

Desenvolvimento de Métodos de Tratamento de Amostras para a Quantificação de Espécies Metálicas por Espectrometria Atômica em Tecidos de Jambu

Magda Márcia Becker*, Carlos Alberto de Souza Junior, Teresa Maria Fernandes de Freitas Mendes

Universidade Federal de Roraima, Centro de Ciências e Tecnologia. Avenida Venezuela SN - Jardim Floresta. CEP 69300-000. Boa Vista, Brasil.

Article history: Received: 24 February 2015; revised: 09 April 2015; accepted: 30 April 2015. Available online: 29 June 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i2.704>

Abstract: Jambu (*Acmella oleracea*), vegetable used in cooking and popular medicine in Northern Brazil, it has been revealed its prosperous and myriad of applications, in the more diverse areas. Nevertheless, few records about its inorganic composition and nutritional values are found. Given the complexity of the matrice, two methods of sample treatment were developed based on calcification and wet digestion for the quantification of K and Na by flame photometry and Ca, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn by flame atomic absorption spectrometry in jambu tissues of those marketed in Boa Vista/RR, considering the instrumental optimization, the analytical and laboratorial efficiency through experiments of addition and recovery of analytes and comparisons with *Brachiaria brizantha* reference material (RM) and the essentiality and/or toxicity of the species in the relevant physiological tolerance limit. The methods were analytically efficient, with relative standard deviations below 10%, recoveries between 90 and 110% for all analyzed species and with no significant differences between their accuracy and concentrations, rating 95% confidence. These methods have advantages and disadvantages over one another, inherent to the applied treatments. There was a good laboratory performance, in face of the obtained results for the RM. The insertion of jambu in the human diet might contribute with higher levels of Mn and its leaves are sources of Ca, Cu and Fe. These methods are options for samples treatment of other vegetables tissues and for quantification of other metallic species and the results are new information about national food consumption.

Keywords: vegetable tissues; metallic species; sample treatments; nutrients

1. INTRODUÇÃO

Hortaliças são altamente nutritivas por serem fontes em vitaminas, espécies metálicas, fibras, compostos antioxidantes, proteínas e outros elementos essenciais ao bom funcionamento do organismo humano e, por isso, sua inserção na dieta alimentar é incentivada a fim de reduzir o perfil pluricarencial vivenciado por algumas populações [1].

Apesar da diversidade de hortaliças nativas e adaptadas no Brasil, poucas são as pesquisas sobre o cultivo, a composição, o uso e a valorização desses vegetais na alimentação o que contribui para que sejam vistos como “matos”, alimentos aguados e sem sabores característicos.

O jambu (*Acmella oleracea* (L.) R. K. Jansen) é uma hortaliça que merece destaque quanto a sua

utilização na alimentação e na medicina popular da região Norte do Brasil, onde são totalmente aproveitados as folhas e flores [2].

Este vegetal tem sido objeto de estudos químicos, biológicos, clínicos, farmacológicos, botânicos, agroeconômicos e agroquímicos, revelando promissoras aplicações nas diversas áreas e despertando o interesse por pesquisadores em vários países [3-5]. Entretanto, poucos são os dados relatados na literatura em relação aos aspectos nutricionais desse vegetal, especialmente de espécies metálicas. Isto limita a sua popularização em outras regiões brasileiras como alimento acessível, de baixo custo e fácil cultivo.

A determinação de espécies metálicas em matrizes ambientais como o jambu requer cuidados

*Corresponding author. E-mail: magda.becker@hotmail.com

especiais, principalmente na etapa de tratamento da amostra, onde há o maior índice de perdas e contaminações [6]. Além disso, os processos convencionais de tratamento de amostras para a quantificação de espécies inorgânicas por espectrometria atômica requerem, em geral, grandes quantidades de energia; temperaturas elevadas, que podem causar perdas por volatilização de algumas espécies; utilização de grandes quantidades de reagentes, que contribuem para uma maior geração de resíduos [7, 8].

Nesse sentido, objetivou-se com este trabalho desenvolver diferentes métodos de tratamento de amostras para a determinação das espécies metálicas K e Na por fotometria de chama (FOC) e Ca, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) em amostras compostas de tecidos de jambu produzido em Boa Vista/RR.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítica e a água utilizada foi ultrapurificada (Purificador Human up 900, condutividade de 18,3 $M\Omega \text{ cm}$). Os materiais utilizados foram previamente descontaminados em $\text{HNO}_3(\text{aq})$ a 10% (v/v) por no mínimo 24 h.

