

## DETERMINAÇÃO DE CLORO E ENXOFRE EM ARROZ POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS APÓS PREPARO DA AMOSTRA POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS

FILIPE SOARES RONDAN<sup>1</sup>; RODRIGO MENDES PEREIRA<sup>1</sup>; CARLA DE ANDRADE HARTWIG<sup>1</sup>; VANIZE CALDEIRA DA COSTA<sup>1</sup>; PAOLA DE AZEVEDO MELLO<sup>2</sup>; MÁRCIA FOSTER MESKO<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria

[fsrondan@gmail.com](mailto:fsrondan@gmail.com); [marcia.mesko@pq.cnpq.br](mailto:marcia.mesko@pq.cnpq.br)

### 1. INTRODUÇÃO

O arroz é um dos cereais mais consumidos pela população mundial e é considerado uma ótima fonte de nutrientes (NGUYEN et al., 2008). O cultivo do arroz ocorre, preferencialmente, em regiões com climas tropicais, subtropicais e temperados, dessa forma, os principais produtores deste cereal são a China, Índia, Indonésia, Bangladesh, Vietnã, Tailândia, Myanmar, Filipinas, Brasil e Japão. Neste sentido, um destaque pode ser dado para o Brasil por ser o único país não asiático entre os dez maiores produtores de arroz em todo o mundo (FAO, 2015).

Os principais tipos de arroz consumidos (branco, parboilizado e integral) são processados de formas diferentes e, com isso, contêm nutrientes com concentrações variadas. Além disso, a composição do solo de cada região está diretamente relacionada à quantidade de nutrientes contida nesse alimento. Diante disso, torna-se importante a avaliação da composição desse alimento, uma vez que alguns elementos como o cloro e o enxofre, quando ingeridos em quantidades inadequadas, podem causar malefícios à saúde (WELZ et al., 2009). Tendo em vista que a maioria das técnicas de determinação necessitam que os analitos estejam em uma solução adequada, a etapa de preparo de amostras é fundamental para o êxito da análise. Nesse sentido, cabe destacar que, contudo, a etapa de preparo de amostras é uma etapa limitante na análise, tendo em vista que é nessa etapa que, geralmente, ocorrem problemas relacionados a contaminações e perdas de analitos por volatilização (NÓBREGA et al., 2006). Além disso, essas perdas podem ser agravadas com a utilização de soluções ácidas durante a decomposição das amostras, devido a possível formação de substâncias ácidas voláteis desses elementos (NÓBREGA et al., 2006).

Uma alternativa que tem sido proposta na literatura é a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) que, devido as suas características pode minimizar esses problemas. Esse sistema destaca-se por operar com frascos fechados, na presença de oxigênio, o que minimiza as contaminações provenientes do ambiente e reduz as perdas por volatilização dos analitos. Além disso, há a possibilidade de escolher a solução absorvedora mais adequada para a absorção dos analitos, assim como à técnica de determinação (FLORES et al., 2004). Ainda, ressalta-se a existência de alguns estudos que mostram que o uso de soluções alcalinas para a absorção de ânions, como o Cl, é uma estratégia satisfatoriamente adequada. Ademais, cabe destacar que a MIC tem sido utilizada para a decomposição de variados tipos de amostras visando a posterior determinação de halogênios e não metais (HARTWIG et al., 2014; PEREIRA et al., 2009). No que se refere à determinação de halogênios e não metais, a cromatografia de íons (IC) tem se destacado por apresentar elevada sensibilidade e capacidade de determinação multielementar. Além disso, tendo em vista a possibilidade de escolha da solução absorvedora utilizando a MIC, essa

técnica tem sido aplicada com sucesso para determinação de halogênios e não metais (FLORES, et. al., 2008). Assim, este trabalho teve por objetivo a decomposição de amostras de arroz por combustão iniciada por micro-ondas para a posterior determinação de cloro e enxofre por cromatografia de íons.

## 2. METODOLOGIA

Nesse trabalho, três amostras de arroz, adquiridas no comércio local de Pelotas-RS, foram adquiridas e separadas de acordo com o tipo (branco, parboilizado e integral). O arroz branco foi escolhido aleatoriamente para a realização dos estudos iniciais visando a escolha dos parâmetros mais adequados para o desenvolvimento do método. Inicialmente, as amostras foram moídas em moinho de facas, secas em estufa a 60 °C por 4 h e, posteriormente, armazenados em frascos de polietileno previamente descontaminados.

