

DISPERSÃO DA MATRIZ EM FASE SÓLIDA ASSISTIDA POR VÓRTEX: UMA ESTRATÉGIA VERDE NO PREPARO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS EM ALGAS COMESTÍVEIS

MAIARA HELENA DE MELO MALINOWSKI¹; PALOMA KONZGEN MACIEL²; ANA CLÁUDIA BEDUHN LUCKOW³; EDNEI GILBERTO PRIMEL⁴; FÁBIO ANDREI DUARTE⁵; BRUNO MEIRA SOARES⁶

¹Universidade Federal do Rio Grande – maiara.mmalinowski@gmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande – palomakonzgen@hotmail.com

³Universidade Federal do Rio Grande – anaclaudialuckow@yahoo.com.br

⁴Universidade Federal do Rio Grande – eprimelfurg@gmail.com

⁵Universidade Federal de Santa Maria – fabioand@gmail.com

⁶Universidade Federal do Rio Grande – bm_soares@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

As algas fazem parte da dieta nutricional, sendo consumidas em diversos países. Estas possuem valor nutricional devido sua rica composição de macronutrientes (Na, Ca, Mg, K, Cl, S e P) e de micronutrientes (I, Fe, Zn, Cu, Se, Mo, F, Mn, B, Ni e Co), além de vitaminas B12, A e K (FERDOUSE et al., 2018). Além disso, as algas podem conter uma variável concentração de halogênios, dependendo das espécies e da região de onde são provenientes. Entretanto, poucos trabalhos envolvendo a determinação de halogênios em algas têm sido reportados na literatura (MESKO et al., 2014; FLORES et al., 2020). A maioria dos trabalhos envolve a determinação por cromatografia de íons (IC) ou espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) após decomposição das amostras por via seca em forno tipo mufla, piroidrólise e através de métodos a base de combustão (como a combustão iniciada por micro-ondas (MIC)), além da extração assistida por micro-ondas (MAE). Entretanto, é importante salientar algumas desvantagens como a possibilidade de perda dos halogênios e risco de contaminação na decomposição por via seca em forno tipo mufla, a baixa frequência analítica e a insegurança dos métodos como os frascos de Schöniger e bomba de combustão, além dos cuidados que devem ser observados em relação às temperaturas do reator e do gerador de vapor na piroidrólise, assim como a necessidade de utilização de instrumentação de custo relativamente elevado, como no caso da MAE e da MIC (KRUG, 2010). Diante do exposto, este trabalho propõe, pela primeira vez, o desenvolvimento de um método analítico empregando a dispersão da matriz em fase sólida assistida por vórtex (VA-MSPD), um método simples que baseia-se na maceração da amostra na presença de um suporte sólido abrasivo, para extração de F, Cl, Br e I em amostras de algas comestíveis com determinação por cromatografia de íons (IC).

2. METODOLOGIA

A amostra de alga do tipo Nori (*Porphyra* spp.) foi utilizada na otimização da VA-MSPD. Com as condições otimizadas, foram analisadas amostras de alga do tipo Wakame (*Undaria pinnatifida*), Kombu (*Laminaria ochroleuca*) e Hijiki (*Hizikia fusiformis*), além de materiais de referência certificados (CRMs) de folha de maçã (NIST 1515) e folha de pêssego (NIST 1547) para a avaliação da exatidão do



