

## AVALIAÇÃO DO USO DO PERSULFATO DE AMÔNIO COMO AGENTE AUXILIAR NA DECOMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO ÁCIDA EM FRASCOS FECHADOS IRRADIADOS COM MICRO-ONDAS

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

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

### Resumo

A partir da determinação do teor de carbono em solução, foram realizadas avaliações da condição mais adequada para a decomposição ácida da matéria orgânica em alimentos amiláceos avaliando o efeito da presença e concentração de oxidantes, do intervalo de tempo e da temperatura máxima. Buscou-se condições que se mostrassem menos agressivas ambientalmente no que se refere ao consumo de energia e consumo de reagentes nas digestões. Soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  também foram utilizadas de forma direta em frascos fechados para avaliar a potencialidade do uso do persulfato na decomposição de orgânicos, comparando os procedimentos de digestão executados com e sem o uso do persulfato. Foi observado aumento na eficiência da digestão com o uso do reagente auxiliar, bem como pela concentração ácida no digerido. As melhores condições para a digestão foram encontradas.

**Palavras-chave:** Digestão ácida; Decomposição de carboidratos; Persulfato.

**Apoio financeiro:** FAPESB.

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

### Introdução

A decomposição da amostra é essencial para viabilizar a análise elementar em amostras sólidas. Amostras de alimentos, drogas e materiais biológicos, em geral, são decompostas pela digestão com reagentes oxidantes (como o  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , entre outros) que convertem o carbono da matéria orgânica em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [1]. Na literatura são relatadas investigações que fazem uso de persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) na etapa de pré-tratamento de amostras de águas para conversão de C, N e P a  $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  [2], mas o  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  também pode atuar como agente auxiliar na oxidação da matéria orgânica. Radicais  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  são gerados a partir da decomposição térmica do  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [3], que pode ser provocada pela irradiação de solução de persulfato com micro-ondas. Esses radicais possuem alto potencial padrão de redução ( $E^0 \text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-} = 2600 \text{ mV}$ ). Baseado na determinação do teor de carbono orgânico nos digeridos, foram realizadas avaliações das condições de digestão de amostras de amiláceos em termos da concentração de  $\text{HNO}_3$ , uso do  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como reagente oxidante auxiliar, tempo total de irradiação com microondas e o tempo de patamar na temperatura máxima, visando avaliar a eficácia e eficiência do processo pela taxa de decomposição da matéria orgânica e acidez residual bem como, estabelecer as condições ambientalmente menos agressivas no que se refere às variáveis estudadas associadas a etapa do preparo de amostras. Os ensaios foram realizados com amostras de alimentos amiláceos, ricos em carboidratos, como o amido de milho, além das farinhas de trigo e de tapioca.

### Metodologia

Os testes para decomposição de matéria orgânica em frascos fechados assistidos por radiação de micro-ondas em forno Start D (Milestone, Bergamo, Itália) tiveram como ponto de partida um programa de aquecimento anteriormente empregado para decomposição de outras amostras de alimentos. As amostras de alimentos amiláceos estudadas (amido de milho, farinhas de trigo e farinha de tapioca) foram adquiridas em comércio local e não submetidas a tratamento preliminar. Inicialmente, foram utilizadas soluções de  $\text{HNO}_3$  (Merck) em diferentes concentrações (1,75, 2,0, 3,5, 5,25, e 7 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Os experimentos foram realizados em triplicata e foram preparados um branco analítico para cada concentração da solução de  $\text{HNO}_3$ . Foram tomadas empregando balança analítica, alíquotas de 250 mg das amostras inseridas diretamente nos frascos de PFA sendo também adicionada a alíquota de 8 mL da solução de  $\text{HNO}_3$  na concentração determinada. Em etapa posterior, soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  também foram utilizadas de forma direta nos frascos, na concentração de 0,09 mol  $\text{L}^{-1}$ . As soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0,09 mol  $\text{L}^{-1}$ ) foram preparadas em meio nítrico cujas concentrações eram 1,75, 2,0 e 3,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ . Após a decomposição das amostras, os digeridos eram transferidos para tubo do tipo falcon e avolumados até 20 mL. Para a avaliação do teor de carbono orgânico dissolvido presente nas amostras digeridas dos amiláceos e nos respectivos brancos analíticos, foi empregado espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES) (Varian, Mulgrave, Austrália) e as soluções de referência de carbono foram obtidas a partir de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  preparadas em meio nítrico. Inicialmente, preparava-se uma solução estoque de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  2000 mg  $\text{L}^{-1}$  e a partir desta, foram obtidas soluções de 1667, 1000, 500, 250, e 100 mg  $\text{L}^{-1}$  preparadas em meio de  $\text{HNO}_3$  1,75 mol  $\text{L}^{-1}$ . A avaliação da acidez residual foi feita através de um titulador automático 848 Titrino Plus (Metrohm, Suíça), o pH durante a titulação foi monitorado com eletrodo combinado de vidro e foi realizada a titulação de 100  $\mu\text{L}$  da solução das