Amostragem e tratamento das amostras

Foram adquiridos aproximadamente 4,5 kg de jambu *in natura*, tal como pela população, em três das principais feiras localizadas na cidade de Boa Vista/RR: Feira do Passarão, Produtor e São Francisco, os quais foram devidamente acondicionados e transportados ao laboratório de Grãos e Águas da Universidade Federal de Roraima. As amostras de jambu foram lavadas em água corrente e em água ultra purificada, selecionadas e separadas suas folhas e flores sadias e preparadas três amostras compostas, formadas por Folhas (**Fo**), Flores (**Fl**) e Folhas e Flores (**Fo-Fl**), tal como utilizado na culinária. As amostras foram submetidas à secagem em temperatura ambiente, secas em estufa ($80 \pm 1^\circ\text{C}$) por 17 horas, maceradas em gral de porcelana, homogeneizadas e acondicionadas em recipientes plásticos sob temperatura ambiente.

Exsicatas das amostras *in natura* foram incorporadas ao Herbário do Museu Integrado de Roraima, sob número de tombamento 8582 onde se realizou a identificação taxonômica do jambu sob

estudo (*Acmella oleracea* (L.) R. K. Jansen).

Foram desenvolvidos dois métodos de tratamento de amostras, a calcinação em forno mufla (CA) e a digestão úmida em bloco digestor (DU) [9-13].

Calcinação (CA)

No desenvolvimento do método CA foram avaliados os efeitos da temperatura, do tempo de aquecimento para que fosse assegurado a oxidação eficaz da amostra, bem como a adição do $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como fundente, em diferentes proporções e modos de homogeneização, para evitar a perda de espécies metálicas voláteis, tais como Ca, K e Na, devido aos seus baixos pontos de ebulição [12].

Na Calcinação (CA), aproximadamente e em triplicatas, 0,5 g de **Fo** e **Fo-Fl** e 0,3 g de **Fl**, em massa seca das amostras de jambu, foram misturados em cadinhos de porcelana com 1,0 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e adicionados sobre esta mistura 0,5 g deste sal, formando uma camada superficial. A mistura foi submetida a um programa de aquecimento em forno mufla a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir $400 \pm 13^\circ\text{C}$, permanecendo por 18 h. O material resultante da calcinação foi resfriado em dissecador por aproximadamente 1 hora, dissolvido em HNO_3 a 4% (v/v), adicionado 10 mL de La^{3+} a 10.000 mg L⁻¹, diluído para 50,00 mL e filtrado em papel quantitativo de 28 μm , em virtude da presença de partículas em suspensão.

Digestão úmida (DU)

Para o desenvolvimento do método DU foram avaliadas diferentes proporções de misturas oxidantes de HNO_3 , HCl e H_2O_2 , em diferentes programas de aquecimento no bloco digestor.

Na Digestão úmida (DU), aproximadamente e em triplicatas, 0,5 g de **Fo** e **Fo-Fl** e 0,3 g **Fl** em massa seca das amostras de jambu foram tratados em bloco digestor com aquecimento a $80 \pm 6^\circ\text{C}$ e adições dos reagentes nas quatro etapas apresentadas na Tabela 1. Ao término de cada etapa do tratamento as misturas foram resfriadas antes da adição de reagentes, seguida por sua homogeneização em agitador tipo vortex (AP 56, Phoenix) para então, serem submetidas novamente ao aquecimento. Ao final do tratamento, foram adicionados 10 mL de La^{3+} a 10.000 mg L⁻¹ ao digerido, seguido por sua diluição

para 50,00 mL e filtração em papel de filtro quantitativo (28 µm), devido a presença de partículas em suspensão.

Figuras de mérito

A eficiência analítica dos métodos CA e DU foi avaliada em sua:

- *Precisão*: através do desvio padrão relativo (RSD) em porcentagem [14];
- *Límite de Detecção* (LOD) e o *Límite de Quantificação* (LOQ) conforme [15], exceto para as espécies K e Na em que seus LOQs foram determinados a partir das concentrações conhecidas das amostras em decrescentes diluições até o menor nível quantificável com RSD inferior a 25% para

um número de determinações igual a 3;

• *Exatidão*: Avaliada por dois processos: (1) por meio de ensaios de adição e recuperação em dois níveis de concentrações, para um número de determinações igual a três, em que foram avaliadas as aplicabilidades dos métodos em função das amostras de **Fo**, **Fo-Fl** e **Fl** de jambu, sendo consideradas aceitas as recuperações obtidas na faixa de 90 a 110%; (2) por meio da comparação das concentrações obtidas do MR de *Braquaria brizantha* com o uso dos métodos desenvolvidos e os valores de suas concentrações declaradas por ensaios interlaboratoriais do Programa da Proficiência para Laboratório de Nutrição Animal através do Índice Z [16].

