

Artigo

Determinação de Cl e S em Algas Marinhas Comestíveis por Cromatografia de Íons após Decomposição por Combustão Iniciada por Micro-ondas

Coelho Junior, G. S.; Pereira, R. M.; Hartwig, C. A.; Toralles, I. G.; Pereira, C. M. P.; Costa, V. C.; Mesko, M. F.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (2), 492-501. Data de publicação na Web: 1 de fevereiro de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Determination of Cl and S in Edible Seaweed by Ion Chromatography after Decomposition by Microwave-induced Combustion

Abstract: Chlorine and S determination in edible seaweed (Hidaka-kombu, Hijiki, Kombu, Nori and Wakame) was performed by ion chromatography (IC) after sample digestion by microwave-induced combustion (MIC). The Cl concentration in seaweed was higher (6 to 10 times) than S concentration, except for Hijiki and Nori seaweed. The leaching of the analytes after seaweed washing was evaluated and it was observed a reduction of Cl concentration (up to 75%) and an increase of S concentration (up to 58%). Using MIC-IC was possible to obtain good accuracy (> 95%) for both analytes and suitable limits of detection (Cl: 11 mg kg⁻¹ and S: 9.1 mg kg⁻¹).

Keywords: Edible seaweed; Chlorine; Sulfur; Ion chromatography; Microwave-induced combustion.

Resumo

A determinação de Cl e S nas algas marinhas comestíveis (Hidaka-Kombu, Hijiki, Kombu, Nori e Wakame) foi realizada por cromatografia de íons (IC) após a decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC). A concentração de Cl nas algas foi mais elevada (6 a 10 vezes) que a de S, exceto para as algas Hijiki e Nori. O lixiviamento dos analitos após lavagem das algas foi avaliado, sendo observada uma redução nas concentrações de Cl (de até 75%) e um aumento da concentração de S (de até 58%). Usando a MIC-IC foi possível obter boa exatidão (> 95%) para ambos os analitos e adequados limites de detecção (Cl: 11 mg kg⁻¹ e S: 9,1 mg kg⁻¹).

Palavras-chave: Algas marinhas comestíveis; Cloro; Enxofre; Cromatografia de íons; Combustão iniciada por micro-ondas.

* Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Campus Capão do Leão, CEP 96160-000, Capão do Leão-RS, Brasil.

✉ marcia.mesko@pq.cnpq.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170028](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170028)

Determinação de Cl e S em Algas Marinhas Comestíveis por Cromatografia de Íons após Decomposição por Combustão Iniciada por Micro-ondas

Gilberto S. Coelho Junior, Rodrigo M. Pereira, Carla A. Hartwig, Isis G. Toralles, Claudio M. P. Pereira, Vanize C. Costa, Marcia F. Mesko*

Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Campus Capão do Leão, CEP 96160-000, Capão do Leão-RS, Brasil.

* marcia.mesko@pq.cnpq.br

Recebido em 7 de novembro de 2016. Aceito para publicação em 26 de janeiro de 2017

1. Introdução

2. Materiais e métodos

2.1. Instrumentação

2.1. Reagentes, amostras e material de referência certificado

2.2. Lavagem e decomposição de algas marinhas comestíveis por MIC

3. Resultados e discussão

3.1. Otimização do método de preparo de amostra

3.2. Determinação de Cl e S em algas marinhas comestíveis lavadas e não lavadas

4. Conclusão

1. Introdução

Cloro e S são elementos naturalmente encontrados em algas marinhas comestíveis devido a habilidade deste organismo de incorporar quantidades significativas de diversas espécies químicas presentes na água do mar. Desta forma, as algas marinhas comestíveis podem ser consideradas uma fonte alimentar rica em minerais para o organismo humano, além de fornecerem outros nutrientes, tais como proteínas, vitaminas e ácidos graxos essenciais.^{1,2}

Dentre os macroelementos essenciais

para o organismo humano, o Cl e o S destacam-se por participarem de processos fisiológicos importantes. O Cl, por exemplo, participa da regulação da pressão osmótica, do equilíbrio ácido-base e, ainda, mantém o pH sanguíneo em valores adequados.³ Contudo, quando ingerido em excesso, esse elemento pode contribuir para a ocorrência de distúrbios fisiológicos, tais como a acidose metabólica, a cefaleia, a hipertensão, dentre outros.⁴ Além disso, cabe salientar que a ingestão de Cl proveniente de substâncias organocloradas pode ocasionar complicações no desenvolvimento de recém nascidos, bem como problemas no neurodesenvolvimento.⁵ Ainda, destaca-se que, de acordo com o

