

ADEQUABILIDADE DA COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE MEL E POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE Br POR ICP-MS

VANIZE CALDEIRA DA COSTA¹; ISIS GONÇALVES TORALLES¹;
ANGÉLICA SCHIAVOM DOS REIS¹; SANDRA MEINEN DA CRUZ²; MÁRCIA
FOSTER MESKO¹

¹Universidade Federal de Pelotas – vanizecaldeira@gmail.com;marcia.mesko@pq.cnpq.br.

²Universidade Federal de Santa Maria

1. INTRODUÇÃO

O bromo (Br) pode estar presente nos alimentos de forma natural, devido a sua existência no meio ambiente, ou como resultado de atividades antropogênicas. Com respeito a sua função fisiológica, cabe salientar que, esta ainda não foi estabelecida, visto que o mecanismo de ação do Br no organismo ainda não foi elucidado (ROMARÍS-HORTAS, et al. 2011). Entretanto, segundo alguns autores, o Br pode interferir no transporte de iodo para a glândula tireóide, inibindo a função da mesma, ou apresentar efeito carcinogênico, quando presente na forma de BrO_4^{2-} (VOBECKY, et al. 1996; DELKER, et al. 2006). De acordo com VAN DOKKUM et al. (1989) doses diárias de 8 mg de Br são adequadas para adultos. Deste modo, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos adequados que visem a determinação deste analito em alimentos, sobretudo em mel, dada a valorização e grande consumo do mesmo (ALLSOP; MILLER, 1996), e a existência de poucos trabalhos avaliando o teor de Br neste alimento.

As determinações de halogênios em amostras com elevado teor de matéria orgânica, como o mel, constituem um desafio para a química analítica, devido à possibilidade de perdas e contaminações durante o preparo e a análise das amostras (ANTES, et al. 2010). Mesmo assim, a maioria dos métodos analíticos empregados para a determinação de Br em mel fazem o uso de ácidos concentrados, o que não é adequado à determinação de halogênios, como o Br, visto que propicia a geração de espécies voláteis destes elementos (BATISTA, et al. 2012). Além disso, utilizam técnicas de determinação com limites de detecção que impossibilitam análises ao nível de traço (KROPF, et al. 2010) ou empregam técnicas de determinação pouco disponíveis devido ao seu custo elevado, como a Análise Instrumental por Ativação Neutrônica (INAA) (ISKANDER, F. Y. 1995).

Como forma de contornar estes inconvenientes nas determinações de halogênios, o uso de reagentes alcalinos (NÓBREGA, et al. 2006) tem sido uma alternativa, embora apresente o inconveniente da matriz da amostra permanecer em sua totalidade na solução a ser analisada, o que conseqüentemente piora a capacidade de detecção do analito devido a necessidade de sucessivas diluições. Outra alternativa é a aplicação de técnicas que se baseiam na combustão das amostras (FLORES, et al. 2007) onde a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) é um exemplo de técnica de decomposição que usa o oxigênio como agente oxidante da matéria orgânica e um reagente alcalino pode ser usado como solução absorvedora para os analitos de interesse. Além disso, geralmente as soluções usadas para absorver os analitos podem ser diluídas, o que as torna compatíveis às técnicas de detecção dos elementos ao nível de traço, como, por exemplo, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (MESKO, 2008). Todavia, até o presente momento não existe nenhum relato

na literatura do uso da MIC para a decomposição de mel, visto que esta é uma matriz muito difícil de decompor, devido principalmente ao elevado teor de carbono presente em sua matriz.

Assim, considerando o exposto e a grande dificuldade de determinar elementos ao nível de traço em mel e da pouca ou quase inexistente informação sobre os teores de Br em mel, este trabalho teve por objetivo avaliar a adequabilidade da MIC para decompor amostras de mel, bem como o desenvolvimento de um método visando a determinação de Br por ICP-MS.

2. METODOLOGIA

As amostras de mel adquiridas no comércio local de Pelotas, foram inicialmente homogeneizadas, com o auxílio de um bastão de vidro em um recipiente previamente descontaminado, sendo acondicionadas em recipientes de polietileno de alta densidade (PEAD).

Previamente aos procedimentos de decomposição e dissolução, a amostra foi novamente homogeneizada em um banho-maria a 60 °C por 30 min, conforme é recomendado pelo método oficial 920.180 da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2011), visto que foram observados cristais na mesma.