Tabela 1. Etapas do programa de digestão úmida em bloco digestor.

| Etapas | 1 | 2 | 3* | 4 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| Tempo de permanência (h) | 17 | - | 1 | 17 |
| Reagentes (mL) | | | | |
| HCl_{conc} e HNO₃ (65% m/v) (1:3) | 2,0 | | | 1,0 |
| HNO₃ (65% m/v) | | 1,0 | | |
| H₂O₂ (30% v/v) | | | 1,0 | 1,0 |

* Esta etapa foi repetida por cinco vezes. Tempo total de aquecimento: 39 h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados

Calcinação (CA)

Os resultados das concentrações ($\text{mg}100\text{g}^{-1}$) e as recuperações (%) com seus RSD, LODs e LOQs para as espécies metálicas, nas amostras de **Fo**, **Fo-Fl** e **Fl** de jambu em estudo, bem como os resultados das concentrações obtidas para o MR de *Braquaria brizantha* ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$) em massas secas, quando submetido ao método CA e as suas concentrações declaradas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) Pecuária Sudeste com seus respectivos desvios padrões são apresentados na Tabela 2.

Avaliando a proximidade dos resultados obtidos para as amostras de **Fo** e **Fo-Fl** de jambu, foram aplicados os testes **F** e **t** emparelhado a 95% de

confiança para observar se estes apresentam diferenças significativas entre suas precisões e concentrações médias, respectivamente conforme [14]. A Tabela 3 apresenta os valores de **F** e **t** calculados.

Digestão úmida (DU)

Os resultados das concentrações ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$) e as recuperações (%) com seus RSD, LODs e LOQs para as espécies metálicas em estudo, nas amostras de **Fo** e **Fl** de jambu, bem como os resultados das concentrações obtidas em massas secas do MR de *Braquaria brizantha* ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$) quando submetido ao método DU e suas concentrações declaradas ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$) pela EMBRAPA Pecuária Sudeste com seus desvios padrões são apresentados na Tabela 4.

Tabela 2. Resultados para o método CA.

