

DETERMINAÇÃO DE CLORO E ENXOFRE EM FARINHAS DE ARROZ

GABRIELA DE OLIVEIRA¹; THAUANA HEBERLE²; JULIANA E. CHAVES SANTOS³, FILIPE S. RONDAN⁴, MARINA S. XAVIER⁵ E MÁRCIA F. MESKO⁶

¹Universidade Federal de Pelotas- gaby.ooi565@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – thauana.heberle@hotmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas– julliana-c-e@hotmail.com

⁴ Universidade Federal de Pelotas - fsrondan@gmail.com

⁵ Universidade Federal de Pelotas - marinaseyffert@outlook.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – marciamesko@yahoo.com

1. INTRODUÇÃO

A estimativa de produção de arroz no Brasil para o ano de 2022 é de 10,6 milhões de toneladas, aproximadamente 9,1% a menos que a safra anterior (CONAB, 2022). O país está entre os 10 maiores países produtores de arroz, sendo o único não asiático (FAO, 2020). O arroz (*Oryza sativa* L.) é um alimento importante para a nutrição humana, amplamente consumido e capaz de fornecer energia e nutrientes, como minerais e vitaminas do complexo B, para mais da metade da população mundial (PANG et al., 2018; KORRES et al., 2017). Dentre os minerais, por exemplo, se ressalta a importância da presença de cloro e enxofre.

O cloro atua na manutenção da pressão osmótica, bem como no equilíbrio ácido-base, mantendo o pH sanguíneo em valores adequados. Entretanto, quando ingerido em excesso, o cloro pode causar malefícios à saúde, como por exemplo, a hipertensão. O enxofre está associado diretamente à síntese de proteínas, carboidratos, gorduras e algumas vitaminas (COZZOLINO, 2012; DELKER et al., 2006). Este elemento pode estar presente no solo, por meio de matéria orgânica ou fertilizantes usados nas cultivares. Os alimentos podem conter uma quantidade natural de enxofre, porém, quando consumido em elevadas concentrações, pode levar a algumas reações no organismo, como dores de cabeça e diarreia. De acordo com o *Institute of Medicine of the National Academies of Science*, a ingestão recomendada de Cl é em torno de 2300 mg dia⁻¹. Por outro lado, na literatura o enxofre não tem uma recomendação de ingestão diária. No entanto, alguns autores sugerem uma ingestão diária de cerca de 850 mg para fornecer enxofre suficiente para a síntese de proteínas (ANTONIE, 2012).

Não há métodos oficiais para a determinação total de halogênios e enxofre em arroz (RONDAN et al., 2018). Contudo, Rondan e colaboradores (2019) desenvolveram um método para a determinação de cloro e enxofre em cereais e leguminosas por cromatografia de íons (IC) após preparo de amostras por combustão iniciada por micro-ondas (MIC). A MIC é um método de preparo de amostra eficiente para amostras como o arroz, pois elimina a matéria orgânica por meio da oxidação direta com oxigênio. A reação ocorre em frascos fechados e permite a escolha de uma solução adequada para absorver os analitos, minimizando a perda dos analitos por volatilização, além de possibilitar a obtenção de digeridos compatíveis com diferentes técnicas de determinação, como por exemplo, a IC (PEREIRA et al., 2016; TORALLES et al., 2017; FLORES et al., 2008). A cromatografia de íons é uma técnica bastante adequada para a determinação de halogênios e enxofre (MELLO et al., 2020; RONDAN et al., 2019), apresentando diversas vantagens, como seletividade e sensibilidade adequadas, além de apresentar menor custo de operação, quando comparada com técnicas espectrométricas (MELLO et al., 2013).

Sendo assim, o objetivo do estudo foi determinar as concentrações de cloro e enxofre em quatro variedades de arroz “integrais” e “comerciais” com diferentes colorações de pericarpo (parboilizado, branco polido, vermelho e negro) por meio da IC, após o preparo das amostras por MIC.