amostras digeridas e dos brancos utilizando solução de NaOH previamente padronizada com  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  de concentração próxima a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### Resultados e Discussão

A avaliação da decomposição das amostras foi feita pela massa de carbono no digerido após avolumar as soluções para 20 mL. As concentrações foram obtidas pelos dados de concentração de carbono nas soluções analisadas pelo ICP OES. Considerando o monômero de carboidrato ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), em relação à massa de carbono inicialmente presente na matriz pôde-se expressar os resultados em termos de percentagem da matéria orgânica decomposta. Esta avaliação está associada à reação de oxidação da matéria orgânica pelo  $\text{HNO}_3$ . Ao reagir com o  $\text{HNO}_3$  sob aquecimento, a amostra que é majoritariamente constituída por carboidrato é degradada, sendo convertida a  $\text{CO}_2$  e água, levando também à produção de óxidos de nitrogênio. Sendo assim, quando são obtidos altos percentuais de matéria orgânica decomposta, há o indicativo de que restaram poucos átomos de carbono nos digeridos, assim como que a decomposição da matéria orgânica foi eficiente. Por outro lado, quando são obtidos baixos percentuais de matéria orgânica decomposta há o indicativo de que as condições empregadas não foram suficientemente agressivas para a eficaz decomposição da amostra. Empregando um programa de aquecimento (Programa 1) com duas etapas e duração de 6 min, sendo a primeira etapa o aquecimento até  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  em 5 min, seguido pela manutenção nesse patamar de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 min. Foram avaliadas soluções de  $\text{HNO}_3$  a  $3,5$  e  $7,0 \text{ mol L}^{-1}$  para decompor a matéria orgânica de amostras de farinha de trigo e de amido de milho. Pôde ser observada a presença de sólidos nos digeridos das amostras de farinha de trigo, apesar de não ter sido observado sólidos em suspensão nos digeridos das amostras de amido de milho.

Soluções de  $\text{HNO}_3$  a  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  foram utilizadas para a decomposição dos amiláceos (amostras de farinha de trigo e amido de milho) empregando um novo programa de aquecimento (Programa 2), no qual o aquecimento da temperatura ambiente a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  ocorria no intervalo de 6 min, permanecendo a  $180^\circ\text{C}$  durante 2 min. Novamente foi visualmente constatada a presença de sólidos nos digeridos de farinha de trigo. As soluções dos digeridos de amido de milho ficaram lípidas. Essas últimas soluções foram submetidas à determinação do teor de carbono orgânico, empregando as linhas de emissão de carbono por espectrometria de emissão óptica em plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES). Os resultados estão apresentados na Tabela 1. As informações obtidas nessa etapa do estudo foram importantes para evidenciar que apesar de tratar-se de amostras com matrizes semelhantes, características diferentes em termos de granulometria poderiam influenciar na decomposição da matéria orgânica desses alimentos amiláceos. Assim, foi proposto um novo programa de aquecimento (Programa 3) desenvolvido a partir do Programa 2, mas alterando a rampa de aquecimento da temperatura ambiente para temperatura máxima de  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  num período de 6 min e o patamar nesta temperatura por 2 min. Nesse ensaio, foram utilizadas soluções de  $\text{HNO}_3$  a  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  para decompor a matéria orgânica das amostras de farinha de trigo e amido de milho. Pôde ser observado um aumento no percentual de matéria orgânica decomposta nas soluções dos digeridos de amido de milho (Tabela 1). As soluções dos digeridos de farinha de trigo não continham sólidos em suspensão e foram encaminhadas para determinação do teor de carbono orgânico no ICP OES.