| Espécies LOD (mg L ⁻¹) LOQ (mg L ⁻¹) | Concentração mg 100g ⁻¹ (RSD) | Recuperação% (RSD) Nível de concentração adicionada | | Concentração do MR | |
|--|---|--|---|--------------------|----------------------|
| | | Neste Trabalho mg 100g ⁻¹ (RSD) | Valores Declarados mg 100g ⁻¹ $\bar{x} \pm \sigma$, $ Z = 1,96$ | | |
| | | 0,2 mg L⁻¹ | 0,4 mg L⁻¹ | | |
| Cu** 0,08 0,20 | Fo: 1,33 (8,45) | 95,00 (7,44) | 100,80 (3,79) | < LOQ | $0,49 \pm 0,29$ |
| | Fo-Fl: 1,60 (10,83) | 106,67 (6,63) | 101,67 (5,12) | | |
| | Fl: 2,00 (10,76) | 92,50 (3,82) | 91,67 (1,57) | | |
| Ni** 0,06 0,10 | Fo: < LOQ | 90,00 (5,56) | 95,80 (1,51) | < LOQ | ND |
| | Fo-Fl:< LOQ | 97,50 (3,63) | 96,67 (5,38) | | |
| | Fl:< LOQ | 95,00 (7,44) | 95,00 (2,63) | | |
| Zn** 0,05 0,19 | Fo: 3,16 (9,20) | 95,00 (7,44) | 90,00 (2,78) | 1,83 (7,10) | $2,35 \pm 0,92$ |
| | Fo-Fl: 3,50 (4,95) | 101,67 (2,84) | 97,50 (7,25) | | |
| | Fl: 4,21 (4,56) | 100,00 (7,07) | 90,83 (5,73) | | |
| | | 1 mg L⁻¹ | 2 mg L⁻¹ | | |
| Fe** 0,10 0,43 | Fo: 20,49 (1,76) | 93,00 (1,08) | 101,70 (2,48) | 20,05 (3,29) | $75,41 \pm 20,46$ |
| | Fo-Fl: 19,38 (3,73) | 95,00 (2,98) | 98,50 (4,26) | | |
| | Fl: 10,14 (4,18) | 92,00 (10,10) | 90,83 (1,15) | | |
| Mn** 0,03 0,14 | Fo: 18,51 (4,04) | 91,50 (0,77) | 91,50 (1,55) | 6,27 (1,91) | $8,32 \pm 2,11$ |
| | Fo-Fl: 18,03 (3,90) | 92,67 (8,72) | 96,50 (4,24) | | |
| | Fl: 10,14 (7,33) | 109,00 (6,49) | 93,50 (1,60) | | |
| Na* 0,7 | Fo: 32,94 (5,57) | 95,00 (7,44) | 105,00 (6,73) | < LOQ | $20,00 \pm 33,32$ |
| | Fo-Fl: 30,67 (5,95) | 95,00 (7,44) | 100,00 (7,07) | | |
| | Fl: 30,55 (10,43) | 98,00 (7,22) | 91,50 (7,73) | | |
| K* 0,8 | | 10 mg L⁻¹ | 20 mg L⁻¹ | | |
| | Fo: 3131,43 (1,40) | 98,33 (5,87) | 101,90 (9,84) | 1858,28 (3,04) | $1569,00 \pm 311,64$ |
| | Fo-Fl: 2982,02 (2,39) | 110,00 (9,09) | 95,00 (7,44) | | |
| | Fl: 3138,51 (1,58) | 95,00 (7,44) | 95,00 (7,86) | | |
| Ca** 0,14 1,07 | Fo: 998,37 (3,79) | 107,00 (9,25) | 105,00 (6,73) | 557,88 (3,78) | $439,00 \pm 94,08$ |
| | Fo-Fl: 858,74 (2,47) | 101,00 (8,40) | 102,50 (7,80) | | |
| | Fl: 556,31 (6,14) | 107,37 (2,85) | 96,35 (7,34) | | |

* Determinação por FOC; ** Determinação por FAAS. \bar{x} é a média da população; σ é o desvio padrão da população; $|Z|$ é a razão entre o desvio da média e o desvio padrão da população.

Tabela 3. Valores de Fisher (**F**) e student (**t**) calculados para os resultados nas amostras de folha (**Fo**) e folha-flor (**Fo-Fl**) de jambu.

| Espécies | Ca | Cu | Fe | K | Mn | Na | Zn |
|----------------|-------|-------|--------|--------|---------|-------|-------|
| Teste F | 3,2 | 2,4 | 4,0 | 2,7 | 1,1 | 1,0 | 2,7 |
| Teste t | 3,22* | 1,31* | 1,85** | 2,39** | 0,63*** | 0,88* | 1,03* |

F crítico a 95% de confiança para n graus de liberdade: **19,0 e n=2;**

tcrítico a 95% de confiança para n graus de liberdade: * **4,3 e n = 2;** ** **3,18 e n = 3;** *** **2,78 e n = 4.**

Tabela 4. Resultados para o método DU.

