

AVALIAÇÃO DE MINERAIS ESSENCIAIS EM FEIJÃO CARIOQUINHA POR EDXRF

Ellen Cristina Alves de Paula¹, Marcos A. Scapin², Reginaldo R. Aquino³

^{1,3}Faculdades 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

Considerando como alimento cotidiano, foram avaliados teores de minerais em feijões carioquinhas (*Phaseolus vulgaris*) comercializados na região metropolitana de São Paulo capital. Foram adquiridas quatro amostras de procedência diferenciada, homogeneizadas em moinho (200mesh) e drenadas em estufa a $65\pm 5^\circ\text{C}$ por uma semana. Posteriormente, estas foram comprimidas a 5MPa sobre base de ácido bórico, e analisadas em um espectrômetro Shimadzu EDX-720 (tensão aplicada de 50kV, corrente de 100 μA e contagem por 100s). Os elementos foram quantizados pelo método da calibração multivariada e parâmetros fundamentais (FP), e 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 60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ considerados suficientes. As análises em média apresentam os teores para os menores constituintes variando entre 620 ± 70 a $2200\pm 165\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Na, 70 ± 2 a $80\pm 1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Fe, 25 ± 1 a $35\pm 2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Zn, 10 ± 1 a $15\pm 1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Rb e $10\pm 1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Cu. Para os maiores constituintes em termos percentuais, foram determinados teores variando de 1,30 a 1,45% de K, 0,25 a 0,40% de P, 0,20 a 0,25% de S, 0,15 a 0,20% de Mg e 0,10 a 0,15% de Ca com desvio percentual máximo de $\pm 0,05\%$.

1. INTRODUÇÃO

Segundo dados do Ministério da Agricultura [1], o Brasil é o maior produtor de variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) no mundo com uma produção anual de cerca de 3500 mil toneladas com uma área cultivada superior a 4000 hectares, sendo consumidas diariamente em média porções de 100 g a 200g de feijão como parte integrante da alimentação.

Componente da alimentação comum e diária da população, o feijão é fonte importante de reposição de nutrientes necessários ao ser humano, sendo possível destacar as vitaminas do complexo B, proteínas, carboidratos, fibras e minerais essenciais dando destaque como principais constituintes o Fe, K, P, S, Zn, Cu, Se Mg, Ca, cujas quantidades podem variar conforme a variedade, sazonalidade, fatores geográficos e antropomórficos [2,3]

A análise engloba os minerais como magnésio e manganês fontes de energia e constituintes de ossos e dentes e auxiliares no metabolismo de carboidratos e lipídeos, potássio relacionado com as funções musculares, catabolismo da glicose, metabolismo protéico e de carboidratos, fósforo (em geral encontrado sobre a forma de fosfato de cálcio ($\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$) e fosfato de Magnésio ($\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2$)) 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 protéica e hormonal (em especial a insulina) e ferro importante na síntese da hemoglobina e respiração celular. [4]

Neste estudo, os teores de minerais essenciais em feijões do tipo carioquinha foram analisados por Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF), buscando determinar os possíveis minerais, quantidades e a correlação entre diferentes procedências da mesma variedade e a possível contribuição de cada um para a alimentação humana.

2. MATERIAIS E METODOLOGIA

2.1 Processo de Amostragem e Preparo e Medida das Amostras.

Quatro amostras com cerca de 1kg de feijão carioquinha, comercializados na região metropolitana de São Paulo, considerando variedades de maior aceitabilidade, foram homogêneas em moinho de ágata a cerca de 200mesh e drenadas em estufa com temperatura controlada a 65 ± 5 °C por uma semana. Após drenagem as massas das amostras foram mensuradas na mesma em uma balança. A Tabela 1 mostra as quantidades antes e depois da drenagem.

Tabela 1 - Medida de massa seca para as amostras.

Amostra	Massa das amostras [g]		Drenado [g]
	Antes	Depois	
1	26,8	22,5	4,3
2	27,4	23,3	4,1
3	31,7	27,0	4,7
4	35,6	23,8	11,8

* Valores medidos apresentam erro percentual de 3% no valor de leitura.

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 [5-7].