**Tabela 1.** Teores de carbono orgânico decomposto (média  $\pm$  desvio padrão) nos ensaios com 250 mg de amostra de amido de milho digeridas utilizando soluções de  $\text{HNO}_3$  a  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  empregando diferentes programas de aquecimento.

Programas de aquecimento	% C Decomposto
Programa 1	$24,3 \pm 4,3$
Programa 3	$76,5 \pm 11,1$

O percentual de carbono orgânico decomposto nas soluções dos digeridos das amostras de farinha de trigo em que foi empregado o Programa 3 com tempo total do processo de digestão de 8 min (Tabela 2), foi maior do que nas soluções dos digeridos das amostras de amido de milho em que foram empregadas as mesmas condições. Evidenciando que utilizando soluções de  $\text{HNO}_3$  a  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  à temperatura máxima de  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  com irradiação das micro-ondas, houve quebra de ligações químicas C-C e que a oxidação da matéria orgânica foi mais eficiente nessa condição de aquecimento (Programa 3) para as amostras de farinha de trigo.

A fim de avaliar o uso do ácido diluído empregando essa condição para a decomposição desse tipo de amostras, foram utilizadas soluções de  $\text{HNO}_3$  a diferentes concentrações ( $1,75$ ;  $2,0$ ;  $5,25$ ; e  $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). Os resultados dessa etapa empregando o Programa 3 de aquecimento estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Teores de carbono orgânico decomposto (média  $\pm$  desvio padrão) das amostras de farinha de trigo digeridas utilizando soluções de  $\text{HNO}_3$  a diferentes concentrações.

$\text{HNO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	% C org. decomposto
1,75	$71,8 \pm 8,6$
2,0	$74,1 \pm 5,3$
3,5	$86,5 \pm 3,9$
5,25	$91,3 \pm 4,6$
7	$96,5 \pm 3,0$

Os resultados demonstraram a eficácia do uso de soluções diluídas de  $\text{HNO}_3$  para a digestão da matéria orgânica nas amostras de farinha de trigo empregando o Programa 3 de aquecimento. O aumento do percentual de carbono decomposto, bem como a diminuição da incerteza ocorreram simultaneamente com o aumento da concentração do ácido. Para avaliar o efeito do intervalo de tempo no patamar de temperatura máxima (210 °C) na decomposição da matéria orgânica das amostras de amiláceos, foram propostos novos programas de aquecimento (4 e 5) desenvolvidos a partir do Programa 3. No Programa 4 foi aumentado o período no patamar à temperatura de 210 °C para 4 min. Para esses testes, foram utilizadas soluções de  $\text{HNO}_3$  em concentrações superiores a 3,5 mol L<sup>-1</sup> (5,25, e 7 mol L<sup>-1</sup>) para decomposição de amostras de farinhas de trigo e tapioca. Os resultados desse estudo estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Teores de carbono orgânico decomposto (média ± desvio padrão) das amostras de farinhas de trigo e tapioca digeridas utilizando soluções de  $\text{HNO}_3$  a diferentes concentrações (3,5, 5,25, e 7 mol L<sup>-1</sup>) empregando o Programa 4 de aquecimento.

Amostra	% C org. Decomposto		
	3,5 mol L <sup>-1</sup>	5,25 mol L <sup>-1</sup>	7 mol L <sup>-1</sup>
<b>Farinha de Trigo</b>	94,6 ± 4,2	91,3 ± 4,7	97,8 ± 1,1
<b>Farinha de Tapioca</b>	92,3 ± 6,7	94,8 ± 4,4	99,6 ± 0,4

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 3), com o Programa 4 de aquecimento, houve aumento do percentual de matéria orgânica decomposta, bem como a diminuição da incerteza associada com o aumento da concentração do  $\text{HNO}_3$ , evidenciando que a eficácia da condição empregada pôde ser observada quando soluções de  $\text{HNO}_3$  a 7 mol L<sup>-1</sup> foram utilizadas. Os valores em percentuais de carbono orgânico decomposto maiores do que 95% indicaram que houve praticamente completa oxidação da matéria orgânica nas amostras investigadas.