| Espécies LOD (mg L ⁻¹) LOQ (mg L ⁻¹) | Concentração mg 100g ⁻¹ (RSD) | Recuperação% (RSD) Nível de concentração adicionada | | Concentração do MR | |
|--|---|--|------------------------|---|---|
| | | 0,2 mg L ⁻¹ | 0,4 mg L ⁻¹ | Neste Trabalho mg 100g ⁻¹ (RSD) | Valores Declarados mg 100g ⁻¹ $\mu \pm \sigma$, Z = 1,96 |
| Cu** 0,08 0,16 | Fo: 1,22 (9,37) | 110,00 (4,55) | 95,00 (0,01) | < LOQ | 0,49 ± 0,29 |
| | Fl: 1,57 (12,16) | 91,67 (8,33) | 90,00 (8,33) | | |
| Ni** 0,12 0,26 | Fo:<LOQ | 110,00 (7,87) | 92,50 (4,68) | < LOQ | ND |
| | Fl:<LOQ | 105,00 (4,76) | 95,83 (6,57) | | |
| Zn** 0,05 0,09 | Fo: 3,19 (4,00) | 110,00 (6,43) | 110,00 (3,94) | 1,83 (8,74) | 2,35 ± 0,92 |
| | Fl: 3,91 (4,88) | 95,00 (7,44) | 105,83 (6,82) | | |
| | | 1,0 mg L ⁻¹ | 2,0 mg L ⁻¹ | | |
| Fe** 0,10 0,25 | Fo: 22,99 (5,11) | 109,33 (1,06) | 106,00 (4,32) | 59,40 (0,49) | 75,41 ± 20,46 |
| | Fl: 14,16 (7,09) | 108,00 (2,62) | 96,17 (2,34) | | |
| Mn** 0,03 0,16 | Fo: 16,91 (4,24) | 96,00 (7,37) | 99,20 (9,37) | 6,61 (4,84) | 8,32 ± 2,11 |
| | Fl: 9,65 (5,60) | 97,33 (2,37) | 92,00 (0,54) | | |
| Na* - 1,2 | Fo: 36,79 (10,15) | 105,00 (6,73) | 100,00 (7,07) | < LOQ | 20,00 ± 33,32 |
| | Fl: 32,72 (13,20) | 100,00 (7,07) | 110,00 (9,64) | | |
| | | 10 mg L ⁻¹ | 20 mg L ⁻¹ | | |
| K* - 1,2 | Fo: 3474,95 (2,31) | 100,03 (5,77) | 105,00 (5,50) | 1976,24 (1,17) | 1569,00 ± 311,64 |
| | Fl: 3542,43 (3,78) | 100,0 (10,00) | 90,00 (7,86) | | |
| Ca** 0,14 0,85 | Fo: 1101,73 (2,72) | 94,00 (9,03) | 93,50 (6,81) | 457,96 (2,52) | 439,00 ± 94,08 |
| | Fl: 682,74 (2,80) | 97,30 (2,91) | 103,15 (4,80) | | |

* Determinação por FOC; ** Determinação por FAAS. μ é a média da população; σ é o desvio padrão da população; |Z| é a razão entre o desvio da média e o desvio padrão da população.

Discussão

Calcinação (CA)

Avaliando os resultados, observa-se que os valores dos RSD estão na faixa de 0,02 a 10,83%, indicando o método CA como preciso.

Os teores de Ni estão abaixo do LOQ (0,10 mg L⁻¹) em todas as amostras como esperado, visto que o Ni é um micronutriente essencial para os vegetais, apresentando-se na faixa de 0,05 a 5 mg kg⁻¹, participando da composição de enzimas e atuando em reações de oxi-redução [17].

As concentrações de Cu nas amostras de Fo, Fo-Fl e Fl são próximas ao LOQ.

Quanto às recuperações obtidas nos dois níveis de concentrações adicionados, os resultados estão na

faixa de 90 a 110% para todas as espécies em todas as amostras, indicando a eficiência do método CA.

Para a quantificação do Ca, a adição de La³⁺ a 2.000 mg L⁻¹ como agente liberador é essencial, visto que previne a redução significativa do sinal, causada pela formação de óxido de cálcio na chama quando em presença de fosfatos e silicatos [18], comumente presentes na composição química de vegetais [19].

Apesar de estudos revelarem existir perdas por volatilização das espécies alcalinas (Ca, K e Na) quando submetidas a tratamentos por calcinação [12, 20] a quantidade e a forma do emprego do Mg(NO₃)₂, aliado ao programa de aquecimento utilizado, mostrou-se eficiente para todas as espécies.

Quando comparados os valores declarados das concentrações do MR com os obtidos pelo método

CA, por meio do **Índice Z** (*z score*), verificou-se que os valores do **Índice Z** calculados são satisfatórios. Isto é, menores que 2 para todas as espécies, exceto para o Fe que é questionável (entre 2 e 3), porém não insatisfatório.

Considerando que nas amostras do jambu o método CA teve boas recuperações para o Fe, o resultado questionável do **Índice Z** no MR se deve, possivelmente, a presença de espécies insolúveis ao HNO_3 a 4% (v/v) e/ou interferentes na composição química do resíduo da calcinação.

De um modo geral, o método CA garante uma amostragem representativa, considerando a natureza heterogênea da matriz estudada, cujos resultados foram precisos e exatos na quantificação de todas as espécies em todas as amostras de jambu. Além disso, os resultados obtidos com o MR revelam o bom desempenho laboratorial, bem como, demonstram sua aplicabilidade em outras matrizes.

