em nitrogênio líquido; câmara de análise em vácuo; tempo de contagem de 100 s.

A quantificação dos elementos foi realizada por meio do método dos Parâmetros Fundamentais (PF). Nesse método são utilizados algoritmos matemáticos que permitem corrigir os efeitos espectrais (absorção/intensificação) a partir da medida da intensidade da linha de emissão do elemento e dos valores tabelados dos principais parâmetros fundamentais, como distribuição espectral primária (fonte), coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa), rendimento de fluorescência e outros. Nele se assume que a amostra é homogênea, apresenta espessura infinita e tem uma superfície razoavelmente plana [4-6].

Dos valores quantificados determinou-se a média aritmética da triplicata das amostras, desvio padrão e desvio padrão e relativo sendo que para as maiores concentrações optou-se por relatar em termos percentuais e as menores concentrações em termos de partes por milhão.

2.2 Avaliação da Metodologia

A avaliação metodológica aplicada segue orientações sobre validação de métodos analíticos INMETRO [7] sendo que a exatidão foi determinada a partir do teste do erro normalizado conforme a Eq. 1 e o erro relativo percentual conforme a Eq.2;

$$E_n = \frac{(X_{lab} - X_v)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (1)$$

$$ER\% = \frac{(X_{lab} - X_v)}{X_v} \quad (2)$$

Onde E_n corresponde ao erro normalizado que se ≤ 1 pode ser considerado adequado, X_{lab} e X_v correspondem aos valores do laboratório e valor certificado, U_{lab} a incerteza expandida e U_{ref} a incerteza do material de referência certificado (MRC) 1515, “Apple Leaves”, da NIST[9].

O limite de quantificação LQ foi calculado a um nível de 5% de significância para os elementos certificados de acordo com a Eq. 3 [8];

$$LQ = 2 \cdot \sqrt{\frac{\sum_m^n (V_m - \bar{V})^2}{n-1}} \quad (3)$$

Onde V_m corresponde ao valor medido, \bar{V} corresponde ao valor médio e n o número de repetições.

A conformidade do método para o valor mensurado em relação ao valor certificado foi avaliada em conformidade com o índice Z (Z -score) de acordo com a Eq.4;

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_c)}{s} \quad (4)$$

Onde X_{lab} e X_c correspondem ao valor medido e certificado do material de referência, e s corresponde ao desvio padrão do ensaio de proficiência. Sendo $|Z| \leq 2$ indica que o resultado é satisfatório, para valores entre $2 < |Z| < 3$ resultado é questionável, sendo o resultado $|Z| \geq 3$ insatisfatório.

A aceitabilidade da precisão do método utilizado para uma concentração C (independente de matriz/analito) foi verificada a partir da equação de Horwitz (Eq.5) [7];

$$DPR_R = 2^{(1-0,5 \log C)} \quad (5)$$

E o valor de HORRAT (HO_R) aplicado quando não há método comparativo para as características de precisão, em acordo com a Eq.6;

$$HO_R = \frac{DPR_R}{DPR_R^*} \quad (6)$$

Onde DPR_R e DPR_R^* correspondem ao derivado do estudo colaborativo e o valor previsto na equação de Horwitz. O resultado será considerado satisfatório se ≤ 2 .

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Validação da metodologia

A certificação dos valores medidos do material de referência em relação ao NIST1515 está na Tabela 1.

Tabela 1: Valores do material de referência medido e certificado.

Elemento	Certificado		Determinado				E_N	Z-Score		LQ
	Teor	U	Média	Dev.	DPR%	ER%				
P	0,159	0,011	0,132	0,004	2,8	-17	2,4	-2,4	Questionável	0,01
K	1,61	0,02	1,59	0,04	2,2	-1	0,5	-0,5	Aceito	0,11
Mg	0,271	0,008	0,27	0,02	5,6	-1	0,1	-0,1	Aceito	0,05
S	*	*	0,197	0,002	1,2	*	*	*	Não certificado	0,01
Zn	12,5	0,3	14	1	8,7	13	-1	1,3	Aceito	3,46
Fe	83	5	85	12	14,1	2	-0,1	0,1	Aceito	37,88
Mn	54	3	57	7	12,2	5	-0,4	0,4	Aceito	21,96
Cu	5,64	0,24	6,0	1,9	32,2	6	-0,2	0,2	Aceito	6,06

* Sem valor de referência certificado.

