

COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO INDIRETA DE CLORO E ENXOFRE POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS EM MEL DE VÁRIOS PAÍSES

FERNANDA PITT BALBINOT*; PRISCILA TESSMER SCAGLIONI; DIOGO LA ROSA NOVO; RODRIGO MENDES PEREIRA; FILIPE SOARES RONDAN; MÁRCIA FOSTER MESKO**

Universidade Federal de Pelotas – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos.
*fer.p.balbinot@gmail.com; **marciamesko@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O uso do mel como alimento natural impõe uma grande demanda pela qualidade do produto. O mel apresenta diversas aplicações medicinais, além de ser amplamente utilizado como ingrediente em outros alimentos e como adoçante desde a antiguidade (ETERAF-OSKOUEI; NAJAFI, 2013). No entanto, a produção de mel ocorre concomitante com atividades agrícolas e, desta forma, alguns resíduos agrícolas foram detectados em méis de muitos países em níveis variados – em alguns casos, excedendo os limites máximos de resíduos permitidos (TETTE et al., 2016). Esse fato indica que as abelhas e o mel podem ser usados como biomarcadores para monitorar a contaminação ambiental devido às atividades antropogênicas.

Dentre os macroelementos essenciais ao organismo humano que estão presentes no mel, é válido mencionar o cloro (Cl) e o enxofre (S), os quais participam em importantes processos fisiológicos e, em concentrações inadequadas, podem causar diversos efeitos adversos ao organismo. O Cl regula a pressão osmótica do sangue, entretanto, em excesso no organismo pode levar a quadros de acidose metabólica, cefaleia e hipertensão. Quando ingerido na forma de compostos organoclorados, esse elemento pode ocasionar distúrbios no desenvolvimento neurológico (RIBAS-FITÓ et al., 2003). De acordo com o *Institute of Medicine of the National Academies* (Estados Unidos da América) a ingestão média recomendada de Cl, para adultos entre 19 e 50 anos, é cerca de 2300 mg ao dia (OTTEN et al., 2006). Em relação ao S, é válido destacar que seus metabólitos e o papel desempenhado por este elemento na síntese de diversos intermediários chaves no metabolismo, como a glutationa, têm sido destacado em cuidados médicos convencionais e complementares (NIMNI et al., 2007). Relatos na literatura indicam uma ingestão diária ideal de S de 850 mg, baseada na ingestão recomendada de proteínas (OTTEN et al., 2006).

Para a determinação de Cl e S, a cromatografia de íons com detecção condutimétrica (IC-DC) se destaca por apresentar importantes características, tais como baixo custo de aquisição, operação e manutenção, quando comparada com as técnicas espectrométricas, capacidade de determinação multielementar e adequados limites de detecção para a determinação destes elementos. Em virtude disso, a IC é uma técnica bastante utilizada para a determinação indireta de Cl e S em diversas matrizes (MORALES-RUBIO; GUARDIA, 2015) e pode ser uma alternativa para a determinação desses elementos em mel. Todavia, para a utilização desta técnica, é necessário que o analito esteja disponível em uma solução adequada para a posterior determinação.

Neste sentido, as técnicas de combustão destacam-se para preparo de amostras, como o mel, visando a determinação dos analitos mencionados. Tais

técnicas proporcionam a conversão quase total da matéria orgânica da amostra nos seus produtos de oxidação (CO_2 e H_2O), bem como possibilitam utilizar uma solução adequada para absorção dos analitos (FLORES et al., 2007). Dentre as técnicas de combustão, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) vem se destacando na literatura, tendo em vista as suas diversas vantagens, tais como a possibilidade de utilizar maiores massas de amostra em comparação a outros métodos, de pressurização do sistema com O_2 (aumentando a eficiência da decomposição), da escolha de soluções alcalinas diluídas para absorção dos analitos e de utilizar uma etapa de refluxo (FLORES et al., 2007). Apesar de ser um método de combustão, a MIC é adequada para o preparo de amostras líquidas após a mistura com um auxiliar de combustão, introduzidos no sistema na forma de invólucros (COSTA, 2015). A possibilidade da utilização do uso de soluções alcalinas diluídas para absorção dos analitos minimiza a possibilidade da formação de espécies voláteis em meio ácido e aumenta a compatibilidade da solução final com diferentes técnicas de determinação. Assim, o presente trabalho teve como objetivo aplicar um método previamente proposto para 22 amostras de mel provenientes de vários países. O método proposto utiliza a MIC para o preparo de amostras de mel, enquanto que a determinação de Cl e S é realizada por IC-DC (BALBINOT et al., 2018).