Os resultados dos testes **F** e **t** (Tabela 3) demonstraram que não existem diferenças significativas entre as precisões e as concentrações obtidas nas amostras de **Fo** e **Fo-Fl** para todas as espécies com 95% de confiança. Considerando que na preparação da amostra de **Fo-Fl** foi mantida a proporção de folhas e flores presentes nos maços de jambu comercializados nas Feiras de Boa Vista/RR e como existe uma maior quantidade de folhas em relação às flores, a amostra **Fo-Fl** é formada em sua maioria por folhas, em que a quantidade e composição das flores presentes não influenciaram a composição desta amostra.

Digestão úmida

Analizando os resultados apresentados na Tabela 4, observam-se RSD inferiores a 10% para a maioria das espécies nas amostras estudadas.

Os teores de Ni, como esperado, estão abaixo do LOQ ($0,26 \text{ mg L}^{-1}$) em todas as amostras.

As concentrações de Cu nas amostras de **Fo** e **Fl** são próximas ao LOQ, sendo seus valores considerados apenas estimativas de suas reais concentrações [16].

O método DU é eficiente, uma vez que as recuperações obtidas nos dois níveis de concentrações adicionados estão na faixa de 90 a 110 % em todas as amostras.

As concentrações obtidas para o MR quando

submetido ao método DU foram comparadas com os valores declarados por meio do cálculo do **Índice Z** (*z score*), cujos resultados foram satisfatórios (menores que 2) para todas as espécies, revelando o bom desempenho laboratorial.

De modo geral, o método DU é eficiente na quantificação de todas as espécies metálicas nas amostras de jambu estudadas. Além disso, apresenta-se como opção eficiente para o tratamento de amostras sem que haja a utilização de temperaturas muito elevadas, minimizando, assim, a possibilidade de volatilização de algumas espécies. Os resultados obtidos para o MR por este método revelam o bom desempenho laboratorial, bem como a sua aplicabilidade em outras matrizes ambientais.

Comparação entre os métodos CA e DU

A fim de verificar se existem diferenças significativas entre as concentrações das amostras de **Fo** e **Fl** obtidas através dos métodos CA e DU, foram empregados os testes estatísticos **F** e **t** emparelhado com 95% de confiança.

Considerando que as determinações foram realizadas em triplicatas, os valores de **F** calculados foram para dois graus de liberdade, com valor crítico para **F** tabelado de 19,0 [14]. A Tabela 5 apresenta os valores de **F** calculados para as espécies determinadas nas amostras de jambu, exceto o Ni, em que se observa que todos os resultados estão abaixo do valor de **F** tabelado, demonstrando que as precisões entre os dois métodos não diferem significativamente a 95% de confiança.

Uma vez que as precisões entre os métodos CA e DU não apresentam diferenças significativas a 95% de confiança, foi aplicado o teste **t** emparelhado entre as médias das concentrações obtidas para estas amostras. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos pelo teste **t** emparelhado para as concentrações, considerando o **t** crítico a 95% de confiança nos graus de liberdade das quantificações.

Os resultados apresentados pelo teste **t** mostram que as concentrações obtidas nas amostras **Fo** e **Fl** de jambu com o uso dos métodos CA e DU não diferem significativamente a 95% de confiança para todas as espécies.

Em ambos os métodos e para todas as amostras são observados teores de Ni abaixo dos LOQs e concentrações de Cu próximas aos LOQs. Porém, uma vez que os métodos apresentaram boas precisões,

bem como recuperações na faixa de 90 a 110%, os resultados indicam baixos teores destas espécies nas amostras sob estudo.

De modo geral, o método CA apresenta menores: número de reagentes; quantidade de resíduo; etapas de manipulação; riscos de contaminações da amostra. Por outro lado, apresenta baixa velocidade

de destruição da matéria orgânica e elevado consumo de energia elétrica. Enquanto o método DU utiliza baixas temperaturas que previne perdas de espécies voláteis, entretanto para a sua aplicação é necessário o monitoramento periódico do processo pelo analista, apresentando em relação ao método CA maiores: número de reagentes; quantidades de resíduos; etapas de manipulação; riscos de contaminações da amostra.