Para a decomposição da amostra por MIC foram preparados invólucros, contendo 500 mg da amostra e uma pequena porção de celulose microcristalina (auxiliar de combustão), os quais foram envolvidos em um filme de polietileno (com massa de aproximadamente 50 mg). Os invólucros foram fechados com o auxílio de uma pinça e selados por aquecimento.

Após o invólucro contendo a amostra foi disposto na base de um suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro (15 mm de diâmetro, 12 mg) umedecido com 50 µl de NH_4NO_3 6 mol l⁻¹. O suporte contendo a amostra foi levado para um frasco de quartzo contendo 6 ml de solução absorvedora. Após o fechamento dos frascos, os mesmos foram fixados no rotor, pressurizados com 20 bar de O₂ por 1 min, e levados ao forno de micro-ondas Multiwave 3000 (Anton-Paar), sendo submetidos ao seguinte programa de irradiação: 1400 W por 50 seg; 0 W por 3 min; 1400 W por 4 min; 0 W por 20 min.

Após o término do programa de irradiação as amostras foram aferidas 25 ml e as determinações de Br foram realizadas por ICP-MS.

Um parâmetro avaliado na MIC foi à solução absorvedora a ser empregada, quando foram avaliadas soluções de hidróxido de amônio em diferentes concentrações (50, 100 ou 150 mmol l⁻¹).

As melhores condições observadas tiveram a sua exatidão avaliada por meio do material de referência NIST 8435 (*Whole Milk Powder*).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante as decomposições iniciais das amostras de mel, pode-se perceber que a reação de combustão, geralmente, foi incompleta. Desta forma, avaliou-se o uso de 25 bar de O₂, com o intuito verificar se o ocorrido estava associado a presença de um teor de oxigênio insuficiente no sistema. No entanto, essa hipótese foi descartada, tendo em vista que a decomposição mostrou-se novamente ineficiente, o que pode ser devido a um rompimento do invólucro contendo a amostra nos instantes iniciais da combustão, projetando a mesma nas paredes do frasco e na solução absorvedora.

Com o intuito de contornar esse problema avaliou-se a adição de celulose nos invólucros, uma vez que, a sua presença poderia tornar a combustão mais controlada e, com isso, evitar a projeção do mel durante a queima.

Após essa otimização pode-se perceber que, a presença de celulose e a presença de pequenos orifícios nos invólucros, possibilitaram que 500 mg de mel fossem decompostos satisfatoriamente por meio da MIC.

Em um segundo momento, para que fosse selecionada a solução mais adequada para absorver Br durante a MIC, foram estudadas, por meio de ensaios de recuperação, soluções de NH_4OH em diferentes concentrações (50, 100 ou 150 mmol l^{-1}).

Na Figura 1 são apresentadas as recuperações obtidas para Br, após decomposição de mel por MIC empregando diferentes concentrações de NH_4OH e, subsequente determinação por ICP-MS.

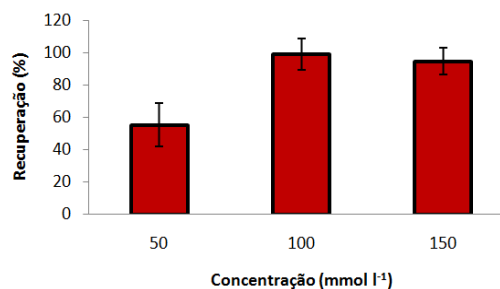


Figura 1. Recuperações de Br obtidas em amostras de mel, por ICP-MS, após MIC, utilizando diferentes concentrações de NH_4OH como solução absorvedora (massa de amostra = 500 mg, $n=3$).

Como pode ser observado na Figura 1, as recuperações encontradas para Br quando as soluções de NH_4OH 50, 100 ou 150 mmol l^{-1} foram empregadas como soluções absorvedoras, foram 55, 99 e 94%, respectivamente. Assim, os valores observados nos ensaios de recuperação indicam que, com exceção da solução de NH_4OH 50 mmol l^{-1} , as demais soluções avaliadas (100 e 150 mmol l^{-1}) são adequadas para a absorção de Br após a decomposição do mel por MIC.

