

## **AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE OXIGÊNIO NA DECOMPOSIÇÃO DE CHOCOLATE ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS UTILIZANDO ÁCIDO NÍTRICO DILUÍDO**

**LUAN FERREIRA PASSOS<sup>1</sup>; DIRCE TAINÁ TEIXEIRA DE OLIVEIRA<sup>1</sup>; RODRIGO MENDES PEREIRA<sup>1</sup>; GABRIEL TONETO DRUZIAN<sup>2</sup>; MÁRCIA FOSTER MESKO<sup>1</sup>; CARLA DE ANDRADE HARTWIG<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas – luan.passos@hotmail.com;*

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

<sup>3</sup>*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas – carlahartwig@yahoo.com.br.*

### **1. INTRODUÇÃO**

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) constitui uma valiosa técnica para a determinação de contaminantes em chocolates, devido a sua elevada sensibilidade e capacidade de determinação multielementar (BECKER, 2017). Contudo, o uso desta técnica deve ser precedido de uma eficiente decomposição da matriz orgânica da amostra, com redução nos níveis de C em solução, eliminando assim inconvenientes na etapa de determinação, como a formação de íons poliatômicos, e a ocorrência de instabilidade do plasma, ou de depósitos nas partes internas do aparelho (BECKER, 2007; GRINDLAY, *et al.* 2013).

Neste sentido, quando se pretende a determinação elementar por ICP-MS em chocolates, tem sido relatado na literatura o uso de sistemas assistidos por radiação micro-ondas em presença de misturas de ácidos concentrados e outros reagentes oxidantes (SCANCAR; ZULIANI; MILACIC, 2013; VILLA; PEREIRA; CADORE, 2015), ou somente ácido nítrico diluído, em um sistema que combina o uso das radiações micro-ondas e ultravioleta (HARTWIG *et al.*, 2016).

O uso de ácidos diluídos no preparo de amostras diversas tem sido encorajado por minimizar a ocorrência de interferências na etapa de determinação, proporcionar maior segurança ao operador, e ocasionar menores riscos ao meio ambiente (BIZZI; NÓBREGA; BARIN, 2014). Assim, um método de preparo de amostras que pode ser promissor para a decomposição de chocolate previamente à determinação elementar por ICP-MS, é a decomposição assistida por radiação micro-ondas sob pressão de oxigênio (MW-O<sub>2</sub>). Neste método, que utiliza HNO<sub>3</sub> diluído e O<sub>2</sub> em seu sistema reacional, a fração orgânica da amostra é oxidada pelo ácido, sendo este posteriormente regenerado pelo O<sub>2</sub> presente (BIZZI, NÓBREGA; BARIN, 2014).

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da pressão de oxigênio na decomposição de chocolate utilizando ácido nítrico diluído, em um sistema assistido por radiação micro-ondas, variando-se as concentrações ácidas e a pressão de oxigênio no sistema. A eficiência de decomposição de cada condição foi avaliada através da determinação do teor de C dissolvido nos digeridos, o qual foi também comparado com o teor inicial de C na amostra.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Decomposição por MW-O<sub>2</sub>

Massas de 500 mg de chocolate ao leite, cominuídas manualmente, foram levadas a decomposição em um forno de micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Par), utilizando HNO<sub>3</sub> (2, 4 ou 6 mol L<sup>-1</sup>) como solução digestora, e pressões de 5, 10 ou 15 bar de oxigênio. O programa de irradiação envolveu: i) rampa de 20 minutos até 550 W; ii) 550 W por 40 min; iii) 0 W por 15 min (HARTWIG *et al.*, 2016), e os digeridos foram avolumados a 25 mL com água ultrapura.

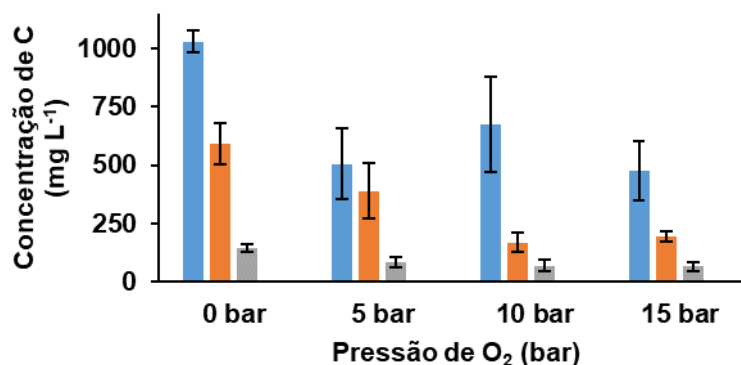
#### 2.1. Determinação da concentração de carbono