Institute of Medicine of the National Academies (Estados Unidos da América), adultos com idade entre 19 e 50 anos devem ingerir, em média, cerca de 2300 mg dia⁻¹ de Cl, com a finalidade de manter um bom funcionamento do organismo.⁶

Assim como o Cl, o S também é um elemento essencial a vida, principalmente por diversos componentes celulares importantes conterem este elemento.³ Nesse sentido, vale ressaltar que o S está associado ao metabolismo de proteínas, de gorduras e de carboidratos, bem como na síntese proteica e de vitaminas do complexo B.⁷ Além disso, compostos contendo S como, por exemplo, os sulfitos, são amplamente utilizados no processamento de alimentos, servindo como anti-oxidantes e inibidores do crescimento bacteriano.⁸ Segundo dados da *Third National Health and Nutrition Examination Survey* (Estados Unidos da América), não existem recomendações quanto a ingestão ideal de S.⁶

Nesse contexto, considerando que as algas marinhas comestíveis apresentam a capacidade de incorporar Cl e S e que seu consumo é crescente no ocidente,⁹ informações sobre as concentrações destes elementos tornam-se cada vez mais relevantes para auxiliar na manutenção do equilíbrio nutricional. Ainda, cabe mencionar que, na culinária, as algas são geralmente lavadas previamente ao seu processamento, o que pode alterar as concentrações de Cl e S presentes neste alimento. Contudo, para uma maior compreensão acerca da concentração destes elementos em algas marinhas comestíveis e do processo de lixiviação que pode ocorrer durante o procedimento de lavagem, é fundamental escolher um método de análise adequado.

Para a determinação de Cl e S, a cromatografia de íons (IC – do inglês *Ion Chromatography*) se destaca por apresentar algumas características importantes, como baixo custo de aquisição e manutenção, quando comparada com as técnicas espectrométricas, capacidade multielementar e limites de detecção adequados a análise destes elementos. Em

virtude disso, a IC é uma técnica bastante utilizada para a determinação desses elementos em diversas matrizes.¹⁰ Todavia, para utilização desta técnica é necessário que o analito esteja disponível em uma solução adequada para a posterior determinação. Dessa forma, tendo em vista que as algas marinhas apresentam uma matriz de difícil decomposição, com elevado teor de proteínas,^{11,12} faz-se necessário o emprego de um método de preparo de amostras adequado. Assim, métodos baseados na combustão da amostra vêm sendo reportados na literatura, visto que nestes métodos a fração orgânica da amostra é convertida em seus respectivos produtos de oxidação (CO₂, H₂O, NO_x e N₂) e os analitos podem ser absorvidos em uma solução apropriada.¹³ A combustão iniciada por micro-ondas (MIC – do inglês *Microwave-induced Combustion*), por exemplo, é um método que se baseia na combustão da amostra e que vem sendo amplamente utilizado com sucesso na decomposição de amostras com elevado teor de matéria orgânica para a posterior determinação de halogênios e S. Isto se deve ao fato da MIC proporcionar uma completa decomposição da amostra, além de possibilitar a escolha de uma solução absorvedora compatível com a técnica de determinação utilizada, o que contribui para a minimização de interferências relacionadas a matriz da amostra.^{13,14} Na literatura são descritos estudos nos quais diversas matrizes como carvão,¹⁵ derivados do petróleo,¹⁶ alimentos,^{17,18} tabaco,¹⁹ substâncias farmacêuticas,²⁰ nanotubos de carbono,²¹ dentre outras,¹³ foram eficientemente decompostas por MIC. Para algas marinhas comestíveis, a MIC foi utilizada somente para o preparo de amostras visando a posterior determinação Br e I por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS – do inglês *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*),²² não havendo aplicações para a determinação de Cl e S.

Assim, de acordo com o exposto, este trabalho teve como objetivo a combinação da MIC com a IC para a determinação de Cl e S

em algas marinhas comestíveis, bem como avaliar a influência do processo de lavagem na lixiviação dos analitos.

2. Materiais e métodos

2.1. Instrumentação

Para a purificação da água utilizada no preparo de soluções, diluição das amostras, limpeza dos materiais e lavagem das algas, um sistema de purificação (18,3 MΩ cm, MegaUp, MegaPurity, Coreia do Sul) foi usado. As amostras foram lavadas com o auxílio de um agitador magnético (C-MAG HS 4, IKA, Alemanha). Uma estufa (400/2ND, Nova Ética, Brasil) e um moinho analítico (Q298A21, Quimis, Brasil) foram utilizados para secar e moer as amostras, respectivamente. Para pesagem de amostras e reagentes sólidos, uma balança analítica (AY220, Marte, Brasil), com resolução de 0,0001 g foi usada.