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

Todos os ensaios de validação utilizou material de referência certificado (MRC) NIST1515, “*Apple Leaves*”, seguindo orientação metodológica sobre validação de métodos analíticos INMETRO [8] sendo a exatidão determinada a partir do teste do erro normalizado que é considerado adequado se menor ou igual a 1.

A conformidade do método para o valor mensurado em relação ao MRC foi verificada em termos do índice Z-Score que considera sendo $|Z| \leq 2$ indicativo de resultado satisfatório, para valores entre $2 < |Z| < 3$ resultado é questionável e ,sendo o resultado $|Z| \geq 3$ considerado insatisfatório.

A aceitabilidade da precisão do método utilizado para uma concentração C (independente de matriz/analito) foi verificada a partir da equação de Horwitz e o valor de HORRAT (HO_R) aplicado quando não há método comparativo para as características de precisão onde é feita a taxa entre o valor correspondente derivado do estudo do colaborativo e o valor previsto na equação de Horwitz, sendo este considerado satisfatório se igual ou inferior a 2.

Os limites de quantificação para a técnica aplicada estão entre 2 e 60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ considerado suficiente para o presente estudo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Validação da metodologia

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 apresentou resultado questionável, entretanto pode ser utilizado como

indicativo deste elemento assim como é o caso do enxofre que não possui valor de certificação. Os resultados podem ser vistos na Figura 1.

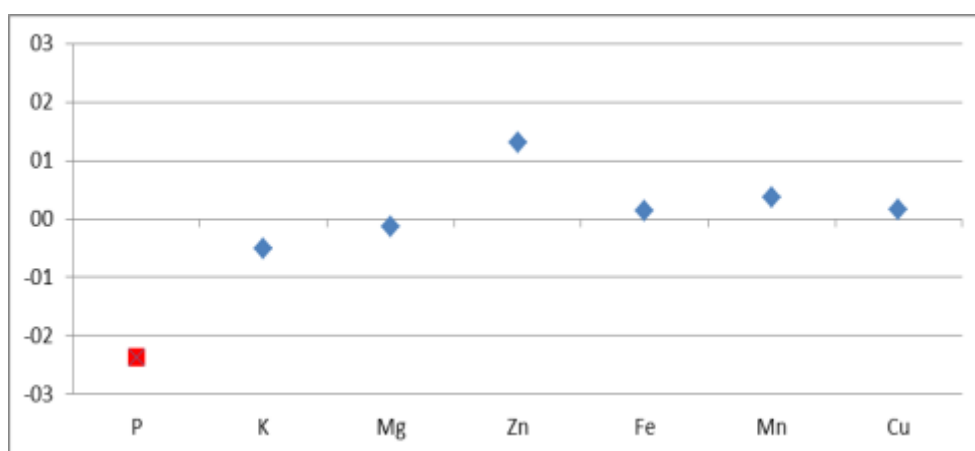


Figura 1: Avaliação do índice Z-Scores para o material de referência NIST-1515 “Aple Leaves”.

3.2 Elementos Determinados

Os teores para os elementos determinados estão apresentados na Tabela 2 e para melhor comparação expressos na Figura 1 e 2.

Tabela 2: Teores de minerais essenciais avaliados nas amostras.

Elemento	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 4		
	média	desv	média	desv	média	desv	média	desv	
$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Na	620	70	2200	165	1030	70	1530	10
	Fe	75	5	80	1	70	2	85	10
	Zn	25	1	35	1	30	2	35	2
	Rb	10	2	15	1	10	1	10	1
	Cu	10	1	10	1	10	1	10	1
%	K	1,45	0,02	1,30	0,02	1,35	0,05	1,40	0,05
	P	0,30	0,01	0,25	0,01	0,35	0,01	0,40	0,02
	S	0,20	0,01	0,20	0,01	0,20	0,01	0,25	0,01
	Mg	0,20	0,02	0,15	0,01	0,20	0,01	0,20	0,02
	Ca	0,10	0,01	0,10	0,01	0,15	0,01	0,10	0,01