O teor de C no chocolate, previamente a decomposição, foi determinado mediante a combustão da amostra, utilizando um analisador elementar (Truspec, LECO), enquanto que a concentração de C nos digeridos obtidos em cada condição avaliada foi determinada utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments). A curva de calibração para o ICP OES foi preparada a partir da diluição de uma solução de ácido cítrico, em concentrações crescentes. Previamente à determinação, todos os digeridos, assim como os padrões da curva de calibração, foram purgados com Ar durante 2 minutos para remover o CO<sub>2</sub> presente, e foram adicionados de solução de Y, utilizado como padrão interno.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Previamente a etapa de decomposição, realizou-se a determinação do teor de C no chocolate ao leite utilizado, obtendo-se um valor da ordem de 49,5% (m/m). A seguir, os digeridos de chocolate por MW-O<sub>2</sub>, obtidos em cada uma das condições de concentração ácida e pressão de oxigênio avaliadas, tiveram a concentração de C dissolvido determinada por ICP OES, visando avaliar a eficiência de

decomposição em cada condição estudada. Os resultados encontram-se apresentados na Figura 1, onde é possível observar a influência da concentração ácida na decomposição de chocolate, bem como a melhora na eficiência de decomposição para todas as concentrações ácidas, promovida pela introdução de oxigênio no sistema.



**Figura 1.** Concentração de C determinada em digeridos de 500 mg de chocolate por MW-O<sub>2</sub> utilizando HNO<sub>3</sub> nas concentrações de 2 mol L<sup>-1</sup>, 4 mol L<sup>-1</sup> e 6 mol L<sup>-1</sup>, sob variadas pressões de oxigênio.

Em todos os casos, a pressurização do sistema com 15 bar de oxigênio foi acompanhada de uma redução da concentração de carbono dissolvido nos digeridos de no mínimo 50%, independente da concentração ácida utilizada, se comparada à condição sem pressurização. Quando utilizou-se HNO<sub>3</sub> nas concentrações de 2 ou 4 mol L<sup>-1</sup>, as menores concentrações de C em solução, observadas quando a maior pressão de oxigênio (15 bar) foi aplicada, foram da ordem de 476 e 196 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Por sua vez, quando utilizou-se HNO<sub>3</sub> na concentração de 6 mol L<sup>-1</sup>, em pressões de O<sub>2</sub> iguais ou superiores a 5 bar, foram obtidas concentrações de C em solução inferiores a 100 mg L<sup>-1</sup>. Estas concentrações correspondem a uma eficiência de decomposição de cerca de 99%, se comparadas ao teor de C obtido para o chocolate previamente à etapa de decomposição. Deste modo, apenas para esta concentração ácida não foram verificadas diferenças significativas (*t-Student*,  $p < 0,05$ ) entre os resultados obtidos quando maiores pressões de O<sub>2</sub> foram avaliadas.

Cabe ressaltar que concentrações de C em solução da ordem de 100 mg L<sup>-1</sup> geralmente não representam riscos de interferências em determinações por ICP-MS,

podendo ser consideradas satisfatórias para a determinação de contaminantes em chocolates utilizando esta técnica (HARTWIG *et al.*, 2016).

#### 4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos foi possível verificar a influência da pressão de O<sub>2</sub> na decomposição de chocolate utilizando ácido nítrico diluído em sistema assistido por radiação micro-ondas. Ainda, foi possível observar que uma eficiência de decomposição satisfatória foi alcançada pela utilização de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>, em pressão de O<sub>2</sub> igual ou superior a 5 bar. O uso de maiores pressões de O<sub>2</sub> no sistema deve ainda ser investigado para a decomposição de chocolate, visando a obtenção de eficiência de decomposição satisfatória utilizando menores concentrações ácidas.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BECKER, J. S. **Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications**, England: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- BIZZI, C. A.; NOBREGA, J. A.; BARIN, J. S. Diluted Acids in Microwave-Assisted Wet Digestion. In: FLORES, E. M. M. **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Oxford: Elsevier, 2014. p.179-204.
- GRINDLAY, G.; MORA, J.; LOOS-VOLLEBREGT, M.; VANHAECKE, F. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.86, p.42-49, 2013.
- HARTWIG, C. A.; PEREIRA, R.M.; RONDAN, F.S.; CRUZ, S.M.; DUARTE, F.A.; FLORES, E.M.M.; MESKO, M.F. The synergic effect of microwave and ultraviolet radiation for chocolate digestion and further determination of As, Cd, Ni and Pb by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.31, p.523-530, 2016.
- SCANCAR, J.; ZULIANI, T.; MILACIC, R. Study of nickel content in Ni-rich food products in Slovenia. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.32, p.83-89, 2013.
- VILLA, J. E. L.; PEREIRA, C. D.; CADORE, S. A novel, rapid and simple acid extraction for multielemental determination in chocolate bars. **Microchemical Journal**, v.121, p.199-204, 2015.