Um forno micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar, Áustria) equipado com um rotor com capacidade para 8 frascos de quartzo (80 mL de volume interno, temperatura e pressão máximas de 280 °C e 80 bar, respectivamente) foi utilizado na decomposição das amostras por MIC. Suportes confeccionados em quartzo foram inseridos no interior dos frascos para a combustão das amostras.¹³ Discos de papel filtro (Unifil, Alemanha) com 12 mm de diâmetro e baixo teor de cinzas (0,01%) foram utilizados como auxiliares no processo de combustão e filmes de polietileno de baixa densidade (KL Embalagens, Brasil), com dimensões de 8 x 8 cm, foram utilizados para envolver as amostras. Ambos os materiais foram previamente descontaminados em banho ultrassônico (Ultrasonic Cleaner 1440D Série Evolution, Odontobrás, Brasil) e, em seguida, secos em capela de fluxo laminar classe 100 (CFLH-09, Veco, Brasil).

Para a determinação do teor de carbono

orgânico dissolvido (DOC – do inglês *Dissolved Organic Carbon*) nos digeridos, um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Alemanha) com configuração axial foi utilizado. As condições operacionais utilizadas foram selecionadas de acordo com um trabalho relatado na literatura.¹⁵

Cloro e S foram determinados por IC utilizando um equipamento (861 Advanced Compact IC, Metrohm, Suíça) com sistema de supressão química e de detecção por condutividade. A separação dos analitos foi realizada em uma coluna de troca iônica (Metrosep A Supp 5 com 250 x 4 mm, 5 μm de diâmetro de partícula, Metrohm, Suíça) com grupo de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico) e coluna de guarda (Metrosep A Supp 4/5 Guard com 50 x 4 mm, 5 μm de diâmetro de partícula, Metrohm, Suíça). Uma alça de amostragem de 20 μL foi utilizada para injeção das amostras na coluna. O fluxo da fase móvel de 0,7 mL min⁻¹ foi utilizado para eluição dos ânions.

2.2. Reagentes, amostras e material de referência certificado

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura obtida através do sistema descrito no item 2.1. Além disso, reagentes de grau analítico (Vetec, Brasil) foram utilizados para a realização dos experimentos.

No procedimento de preparo de amostras por MIC foi utilizada a solução de (NH₄)₂CO₃ 150 mmol L⁻¹ para a absorção dos analitos, e a de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ como solução iniciadora da combustão. Ambas as soluções foram obtidas pela dissolução de seus respectivos sais em água. A pressurização dos frascos de quartzo foi realizada com O₂ (pureza de 99,6%, White Martins, Brasil).

Para a descontaminação do sistema de decomposição, 6 mL de HNO₃ 65% (m/m)

foram transferidos para os frascos de quartzo, os quais foram fechados e submetidos a irradiação micro-ondas com 1400 W durante 10 minutos.²³ Por sua vez, os discos de papel filtro e os filmes de polietileno foram descontaminados por imersão em HNO₃ 10% (v/v) seguido de álcool etílico 20% (v/v) durante 20 minutos, sob incidência de ultrassom. Posteriormente, os discos de papel e os filmes de polietileno foram lavados com água ultrapura e secos em capela de fluxo laminar.

As soluções de Na₂CO₃/NaHCO₃ (3,2 mmol L⁻¹/1,0 mmol L⁻¹) e H₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹ utilizadas como fase móvel e solução regeneradora nas análises por IC, foram preparadas a partir da dissolução de seus respectivos sais e diluição de H₂SO₄ 95-99% (m/m), respectivamente, em água. As soluções utilizadas para a obtenção das curvas de calibração para Cl⁻ e SO₄²⁻ (1 a 10 mg L⁻¹) foram preparadas pela diluição de soluções padrão contendo estes elementos (1000 mg L⁻¹), as quais foram preparadas por dissolução dos sais NaCl e Na₂SO₄ em água.