2. METODOLOGIA

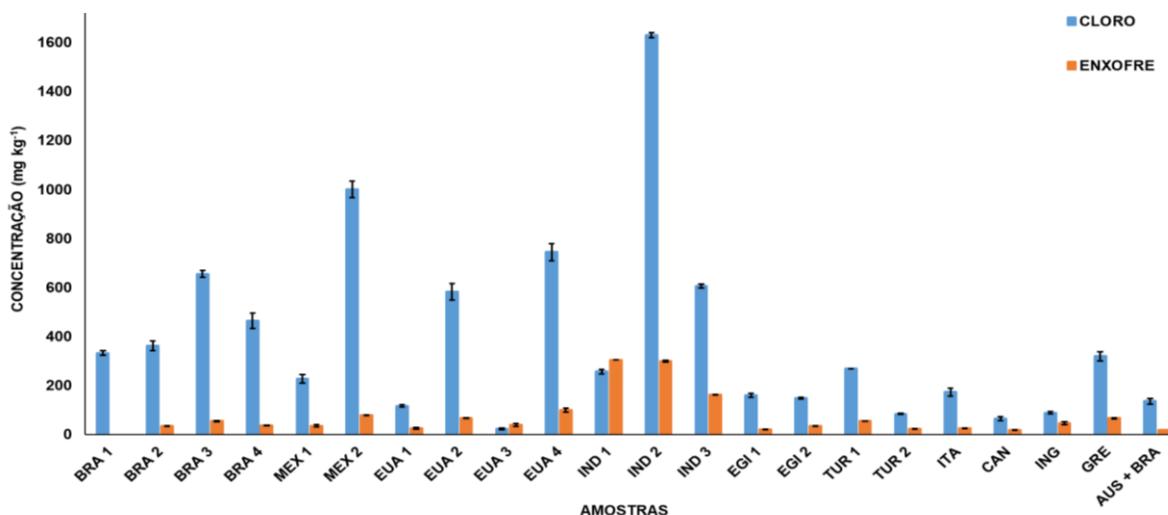
As amostras de mel foram adquiridas no comércio de seus respectivos países, totalizando 4 amostras do Brasil; 4 dos EUA; 3 da Índia; 2 do México; 2 do Egito; 2 da Turquia; 1 da Itália; 1 do Canadá; 1 da Inglaterra; 1 da Grécia; e 1 proveniente de uma mistura de produtos da Austrália e Brasil. Todas as amostras passaram por um pré-tratamento em banho-maria por 30 min a 60 °C, sob agitação, a fim de homogeneizá-las, como recomendado pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2011) através do método oficial no.920.180.

Um forno micro-ondas (Multiwave 3000[®], Anton Paar, Áustria) equipado com rotor com capacidade para 8 frascos de quartzo (80 mL de volume interno, temperatura e pressão máximas de 280 °C e 80 bar, respectivamente) foi utilizado na decomposição das amostras por MIC. Para a inserção das amostras no sistema da MIC, essas foram acondicionadas em invólucros feitos com filmes de polietileno (8 x 8 cm) juntamente com celulose. A proporção de massa utilizada foi de 400 mg de celulose para 900 mg de mel. Adicionalmente, foram pipetados 100 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} na mistura e, posteriormente, os invólucros foram selados por aquecimento. Os invólucros contendo as amostras foram dispostos na base de suportes de quartzo sobre um disco de papel filtro descontaminado e umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . Os suportes foram transferidos para o interior dos frascos contendo 6mL da solução absolvedora (NH_4OH 50 mmol L^{-1}). Os frascos foram fechados, fixados ao rotor e pressurizados com 20 bar de O_2 . O programa de irradiação com micro-ondas utilizado foi: (1) 1400 W por 50 s (ignição); (2) 0 W por 3 min (combustão); (3) 1400 W por 4 min (refluxo); (4) 0 W por 20 min (resfriamento) (BALBINOT et al., 2018). As concentrações dos analitos nas amostras foram determinadas através da inserção das soluções resultantes em sistema de cromatografia de íons (Dionex ICS-5000⁺, Thermo Fisher Scientific, USA) com detecção condutimétrica (IC-DC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicabilidade do método proposto envolvendo preparo de amostra por MIC com posterior determinação dos analitos por IC-DC se mostrou adequada para as amostras avaliadas. Na Figura 1 são apresentados os resultados obtidos.

Figura 1. Concentração de cloro e enxofre (mg kg^{-1}) em amostras de mel provenientes de diferentes países (média ± desvio padrão, $n = 3$).



BRA = Brasil; MEX = México; EUA = Estados Unidos; IND = Índia; EGL = Egito; TUR = Turquia; ITA = Itália; CAN = Canadá; ING = Inglaterra; GRE = Grécia; AUS = Austrália.

Como é possível observar na Figura 1, houve uma ampla variação para a concentração de Cl e S entre as amostras, considerando o país de origem. A respeito de amostras provindas de um mesmo país, as concentrações dos analitos também variaram, indicando que a fonte utilizada pelas abelhas para produção de mel também pode ser um fator que afeta a concentração de Cl e S no produto final.

