

## **AVALIAÇÃO DO EFEITO DA GRANULOMETRIA NA EFICIÊNCIA DE DECOMPOSIÇÃO NÍTRICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DE FARINHAS DE MILHO EM DIGESTÕES ASSISTIDAS POR MICRO-ONDAS**

Williane N. Silva<sup>1\*</sup>, Mauro Korn<sup>2</sup>

1. Estudante de Licenciatura em Química da Universidade do Estado da Bahia (DCET I – UNEB)
2. Professor do Departamento de Ciências Exatas e da Terra – UNEB

### **Resumo**

Apesar da evolução de técnicas espectrométricas que viabilizam a introdução direta de amostras sólidas nos instrumentos de análise, a maioria das aplicações envolvem introdução das amostras como soluções por nebulização. Isso implica na necessidade de converter as amostras sólidas em soluções antes das determinações das concentrações dos elementos empregando técnicas de espectrometria atômica (como FAAS, GFAAS, ICP OES ou ICP-MS) [1]. Amostras de alimentos, drogas e materiais biológicos, em geral, são decompostas pela digestão com reagentes oxidantes (como o HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entre outros) que convertem o carbono da matéria orgânica em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O [2].

Aqui, considerando as determinações do teor de carbono orgânico dissolvido (COD) e a acidez residual (AR) nas soluções dos digeridos, foram realizadas avaliações de parâmetros como a concentração da solução de HNO<sub>3</sub>, tempo de irradiação com as micro-ondas e tempo de digestão adequados para a mineralização da matéria orgânica de alimentos farináceos derivados de milho (cuscuz flocão, milhoína, fubá e xerém de milho), sendo investigada a influência das diferentes granulometrias das amostras sobre a eficiência da decomposição da matéria orgânica na etapa de preparo de amostras.

**Palavras-chave:** Digestão ácida; Farináceos; Granulometria.

**Apoio financeiro:** PICIN/UNEB, INCTA&A/CNPq.

**Trabalho selecionado para a JNIC:** UNEB.

### **Introdução**

A sequência analítica visando a determinação do teor elementar em diferentes matrizes inclui uma série de etapas; como amostragem, preparo de amostras, calibração, determinação e processamento de dados [3]. A escolha dos parâmetros de tempo, temperatura e reagentes para digestão de amostras em fornos de micro-ondas é dependente da constituição dessas amostras. Caso se tenha uma amostra rica em carboidratos, segundo a Milestone (fabricante de fornos de micro-ondas para fins laboratoriais) deve-se empregar na programação a temperatura máxima de 200°C por até 30 min, e utilizar a mistura de 7 mL de HNO<sub>3</sub> PA e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% [4]. O uso de ácidos diluídos para digestão já tem sido uma estratégia eficazmente testada e que permite o desenvolvimento de métodos eficientes para decomposição de matéria orgânica por via úmida em forno de micro-ondas, convertendo-a em CO<sub>2</sub> e água, bem como viabilizando o emprego de técnicas espectrométricas para determinações elementares nas amostras, diminuindo o impacto sobre o ambiente, os custos operacionais, além de garantir brancos mais baixos. Os resultados para acidez residual (AR), total de sólidos dissolvidos e o teor de carbono orgânico dissolvido (COD) devem ser os mais baixos possíveis a fim de assegurar a eficiência do método de preparo empregado [1,2,5]. Assim como os parâmetros cinéticos (tempo de irradiação) e o tipo e quantidade dos reagentes, as características químicas e físicas das amostras devem demandar considerável atenção.

A determinação das dimensões das partículas de um agregado e de suas respectivas porcentagens de ocorrência é denominada granulometria, essa define características físicas de determinado sólido granular [6]. Em termos de características físicas, a granulometria de amostras sólidas pode interferir diretamente na etapa de decomposição, uma vez que a superfície de contato entre os reagentes também é um parâmetro que influencia diretamente a cinética de uma reação química [7]. As amostras utilizadas foram diferentes tipos de farinhas de milho cujos nomes comerciais são: cuscuz flocão, fubá mimoso, milhoína e xerém de milho. Esses produtos derivados do milho são obtidos industrialmente após moagem a seco do grão e a granulometria dessas amostras dependem majoritariamente dessa etapa de produção [8].

