

## DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM EFLUENTES DO PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ

DIOGO LA ROSA NOVO<sup>1</sup>; GUSTAVO WALTZER FEHRENBACH<sup>2</sup>; GILBERTO DA SILVA COELHO JUNIOR<sup>1</sup>; VANIZE CALDEIRA DA COSTA<sup>1</sup>; FÁBIO PEREIRA LEIVAS LEITE<sup>2</sup>; MARCIA FOSTER MESKO<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas

diogo.la.rosa@hotmail.com; marciamesko@yahoo.com.br

### 1. INTRODUÇÃO

O arroz é um cereal amplamente consumido, fazendo parte da dieta de mais da metade da população mundial (FAO, 2015). O cultivo de arroz ocorre em regiões tropicais, subtropicais ou temperadas, sendo os países asiáticos os maiores produtores de arroz do mundo. Entretanto, o Brasil encontra-se na lista dos dez maiores produtores de arroz, sendo o único país não asiático a encontrar-se nesta posição de destaque (FAO, 2015). Dentre os estados brasileiros, o Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz (71% da produção nacional), sendo a região sul do estado responsável por cerca de 70% da área total plantada no estado (IBGE, 2017). Dentre os tipos de arroz consumidos, o parboilizado merece destaque devido aos ótimos valores nutritivos fornecidos, devido ao processo de parboilização que confere ao grão, as vitaminas e os nutrientes presentes na casca (PAIVA et al., 2016). A parboilização do arroz é um processo hidrotérmico, no qual o arroz com casca é imerso em água potável, com temperaturas entre 68 – 72 °C, seguido de uma gelatinização parcial ou total do amido e de uma posterior secagem. Este processo gera 4 L de efluente por quilo de arroz contendo diversas substâncias orgânicas e nutrientes como nitrogênio e fósforo (PAIVA et al., 2016). O P associado a disponibilidade de nutrientes nitrogenados, estimula o crescimento de macro e micro-organismos que levam a eutrofização de corpos hídricos. Assim, órgãos oficiais estabelecem a concentração máxima de P em efluentes lançados nos corpos d'água de 1,0 mg L<sup>-1</sup> (CONSEMA, 2006). Entretanto, as indústrias têm dificuldade para atender o limite devido a concentração de P normalmente presente no efluente (LIMA, 2003).

Diante disso, é de extrema importância que se faça o controle da concentração de P no efluente gerado durante o processo de parboilização do arroz. A determinação de P no efluente de parboilização do arroz pode ser realizada de diversas maneiras. Técnicas de determinação como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a cromatografia de íons (IC) e a espectrometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) podem ser utilizadas (CRIZEL, 2015; HOLLER, 2009). Dentre estas técnicas, a UV-Vis é a mais utilizada para a determinação de P em efluente, tendo em vista que apresenta rapidez, baixo custo e uma sensibilidade adequada (HOLLER, 2009). Diante disso, órgãos oficiais como a *Environmental Protection Agency* (EPA) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), recomendam a determinação de P por UV-Vis em águas potáveis, superfícies salinas, resíduos domésticos e industriais através da formação do complexo antimôniofosfatomolibdato (ABNT 1992; EPA, 1978). Por outro lado, a *American Public Health Association* (APHA) também recomenda a determinação de P por UV-Vis em águas e águas residuais, porém, através da formação do ácido molibdovanadofosfórico (APHA, 1998). A *AOAC Internacional* também recomenda a formação de molibdovanadofosfórico para a determinação de P por UV-Vis em diferentes tipos de amostras (WORWITZ et al., 2011). Nestes métodos, a determinação da concentração de P total deve ser precedida de um método de preparo de amostra que disponibilize o P total para solução. O

ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) livre é determinado através da análise direta da solução e os polifosfatos após a realização de um preparo de amostra em condições brandas.

Diante disso, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método para a determinação de P por UV-Vis em efluente do processo de parboilização de arroz. Um método de referência utilizando a digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) em sistema fechado e a determinação de P por ICP-OES foi utilizado para a comparação dos resultados. Para avaliar a exatidão dos resultados, foram realizados ensaios de adição e recuperação do analito.