Para o preparo das amostras por MIC, utilizou-se um forno micro-ondas (Multiwave 3000®, Anton Paar) equipado com 8 frascos de quartzo com volume de 80 mL (temperatura e pressão máximas de 280 °C e 80 bar, respectivamente). As amostras de arroz (500 a 1100 mg) foram envolvidas em filmes de polietileno na forma de invólucros e dispostas em suportes de quartzo (característicos do sistema da MIC) contendo um disco de papel filtro umedecido com solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  na concentração de 6 mol L<sup>-1</sup>. Os suportes foram inseridos nos frascos de quartzo, os quais continham previamente 6 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25, 50 ou 100 mmol L<sup>-1</sup>), utilizado como solução absorvedora. Em seguida, os frascos foram posteriormente fechados, fixados ao rotor, pressurizados com 20 bar de O<sub>2</sub> e as amostras foram submetidas ao seguinte programa de irradiação: i) 1400 W por 5 min (etapa de combustão e refluxo) e ii) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). As soluções obtidas foram aferidas a 25 mL com água ultrapura e armazenados em frascos de polietileno. As determinações de cloro e enxofre foram realizadas em um cromatógrafo (IC 861, Metrohm) equipado com um sistema de supressão química, uma coluna modelo Metrosep A Supp5 (Metrohm) com 250 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno, uma pré-coluna modelo A Supp 4/5 Guard (Metrohm) e uma alça de amostragem de 20  $\mu\text{L}$ . A fase móvel utilizada foi  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  (3,2 e 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente) a uma taxa de vazão de 0,7 mL min<sup>-1</sup>. Após a escolha dos parâmetros considerados mais adequados, o método foi aplicado às outras duas amostras de arroz (parboilizado e integral). Por fim, devido ao fato de não ter sido possível a aquisição de um material de referência certificado (CRM) com matriz semelhante para avaliar a exatidão dos resultados para Cl e S, optou-se pela realização de ensaios de recuperação dos analitos utilizando soluções padrão.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, após a avaliação da massa máxima de amostra que poderia ser decomposta por MIC, foi possível observar que até 1000 mg de amostra podem ser decompostas satisfatoriamente com uma solução incolor e sem a presença de resíduos. Dessa forma, tendo em vista que o uso de massas mais elevadas de amostra possibilita a obtenção de menores limites de detecção, optou-se pela utilização de 1000 mg para dar prosseguimento aos estudos. A partir disso, tendo em vista que estudos mostram a eficácia das soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para a absorção de halogênios e não metais na decomposição por MIC (Toralles, 2015), soluções com diferentes concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foram avaliadas para a absorção dos

analitos e posterior determinação por IC. Os resultados obtidos para esse estudo estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Concentrações de Cl e S determinadas por IC em arroz branco, após decomposição por MIC utilizando concentrações variadas de NH<sub>4</sub>OH como solução absorvedora (n=3).

Soluções absorvedoras (mmol L <sup>-1</sup> )	Concentrações (μg g <sup>-1</sup> )	
	Cl	S
NH <sub>4</sub> OH 25	202,3 ± 15,2	954,1 ± 64,9
NH <sub>4</sub> OH 50	202,0 ± 11,5	928,5 ± 45,0
NH <sub>4</sub> OH 100	217,5 ± 31,7	988,6 ± 75,2

Com base nos resultados apresentados na Tabela 1, pode-se observar que não existem diferenças significativas, quando aplicada a análise de variância – ANOVA com um nível de confiança de 95%, entre os resultados obtidos para ambas as condições avaliadas. Apesar das concentrações não apresentarem diferenças significativas, optou-se por escolher a solução com concentração de 50 mmol L<sup>-1</sup>, tendo em vista que, possivelmente, a solução com concentração de 25 mmol L<sup>-1</sup> não absorve os analitos de maneira adequada quando presentes em concentrações mais elevadas nas amostras. Dessa forma, para garantir o desenvolvimento de um método que possibilitasse a determinação de Cl e S em amplas faixas de concentração, a solução com 50 mmol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH foi selecionada. Ademais, quando utilizou-se essa solução, menores desvios padrão relativo foram obtidos para Cl (< 6%) e S (< 5%).