2. METODOLOGIA

Foram utilizados grãos de arroz de pericarpo vermelho (SCS 120 Rubi), branco polido (IRGA 424 RI), negro (IAC 600) e parboilizado (BRS Pampeira), denominadas no trabalho de “integrais” pelo fato das amostras não passarem por processos industriais. Além disso, utilizou-se quatro amostras denominadas “comerciais” com a mesma coloração de pericarpo mencionadas anteriormente, na qual foram adquiridas no comércio local da cidade de Pelotas-RS. As amostras denominadas com a letra C são as comerciais e com letra I são integrais. Os grãos foram descascados, polidos (no caso do arroz branco), moídos em moinho de facas e peneirados em peneiras de 200 *mesh*. As amostras foram acondicionadas e armazenadas em frascos de polietileno a 17 °C para posterior análise.

No seguimento das análises, para o preparo das amostras por MIC, invólucros contendo 1000 mg (arroz branco e negro) e 900 mg (arroz vermelho e parabolizado) foram preparados sobre filmes de polietileno e selados por aquecimento (RONDAN et al., 2019). Posteriormente, os invólucros contendo as amostras foram posicionados na base de suportes de quartzo, sobre um disco de papel filtro umedecido com 50 µL de uma solução ignitora (NH_4NO_3 6 mol L⁻¹). Os suportes foram acondicionados no interior de frascos do mesmo material, contendo 6 mL de solução absorvedora (NH_4OH 50 mmol L⁻¹). O programa de aquecimento utilizado consistiu em 4 etapas: *i*) 1400 W por 50 s (ignição e combustão), *ii*) 0 W por 3 min (intervalo para combustão completa da amostra), *iii*) 1400 W por 5 min (refluxo) e *iv*) 0 W por 20 min (resfriamento). As amostras foram preparadas em triplicata juntamente com um branco analítico. As soluções obtidas foram aferidas a 15 mL com água ultrapura (18,2 MΩ.cm) e armazenadas em frascos de polipropileno para posterior análise por IC.

As análises foram realizadas em triplicata e os resultados submetidos à análise de variância (ANOVA) e à comparação de médias pelo teste de Tukey, com nível de 5% de significância.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para cloro e enxofre nas amostras avaliadas estão apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que ambos os analitos foram quantificados em todas as amostras avaliadas.

Tabela 1. Concentrações de cloro e enxofre em diferentes tipos de arroz obtidas por IC após preparo de amostra por MIC (média \pm desvio padrão, n=3).

Amostras	Cloro (mg kg ⁻¹)	Enxofre (mg kg ⁻¹)
Branco C	203 \pm 11 ^b	1066 \pm 47 ^{ab}
Vermelho C	151 \pm 9 ^{bc}	1165 \pm 127 ^{ab}
Negro C	198 \pm 7 ^b	1292 \pm 86 ^a
Parboilizado C	177 \pm 16 ^{bc}	951 \pm 131 ^b
Branco I	178 \pm 25 ^{bc}	947 \pm 28 ^b
Vermelho I	100 \pm 20 ^c	1354 \pm 186 ^a
Negro I	238 \pm 3 ^b	1044 \pm 97 ^{ab}
Parboilizado I	662 \pm 78 ^a	1126 \pm 144 ^{ab}

Letras minúsculas iguais na coluna não possuem diferença significativa pelo teste Tukey (p<0,05).