## 2. METODOLOGIA

A amostra de efluente foi coletada em uma indústria de processamento de arroz localizada na cidade de Pelotas (RS, Brasil) e armazenada sob refrigeração (em torno de 2 °C) até a realização das análises. Para a obtenção de um valor de referência para a concentração de P total na amostra, cerca de 2 mL de efluente foi transferido para frascos de politetrafluoretileno modificado quimicamente (PTFE-TFM, Anton Paar) sendo, posteriormente, adicionados 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado. O programa de irradiação com micro-ondas utilizado foi: *i)* 1000 W/10 min (rampa de 10 min até 1000 W) e *ii)* 0 W/20 min (resfriamento) e a concentração de P foi determinada por ICP-OES. Para avaliar a exatidão do método de referência, foram realizados ensaios de recuperação, sendo adicionado, em solução, 50% da concentração de P previamente determinada no efluente. Com o objetivo de conhecer o percentual de matéria orgânica do efluente, a concentração de carbono foi determinada por ICP-OES (HARTWIG et al., 2015). Os métodos oficiais recomendados para a determinação de P em águas e efluentes permitem a determinação de P total, bem como de  $\text{PO}_4^{3-}$  livre e polifosfatos. Para a determinação de P total no efluente, 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  e 0,4 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  foram adicionados a 50 mL de amostra. Para a determinação de  $\text{PO}_4^{3-}$  livre, a amostra foi apenas filtrada, diluída e analisada. Por outro lado, para os polifosfatos, foi adicionado 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  em 50 mL de amostra. Após a adição dos reagentes, para a determinação de P total e polifosfatos, as soluções foram submetidas a aquecimento a 121 °C por 30 min em bloco digestor. As soluções finais foram avolumadas a 50 mL e a determinação de P por UV-Vis foi realizada de duas formas: *i)* através da formação de antimôniofosfatomolibdato e as determinações no comprimento de onda de 650 nm e *ii)* através da formação de molibdovanadofosfórico e as determinações no comprimento de onda de 400 nm.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, a concentração de C no efluente foi determinada por ICP-OES e esta foi de  $1054 \pm 49$  mg  $\text{L}^{-1}$ , indicando que a amostra apresenta uma quantidade significativa de matéria orgânica dissolvida. Diante desse resultado, a amostra de efluente foi digerida por MW-AD com o intuito de quantificar o P total do efluente, o que inclui àquele que encontra-se ligado a matriz orgânica. Esse método de digestão foi utilizado como referência, tendo em vista que proporciona condições adequadas para uma eficiente decomposição da matéria orgânica (FLORES, 2014). A determinação de P foi realizada por ICP-OES, pois possui sensibilidade adequada e é consolidada para a determinação de P em diversas matrizes (CRIZEL, 2015). A exatidão do método de referência foi avaliada através de ensaios de recuperação utilizando solução padrão, e as recuperações foram de  $98 \pm 4\%$ . A concentração de P total obtida para a amostra foi de  $65 \pm 4$  mg  $\text{L}^{-1}$  e foi adotada como valor de referência para a avaliação dos demais métodos.

Para a determinação de P por UV-Vis foram avaliados os dois métodos propostos na literatura, utilizando a formação do antimôniofosfatomolibdato ou do

molibdovanadofosfórico. Inicialmente, foi realizada uma avaliação em relação a sensibilidade das duas formas de determinação de P por UV-Vis. Para isso, foram realizadas curvas de calibração que variaram de 0,25 a 1,25 mg L<sup>-1</sup> de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (correspondente a 0,08 a 0,4 mg L<sup>-1</sup> de P) e as medidas foram realizadas no modo de transmitância. Com relação aos resultados, foi possível observar que ambas as formas de determinação de P por UV-Vis avaliadas apresentaram uma linearidade adequada ( $r^2 > 0,95$ ) na faixa de calibração utilizada. Entretanto, a sensibilidade das formas de determinação de P por UV-Vis foram bastante diferentes e isso, provavelmente, está relacionado com a formação e a estabilidade dos reagentes de cor utilizados durante a determinação. O coeficiente angular da curva de calibração para P utilizando o complexo antimôniofosfatomolibdato (29,191) foi bastante superior quando comparado com o valor utilizando o ácido molibdovanadofosfórico (7,5385), o que indica a maior sensibilidade da determinação de P por UV-Vis através da formação do complexo antimôniofosfatomolibdato. Os limites de detecção (LDs) de ambos os métodos baseados na determinação de P por UV-Vis foram calculados a partir da média da menor concentração detectada mais três vezes o valor do desvio padrão para dez repetições. O LD das determinações de P por UV-Vis através da formação do antimôniofosfatomolibdato foi de 0,008 mg L<sup>-1</sup> para P, enquanto que através da formação do molibdovanadofosfórico foi de 0,03 mg L<sup>-1</sup> para P. A maior sensibilidade através da formação do complexo antimôniofosfatomolibdato permite a realização de uma maior diluição da amostra previamente a determinação, minimizando interferências oriundas da coloração do efluente e, assim, foi selecionado como o mais adequado.