Para uma melhor visualização, os resultados do Z-Score estão expressos na Figura 1;

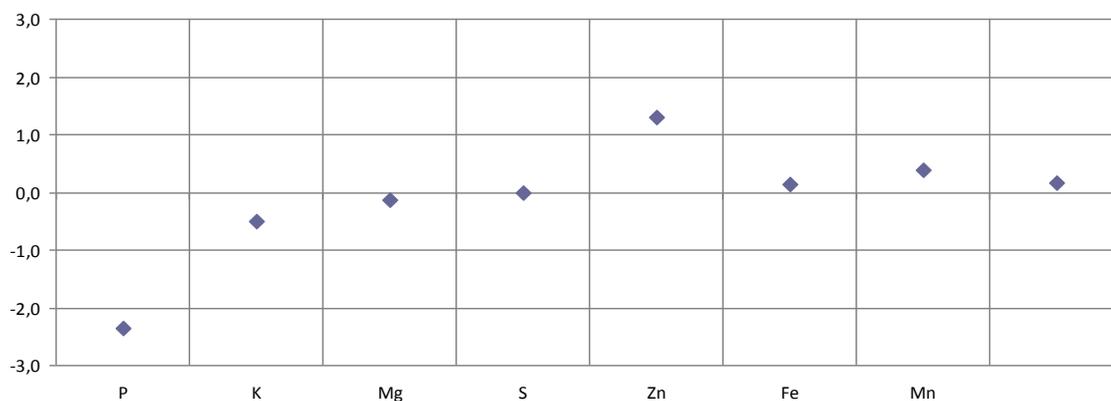


Figura 1: Elementos certificados em relação ao índice z-score.

Para os elementos analisados, o índice Z mostra aceitabilidade para os resultados e em igual acordo o erro normalizado demonstra a aceitabilidade da metodologia aplicada com exceção do fósforo que, entretanto, pode ser utilizado como indicativo deste elemento assim como é o caso do enxofre que não possui valor de certificação.

3.2 Elementos Determinados

Os elementos determinados estão expressos na Tabela 2 e para melhor comparação expressos na Figura 2.

Tabela 2: Valores para os teores dos minerais na semente de abóbora moranga.

	Elemento	Média	Desvio	DPR%
%	P*	1,0	0,2	18
	K	0,9	0,1	7
	Mg	0,5	0,1	17
	S*	0,4	0,1	17
$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Zn	73	15	21
	Fe	73	12	17
	Mn	41	5	11
	Cu	8	2	22

* Valor indicativo.

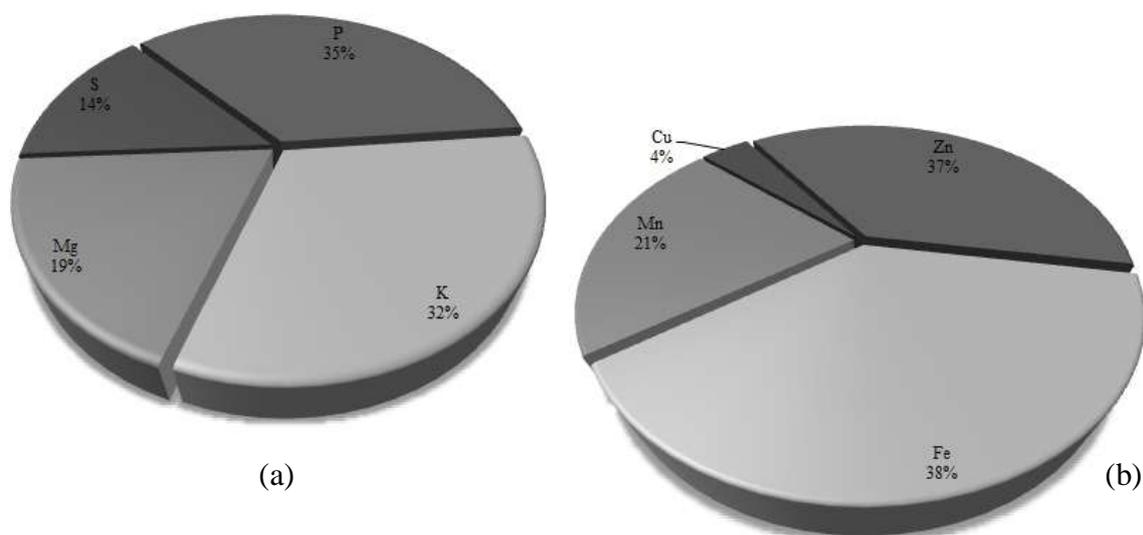


Figura 2: Resultados determinados para as amostras de sementes de abóbora moranga considerando a contribuição percentual relativa total. (a) maiores constituintes (b) menores constituintes.