* Balanço C 97,90±0,50%

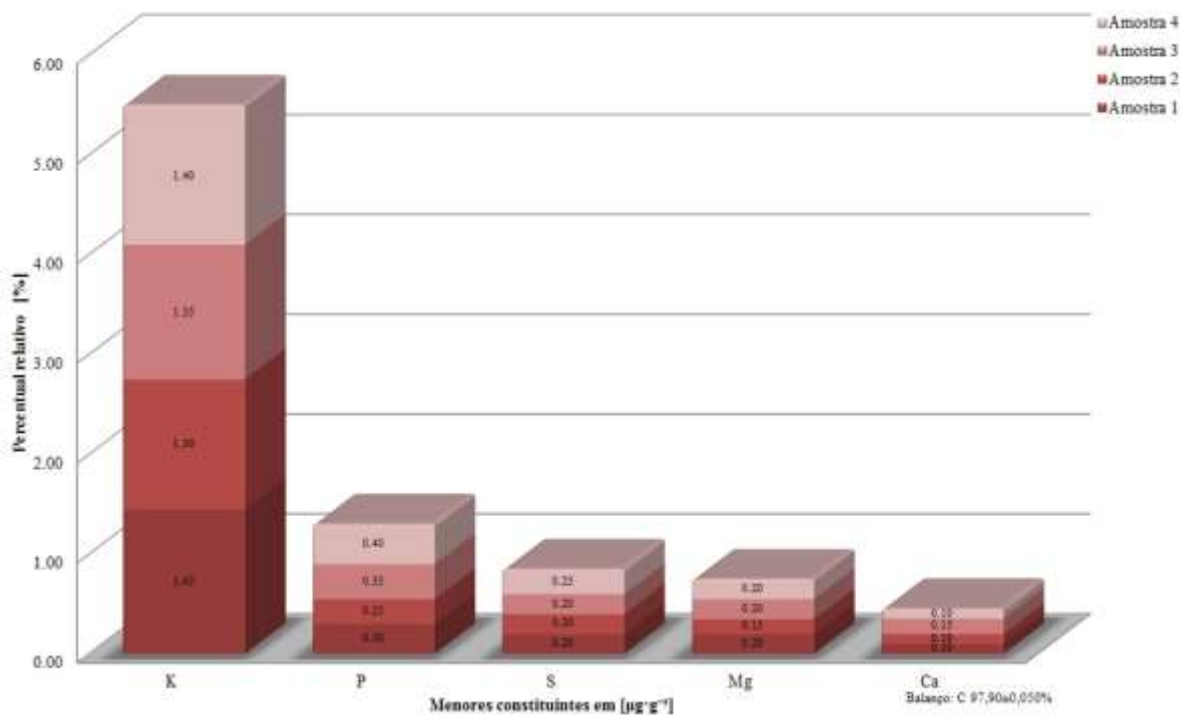


Figura 1: Percentual relativo dos teores para os menores constituintes determinados.