Com relação às concentrações de cloro, ressalta-se que o maior resultado foi obtido para a amostra parboilizada “integral” (662 mg kg⁻¹) e o menor para a amostra vermelha “integral” (100 mg kg⁻¹). A amostra com maior concentração de cloro foi parboilizada em laboratório, e pode ter absorvido este elemento da água utilizada no processo. Entre as amostras “comerciais” a menor concentração determinada foi no arroz de pericarpo vermelho (151 mg kg⁻¹). Os teores de cloro podem estar relacionados a fatores genéticos, assim como métodos empregados durante o cultivo ou processamento destes grãos. Com relação ao enxofre, as menores e maiores concentrações foram determinadas no grupo dos “integrais”, com destaque para o arroz branco (947 mg kg⁻¹) e vermelho (1354 mg kg⁻¹), que apresentaram a menor e maior concentração, respectivamente. Esses valores podem estar relacionados com o percentual de proteínas nos grãos, assim como compostos sulfatados presentes em adubos, utilizados nas cultivares. Ainda, considerando o solo, é válido mencionar sua composição, que pode ser rica em compostos sulfatados (CARMONA, 2009), podendo ser absorvido pelas plantas durante o cultivo. Resultados semelhantes foram encontrados por Rondan et al. (2019), que quantificaram cloro em amostras comerciais brasileiras de arroz branco (196 - 223 mg kg⁻¹), parboilizado (190 mg kg⁻¹) e negro (154 mg kg⁻¹). Quanto ao enxofre, somente a amostra parboilizada (949 mg kg⁻¹) foi semelhante, as demais (arroz branco e negro) foram menores comparadas com o presente estudo. A cultivar de pericarpo vermelho não foi quantificada no estudo mencionado.

4.CONCLUSÕES

Diante dos dados obtidos, percebe-se que a partir da decomposição das amostras pelo método otimizado, foi possível quantificar cloro e enxofre em todas as amostras. A maior concentração de cloro foi quantificada na amostra de arroz parboilizado “integral” e enxofre nas amostras de arroz vermelho “integral” e negro “comercial”. Vale ressaltar este é o primeiro trabalho que apresenta a quantificação tanto de cloro quanto de enxofre em arroz de pericarpo vermelho.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONIE et al., **Ingestão dietética de minerais e oligoelementos em arroz no mercado jamaicano** *Journal of Food Composition and Analysis*, 26 (2012), pp. 111-121, 10.1016.
- CARMONA, F. de C., Conte, O., Fraga, T. I., Barros, T., Pulver, E., & Anghinoni, I. (2009). Disponibilidade no solo, estado nutricional e recomendação de enxofre para o arroz irrigado. **Revista Brasileira de Ciência Do Solo**, 33(2), 345–355.
- COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. Barueri: Manole, 2012.v10.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento, 2022. **Acompanhamento da safra de grãos Brasileira – 8º levantamento**, maio de 2022.
- DELKER, D e *et al.* Molecular biomarkers of oxidative stress associated with bromate carcinogenicity. **Toxicology**, v.221, p.158-165, 2006.
- FAO Food and Agriculture Organization – Produtor de arroz no mundo-2020.
- KORRES, N.E e *et al.* Temperature and drought impacts on rice production: An agronomic perspective regarding short- and long-term adaptation measures. **Water Resources and Rural Development**, v. 9, p. 12-27, 2017.
- LIMA, Â G. **Arroz pigmentado: caracterização nutricional, atividade antioxidante e aceitabilidade de preparações**. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Nutrição, Programa de Pós-graduação em Nutrição e Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.
- MELLO A,P. Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 405, p 7615-7642, 2013.
- PANG, Y e *et al.* Bound phenolic compounds and antioxidant properties of whole grain and bran of white, red and black rice. **Food Chemistry**, v. 240, p. 212-221, 2018.
- PEREIRA, R. M e *et al.* Feasibility of halogen determination in noncombustible inorganic matrices by ion chromatography after a novel volatilization method using microwave-induced combustion. **Talanta**, v. 147, p. 76-81, 2016.
- RIBAS-FITÓ, N e *et al.* Breastfeeding, exposure to organochlorine compounds, and neurodevelopment in infants. **Pediatrics**, v.111, p.e580-e585, 2003.
- RONDAN, F, S. A versatile green analytical method for determining chlorine and sulfur in cereals and legumes. **Food Chemistry**, v 281, p 334-339, 2019.
- RONDAN, F. S e *et al.* Ultra-trace determination of bromine and iodine in rice by ICP-MS after microwave-induced combustion. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, p. 199-204, 2018.