

LA DETERMINACION DE HIERRO EN ARROZ

APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX) Y ESPECTROMETRÍA DE EMISION ATOMICA (ICP-AES)

Elisabet Carina Folch*

RESUMEN: Los análisis por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX) y por espectrometría de emisión atómica (AES) son utilizados como procesos continuo de control de calidad y medios de investigación. Con el propósito de evaluar la aplicación de estas técnicas de análisis químico instrumental de alta performance para la determinación de la composición nutricional de productos alimenticios, se procedió a la determinación cuali y cuantitativa de hierro en distintos tipos de arroz. Por FRX se identificó la presencia de hierro, a través de las líneas espectrales correspondientes. El método desarrollado mediante la utilización de ataque ácido y posterior determinación por ICP-AES, permitió determinar adecuadamente la concentración de Fe en muestras de arroz de distintas marcas comerciales. Para el arroz grano largo, el contenido de hierro es igual a 0,413; para el grano corto, 0,358; y para el grano doble fortuna, 0,653. Los resultados obtenidos son comparables con datos provenientes de referencias bibliográficas.

Palabras claves: FRX- ICP_AES- hierro en arroz- arroz

Abstract: *Iron Detection in Rice. Use of X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).*

X-Ray fluorescence spectroscopy (XRF) and atomic emission spectrometry (AES) analysis are used as continuous quality control tests and means of research. Quantitative and qualitative tests of iron content in rice were performed in order to assess the application of these high-performance instrumental chemical analysis techniques for determining the nutritional composition of food products. Iron presence was identified through XRF by means of relevant spectral lines. The method developed through the application of acid attack and further ICP-AES testing allowed for the proper determination of iron levels in several commercial brand rice samples. Iron content was 0,413 in long-grain rice; 0,358 in short-grain rice and 0,653 in double-grain rice. Data obtained from these analyses matched those in literature.

Key words: XRF – ICP-AES – iron in rice – rice

* *Elisabet Carina Folch* es estudiante de Ingeniería en Tecnología de los Alimentos. Este trabajo iniciado en la Universidad Nacional de San Luis, ha logrado su presentación final y redacción durante el cursado de la asignatura Seminario, ITA, en UCEL. E-mail: elifolch@yahoo.com

Introducción

El análisis por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX) es utilizado como proceso continuo de control de calidad y medio de investigación.

Si bien la FRX brinda la posibilidad de realizar un análisis cuali y cuantitativo, presenta como dificultad importante los efectos de matriz y el análisis de elementos vestigios debido a la sensibilidad, relativamente baja, de este método. Antes de relacionar la intensidad de la emisión fluorescente con la concentración, generalmente es necesario corregir los efectos matriciales. El objetivo principal de los métodos analíticos aplicados a este tipo de análisis es eliminar, minimizar o reducir los errores producidos por los efectos interelementales (refuerzo - absorción). Los efectos matriciales, debidos a refuerzo o absorción selectiva, a menudo son despreciables cuando se utilizan muestras delgadas para el análisis. Estas son particularmente útiles para el análisis elemental de muestras colectadas en filtros, mallas o membranas. Los análisis de partículas suspendidas en el aire o en las aguas de desecho, como así también el análisis de vestigios mediante el uso de técnicas de preconcentración por formación de quelatos filtrados a través de membranas o por quimiofiltración, representan un ejemplo de esta aplicación.

El análisis cuantitativo se realiza por comparación de las intensidades de los rayos X del desconocido con aquellas a partir de patrones de calibración. Es decir, que el análisis espectrométrico por FRX es un método de calibración y los datos de intensidad son convertidos en concentraciones analíticas por el uso de curvas de calibración o relaciones matemáticas derivadas de medidas sobre patrones. Dependiendo del grado de similitud entre el patrón y el desconocido, pueden ser necesarios pequeños o grandes factores de corrección.

En los análisis cuantitativos se determina la intensidad de la línea característica del elemento de interés. El goniómetro es ubicado en el valor del ángulo 2θ del pico, se colectan sus cuentas durante un tiempo dado. En el caso de los elementos principales se pueden acumular 200.000 cuentas en 1 ó 2 minutos. Posteriormente, se ubica el goniómetro en una posición próxima en el espectro que presente, únicamente, contribución de señales debidas al fondo. El conteo del fondo requiere de tiempos mayores. La intensidad neta de la línea, o sea, la intensidad del pico menos la intensidad del fondo, es expresada en cuentas por segundo. El valor promedio de la medida, se relaciona con la concentración del elemento, utilizando una curva de calibrado.