Após avaliar as formas de determinação de P por UV-Vis, a amostra de efluente foi analisada. Quando realizada a determinação de P total por UV-Vis após a digestão da amostra conforme os métodos oficiais, a concentração de P total obtida ( $65 \pm 5$  mg L<sup>-1</sup>) não apresentou diferenças significativas quando comparado com o valor de referência ( $65 \pm 4$  mg L<sup>-1</sup>). Esse resultado corrobora para a confirmação da exatidão do método proposto. Quando avaliada a forma com que o P encontra-se no efluente, foi possível concluir que todo o elemento encontra-se na forma de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> livre, tendo em vista que a concentração obtida para esta espécie ( $194 \pm 9$  mg L<sup>-1</sup>) através da análise direta do efluente, corresponde a uma concentração de P de  $63 \pm 3$  mg L<sup>-1</sup>, a qual não apresenta diferença significativa da concentração de P total na amostra ( $65 \pm 5$  mg L<sup>-1</sup>). Assim, foi possível observar que a determinação de P no efluente do processo de parboilização do arroz pôde ser determinado através de uma análise direta, tendo em vista que todo o P encontra-se na forma de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> livre. Esse tipo de análise confere uma maior simplicidade e frequência de análise. O método proposto para a determinação de P em efluente do processo de parboilização do arroz por UV-Vis através da formação do complexo antimôniofosfatomolibdato mostrou sensibilidade, precisão e exatidão adequada, podendo ser utilizado para análise de rotina de efluentes do processo de parboilização de arroz.

#### 4. CONCLUSÕES

Diante dos resultados, foi possível concluir que a determinação de P por UV-Vis através da formação do complexo antimôniofosfatomolibdato mostrou-se bastante adequado, conferindo a etapa de determinação uma maior sensibilidade quando comparado com o ácido molibdovanadofosfórico. A concentração de P no efluente analisado apresentou uma concentração bastante acima do limite recomendado pelo CONSEMA que é de 1,0 mg L<sup>-1</sup>, o que indica que uma etapa para a remoção de P do efluente, previamente ao descarte para o meio ambiente, deve ser realizado. Além disso, é válido destacar que para trabalhos futuros,



efluentes da parboilização de arroz de diferentes indústrias também serão analisados. Também será realizada uma análise de rotina para monitorar a qualidade do efluente gerado por essas indústrias.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **NBR 12772: Água-Determinação de Fósforo**, Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

APHA - American Public Health Association. **Vanadomomolybdophosphoric Acid Colorimetric Method (4500 - P C): Standart methods for examination of water and wastewater**, Washington: APHA, 1998.

CONSEMA - CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 128, de 24 de Novembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul**. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 07 dez. 2006.

CRIZEL, M.G. **Desenvolvimento de método de decomposição de suplemento esportivo por via úmida sob pressão de O<sub>2</sub> assistido por radiação micro-ondas para a determinação de metais e não metais por técnicas espectrométricas e por cromatografia de íons**. 2015. 111f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas.

EPA - Environmental Protection Agency. **Method 365.3: Phosphorous, All Forms (Colorimetric, Ascorbic Acid, Two Reagent)**. Washington: EPA, 1978.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Rice Market Monitor**. Rome: FAO, 2015.

FLORES, E.M.M. **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Amsterdam: Elsevier, 2014.

HARTWIG, C.A.; PEREIRA, R.M.; RONDAN, F.S.; CRUZ, S.M.; DUARTE, F.A.; FLORES, E.M.M.; MESKO, M.F. Synergic effect of microwave and ultraviolet radiations 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, 2015.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**, 2017. Acesso em: 02 out. 2017. Online. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br>

LIMA, E.P.P. **Pós-tratamento em reator com recheio de pedra calcária de efluentes da parboilização do arroz tratados em reator UASB**. 2003. 42 p. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

PAIVA, F.F.; VANIER, N.L.; BERRIOS, J.J.; PINTO, V.Z.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; PAN, J.; ELIAS, M.C. Polishing and parboiling effect on the nutritional and technological properties of pigmented rice. **Food Chemistry**, v.191, p.105-112, 2016.

Ruiz-Calero, V.; Galceran, M.T. Ion chromatographic separations of phosphorus species: a review. **Talanta**, v.66, p.376-410, 2005

WORWITZ, W.; LATIMER, G. W. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. Gaithersburg: AOAC International, 2011.