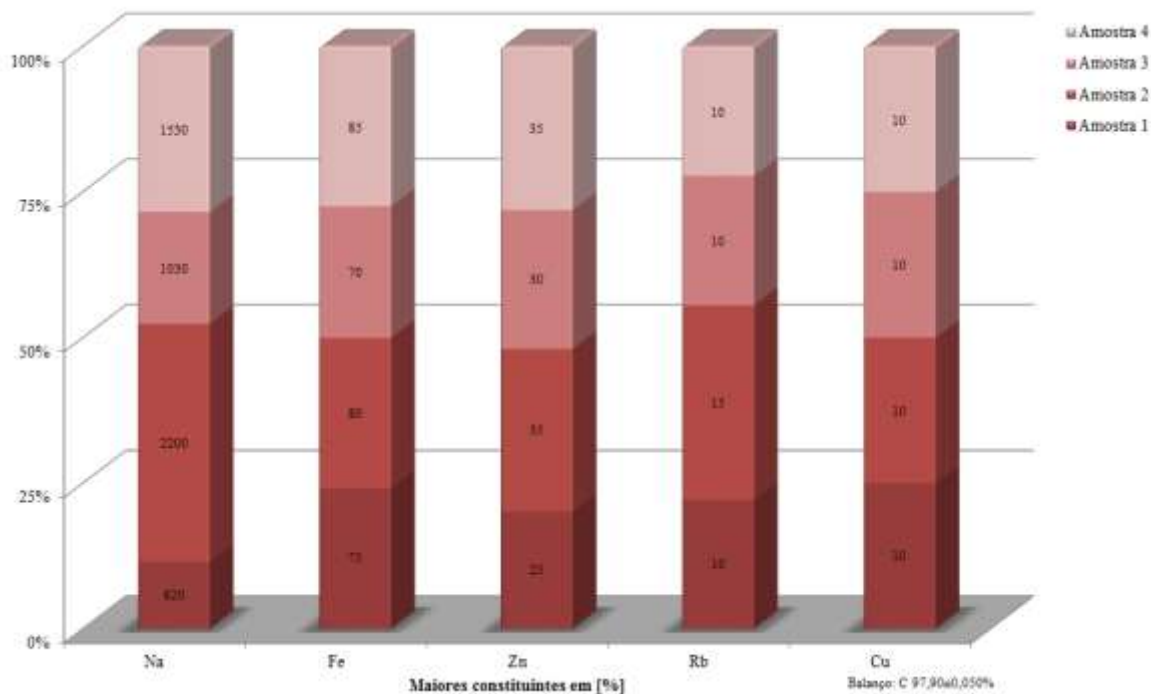


Figura 2: Comparativo relativo entre os menores constituintes determinados.

Observa-se que a variedade da Amostra 2, apresentou maior teor de sódio em relação as demais.

Considerando o ferro nas amostras, em média os valores são próximos para todas as amostras avaliadas. Para os maiores constituintes minerais destacam-se o potássio e fósforo.

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 teores variando de 1,30% a 1,45% de K, 0,30% a 0,40% de P, 0,20% a 0,25% de S, 0,15 a 0,20 de Mg e 0,10% a 0,15% de Ca.

Para os maiores constituintes em termos percentuais, foram determinados teores variando de 1,30 a 1,45% de K, 0,25 a 0,40% de P, 0,20 a 0,25% de S, 0,15 a 0,20% de Mg e 0,10 a 0,15% de Ca com desvio percentual máximo de $\pm 0,05\%$. Os valores determinados dão destaque à concentração de potássio e fósforo.

As análises em média apresentam os teores para os menores constituintes variando entre 620 ± 70 a $2200 \pm 165 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de Na, 70 ± 2 a $80 \pm 1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de Fe, 25 ± 1 a $35 \pm 2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de Zn, 10 ± 1 a $15 \pm 1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de Rb e $10 \pm 1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de Cu.

Em média, as diferentes amostras, oriundas de plantios diferenciados mostram quantidades aproximadas dos nutrientes exceto para a amostra 1 que apresentou valores mais elevados de sódio. Para todos os fins, os valores determinados mostram o feijão carioquinha como uma excelente fonte de reposição de micronutrientes para a alimentação humana.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Gerência de Alimentos Básicos, Superintendência de Gestão da Oferta. CONJUNTURA – 09.09.2010 FEIJÃO. Brasília (2011). Disponível em:
<http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_setoriais/Feijao/15_reuniao/Consumo.pdf>. Acesso em: 19/02/2013
2. MESQUITA, F. R., CORRÊA, A. D., ABREU, C. D., LIMA, R. A. Z., & ABREU, A. D. F. B. Linhagens de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.): **Composição química e digestibilidade proteica**. *Ciência e Agrotecnologia*, 31(4), 1114-1121. (2007).
3. RIBEIRO, N.D.; LONDERO, P.M.G.; CARGNELUTTI FILHO, A.; JOST, E.; POERSCH, N.L.; MALLMANN, C.A.. Composição de aminoácidos de cultivares de feijão e aplicações para o melhoramento genético. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 42: 1393-1399. (2007)
4. SANTOS, A. D. D. Guia de saúde e alimentos funcionais: saúde através dos alimentos. Rio de Janeiro: Ciência moderna, 2010. 284 p.
5. 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.
6. LACHANCE, G. R.; FERNAND, C. *Quantitative x-ray fluorescence analysis*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1994.
7. 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.
8. 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.
9. ROUSSEAU, R., *Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results*, *The Rigaku Journal*, vol. 18, n. 2, 2001.
10. NIST1515, SRM 1515 - Apple Leaves, National Institute of Standards and Technology NIST, NIST is an agency of the U.S. Department of Commerce. (2002)