No Programa 5, o aumento do período no patamar para 9 min a 210 °C. Para esses testes, foram utilizadas soluções diluídas de  $\text{HNO}_3$  nas concentrações de 3,5 e 7 mol L<sup>-1</sup> para decompor amostras de farinhas de trigo. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Teores de carbono orgânico decomposto (média ± desvio padrão) das amostras de farinha de trigo digeridas utilizando soluções de  $\text{HNO}_3$  nas concentrações de 3,5 e 7 mol L<sup>-1</sup> empregando o Programa 5.

Amostra	% C Decomposto	
	3,5 mol L <sup>-1</sup>	7 mol L <sup>-1</sup>
<b>Farinha de Trigo</b>	95,2 ± 0,1	97,9 ± 0,6

De acordo com os resultados apresentados (Tabela 4), pôde ser observada a eficiência na oxidação da matéria orgânica nas condições empregadas (percentuais de decomposição > 95%). No entanto, comparados aos resultados empregando o Programa 4 de aquecimento, apresentaram menores incertezas associadas. Assim, essa melhoria no desempenho da decomposição foi associada ao aumento do intervalo de tempo para 9 min no patamar a 210 °C. Foram feitas avaliações dos resultados de carbono orgânico decomposto e de acidez residual nas soluções dos digeridos referente às decomposições das amostras de farinha utilizando apenas soluções diluídas de  $\text{HNO}_3$ , e, utilizando  $\text{HNO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  em concentração de 0,09 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados de carbono orgânico decomposto para essa condição estão na Tabela 5.

**Tabela 5.** Teores de carbono orgânico decomposto (média ± desvio padrão) das amostras de farinha de trigo digeridas utilizando soluções de  $\text{HNO}_3$  a diferentes concentrações (3,5, 5,25, e 7 mol L<sup>-1</sup>) com e sem o uso do  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , empregando o Programa 3.

$\text{HNO}_3$ (mol L <sup>-1</sup> )	% C Decomposto	
	Com	Sem
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
1,75	70,1 ± 10,3	71,8 ± 8,6
2,0	82,6 ± 4,9	74,1 ± 5,3
3,5	92,7 ± 2,2	86,5 ± 3,9

Ao avaliar o efeito do emprego do reagente auxiliar ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) à solução ácida, os resultados demonstraram aumento na eficácia com o uso do reagente oxidante auxiliar. No entanto, nesse caso, não só parâmetros de tempo, temperatura e concentração de  $\text{HNO}_3$  aplicados a essa condição influenciaram nos resultados obtidos. Na decomposição com solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  a 0,09 mol L<sup>-1</sup> em meio de  $\text{HNO}_3$  a 3,5 mol L<sup>-1</sup> utilizando Programa 3 de aquecimento, a mistura com persulfato mostrou ser mais eficiente.

A acidez residual das amostras foi determinada a partir de titulações ácido-base. Assim, foram realizadas titulações dos digeridos utilizando solução padronizada de NaOH 0,1063 mol L<sup>-1</sup>. Na Tabela 6 são

apresentados os resultados para acidez residual das soluções digeridas das amostras de farinha de trigo submetidas à decomposição da matéria orgânica utilizando  $\text{HNO}_3$  em diferentes concentrações empregando o Programa 3. Os resultados para quando as amostras foram submetidas à decomposição utilizando  $\text{HNO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  são apresentados na Tabela 7. Para os cálculos, foram levados em consideração 8 mL de solução que era o volume inicial das soluções ácidas antes dos processos de decomposição e, o volume final de 20 mL para o qual eram levados os digeridos.

**Tabela 6.** Acidez residual nos digeridos (média  $\pm$  desvio padrão) das amostras de farinha de trigo digeridas utilizando somente soluções de  $\text{HNO}_3$  a diferentes concentrações (1,75, 2,0, 3,5, 5,25, e 7 mol  $\text{L}^{-1}$ ).

Concentração da Solução de $\text{HNO}_3$ (mol $\text{L}^{-1}$ )		Acidez determinada após avolumar para 20 mL (mol $\text{L}^{-1}$ )		Consumo ácido nos 20 mL (mmol)
Real	Teórica	Digerido da Amostra	Branco	
1,75	0,7	0,64 $\pm$ 0,28	0,97 $\pm$ 0,07	6,64
2,0	0,8	0,66 $\pm$ 0,30	1,02 $\pm$ 0,07	7,09
3,5	1,4	1,34 $\pm$ 0,31	1,47 $\pm$ 0,10	2,57
5,25	2,1	1,68 $\pm$ 0,18	1,94 $\pm$ 0,05	5,22
7,0	2,8	2,83 $\pm$ 0,04	2,93 $\pm$ 0,09	1,88

**Tabela 7.** Acidez residual nos digeridos (média  $\pm$  desvio padrão) das amostras de farinha de trigo digeridas utilizando soluções de  $\text{HNO}_3$  a diferentes concentrações (1,75, 2,0 e 3,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) empregando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como reagente oxidante auxiliar.

