

MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE EM FEIJÃO APÓS OS PROCESSOS DE MOLHO E COCÇÃO

FILIPE SOARES RONDAN; RODRIGO MENDES PEREIRA; PRISCILA TESSMER SCAGLIONI; FERNANDA PITT BALBINOT; JANAÍNA DO ROSÁRIO BRUM; MÁRCIA FOSTER MESKO

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

1. INTRODUÇÃO

As leguminosas são grãos de grande importância para a alimentação, uma vez que estão na dieta de mais da metade da população, sendo consumidos de diferentes formas. Estes alimentos são fontes de diversos nutrientes, como vitaminas, carboidratos, minerais e, principalmente, de proteínas (WRIGLEY et al., 2016). Este grupo de alimentos é composto por mais de 13 mil espécies, porém, poucas são comercializadas, como a lentilha, a ervilha, a soja e o feijão. Dentre estes, o feijão deve ser destacado, uma vez que é a leguminosa mais produzida e consumida mundialmente (TALUKDER et al., 2010). No Brasil, o feijão carioca (*Phaseolus vulgaris L.*) é o mais cultivado, representando cerca de 70% da produção desta leguminosa no país. Esse alimento, quando ingerido juntamente com cereais, como o arroz, fornecem uma refeição ideal em termos de nutrientes para uma dieta saudável (KESLI; ADAK, 2012). Para realizar a ingestão de feijão, alguns processos são realizados previamente, como o processo de molho e a cocção.

É importante lembrar que durante o cultivo desses alimentos, agrotóxicos são utilizados a fim de elevar a produtividade e atender a demanda alimentar da população. Os agrotóxicos têm como função diminuir as perdas na produção e também fornecer nutrientes essenciais para o crescimento das plantas. Entretanto, esses nutrientes também podem ser fornecidos pelo solo onde ocorre o cultivo dos grãos. E, assim, os nutrientes podem ficar retidos em elevadas concentrações nas plantas e serem, posteriormente, repassados para os consumidores. Dentre os nutrientes essenciais para as plantas, pode-se citar o enxofre (S), o qual também tem importantes funções para o organismo humano. Entretanto, esse elemento pode desencadear alguns malefícios ao organismo humano quando em elevadas concentrações (RIBAS-FITÓ et al., 2003).

Desta forma, tendo em vista a importância do controle de qualidade desses alimentos, é necessário o desenvolvimento de métodos que permitam a determinação desses elementos. Cabe salientar que, geralmente, é necessário que uma amostra sólida seja convertida em uma solução que contenha os analitos, e também seja compatível com a técnica de determinação a ser utilizada (KRUG; NÓBREGA, 2016). Levando em consideração que é necessário realizar uma etapa de preparo de amostra, cabe mencionar que os métodos existentes para o preparo de amostras de leguminosas visando à posterior determinação de S baseiam-se na utilização de ácidos concentrados. Entretanto, a utilização destas soluções resulta em uma elevada geração de resíduos, e também a incompatibilidade com algumas técnicas de determinação como a cromatografia de íons (IC). A IC trata-se de uma técnica de determinação adequada para a determinação de S, na forma de sulfato, que apresenta baixo custo quando comparada a outras técnicas de determinação utilizadas para a determinação de S, como as técnicas espectrométricas (MELLO et al., 2013).

Nesse sentido, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) pode ser uma alternativa para o preparo dessas amostras, uma vez que este método permite a eliminação total da matéria orgânica. Além disso, este método não necessita do uso de ácidos, e o procedimento é realizado em um sistema fechado. Portanto, a geração de resíduos é reduzida consideravelmente e os digeridos obtidos ao final do procedimento são compatíveis com diversas técnicas de determinação, como a IC (FLORES et al., 2008).

Tendo em vista o exposto, este trabalho teve por objetivo desenvolver um método visando o monitoramento da concentração de S em grãos de feijão após os processos de molho e cocção. Para isso, foi avaliada a decomposição das amostras por MIC e posterior análise dos digeridos por IC.