Nesse estudo, após seleção das condições que mostraram-se mais adequadas para completa decomposição da matéria orgânica de carboidratos a um grupo de amostras de alimentos amiláceos, foram investigados os efeitos do tipo de farináceo derivado do milho e sua granulometria na cinética de decomposição em frasco fechado irradiado por micro-ondas.

### **Metodologia**

Os testes para decomposição de matéria orgânica das amostras foram realizados em frascos fechados assistidos por radiação de micro-ondas em forno Start D (Milestone, Bergamo, Itália), os programas de aquecimento tiveram tempo de rampa (de temperatura ambiente a 210°C) e um intervalo de tempo num patamar a temperatura máxima (210°C). O programa 1 consistia em um período máximo de digestão de 10 min (6 min de

rampa de aquecimento e 4 min no patamar). Enquanto para o programa 2, um período máximo de digestão de 8 min (6 min de rampa e 2 min no patamar).

As amostras de alimentos estudadas são diferentes tipos de farinhas de milho (cuscutz flocão, fubá, milhoína e xerém) adquiridas em comércio local, que foram submetidas a uma avaliação granulométrica antes da decomposição. Os dados experimentais obtidos nessa etapa foram utilizados para construção de uma faixa granulométrica para esses farináceos. Empregando balança semianalítica, foi tomada cerca de 200 g das amostras para as análises granulométricas, por peneiramento. Foi realizado um ensaio para cada amostra e a série utilizada para cada uma, consistiu em quatro peneiras (Bertel) de diferentes granulometrias e um pote plástico, utilizado como coletor. O jogo de peneiras empregado para esses ensaios é apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Peneiras utilizadas para avaliação da granulometria das amostras de diferentes tipos de farinhas de milho (cuscutz flocão, fubá, milhoína e xerém).

Peneiras	Porosidade	
	mesh	mm
A	6	3,35
B	10	2
C	20	0,85
D	32	0,5
E	80	0,18
F	200	0,075
G	250	0,063

Fonte: Bertel peneiras granulométricas (Tamis). Disponível em: <http://www.bertel.com.br/peneira.html>.

As peneiras e o pote coletor foram previamente pesados em balança semianalítica e 200 g das amostras foram colocadas na peneira de maior abertura da série escolhida, levada a uma mesa agitadora adaptada para peneiramento e submetidas à agitação por 20 min para separação das frações. Ao final desse período, todas as peneiras foram novamente pesadas para determinar as frações retidas em cada uma delas. Finalmente, as diferentes frações foram transferidas para tubos Falcon e armazenadas. Após os ensaios granulométricos para todas as quatro amostras avaliadas, a fração granulométrica que correspondeu a maior massa retida foi, então, selecionada como a porção representativa dessa amostra e submetida aos próximos ensaios.

Empregando balança analítica, foi tomada a alíquota de 250 mg da porção representativa da amostra, e inserida diretamente nos frascos de PFA. Posteriormente, foi adicionado em cada frasco a alíquota de 8 mL de soluções de  $\text{HNO}_3$  (Merck)  $7 \text{ mol L}^{-1}$ , preparadas utilizando água (condutividade  $0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), obtida com purificador OS20 LZ (Gehaka). Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Foram preparados brancos analíticos para cada tipo de amostra, totalizando 4 réplicas. Após a decomposição das amostras, os digeridos foram transferidos para tubo do tipo Falcon e era observado o aspecto visual das soluções dos digeridos. Os digeridos que não continham sólidos em suspensão foram avolumados para 20 mL. Em etapa posterior, foram realizadas as avaliações da acidez residual das amostras digeridas por titulação potenciométrica, empregando titulador automático Titrino 848 Plus (Metrohm), o pH durante a titulação foi monitorado com eletrodo combinado de vidro e foi realizada a titulação de 100  $\mu\text{L}$  da solução dos digeridos e dos brancos utilizando solução de NaOH previamente padronizada com  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ . Durante as titulações a agitação das soluções foram feitas com bagueta magnética. Para a avaliação do teor de carbono orgânico dissolvido nos digeridos e brancos analíticos (Carbono Residual), foi empregado espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES) simultâneo e com visão axial (Varian) e as soluções de referência de carbono foram obtidas a partir de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  preparadas em meio de  $\text{HNO}_3$ . Inicialmente, preparava-se uma solução estoque de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$   $2000 \text{ mg L}^{-1}$  e a partir desta feitas diluições para meio de  $\text{HNO}_3$  a  $2,8 \text{ mol L}^{-1}$ .