Tabela 5. Valores de Fisher (**F**) e student (**t**) calculados para os resultados obtidos com o uso dos métodos CA e DU nas amostras de folha (**Fo**) e flor (**Fl**) de jambu.

| Espécies | F calculado - t calculado | |
|----------|---------------------------|---------------|
| | Fo | Fl |
| Ca | 1,6 - 2,14* | 3,2 - 3,23* |
| Cu | 1,0 - 0,92** | 3,0 - 1,43* |
| Fe | 10,6 - 2,73** | 5,6 - 3,69* |
| K | 3,4 - 3,75* | 7,2 - 2,74* |
| Mn | 1,1 - 2,08** | 1,9 - 0,93*** |
| Na | 4,2 - 1,89** | 1,8 - 0,54** |
| Zn | 4,9 - 0,13** | 1,0 - 1,84*** |

F crítico a 95% de confiança para n graus de liberdade: **19,0 e n=2.**

tcrítico a 95% de confiança para n graus de liberdade: * **4,3 e n = 2;** ** **3,18 e n = 3;** *** **2,78 e n = 4.**

Quando avaliada a eficiência laboratorial e analítica por meio da aplicação dos métodos CA e DU no MR, observa-se que os resultados obtidos estão dentro do intervalo da incerteza dos valores declarados. Isto é, o desempenho laboratorial se mostrou satisfatório para todas as espécies metálicas nos dois métodos, exceto para o Fe no método CA, em que são necessárias adequações. Logo, os resultados obtidos com o método DU no MR para a quantificação do Fe corroboram com a justificativa, apresentada anteriormente, de que o uso do método CA proporciona a formação de espécies químicas de difícil solubilização em HNO₃.

Além disso, verifica-se que os métodos desenvolvidos são também promissores para a determinação de outras espécies metálicas em outras amostras de tecidos vegetais.

Classificação mineral do jambu

O potencial terapêutico do jambu é reconhecido e utilizado tanto popularmente, como industrialmente, além de ser apreciado na culinária da região Norte, no entanto, o seu potencial nutricional ainda é pouco explorado.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Ministério da Saúde, com base nos dados da Organização Mundial de Saúde (OMS), na

Organização de Alimentos e Agricultura das Nações Unidas (FAO) e no *Institute of Medicine* dos Estados Unidos da América, regulamenta a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de nutrientes no Brasil, a qual está baseada no consumo mínimo/máximo admitido pelo organismo humano, a fim de prevenir deficiências que possam impedir o seu bom funcionamento e de evitar a toxicidade [22].

Considerando os valores da IDR de minerais (mg dia⁻¹) para um adulto saudável [22-24] a porcentagem da IDR contemplada quando ingeridos 100 g em massa úmida de amostras de **Fo** e **Fl** de jambu e suas classificações quanto fontes nutricionais [22], as amostras de **Fo** e **Fl** de jambu possuem altos teores em Mn e as **Fl** em Cu, além disso, as **Fo** são fontes em Ca, Cu e Fe.

Os altos teores de Mn presentes no jambu podem auxiliar no combate ao diabetes e a esquizofrenia e são importantes às gestantes, uma vez que auxiliam na formação e crescimento do feto. Em razão das concentrações de Ca, Cu e Fe e suas essencialidades fisiológicas, a ingestão adequada de jambu pode auxiliar no combate a osteoporose, deficiências no sistema imunológico e no crescimento, anemia e outras enfermidades que possuem como causa a carência desses minerais [25].

Dante dos resultados, recomenda-se a inclusão do jambu na dieta alimentar brasileira, por apresentar

minerais em quantidades suficientes que podem contribuir para correções nutricionais.

Dessa forma, estes resultados apresentam novas informações de um alimento comum na região Norte brasileira que poderão ser úteis na formação de uma base de dados de composição mineral e na popularização desta hortaliça em outras regiões.

Além disso, o jambu se mostra uma hortaliça com potencial de comercialização nacional e internacional, em que o conhecimento de sua composição mineral certamente auxiliará os consumidores na escolha dos alimentos, bem como, contribuirá para a orientação nutricional por especialistas com princípios de desenvolvimento local e diversificação na alimentação.

4. CONCLUSÃO

Os métodos CA e DU são simples, precisos, sensíveis e exatos para as determinações das concentrações de todas as espécies metálicas estudadas no jambu.

Os resultados obtidos, precisões e concentrações médias, com o uso dos dois métodos desenvolvidos nas amostras de **Fo** e **Fl** do jambu mostraram não diferir significativamente (95% de confiança) para todas as espécies metálicas estudadas.

Quando avaliada a eficiência laboratorial e analítica por meio da aplicação dos métodos CA e DU no MR, observa-se que os resultados obtidos estão dentro do intervalo da incerteza dos valores declarados, exceto para o Fe no método CA que se mostrou questionável. Portanto, o desempenho laboratorial se mostrou satisfatório para as demais as espécies metálicas estudadas nos dois métodos, sendo promissores para a determinação de outras espécies metálicas em outras amostras de tecidos vegetais.