Os desvios padrão relativos foram sempre inferiores a 16% (Cl) e 10% (S). A concentração de S em uma amostra de origem brasileira (BRA 1) não foi quantificada, considerando que a concentração foi abaixo do limite de quantificação do método (LOQ, 10 mg kg^{-1}) para este elemento. O LOQ para Cl utilizando o método proposto foi de 21 mg kg^{-1} .

Tendo isso em vista, afirma-se que foi possível determinar, com confiabilidade analítica, as concentrações destes elementos em 22 amostras de mel, com concentrações variando de 23 a 1630 mg kg^{-1} para Cl e 17 a 305 mg kg^{-1} para S. A menor concentração de cloro foi determinada na amostra EUA 3, de origem norte-americana; ao passo que o maior valor obtido para a concentração deste elemento é referente à amostra IND 2, proveniente da Índia. Esse elevado teor de Cl na amostra indiana pode estar associado à elevada contaminação por agrotóxicos organoclorados da principal fonte de água deste país, o Rio Ganges, como apresentado em estudos de outros autores (SHUKLA, 2001).

A respeito dos teores de enxofre determinados, os menores valores obtidos são referente às amostras AUS + BRA e CAN – a primeira sendo um produto de mistura de méis de origem australiana e brasileira, e a segunda de origem canadense. Os maiores valores encontrados para este elemento referem-se, novamente, às amostras indianas.

4. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho ficou demonstrada a potencial aplicabilidade do método que envolve o preparo de amostras de mel por MIC com posterior determinação de Cl e S por IC-DC. A relação dessas concentrações com os respectivos locais de origem das amostras sugere uma forte influência das atividades antropogênicas nos teores de Cl e S em mel.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALBINOT, F.P.; RONDAN, F.S.; PEREIRA, R.M.; BIELEMANN, N.J.; SCAGLIONI, P.T.; MESKO, M.F. Feasibility of microwave-induced combustion for honey decomposition and further indirect determination of Cl and S by ion chromatography. In: **41º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, Foz do Iguaçu, 2018, Anais... Foz do Iguaçu: Sociedade Brasileira de Química, 2018. v.1. p.39.
- COSTA, V.C.; PICOLOTO, R.S; HARTWIG, C.A.; MELLO, P.A.; FLORES, E.M.M.; MESKO, M.F. Feasibility of ultra-trace determination of bromine and iodine in honey by ICP-MS using high sample mass in microwave-induced combustion. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v.407, n.26, p.7957-7964, 2015.
- ETERAF-OSKOUEI, T.; NAJAFI, M. Traditional and modern uses of natural honey in human diseases: A review. **Iranian Journal of Basic Medical Sciences**, Mashhad, v.16, n.6, p.731-742, 2013.
- FLORES, E.M.M.; Barina, J.S.; Mesko, M.F.; Knapp, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels – a brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v.62, p.1051-1064, 2007.
- MORALES-RUBIO, Á.; GUARDIA, M. Ion chromatography. In: GUARDIA, M., GARRIGUES, S. **Handbook of Mineral Elements in Food**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2015. cap. 16.
- NIMNI, M.E.; HAN, B.; CORDOBA, F. Are we getting enough sulfur in our diet? **Nutrition & metabolism**, London, v.4, n.24, 2007.
- RIBAS-FITÓ, N.; CARDÓ, E.; SALA, M.; EULÀLIA DE MUGA, M.; MAZÓN, C.; VERDÚ, A.; KOGEVINAS, M.; GRIMALT, J.O.; SUNYER, J. Breastfeeding, exposure to organochlorine compounds, and neurodevelopment in infants. **Pediatrics**, v.111, p.580-585, 2003.
- SHUKLA, V.K.; RASTOGI, A.N.; ADUKIA, T.K.; RAIZADA, R.B.; REDDY, D.C.S.; SINGH, S. Organochlorine pesticides in carcinoma of the gallbladder: a case-control study. **European Journal of Cancer Prevention**, v.10, n.2, p.153-156, 2001.
- OTTEN, J. J.; HELLWIG, J. P.; MEYERS, L. D. **Dietary Reference Intakes: The Essential Guide to Nutrient Requirements**. Washington: National Academies Press, 1329 p., 2006.
- TETTE, P.A.S.; GUIDI, L.R.; GLÓRIA, M.B.A.; FERNANDES, C. Pesticides in honey: A review on chromatographic analytical methods. **Talanta**, London, v.149, p.124-141, 2016.
- WORWITZ, W.; LATIMER, G.W. **Official methods of analysis of AOAC International**, AOAC International, Gaithersburg, 18th edn. 2011.