

AVALIAÇÃO DO SILÍCIO COMO MARCADOR INTERNO EM ESTUDOS DE DIGESTIBILIDADE UTILIZADOS EM PISCICULTURA APÓS EXTRAÇÃO ULTRA-SÔNICA E DETERMINAÇÃO POR

GFAAS. Mayra Anton Dib Saleh, Pedro de Magalhães Padilha, Vanessa Rosa Loureiro, Renato de Cássio Ferreira Neves, Fábio Arlindo Silva, Luiz Edivaldo Pezzato. Biológicas – Zootecnia - Departamento de Química e Bioquímica - Instituto de Biociências - Campus de Botucatu.

No presente trabalho, um método simples e rápido é proposto para determinação de Silício em amostras de fezes e rações de peixes por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS) utilizando ultra-som no processo de extração do metalóide. O objetivo principal visa o desenvolvimento de protocolo analítico referente à determinação de Si em suspensões de amostras de rações e fezes de peixes previamente sonificadas por GFAAS, de modo a eliminar a etapa de mineralização das amostras.

Normalmente, essa mineralização é feita rotineiramente por digestão nítrica/perclórica, gerando como resíduo químico, um extrato ácido contendo íons dicromato (espécie altamente tóxica), devido à presença de óxido de crômio que é introduzido nas rações como marcador externo.

Considerando o exposto, a utilização da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), apesar de ser geralmente monoelementar, é adequada para a determinação de baixas concentrações de metais e semi-metais. Esta técnica apresenta alta sensibilidade, uma vez que a alíquota da amostra colocada dentro de tubo de grafite (no forno) é atomizada em um curto período de tempo e o tempo de residência média dos átomos no caminho óptico é de aproximadamente um segundo (Richard e Jack, 1993).

Além disso, a técnica apresenta boa seletividade, requer pequenos volumes de amostra e possui limites de detecção, para a maioria dos elementos, em concentrações da ordem de ngL^{-1} e μgL^{-1} .

Na atomização eletrotérmica em forno de grafite, o solvente, o ácido ou a mistura azeotrópica da amostra é evaporada em temperaturas da ordem de $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$, etapa denominada de secagem, como mostra a **Figura 1** (Richard e Jack, 1993).

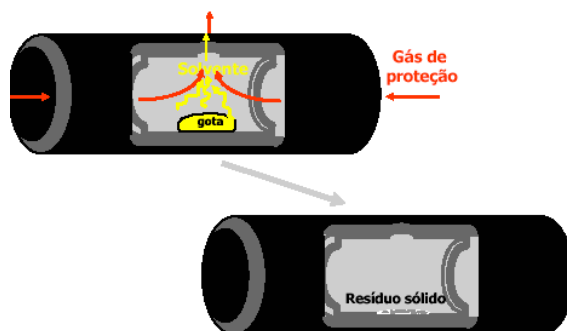


Figura 1 - Etapa de secagem da amostras no programa de aquecimento para determinação de metais por GFAAS.

Após a etapa de secagem, a matéria orgânica e outros concomitantes da amostras são incinerados em temperaturas da ordem de $450\text{-}1600^{\circ}\text{C}$, separando assim, o analito (metal, semi-metal) dos outros componentes da matriz sólida. Esta etapa do processo é denominada de pirólise (**Figura 2**) (Richard e Jack, 1993).

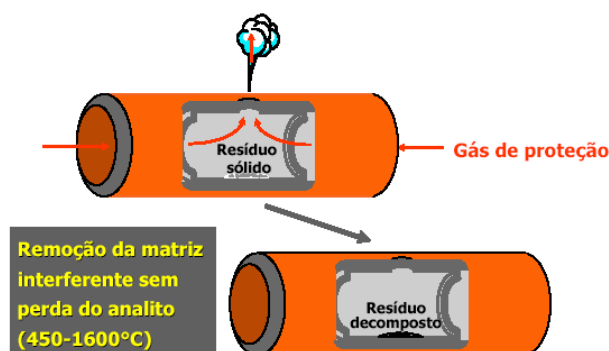


Figura 2 - Etapa de pirólise da amostras no programa de aquecimento para determinação de metais por GFAAS.

Após a etapa de pirólise, a corrente elétrica responsável pelo aquecimento do tubo de grafite aumenta rapidamente até uma amperagem que eleve a temperatura na ordem 2000°C a 3000°C, provocando a formação de uma nuvem atômica dos analitos metálicos. Esta etapa é denominada de atomização (**Figura 3**) e ocorre em um período de milissegundos até segundos. Nesta etapa, a medida de absorção da radiação é feita na região imediatamente acima da superfície do tubo (Richard e Jack, 1993).

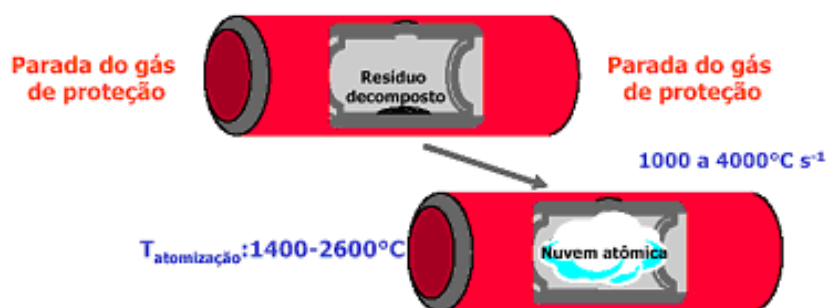


Figura 3 - Etapa de atomização da amostras no programa de aquecimento para determinação de metais por GFAAS.