Concentração da Solução de $\text{HNO}_3$ (mol $\text{L}^{-1}$ )		Acidez determinada após avolumar para 20 mL (mol $\text{L}^{-1}$ )		Consumo ácido nos 20 mL (mmol)
Real	Teórica	Digerido da Amostra	Branco	
1,75	0,7	0,38 $\pm$ 0,03	0,49 $\pm$ 0,2	2,25
2,0	0,8	0,70 $\pm$ 0,02	0,76 $\pm$ 0,1	1,06
3,5	1,4	1,44 $\pm$ 0,04	1,33 $\pm$ 0,1	-2,22

Os dados evidenciam o baixo consumo ácido e a regeneração do  $\text{HNO}_3$  no meio.

### Conclusões

A diminuição do teor de carbono orgânico nos digeridos associada à diminuição das incertezas ocorreram concomitantemente com o aumento da concentração ácida para as diferentes condições de irradiação avaliadas. Ao empregar solução de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  em um programa de aquecimento com tempo total de irradiação de 10 min e temperatura máxima de 210 °C obteve-se digeridos com percentual de decomposição de  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$  de até 99,6 $\pm$ 0,4% para amostras de farinha de tapioca, e de 98 $\pm$ 1% para amostras de farinha de trigo. Os resultados evidenciaram que ao aplicar essas condições de digestão, quase toda a matéria orgânica havia sido oxidada. Com o uso de solução de  $\text{HNO}_3$  a 3,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e um programa de aquecimento com tempo total de 8 min e a mesma temperatura máxima (210 °C) obteve-se digeridos com percentuais de decomposição da matéria orgânica de 76 $\pm$ 11% para amostras de amido de milho e de 86,5 $\pm$ 3,9% para amostras de farinha de trigo. A adição do agente oxidante auxiliar –  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  – à solução de  $\text{HNO}_3$  demonstrou ser mais agressiva à matéria orgânica presente na farinha de trigo, aumentando o percentual de decomposição desses compostos de 86,5 $\pm$ 3,9% para 93 $\pm$ 2%, visto que as outras condições de tempo e temperatura não haviam sido variadas. A acidez nos digeridos das amostras de farinha de trigo empregando essa condição foi de 1,34 $\pm$ 0,31 mol  $\text{L}^{-1}$  quando somente o  $\text{HNO}_3$  a 3,5 mol  $\text{L}^{-1}$  foi utilizado. Pôde-se observar um baixo consumo ácido (0,13 mol  $\text{L}^{-1}$ ) para que a amostra fosse decomposta. Os resultados obtidos nesse caso, também podem estar associados à regeneração do  $\text{HNO}_3$  ao utilizar soluções diluídas do reagente. Quando foi utilizado o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  a 0,09 mol  $\text{L}^{-1}$  em meio de  $\text{HNO}_3$  a 3,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , a acidez nos digeridos foi de 1,44 $\pm$ 0,04 mol  $\text{L}^{-1}$ , ainda maior quando comparado ao resultado empregando a mesma condição sem o uso do reagente. O consumo ácido observado associado ao uso do  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , reforçou a ideia da regeneração de  $\text{HNO}_3$  no meio quando empregada solução diluída desse ácido nas digestões em micro-ondas.

### Referências bibliográficas

- [1] KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. (Editores). Métodos de preparo de amostras para análise elementar. Editora EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2016.
- [2] – GIBSON, C. A.; O'REILLY, C. M.; CONINE, A. L.; W. JOBS; S. BELLI. Organic matter carbon, nitrogen, and phosphorous from a single persulfate digestion. Limnol. Oceanogr.: Methods. 202 – 211, 2015.
- [3] – WACLAWKA, S.; LUTZE, H. V.; GRÜBELE, K.; PADILA, V. V. T.; CERNÍKA, M.; DIONYSIOUF, D. D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. Chem. Eng. J. 330, 44–62, 2017.