## Resultados e Discussão

A porção considerada representativa das amostras era aquela com maior massa, ou seja, aquela com a maior quantidade de partículas retidas em determinada peneira da série utilizada. Somente a milhoína não apresenta variação granulométrica e 100% das partículas apresentavam diâmetro médio entre 0,5 e 0,18 mm. Para o xerém, flocão e fubá pôde ser observada variações significativas nos tamanhos das partículas; as quantidades associadas aos tamanhos das partículas mais representativos para essas amostras foram respectivamente de 73 e 81% do material entre 2 e 0,85 mm para o flocão e o xerém; e, para o fubá, 70,9% das partículas com diâmetro entre 0,5 e 0,18 mm. As diferenças de tamanhos dos grãos em uma mesma amostra estão associadas ao processo de produção das farinhas, pois as dimensões físicas das partículas são determinadas durante moagem a seco do grão de milho, sendo definidas nessa etapa as frações constituintes de cada produto [9].

Nenhuma solução dos digeridos obtida após as etapas de decomposição descritas continham sólidos suspensos e todas foram encaminhadas para determinação do teor de carbono orgânico no ICP OES. Através da determinação do teor de carbono orgânico em solução, as condições empregadas para decompor a matéria orgânica das amostras de farináceos estudadas foram avaliadas, bem como os efeitos da granulometria sobre a reação de decomposição. Essas avaliações foram realizadas pela massa de Carbono Residual após avolumar as soluções para 20 mL. Considerando o monômero de carboidrato ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) para calcular a massa de carbono

inicialmente presente na matriz, pôde-se expressar os resultados em termos de percentagem da matéria orgânica decomposta. Ao reagir com o  $\text{HNO}_3$  sob aquecimento, a amostra que é majoritariamente constituída por carboidrato é degradada, sendo convertida a  $\text{CO}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , levando também à produção de  $\text{NO}_x(\text{g})$  [1,5]. Sendo assim, quando são obtidos altos percentuais de matéria orgânica decomposta, há o indicativo de que restaram poucos átomos de carbono nos digeridos e a decomposição da matéria orgânica foi eficiente. Por outro lado, quando são obtidos baixos percentuais de matéria orgânica decomposta há o indicativo de que não houve decomposição eficaz da matriz da amostra. Para ambos programas de digestão testados, não foi observada a presença de sólidos nas soluções digeridas, evidenciando que as condições de temperatura máxima de  $210^\circ\text{C}$  e concentração ácida de  $7 \text{ mol L}^{-1}$  mostraram-se eficazes para dissolução das amostras.

**Tabela 2.** Teores calculados de matéria orgânica decomposta (média  $\pm$  desvio padrão) para o programa de digestão 1 com tempo total de 8 min (N = 3).

Amostras	% decomposto	Programa 1			
		$\text{HNO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Tempo (min)		Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )
Milhoína	$80 \pm 10$	7	Rampa:	6	Ambiente - 210
Xerém	$88 \pm 4$		Patamar	2	210
Flocão	$75 \pm 1$				
Fubá	$76 \pm 7$				

**Tabela 3.** Teores calculados de matéria orgânica decomposta (média  $\pm$  desvio padrão) para o programa de digestão 2 com tempo total de 10 min (N = 3).