El análisis espectrométrico por fluorescencia de rayos X posee seis etapas fundamentales:

Selección del método analítico, preparación y presentación de la muestra.

Excitación de las líneas características de los elementos de la muestra.

Dispersión de las líneas para medirlas en forma individual.

Detección y conversión de los fotones de rayos X en pulsos de corriente eléctrica.

Lectura de las medidas del detector.

Identificación de los elementos presentes en la muestra y/o conversión de los datos de intensidad de los rayos X en concentraciones analíticas.

La espectroscopía de emisión atómica (AES) se fundamenta en el principio de que los átomos o iones en estado excitado, emiten radiación de una longitud de onda característica cuando los electrones retornan a los orbitales de más baja energía.

En esta técnica de emisión atómica, invariablemente se comienza con una muestra en estado gaseoso, líquido o sólido, y se finaliza con un resultado analítico que puede ser cualitativo o cuantitativo. Generalmente cada método comprende: excitación, dispersión, detección y procesamiento de datos.

Cuando un átomo toma energía de una fuente adecuada tal como una llama, arco, chispa o plasma acoplado inductivamente, pasa del estado fundamental al estado excitado, lo que se manifiesta cuando los electrones pasan a niveles de mayor energía.

Con el propósito de evaluar la aplicación de estas técnicas de análisis químico instrumental de alta performance, para la determinación de la composición nutricional de productos alimenticios, se procedió a la determinación cuali y cuantitativa de hierro en distintos tipos de arroz.

Así como el maíz es el cereal americano por excelencia y el trigo el europeo, aunque con el correr de los años su cultivo se extendió a otros continentes, el arroz (*Oryza sativa*) es el cereal asiático por su origen y constituye el alimento más importante en Asia, lo cual no significa que no se lo cultive y consuma en grandes cantidades en países de otros continentes.

Es una herbácea anual, de la que se explotan millares de variedades (sobre 8.000 en la India y 3.500 en las Islas Filipinas). El grano del arroz se presenta dentro de una vaina. Es castaño, y está compuesto de pericarpio, que contiene el endosperma predominante y un embrión pequeño. El arroz blanco pulido que se comercializa es el endosperma pulido, del que ha sido separado el pericarpio, el embrión y la aleurona por molienda. El principal componente del arroz es el almidón (83 % en el moreno y 90 % en el blanco), contiene vitaminas del grupo B en el germen y la aleurona. El arroz moreno contiene del 1,0 % al 1,3 % de sustancias minerales y el pulido del 0,3 % al 0,5% (el sodio casi desaparece en el pulido, por lo que se lo recomienda para dietas en bajo contenido en sodio). En la tabla 1 se muestra la composición química y valor energético del arroz por cada 100 gramos.

Entre todos los minerales, el hierro es el que tiene mayor importancia biológica, porque ejerce una influencia general sobre los procesos nutritivos de todos los tejidos. La tarea principal del hierro en el organismo es la de transportar y ceder oxígeno a los tejidos (hierro de la hemoglobina). El cuerpo humano posee de tres a cuatro gramos de hierro. De esta cantidad, unos dos tercios están en la hemoglobina y el resto está depositado en ciertos órganos que, en orden de importancia, son los siguientes: el hígado, el bazo y la médula ósea. Hay también cierta porción de hierro disuelta en el suero sanguíneo y es un constituyente celular. El cuerpo pierde diariamente, con la destrucción de los hematíes, unos 6 ó 7 miligramos de hierro que debe ser suplido por los alimentos. Pero la cantidad que de este elemento debe ser ingerida diariamente tiene que ser mucho más elevada, porque hay ciertas combinaciones de hierro en los alimentos que son inútiles para el organismo y no se absorben. Se determinó en 15 miligramos de hierro la ración que cada persona debe recibir diariamente en la alimentación.