2. METODOLOGIA

Para este estudo foi utilizada uma amostra de feijão carioca, que foi adquirida na cidade de Pelotas-RS e produzida no estado do Rio Grande do Sul. Inicialmente, para a avaliação da MIC no preparo de amostras de feijão visando à posterior determinação de S por IC, os grãos crus foram secos a 60 °C por 4 h, e moídos em moinho de facas. A decomposição por MIC foi realizada em um forno micro-ondas (Multiwave 3000®, Anton Paar) equipado com 8 frascos de quartzo com volume de 80 mL (pressão e temperatura máximas de 80 bar e 280 °C, respectivamente). Assim, massas de amostra de 100 a 600 mg foram envolvidas em filmes de polietileno, os quais foram selados por aquecimento. Os invólucros contendo as amostras foram dispostos em suportes de quartzo, juntamente com um disco de papel filtro umedecido com 50 µL de NH₄NO₃ (6 mol L⁻¹). Os suportes foram introduzidos em frascos de quartzo contendo 6 mL de solução absorvedora (H₂O ou NH₄OH 25, 50 ou 100 mmol L⁻¹). Após isso, os frascos foram fechados, fixados em um rotor e pressurizados com oxigênio (20 bar). O programa de irradiação utilizado foi: i) 1400 W/5 min (etapa de combustão e refluxo); ii) 0 W/20 min (etapa de resfriamento). Os digeridos foram transferidos para frascos volumétricos que foram avolumados com água ultrapura a 25 mL. A exatidão do método proposto foi avaliada através da decomposição e análise de um material de referência certificado (CRM, NIST 1568a) de farinha de arroz.

Posteriormente, o método proposto foi utilizado para o monitoramento da concentração de S em grãos de feijão cru, grãos de feijão submetidos ao processo de molho, e de molho e cocção. Em um primeiro momento, a fim de se obter a concentração total de S no feijão antes dos processos de molho e cocção, parte da amostra adquirida foi moída, seca e submetida à análise pelo método proposto.

Com o intuito de avaliar a influência do processo de molho e cocção na concentração de S presente no feijão, 45 g de amostra foram transferidas para um bêquer de 250 mL e 180 mL de água ultrapura foram adicionados. Os grãos permaneceram submersos durante 24 h e, após este período, foram filtrados e separados em duas partes. Uma das partes foi seca em estufa a 60 °C para posterior análise pelo método proposto, e a outra parte foi submetida ao processo de cocção. Além disso, a água do processo de molho foi armazenada em frascos de polipropileno para posterior análise. Para a cocção do feijão, 20 g de amostra e 90 mL de água foram aquecidos em chapa de aquecimento até a água entrar em processo de ebulição (~110 °C), permanecendo 45 min nessa temperatura. Após o resfriamento da mistura, os grãos foram filtrados e secos em estufa a 60 °C para posterior análise. Assim como realizado no processo de molho, a água do filtrado foi armazenada em frascos de polipropileno para a posterior análise. Cabe

enfatizar que todos os experimentos anteriormente citados foram realizados em triplicata.

Após as decomposições, os digeridos obtidos foram analisados por cromatografia de íons (IC) a fim de realizar a determinação de S, na forma de sulfato. Para tanto, um cromatógrafo (861 Advanced Compact IC, Metrohm) com detecção por condutividade foi utilizado. Para a separação dos analitos no sistema cromatográfico, utilizou-se uma coluna de troca aniónica composta de álcool polivinílico com grupos de amônio quaternário, com dimensões de 250 x 4 mm e diâmetro de partícula de 5 µm (Metrosep A Supp 5, Metrohm).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi avaliada a massa máxima de amostra possível de ser decomposta no sistema de MIC, a fim de se obter maiores concentrações dos analitos em solução e, consequentemente, menores limites de detecção. Assim, foram decompostas massas que variaram de 100 a 600 mg. Após esta avaliação foi observado que 500 mg foi a massa máxima possível de ser decomposta eficientemente, uma vez que a solução resultante apresentou-se límpida, sem nenhum resíduo. Em contrapartida, quando 600 mg foram decompostos, resíduos foram observados no suporte da amostra, evidenciando uma combustão incompleta da amostra. Desta forma, a massa de 500 mg de amostra foi selecionada para as demais avaliações.

Posteriormente, água ultrapura e soluções diluídas de NH₄OH (25, 50 e 100 mmol L⁻¹) foram avaliadas para a absorção de S durante decomposição da amostra por MIC. Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que as concentrações de S não apresentaram diferenças significativas (teste *t-student*, intervalo de confiança de 95%) utilizando as diferentes soluções. Assim, água ultrapura foi escolhida para estudos posteriores.