Amostras	% Decomposto	Programa 2			
		$\text{HNO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Tempo (min)		Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )
Milhoína	$92 \pm 2$	7	Rampa:	6	Ambiente - 210
Xerém	$90 \pm 4$		Patamar	4	210
Flocão	$91 \pm 3$				
Fubá	$87 \pm 7$				

Pôde ser constatado pelos resultados dos teores de matéria orgânica decomposta (tabelas 2 e 3), o aumento do teor médio de matéria orgânica para todas as amostras que foi decomposta associada à diminuição das incertezas, ocorreram concomitantemente com o aumento do período no patamar a  $210^\circ\text{C}$  de 2 para 4 min. Porém, aplicando o teste  $t$ , pôde ser constatado que, para 95% de confiança, não houve diferença significativa na decomposição da matéria orgânica apenas para o xerém empregando os programas 1 e 2 de irradiação com micro-ondas. Isso, pode ser explicado porque amostras mais uniformes e com dimensões menores têm partículas com maior superfície de contato, permitindo que sejam favorecidas as colisões entre os reagentes, o que influencia diretamente sobre a cinética da reação [7]. Contudo, apesar das partículas de milhoína serem menores que as de xerém, a justificativa acima não pode ser usada para explicar os resultados obtidos para a decomposição dessa amostra, visto os resultados serem muito diferentes quando aplicado os dois programas de aquecimento. Os resultados da Tabela 2 evidenciam que o aumento da taxa de decomposição foi dependente do tamanho das partículas, mas também da constituição química delas, o que está diretamente associado com o processo de produção desses farináceos. A milhoína e o flocão são produzidos a partir do grão degerminado. A milhoína é a última fração coletada na etapa de moagem e o xerém é uma das primeiras, enquanto que o flocão é o resultado da laminação de diferentes partes desses grãos. A milhoína e o flocão contêm majoritariamente o endosperma do milho (que corresponde a cerca de 80% do grão) e é constituído basicamente por amido. Pelo fato do fubá poder ser produzido a partir do grão ainda contendo gérmen, esse farináceo pode conter uma maior quantidade de lipídeos em sua constituição, o que justifica o menor percentual de decomposição da matéria orgânica dessa amostra e as maiores incertezas nos resultados quando comparado com as amostras constituídas majoritariamente de carboidratos e submetidas às mesmas condições de digestão. Além disso, as partículas constituintes do fubá são naturalmente diversas, podendo ser uma mistura entre partículas de sêmola de milho e um pouco maiores, próximas às partículas do xerém. O gérmen representa 11% do grão de milho e concentra quase a totalidade dos lipídeos (83%) e dos minerais (78%) do grão, além de conter quantidades importantes de proteínas (26%) e de açúcares (70%) [9,10].

A acidez residual das amostras foi determinada a partir de titulações ácido-base a fim de obter quantitativamente o consumo de  $\text{HNO}_3$  para que a amostra fosse decomposta durante o processo de oxidação da matéria orgânica. Nessa etapa, foram realizadas as titulações das amostras por titulação automática, utilizando solução de  $\text{NaOH}$  próxima de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,0781 \pm 0,0008 \text{ mol L}^{-1}$ ) previamente padronizada com  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ . Na Tabela 4 são apresentados os resultados para acidez residual das soluções digeridas das amostras de farináceos de milho (milhoína, xerém, fubá e flocão) submetidos à decomposição da matéria orgânica utilizando  $\text{HNO}_3$  a  $7 \text{ mol L}^{-1}$ . Para os cálculos, foi considerado 8 mL de solução, que era o volume inicial das soluções ácidas antes da decomposição, além do volume final de 20 mL para o qual eram levados os digeridos.