A avaliação da exatidão do método proposto, após a escolha das condições consideradas mais adequadas (1000 mg de massa de amostra para a decomposição e 6 mL de NH<sub>4</sub>OH 50 mmol L<sup>-1</sup> como solução absorvedora), foi realizada a partir de ensaios de recuperação. Tanto para Cl (> 93%) quanto para S (> 94%) foram obtidas recuperações satisfatórias. Após isso, o método foi aplicado as outras duas amostras de arroz, como pode ser observado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Concentrações de Cl e S determinadas por IC em arroz, após decomposição por MIC utilizando solução absorvedora de 50 mmol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH (n=3).

Amostras	Concentrações (μg g <sup>-1</sup> )	
	Cl	S
Arroz branco	202,0 ± 11,5	928,5 ± 45,0
Arroz parboilizado	198,5 ± 11,2	950,9 ± 47,3
Arroz integral	181,6 ± 10,8	1028,9 ± 44,3

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, é possível verificar que as concentrações de Cl não diferiram nas amostras de arroz, entretanto para S, as concentrações obtidas para o arroz integral apresentaram diferenças significativas (ANOVA, nível de confiança de 95%) quando comparadas as concentrações obtidas para o arroz branco e parboilizado. Essa diferença pode estar relacionada aos diferentes processos a que esses alimentos são submetidos.

## 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o uso da MIC para o preparo de amostras de arroz visando à subsequente determinação de Cl e S por IC foi adequada. Além disso, a MIC possibilita o uso de pequenos volumes de reagentes, o que culmina na geração de um menor volume de resíduos e vai ao encontro dos princípios preconizados pela química verde.

No entanto, embora os estudos obtidos demonstrem que o método proposto apresentou boa precisão e exatidão, fazem-se necessários estudos adicionais, como por exemplo, a análise de um CRM de matriz semelhante para comprovar a sua adequabilidade. Posteriormente, esse trabalho deve ter continuidade para a aplicação do método para variados tipos de arroz cultivados em diferentes países. Esse estudo possibilitará avaliar a influência dos solos no cultivo de arroz, em diferentes localidades, na concentração de Cl e S observada nesse cereal.

Os autores agradecem a CAPES e FAPERGS pelas bolsas de estudo e apoio financeiro na execução do projeto.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FAO. **Rice market monitor**. 1.ed. : Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2015.
- FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G. Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination. **Analytical Chemistry**, v.76, n.13, p.3526-3529, 2004.
- FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G. Determination of halogens in coal 18 after digestion using the microwave-induced combustion technique. **Analytical Chemistry**, v.80, p.1865-1870, 2008.
- HARTWIG, C. A.; TORALLES, I. G.; CRIZEL, M. G.; MULLER, A. L. H.; PICOLOTO, R. S.; FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F. Determination of bromine and iodine in shrimp and its parts by ICP-MS after decomposition using microwave-induced combustion. **Analytical Methods**, v.6, p.7540, 2014.
- NGUYEN, T. D.; HAN, E. M.; SEO, M. S.; KIM, S. R.; YUN, M. Y.; LEE, D. M.; LEE, G. A multi-residue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.619, p.67-74, 2008.
- NÓBREGA, J. A.; SANTOS, M. C.; SOUSA, R. A.; CADORE, S.; BARNES, R. M.; TATRO, M. Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta Part B**, v.61, p.465-495, 2006.
- PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B**, v.64, p.554-558, 2009.
- TORALLES, I. G. **Desenvolvimento de método para a determinação de halogênios e enxofre em ovo integral desidratado e suas frações**. 2015. 113 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica e Bioprospecção) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.
- WELZ, B.; LEPRI, F. G.; ARAUJO, R. G. O.; FERREIRA, S. L. C.; HUANG, M.; OKRUSS, M.; BECKER-ROSS, H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces – A review. **Analytica Chimica Acta**, v.647, p.137-148, 2009.