Após a medida da absorbância do analito é feita então, uma etapa de limpeza, para remoção de traços do analito metálico evitando assim, o chamado “efeito de memória”. As etapas de secagem, pirólise e limpeza são assistidas por uma corrente de Argônio (fluxo de $\cong 1 \text{ L min}^{-1}$) para remover os componentes da matriz volatilizados em cada etapa. As quatro etapas envolvidas no processo de atomização para determinação de um analito por GFAAS estão sumarizadas no gráfico da **Figura 4** (Richard e Jack, 1993).

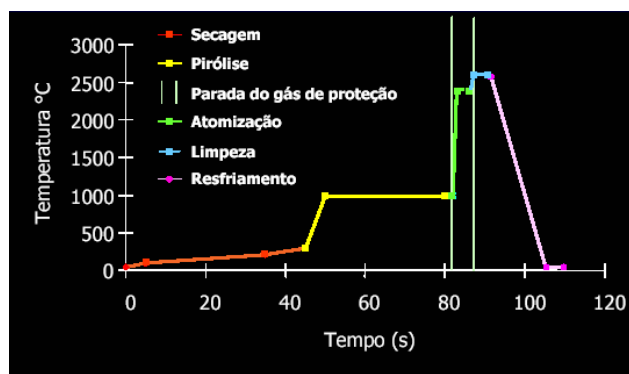


Figura 4 - Etapas envolvidas no programa de aquecimento para atomização de um analito na espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS).

Portanto, a proposta de trabalho, além de avaliar a possível utilização do Silício como marcador interno, poderá reduzir o tempo das determinações analíticas em análises dentro da área de nutrição animal e ainda apresentará a vantagem de não produzir resíduos tóxicos, que podem comprometer a saúde do analista e contaminar o meio ambiente.

No preparo das amostras utilizou-se materiais biológicos (rações e fezes de peixes) provenientes de projetos realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Nutrição de Peixes da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia/UNESP-Botucatu.

As amostras de rações e fezes de peixes foram desidratadas em estufa de circulação forçada de ar e moídas inicialmente em moinho de facas. Em seguida, foram submetidas à moagem criogênica de forma a apresentar granulometria menor que 55µm, podendo ser utilizadas no preparo das suspensões. Para determinação dos analitos foi utilizado Espectrômetro de Absorção Atômica SHIMADZU modelo AA-6800, equipado com corretor de absorção de fundo com lâmpada de Deutério e sistema self-reverse (SR), tubo de grafite pirolítico com aquecimento transversal com plataforma integrada e amostrador automático e utilizadas lâmpadas de cátodo oco de Silício, seguindo as recomendações dos fabricantes.

O comportamento eletrotérmico do Si nas suspensões foi avaliado na ausência e na presença de modificadores químicos injetados à suspensão. Antes das amostragens das suspensões, o conteúdo do copo foi agitado por sonificação para garantir a homogeneização das amostras. Diferentes programas de aquecimento do tubo de grafite foram testados, procurando-se otimizar um programa para se obter o melhor comportamento eletrotérmico do Silício.

As curvas analíticas foram construídas utilizando-se suspensões de amido desidratado, ingrediente presente nas rações dos peixes isento de Si, nas mesmas condições das amostras de ração e fezes, nos intervalos de concentração que constam no manual do fabricante do equipamento (Espectrômetro SHIMADZU AA-6800).

As condições de análise otimizadas foram: Tempo de Sonificação da Amostra: 20s; Potência de Sonificação: 40W e Modificador Químico: Paládio. A **Figura 5** representa as temperaturas de pirólise, atomização e limpeza obtidas no aquecimento do tubo de grafite para determinação de ilício. A exatidão do método foi avaliada utilizando-se testes de adição e recuperação do Si nas suspensões preparadas com amido desidratado.

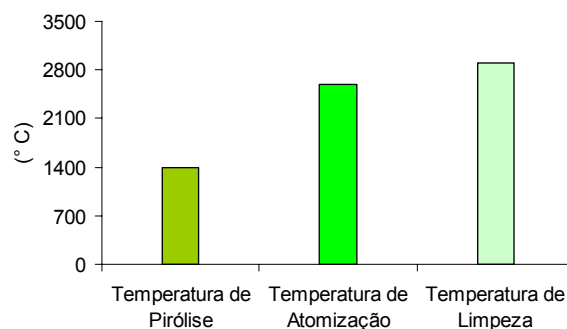


Figura 5 - Temperaturas de pirólise, atomização e limpeza obtidas no aquecimento do tubo de grafite para determinação de Silício.

Neste trabalho, as concentrações de Silício determinadas nas amostras de rações e fezes de peixes indicaram a possibilidade da utilização desse metalóide como marcador interno em estudos de digestibilidade de nutrientes na área de nutrição peixes.

Referências Bibliográficas

- KABIR, N.M.J.; WEE, K.L.; MAGUIRE, G. Estimation of apparent digestibility coefficients in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using different markers. 1. Validation of microtracer F-Ni as a marker. *Aquaculture* v.167, p.259-272, 1998.
- MILLER-IHLI, N.I. Advances in ultrasonic slurry graphite furnace absorption atomic spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v.345, n.7, p.482-489, Março/ 1993.

QUIAO, H.; JAKSON, K. Mechanism by palladium in graphite furnace atomic absorption spectrometry: a physical mechanism. **Spectrochim Acta**, v47b, n.11, p.1267-1271, 1992.
RICHARD, D.B.; JACK, D.K. Concepts, Instrumentation and techniques in atomic absorption spectrometry. **The Perkin Elmer Corporation**, Norwalk, USA, 1993.

Bolsa: FAPESP