Tabla 1- Composición química y valor energético del arroz por 100g

	Blanco		Parboiled		Integral	
	Crudo	Cocido	Crudo	Cocido	Crudo	Cocido
Calorías	332	100	337	97	337	111
Agua (g)	12,00	72,60	10,30	73,40	12,00	70,30
Proteínas (g)	6,70	2,00	7,40	2,10	7,50	2,50
Lípidos (g)	0,40	0,10	0,30	0,10	1,90	0,60
Almidón (g)	72,90	21,90	73,60	21,00	69,20	22,80
Carbohidratos Sol. (g)	0,20	0,10	0,30	0,20	1,20	0,40
Fibra (g)	1,00	0,20	0,50	0,30	1,90	0,80
Sodio (mg)	5,00	1,00	9,00	4,00	9,00	3,00
Potasio (mg)	92,00	28,00	150,00	43,00	214,00	70,00
Hierro (mg)	0,80	0,20	2,90	***	1,60	0,50
Calcio (mg)	24,00	10,00	60,00	19,00	32,00	12,00
Fósforo (mg)	94,00	28,00	200,00	57,00	221,00	73,00
Vitamina B1 (mg)	0,10	0,03	0,30	0,07	0,40	0,10
Vitamina B2 (mg)	0,03	0,01	0,05	N.D.	0,05	0,02
Vitamina PP (mg)	1,30	0,40	4,40	N.D.	4,70	1,40
Carbohidratos disponibles (g)	80,40	24,20	81,30	23,30	77,40	25,50

El arroz no es una fuente de hierro en la dieta humana; sin embargo, la importancia de este mineral y el consumo masivo de arroz, fueron considerados para la elección de elemento traza y sustrato sobre los cuales evaluar las técnicas mencionadas.

Materiales y métodos

Se trataron tres muestras de arroz de distintas marcas comerciales y distintos tipos de arroz, doble fortuna grano largo, grano largo tipo 00000 y grano corto.

Se pesaron en un vaso de teflón 2 gramos de muestra previamente molida en un mortero de ágata y tamizada por un tamiz de malla 140. Se humectó la muestra con agua bidestilada, se agregaron pequeños volúmenes de ácido nítrico (concentrado) hasta disolución completa. Se calentó en baño de arena hasta casi seco, luego se retomó con 2ml de ácido clorhídrico (concentrado), se continuó el calentamiento hasta casi seco y se adicionaron 3 ml de ácido perclórico (concentrado). Se prosiguió calentando hasta eliminación de vapores de ácido perclórico, finalmente se retomó con ácido nítrico al 1% v/v. La solución así obtenida se transfirió cuantitativamente a un matraz de 100 mL y se llevó a volumen con agua bidestilada.

Equipos

- Molino de ágata
- Equipo de Plasma: Espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICPS - OES) Marca Beire, Modelo ICP 2070 utilizando nebulizador neumático de flujo concéntrico.

- Balanza Granataria. Marca Sartorius
- Balanza Analítica Marca Sartorius.
- Equipo de FRX dispersivo en λ , marca Philips PW 1400 provisto de tubos de Rh, W, Cr y de Cristales analizadores de:

Cristal	2d (nm)
LiF 200	0,403
LiF 220	0,28
Ge	0,653
Tiap	2,576
Pet	0,874

El límite de detección para el equipo de emisión utilizado en este trabajo con nebulización neumática es de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ calculado según la siguiente ecuación:

$$\text{Límite de Detección} = \frac{3\sigma_{\text{blanco}} \cdot C_{\text{patron}}}{I_{\text{patron}} - I_{\text{blanco}}}$$

La reproducibilidad se evaluó con una solución que contenía $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe repitiendo el proceso diez veces. La desviación estándar relativa porcentual (% RSD) fue del 1,8 %.

En la tabla 2 se expresan los parámetros instrumentales para el ICP con nebulizador neumático.

Tabla 2- Parámetros operativos del ICP-AES con nebulizador neumático.

Poder Generador de Radio Frecuencia	1 kW
Frecuencia del Generador de RF	40,68 MHz
Velocidad de flujo del gas enfriante	$8,5 \text{ L min}^{-1}$
Velocidad de flujo del gas auxiliar	$0,5 \text{ L min}^{-1}$
Velocidad de flujo del gas nebulizador	$0,5 \text{ L min}^{-1}$
Altura de observación	15 mm (arriba "coil")

Solución Patrón de Hierro

Se disolvieron 0,100 g de hierro electrolítico 97 % p/p (Carlo Erba) en 5mL de ácido clorhídrico (1+1) y se calentó suavemente, bajo campana, hasta disolución total. Posteriormente, se evaporó hasta casi seco y se retomó con solución de ácido nítrico al 1 % v/v. La solución así obtenida se transfirió cuantitativamente a un matraz de 100mL y se llevó a volumen con agua bidestilada. A partir de ésta, se procedió en cada caso, a realizar las diluciones correspondientes para lograr las concentraciones requeridas.