Após a escolha da massa de amostra e da solução absorvedora, a exatidão do método foi avaliada a partir da decomposição e análise do CRM NIST 1568a. A partir da análise do CRM, uma concordância de $100 \pm 4\%$ com o valor certificado foi obtida, comprovando a exatidão do método. Posteriormente, o método foi aplicado para o monitoramento da concentração de S em feijão cru, feijão submetido ao processo de molho e feijão submetido ao processo de molho e cocção. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de enxofre determinadas por IC em feijão Carioca antes e após os processos de molho e cocção (média ± desvio padrão, n=3).

Amostra	Concentração de enxofre (mg kg ⁻¹)
Feijão Carioca cru	2222 ± 90
Feijão Carioca após molho	1885 ± 77
Feijão Carioca após cocção	1513 ± 63

Como pode ser observado na Tabela 1, foram obtidos resultados com baixos desvios padrão relativos (< 5%), o que assegura a precisão do método proposto. Além disso, pode-se perceber que a medida em que os processos foram realizados, as concentrações de S diminuíram, sendo que quando o processo de molho foi aplicado, 15% do S contido no feijão cru foi lixiviado pela água. Por sua vez, quando o grão foi cozido, mais 20% do S contido no grão foi reduzido.

É importante destacar que o teor de S em alimentos geralmente está relacionado à presença de aminoácidos como, por exemplo, a metionina.

Segundo a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO), após os processos anteriormente citados, o feijão Carioca perde cerca de 24% do teor de proteínas (TACO, 2011). Por outro lado, no presente estudo, a perda de S, que representa uma parcela muito pequena quando associadas às proteínas presentes no feijão, foi de 32%. Com base nessas informações, pode-se inferir que as concentrações de S lixiviado após os processos de molho e cocção podem ser não apenas provenientes de proteínas, mas também de outros compostos que, possivelmente, estão presentes na forma de contaminantes no feijão. Por fim, cabe mencionar que, até o presente momento, não foi possível quantificar S nas águas resultantes dos processos de molho e cocção. Isso se deve à ocorrência de interferências cromatográficas possivelmente relacionadas a compostos extraídos da matriz. Essas interferências serão estudadas posteriormente com o intuito de possibilitar a quantificação de S nessas soluções.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos até o momento, pode-se perceber que o método desenvolvido para o monitoramento de S em grãos de feijão durante os processos de molho e cocção foi adequado, uma vez que o método apresentou sensibilidade, precisão e exatidão adequadas.

Os resultados obtidos são de grande importância no que diz respeito aos valores nutricionais de S contidos no feijão durante os procedimentos geralmente empregados previamente ao consumo deste alimento. Assim, essas informações são importantes para a manutenção de uma dieta balanceada. É importante mencionar que o método será aplicado a outras leguminosas para verificar o comportamento dos diferentes grãos submetidos a esses procedimentos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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 after digestion using microwave-induced combustion technique. *Anal. Chem.*, v.80, p.1865-1870, 2008.
- KESLI, Y.; ADAK, M. S. Effects of different harvest time and sulfur fertilization on amino acid composition of lentil. *J. Plant Nutr.*, v.35, p.1693 – 1704, 2012.
- KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A. A sequência analítica. In: KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ, 2016. Cap. 1, p. 17-32.
- MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; DUARTE, F. A.; BIZZI, C. A.; DIEHL, L. O.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review. *Anal. Bioanal. Chem.*, v.405, p.7615-7642, 2013.
- RIBAS-FITÓ, N.; CARDÓ, E.; SALA, M.; MUGA, E.; MAZÓN, C.; VERDÚ, A.; KOGEVINAS, M.; GRIMALT, J. O.; SUNYER, J. Breastfeeding, exposure to organochlorine compounds, and neurodevelopment in infants. *Pediatrics*, v.111, p.e580-e585, 2003.
- TACO (**Tabela brasileira de composição de alimentos**). Campinas: NEPA-UNICAMP, 2011.
- TALUKDER, Z. I.; ANDERSON, E.; MIKLAS, P. N.; BLAIR, M. W.; OSORNO, J.; DILAWARI, M.; HOSSAIN, K. G. Genetic diversity and selection of genotypes to enhance Zn and Fe content in common bean. *Can. J. Plant Sci.*, v.90, p.40-60, 2010.
- WRIGLEY, C. W.; CORK, H.; SEETHARAMAN, K.; FAUBION, J. **Encyclopedia of Food Grains**. Kidlington: Academic Press, 2016.