A partir disto, o procedimento de decomposição por MIC utilizando NH_4OH 100 mmol l^{-1} como solução absorvedora, foi avaliado quanto à sua exatidão, através da decomposição de cerca de 200 mg do RM NIST 8435 por MIC, obtendo-se 105% de concordância entre o valor de referência e o valor obtido. Desta forma, a utilização de NH_4OH 100 mmol l^{-1} mostrou-se adequada para a absorção de Br não se fazendo necessário o uso de soluções mais concentradas, as quais são indesejáveis quando se empregam técnicas como a ICP-MS.

Tendo em vista os resultados obtidos, a amostra de mel foi, então, decomposta por MIC utilizando NH_4OH 100 mmol l^{-1} como solução absorvedora e, o teor de Br obtido foi $606 \pm 23,2 \mu\text{g kg}^{-1}$. Adicionalmente, cabe destacar que, obteve-se uma boa precisão para este método, uma vez que, o RSD encontrado foi menor que 4%.

4. CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados foi possível desenvolver um método adequado para a determinação de Br em mel por ICP-MS, o que pode ser de grande valia para o controle da concentração deste elemento que não tem função biológica conhecida em mel, que é um alimento largamente consumido pela

população em geral. Adicionalmente, cabe destacar que, este método possibilitou a obtenção de brancos, limites de detecção e RSDs baixos.

Como principais vantagens do método proposto, pode-se enfatizar a rapidez na decomposição, a exatidão satisfatória para a determinação de Br em baixas concentrações e a possibilidade de escolha de solução absorvedora adequada à técnica de determinação. Além disso, o método permite o uso de soluções diluídas, o que vem ao encontro das tendências preconizadas pela química verde.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLSOP, K. A.; MILLER, J. B. Honey revisited: a reappraisal of honey in pre-industrial diets. **British Journal of Nutrition**, Cambridge, v.75, p.513-520, 1996.
- ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. L. M.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L.; Preparo de amostras de combustíveis fósseis por pirolólise para a determinação de flúor e cloro, **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.5, p.1130, 2010.
- BATISTA, B. L.; SILVA, L. R. S.; ROCHA, B. A.; RODRIGUES, J. L.; BERRETA-SILVA, A. A.; BONATES, T. O.; GOMES, V. S. D.; BARBOSA, R. M.; BARBOSA, F. Multi-element determination in Brazilian honey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and estimation of geographic origin with data mining techniques. **Food Research International**, Amsterdam, v. 49, p.209-215, 2012.
- DELKER, D.; HATCH, G.; ALLEN, D.; CRISSMAN, B.; GEORGE, M.; GETER, D.; KILBURN, S.; MOORE, T.; NELSON, G.; ROOP, B.; SLADE, R.; SWANK, A.; WARD, W.; DEANGELO, A.; Molecular biomarkers of oxidative stress associated with bromate carcinogenicity. **Toxicology**, Netherlands, v.221, p.158–165, 2006.
- FLORES, E. M. M.; BARIN, 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.
- ISKANDER, F. Y. Trace and minor elements in four commercial honey brands. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Netherlands, v.5, p.401-408, 1995.
- KROPF, U.; KOROSK, M.; BERTONCELJ, J.; OGRINC, N.; NECEMER, M.; KUMP, P.; GOLOB, T. Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey. **Food Chemistry**, Oxford, v.121, p.839-846, 2010.
- MESKO, M. F. **Determinação de halogênios em carvão, coque petroquímico e alimentos após combustão iniciada por microondas**. 2008. 156f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- NÓBREGA, J.A.; SANTOS, M.C.; SOUSA, R.A.; CADORE, S.; BARNES, R.M.; TATRO, M. Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v.61, p.465-495, 2006.
- ROMARÍS-HORTAS, V.; GARCÍA-SARTAL, C.; BARCIELA-ALONSO, M. C.; DOMÍNGUEZ-GONZÁLEZ, R.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, P. Bioavailability study using an in-vitro method of iodine and bromine in edible seaweed. **Food Chemistry**, Oxford, v. 124, p. 1747–1752, 2011
- VAN DOKKUM, W.; DE VOS, R. H.; MUYS, TH.; WESSTRA, J.A. Minerals and trace elements in total diets in The Netherlands. **British Journal of Nutrition**, v.61, p.7-15, 1989.
- VOBECKY, M.; BABICKY, A.; LENER, J. Effect of increased bromide intake on iodine excretion in rats. **Biological Trace Element Research**, v.55, p.215-219, 1996.
- WORWITZ, W.; LATIMER, G. W. Official Methods of Analysis of AOAC International Gaithersburg: AOAC International, 2011.