Não foi possível associar o consumo ácido durante a etapa de decomposição com a diferença em termos de tamanho das partículas dos farináceos estudados, uma vez que não houve diferença significativa entre esses valores. A presença dos gases provenientes do  $\text{HNO}_3$ , do  $\text{O}_2(\text{g})$  e o gradiente de temperatura são responsáveis pela regeneração do  $\text{HNO}_3$  [1,5], justificando os valores para acidez residual das amostras quando soluções a  $7 \text{ mol L}^{-1}$  foram empregadas para a decomposição da matéria orgânica. Esses resultados evidenciaram a potencialidade do uso de soluções ácidas mais diluídas para digestão de amostras de matrizes orgânicas, associadas a menores intervalos de tempo de irradiação em sistemas fechados de digestão.

**Tabela 4.** Acidez residual nos digeridos (N = 3).

Amostras	Concentração de $\text{HNO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )		Acidez determinada após diluição ( $\text{mol L}^{-1}$ )		$\text{HNO}_3$ consumido na digestão (mmol)
	Real estimada	Após diluição	Digerido da amostra	Branco	
Milhoína	7	2,8	2,4	2,9	$0,011 \pm 0,003$
Xerém			2,7	2,5	$0,003 \pm 0,006$
Flocão			2,7	2,8	0
Fubá			2,4	2,7	$0,005 \pm 0,003$

### Conclusões

Foi possível atingir condições eficazes de mineralização de amostras de farinhas de milho com redução do tempo de irradiação, da concentração da solução ácida e mantendo a temperatura máxima a  $210^\circ\text{C}$ . Foi averiguado o efeito da granulometria e da constituição dos diferentes produtos sobre a taxa de decomposição da matéria orgânica, onde pôde ser constatado que para um determinado tipo de farinha (xerém) não houve diferença significativa na decomposição mesmo dobrando o tempo no patamar de máxima temperatura. A condição empregando soluções de  $\text{HNO}_3$  ( $7 \text{ mol L}^{-1}$ ), programa de aquecimento até  $210^\circ\text{C}$  por 6 min e mantendo essa temperatura por 4 min, mostrou-se adequada para decomposição da matéria orgânica desse tipo de amostra. Os dados de acidez residual e carbono orgânico residual confirmaram a potencialidade do uso de ácidos mais diluídos para digerir amostras carbonáceas. O aumento do percentual decomposto e a diminuição da incerteza ocorreram simultaneamente com o aumento do tempo máximo de decomposição, sendo obtidos resultados mais satisfatórios para amostras com partículas não uniformes e/ou de dimensões maiores (flocão).

### Referências bibliográficas

- [1] BIZZI, C. A.; FLORES, E. M. M.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; SILVA, J. S.; PEDROTTI, M. F. Microwave-assisted digestion methods: towards greener approaches for plasma-based analytical techniques. *J. Anal. At. Spectrom.*, 32,1448–1466, 2017.
- [2] KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. (Editores). Métodos de preparo de amostras para análise elementar. Editora EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2016.
- [3] RAMSEY, M.H.; ELLISON, S.L.R. Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC. Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. p.6-8, Eurachem, 2007.
- [4] Milestone - Cookbook digestion. “Application notes for digestion”. Rev 03/04, Bergamo, 2005.
- [5] PERALVA, V. N. Critérios de eficácia e eficiência na decomposição de matéria orgânica com soluções de ácido nítrico em sistemas fechados assistida por micro-ondas. p 16. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Universidade do Estado da Bahia. 2017.
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2003. NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 01 set., p. 6.
- [7] CASTELLAN, G. W.; Físico-química, 1ª ed., Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A.: Rio de Janeiro, 1981.
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DO MILHO – ABIMILHO. Estatísticas: oferta e demanda mundial do milho 2017/2018. Paraná, 2018. Disponível em: <http://www.abimilho.com.br>. Acesso: 7 de Abril 2019.
- [9] PAES, M. C. D; Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. 1ª ed. Sete Lagoas, MG: EMBRAPA, 2006. 1-6 p. (EMBRAPA - Circular Técnica, 75).
- [10] DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.39, n.3, p.945-954, mai-jun. 2009.