método. A determinação dos halogênios foi realizada em um cromatógrafo de íons (Metrohm, modelo IC compacto Pro 881) equipado com amostrador automático (Metrohm, modelo 863 Compact Autosampler). A separação dos ânions foi realizada com uma coluna cromatográfica de troca aniônica (150 mm x 4.0 mm d.i., 5 µm de diâmetro de partícula) de álcool polivinílico com grupos de amônio quaternário e uma coluna-guarda (5 mm x 4.0 mm d.i., 5 µm de diâmetro de partícula) com o mesmo material de preenchimento da coluna de troca aniônica. Para os últimos experimentos de otimização da MSPD e para a validação do método foi utilizada uma coluna cromatográfica (250 mm x 4.0 mm d.i., 5 µm de diâmetro de partícula) também com o mesmo material de preenchimento. Para todos os experimentos, a alça de amostragem utilizada foi de 20 µL. Para a comparação dos resultados, foi feita a decomposição da amostra de alga Nori por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) com determinação de Cl, Br e I empregando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer, modelo Elan DRC II) e a determinação de F foi feita em um potenciômetro digital (Metrohm, modelo 781 pH/Ion Meter) equipado com um eletrodo de íon seletivo (ISE) para fluoreto (Metrohm). Foram avaliados os principais parâmetros que influenciam na VA-MSPD, como o tipo de suporte sólido (terra diatomácea, areia, concha de mexilhão, florisil e alumina), além da maceração apenas da matriz (sem a presença de suporte sólido), solução extratora (água, mistura de Na_2CO_3 3,2 mmol L⁻¹ e NaHCO_3 1,0 mmol L⁻¹ e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol L⁻¹), massa de amostra (de 0,1 a 0,25 g), massa de suporte sólido (de 0,25 a 1,0 g) e tempo de maceração (de 1 a 5 min).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi realizada a otimização da separação cromatográfica, sendo a solução na concentração de Na_2CO_3 3,6 mmol L⁻¹ e NaHCO_3 3,4 mmol L⁻¹ escolhida como solvente de eluição por apresentar a melhor condição de separação. Posteriormente foram investigados os principais parâmetros que influenciam na VA-MSPD. Os resultados para cada um dos suportes sólidos empregados foram demonstrados em intensidade de sinal (área integrada de cada pico cromatográfico) relativa (ISR) à maior área obtida, em porcentagem. A areia e o florisil foram os materiais que forneceram os melhores resultados, e para estes foi avaliado um processo de descontaminação, a fim de reduzir o valor dos brancos analíticos. Na avaliação da descontaminação dos suportes sólidos foram avaliadas como soluções de limpeza: água ultrapura, álcool etílico 20% e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol L⁻¹. Os melhores resultados foram observados para a limpeza da areia com a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, visto que com três limpezas foi possível observar a diminuição significativa da concentração de Cl. Após a descontaminação da areia e do florisil, foi realizado um ensaio de recuperação onde não houve diferença significativa entre os valores para nenhum dos halogênios. Assim, a areia foi selecionada como suporte sólido visando o desenvolvimento e validação de um método empregando a VA-MSPD para a extração de halogênios, que seja eficiente, simples, rápido, de baixo custo e que atenda os princípios da Química Analítica Verde. Na seleção da solução extratora, a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol L⁻¹ apresentou as melhores recuperações (entre 70 e 117%) e foi escolhida para os próximos experimentos. Após, foi realizada a otimização da massa de areia, a qual foi avaliada entre 0,25 e 1,0 g. O aumento da massa de areia para 1,0 g proporcionou boas recuperações (entre 91 e 117%), esta escolhida a fim de garantir a dispersão e a quebra da estrutura física da matriz. O tempo de maceração foi avaliado entre 1 e 5 min e foram obtidas as maiores

recuperações (entre 86 e 117%) para a maioria dos halogênios quando foi utilizado o maior tempo de maceração, 5 min. Com o intuito de verificar a possibilidade de reduzir a massa de amostra, foram empregadas as quantidades de 0,1 e 0,25 g de amostra para 1,0 g de areia. Comparando os valores de recuperação obtidos, nota-se que para todos os halogênios, não houve variação considerável nos valores de recuperação que permaneceram muito próximos, entre 88 e 106% para massa de 0,1g e entre 87 e 105% para massa de 0,25 g de amostra. Portanto, optou-se em utilizar 0,1 g de amostra visando um extrato com uma menor quantidade de íons interferentes e diminuição do consumo de materiais. O método foi linear dentro da faixa avaliada ($R^2 > 0,99$) para todos os elementos e não foi observado efeito de matriz. As concentrações estiveram entre 161 e 427 $\mu\text{g g}^{-1}$ para F, 6528 e 101596 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cl, 60 e 395 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Br e entre 61 e 3542 $\mu\text{g g}^{-1}$ para I. A exatidão foi avaliada por meio de ensaios de recuperação (entre 92 e 108%), comparação com CRM apresentando boas concordâncias (101% para NIST 1547 e 97% para NIST 1515 para Cl) e RSDs inferiores a 6%, além da comparação com MIC/ICP-MS, com concordâncias entre 103 e 124% e RSDs inferiores a 6,5%. Os LODs foram de 27, 26, 19 e 28 $\mu\text{g g}^{-1}$ para F, Cl, Br e I, respectivamente.

4. CONCLUSÕES

O método de preparo de amostra proposto mostrou-se eficiente para a extração de halogênios e determinação por IC em diferentes espécies de algas. Além de apresentar vantagens como simplicidade, baixo custo e o emprego da areia como suporte sólido, um material natural obtido de fontes renováveis, contribuindo com os princípios da Química Analítica Verde.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERDOUSE, F.; HOLDT, S. L.; SMITH, R.; MURUA, P.; YANG, Z. The global status of seaweed production, trade and utilization. **Globefish Research Programme**, v. 124, p. 1-120, 2018.
- FLORES, E. M., MELLO, P. A., KRZYZANIAK, S. R., CAUDURO, V. H., e PICOLOTO, R. S. Challenges and trends for halogen determination by inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 34, p. 1-19, 2020.
- KRUG, J. F. **Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba: Edição do autor, 2010.
- MESKO, M. F.; TORALLES, I. G.; CRIZEL, M. G.; COSTA, V. C.; PIRES, N. R. X.; PEREIRA, C. M. P. D.; PICOLOTO, R. S.; MELLO, P. A. Determinação de bromo e iodo em alga marinha comestível por ICP-MS após decomposição por combustão iniciada por micro-ondas. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 964-968, 2014.