Curva de calibrado

La obtención de la curva de calibrado (figura 1) se realizó operando con solución madre descargada desde una bureta a pistón automática METROHN DOSIMAT E 412P de 10 mL de capacidad.

Los datos obtenidos se muestran en la figura 1 y corresponden a la regresión indicada en la tabla 3.

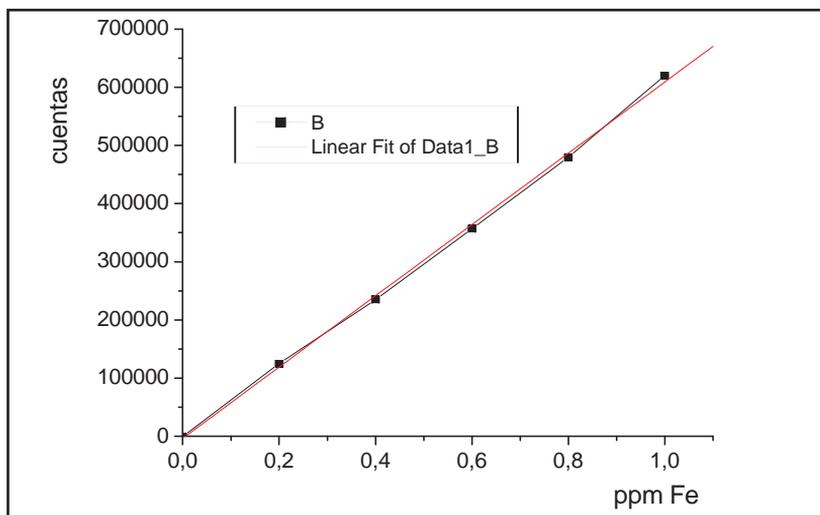


Figura 1- Curva de calibrado.

Tabla 3- Ecuación de la curva de calibración

[02/12/2002 14:25 "/Graph1" (2452610)]

Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error
A	-3380,95238	6296,02329
B	612428,5714	10397,54026
R	SD	N P
0,99942	8699,20631	6 <0.0001

Cabe notar que los datos de concentración de hierro en las muestras fueron calculados mediante la curva de calibrado, utilizando el método directo; y que el espectro se realizó bajo las siguientes condiciones: con el cristal LiF 200, en vacío, con tubo de Rh, en escala RMS 5E3 (sensibilidad intermedia), KVM 50 50, detector de flujo, 3 segundos de conteo por paso y 0.05 cada paso (PTS 3; STS 20°-120° - 0,05)

El barrido se realizó de 20 a 120 grados

Resultados

Los valores que se muestran en la tabla 4 corresponden a seis determinaciones en paralelo por duplicado para cada muestra, obtenidas por ICP-AES.

Tabla 4- Valores de Fe encontrados en tres muestras diferentes de arroz comercial (n=6) obtenidas por ICP-AES

MUESTRA	mgFe%	MUESTRA	mg Fe%
	0,42		0,42
I	0,42	I	0,43
Grano largo tipo	0,41	Grano largo tipo	0,40
00000	0,41	00000	0,40
	0,42		0,42
	0,40		0,41
$\bar{X} =$	0,413 ± 0,0082		0,413± 0,012
MUESTRA	mgFe%	MUESTRA	mgFe%
	0,35		0,36
II	0,37	II	0,36
Grano corto	0,35	Grano corto	0,36
	0,36		0,37
	0,36		0,35
	0,36		0,37
$\bar{X} =$	0,358± 0,0075		0,361± 0,0076
MUESTRA	mg Fe%	MUESTRA	mgFe%
	0,65		0,66
III	0,65	III	0,66
Doble fortuna tipo	0,66	Doble fortuna tipo	0,65
00000	0,65	00000	0,65
	0,66		0,65
	0,65		0,67
$\bar{X} =$	0,653± 0,0052		0,656± 0,0021

En el espectro cualitativo por FRX se detectaron las siguientes líneas espectrales en los correspondientes ángulos que se detallan a continuación:

El ángulo 37,50 corresponde a la línea de Rodio del tubo.

El ángulo 41,85 corresponde a la línea de Zn Ka (1).

El ángulo 45,09 corresponde a la línea de Cu Ka (1).

El ángulo 51,70 corresponde a la línea de Fe Kb (1).

El ángulo 57,61 corresponde a la línea de Fe Ka (1).

El ángulo 63,08 corresponde a la línea de Mn Ka (1).

El ángulo 100,08 corresponde a la línea de Ca Kb (1).

El ángulo 113,04 corresponde a la línea de Ca Ka (1).