Para os menores constituintes, destacam-se o Mn, Zn e Fe, que juntos desta fração respondem por 96%. Os maiores constituintes compondo uma parcela mais expressiva da reposição diária destes minerais mostram importante fonte de K e Mg. Os resultados determinados para o enxofre e fósforo são indicativos da presença destes minerais.

4. CONCLUSÕES

A técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, EDXRF, mostrou-se eficiente para o estudo desenvolvido conduzindo a resultados satisfatórios para análise proposta.

Na avaliação estatística, a taxa do desvio padrão relativo observado calculado a partir do material, RSD, corresponde aos valores preditos para o desvio padrão relativo calculado a partir da equação de Horwitz, DPR_R , uma vez que todos os valores calculados são <2 para todos os elementos listados e a precisão em termos dos valores do Z-score também foram aceitas, uma vez que os valores para todos os elementos (exceto para o fósforo e para o enxofre que não possui valor certificação) estão abaixo do valor aceitável 2 para este índice. Os limites de quantificação estão entre 2 e 60 $\mu\text{g g}^{-1}$ considerados suficientes para atingir o objetivo deste trabalho.

As análises apresentaram em média para os maiores constituintes nas amostras teores de 1,0% de P, 0,9% de K, 0,5% de Mg e 0,4 de S. Os valores determinados dão destaque à concentração de fósforo e potássio registrando um desvio máximo nos valores de $\pm 0,2\%$.

Os menores constituintes determinados mostram teores em torno de $73\pm 15 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o Zn, $73\pm 12 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o Fe, $41\pm 5 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o Mn e $8\pm 2 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o Cu. Dos menores constituintes destacam-se os teores de ferro e zinco.

No Brasil, anualmente, 26,3 milhões de toneladas de alimentos são jogados no lixo, dessa forma, os resultados mostram que é possível utilizar alimentos em sua totalidade, impactando não somente os fatores econômicos e nutricionais, mas também o consumo consciente dos recursos naturais disponíveis.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece aos professores pela paciência e dedicação bem como a estrutura de laboratório do CQMA no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP.

REFERÊNCIAS

1. PERMIGIANI L de O; SILVA KMP; LOPES JF. ; **Caracterização de semente do gênero cucurbita**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA, 51. Anais... Viçosa: ABH.5370-5377 (2011)
2. RAMOS, S. R. R.; CARVALHO, H. W. L. de; OLIVEIRA, I. R. de; ANJOS, J. L. dos ;QUEIROZ, M. A. de; LIMA, M. A. C. de ;NUTTI, M. R.; KIMURA, M. ;DIAS, R. de C. S. ;BORGES, R. M. E. ; **Identificação de acessos locais de abóbora com elevados teores de carotenóides totais e características agrônômicas e comerciais**; In: REUNIÃO ANUAL DE BIOFORTIFICAÇÃO NO BRASIL, Aracaju. Anais... Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2009. 1 CD-ROM. (Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos, 148) (2009)
3. SANTOS, A. D. D. Guia de saúde e alimentos funcionais: saúde através dos alimentos. Rio de Janeiro: Ciência moderna, 2010. 284 p.

4. SCAPIN, M. A. Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
5. LACHANCE, G. R.; FERNAND, C. *Quantitative x-ray fluorescence analysis*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1994.
6. NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. *Quim. Nova*, v. 24, No. 4, p. 531-539, 2001.
7. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO. ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS, DOQ-CGRE-008, 3ª Rev., FEV/2010. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGRE-8_03.pdf> Acessado em 12 jun. 2013.
8. ROUSSEAU, R., *Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results*, *The Rigaku Journal*, vol. 18, n. 2, 2001.
9. NIST1515, SRM 1515 - Apple Leaves, National Institute of Standards and Technology NIST, NIST is an agency of the U.S. Department of Commerce. (2002)