Quanto à classificação mineral, o jambu é uma hortaliça que pode contribuir para correções minerais por meio da dieta alimentar.

Os resultados apresentam novas opções de métodos de tratamento de amostras para quantificações de espécies metálicas em tecidos vegetais, bem como assinalam novas informações sobre alimentos consumidos nacionais que poderão ser úteis na complementação de bases de dados de composição mineral e na popularização do jambu.

5. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Kinupp, V. F.; Barros, I. B. I. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas **2008**, 28, 846. [[CrossRef](#)]
- [2] Rodrigues, D. S.; Camargo, M. S.; Nomura, E. S.; Garcia, V. A.; Correa, J. N.; Vidal, T. C. M. *Rev. Bras. Plant. Med.* **2013**, 16, 1, 71. [[CrossRef](#)]
- [3] Yadav, R.; Yadav, N.; Kharya, M. D.; Savadi, R. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2011**, 3, 245. [[Link](#)]
- [4] Sharma, V.; Boonen, J.; Chauhan, N. S.; Thakur, M.; De Spiegeleer, B.; Dixit, V. K. *Phytomedicine* **2011**, 18, 1161. [[CrossRef](#)]
- [5] Spelman, K.; Depoix, D.; McCray, M.; Mouray, E.; Grellier, P. *Phytother. Res.* **2011**, 25, 1098. [[CrossRef](#)]
- [6] Arruda, M. A. Z. *Trends in Sample Preparation*. Nova Science Publishers. 2006, 53-86.
- [7] Bader, N. R. *Rasayan Journal of Chemistry* **2011**, 4, 49. [[Link](#)]
- [8] Welna, M.; Szymczych-Madeja, A.; Pohl, P. *Intech Open Access Publisher* **2011**, 53.
- [9] Balcerzak, M. *Anal. Sci.* **2002**, 18, 737. [[CrossRef](#)]
- [10] Hoenig, M.; Kersabie, A. M. *Spectrochim. Acta, Part B*, **1996**, 51, 1297. [[CrossRef](#)]
- [11] Korn, M. G. A.; Castro, J. T. P.; Barbosa, J. T. P.; Morte, E. S. B.; Teixeira, A. P.; Welz, B.; Santos, W. P. C.; Fernandes, A. P.; Santos, E. B. G. N.; Korn, M. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2008**, 43, 67. [[CrossRef](#)]
- [12] Krug, F.J. *Métodos de Decomposição de Amostras*. 11º Encontro Nacional de Química Analítica. 2001. São Paulo: Campinas.
- [13] Oliveira, E. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 174. [[CrossRef](#)]
- [14] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8 ed. São Paulo: Thomson Learning, 2008.
- [15] Brito, N. M.; Amarante Junior, O. P.; Polese, L.; Ribeiro, M. L. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, **2003**, 13, 129. [[CrossRef](#)]
- [16] I NMETRO - Instituto Nacinal de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de Métodos de Ensaios Químicos. DOQ-CGCRE-008. 2003. Revisão: 01, mar. [[Link](#)]
- [17] Malavolta, E.; Moraes, M. F. *Better Crops* **2007**, 91, 26. [[Link](#)]
- [18] Okumura, F.; Cavalheiro, E. T. G.; Nóbrega, J. A. *Quim. Nova*, **2004**, 27, 832. [[CrossRef](#)]
- [19] Taiz, L.; Zeiger, E. *Fisiologia vegetal*. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.
- [20] Rowan, C. A.; Zajicek, O. T.; Calabrese, E. J. *Anal. Chem.* **1982**, 54, 149. [[CrossRef](#)]
- [21] Gallo, J. R.; Bataglia, O. C.; Miguel, P. T. N. *Bragantia*, **1971**, 30, 65. [[CrossRef](#)]
- [22] Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução de Diretoria Colegiada - RDC - N° 269 de 2005. [[Link](#)]
- [23] Institute of Medicine. Dietary Reference Intakes (DRIs): Recommended Dietary Allowances and Adequate Intakes, Elements. Food and Nutrition Board, National Academies. 2012. [[Link](#)]
- [24] Schrauzer, G. *J. Am. Coll. Nutr.* **2002**, 21, 14. [[CrossRef](#)]
- [25] Cozzolino, S. M. F. *Estudos Avançados* **2007**, 60, 119. [[CrossRef](#)]