El ángulo 118,35 corresponde a la línea de K Ka (1).

(1): primer orden

Del espectro cuali-semicuantitativo de la Figura 2, puede observarse la presencia en la muestra III (elegida como ejemplo) de los siguientes elementos mayoritarios: Fe, Ca, Mn, Cu, Zn y K. En el resto de las muestras se encontraron especies similares.

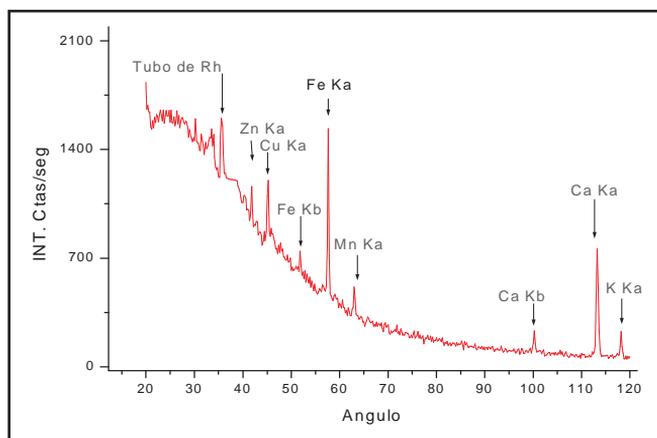


Figura 2- espectro cualitativo de la muestra III

Conclusión

La detección cualitativa de Fe en arroz pudo ser establecida utilizando fluorescencia de rayos X.

El método desarrollado mediante la utilización de ataque ácido y posterior determinación por ICP-AES permitió determinar adecuadamente la concentración de Fe en muestras de arroz de distintas marcas comerciales. Los resultados obtenidos son comparables con datos provenientes de referencias bibliográficas.

Las diferentes concentraciones de Fe obtenidas en las distintas muestras se pueden explicar debido a que las muestras son de distintas variedades y calidad de arroz, los que son producidos en distintos puntos geográficos y tipos de suelos con diferentes características edáficas.

Considero que el presente trabajo ha contribuido de un modo importante a mi formación, enfrentándome al análisis de materiales concretos mediante el empleo de técnicas instrumentales de uso frecuente en laboratorios. Si bien ha quedado mucho por aprender, este conocimiento me alienta a buscar novedosas respuestas acordes a las problemáticas planteadas, cuya resolución excedería sobremanera el tiempo previsto para el presente trabajo.

Agradecimientos

Agradezco a la Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia de la Universidad de San Luis, que facilitó la realización de este trabajo y a los profesores Enrique Fernández, Ernesto Perino y Dante Martínez por su invaluable colaboración.

Enviado: 10/09/06. Aceptado: 12/12/07.

BIBLIOGRAFÍA

- Bertin, E. Principles and practice of X-Ray Spectrometric Analysis. New York, Plenum Press, 1983.
- Burriel Martí, Fernando; Lucena Conde, Felipe; Arribas, Jimeno Siro; Hernández Méndez, Jesús. *Química Analítica Cualitativa*. Buenos Aires, Paraninfo, Undécima edición ampliada y actualizada, 1982.
- De Miranda, Antonio A. *Nutrición y Vigor*. Barcelona, MCC, Sexta edición, 1998.
- Geoff Rayner – Canham. *Química Inorgánica Descriptiva*. Barcelona, MCC, Segunda Edición 1995.
- <http://www.aca.com.uy/alimentación/arrozenlaalimentación>, consultada abril de 2002.
- <http://www.elsitioagrícola.com>, consultada abril de 2002.
- Jackson M. L. *Análisis Químico de Suelos.*, Barcelona, Omega, Tercera edición, 1976.
- Kolthoff M. *Análisis Químico Cuantitativo*. Buenos Aires, Nigal, Quinta edición 1979.
- Lopez Ritas J. y Lopez Melida J. *El Diagnóstico de Suelos y Plantas (Métodos de campo y laboratorio*. Madrid, Mundi-prensa, Tercera edición revisada y ampliada, 1978.
- Sparacino A. C., Tano F., Ditto D., Fiore G. "Study of red rice distribution in Italy" en *Il Risicoltore*, Anno XLII - N°5, Giugno, 1999,
- Tertian R. y Claisse, F. *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. London, Heyden & Sons, 1982.
- Van Grieken R.E. y Markowicz, A.A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*, en *Practical Spectroscopy Series*, Vol.14, Dekker Inc., 1993.