Cinco tipos de algas marinhas comestíveis foram usados neste estudo, sendo três obtidos no comércio da cidade de São Paulo/SP/Brasil: Hidaka-Kombu (*Laminaria angustata*), Hijiki (*Hizikia fusiforme*) e Wakame (*Undaria pinnatifida*), e dois obtidos no comércio da cidade de Cincinnati/OH/EUA: Kombu (*Laminaria japonica*) e Nori (*Porphyra spp.*). Cabe destacar que a origem das algas não é a mesma, sendo as algas dos tipos Wakame e Nori de origem chinesa, as algas dos tipos Hidaka-Kombu e Hijiki de origem japonesa e a alga do tipo Kombu de origem sul-coreana. Além disso, cabe mencionar que a alga do tipo Nori foi escolhida aleatoriamente para a otimização da massa de amostra a ser decomposta por MIC.

Adicionalmente, um material de

referência certificado (CRM – do inglês *Certified Reference Material*) de planta aquática (BCR 060 - *Community Bureau of Reference*, Bélgica), foi utilizado com a finalidade de avaliar a exatidão do método.

2.3. Lavagem e decomposição de algas marinhas comestíveis por MIC

Algas marinhas comestíveis foram analisadas com e sem lavagem prévia. A lavagem das algas foi realizada com 30 mL de água ultrapura para 1 g de amostra sob agitação magnética durante um minuto. Para ambas as condições (com e sem lavagem prévia), as amostras foram secas em estufa em temperatura próxima de 90 °C durante 8 h e, posteriormente, moídas.

Para as decomposições por MIC, as amostras (500 a 700 mg) foram envoltas em filmes de polietileno, os quais foram selados com o auxílio de calor e devidamente posicionados na base dos suportes de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com 50 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹. Dessa forma, os suportes, juntamente com as amostras, foram inseridos no interior dos frascos de quartzo contendo 6 mL de (NH₄)₂CO₃ 150 mmol L⁻¹, como apresentado na Figura 1. Posteriormente, os frascos foram fechados, posicionados no rotor e pressurizados com 20 bar de O₂ durante 50 segundos. Após o rotor ter sido inserido no forno, um programa de aquecimento com micro-ondas de 1400 W por 5 minutos (etapa de combustão seguida de refluxo) e 0 W por 20 minutos (etapa de resfriamento) foi utilizado.²²

As condições pré-estabelecidas como pressão de O₂, assim como a concentração e volume do iniciador de combustão, foram utilizadas de acordo com trabalhos anteriores.^{22,24}

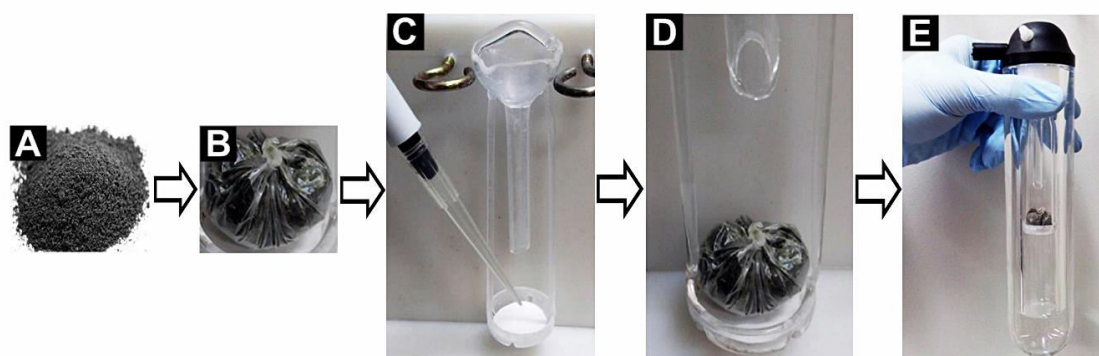


Figura 1. Representação esquemática das etapas de preparo de amostra por MIC: A) Amostra após o processo de moagem e homogeneização; B) Obtenção de envólucro com a amostra; C) Adição de 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} ; D) Posicionamento da amostra no suporte; E) Frasco de decomposição fechado contendo 6 mL de solução absorvedora e suporte com a amostra

Após a decomposição, os digeridos foram transferidos para frascos volumétricos, aferidos com água a 25 mL e analisados por IC. Cabe salientar que o CRM utilizado para avaliar a exatidão do método foi submetido aos mesmos procedimentos das amostras.

3. Resultados e discussão

3.1. Otimização do método de preparo de amostra

Inicialmente, a decomposição de massas de 500 a 700 mg de alga marinha comestível por MIC foi avaliada a fim de estabelecer a

maior massa de amostra que pudesse ser decomposta no sistema. Essa avaliação foi realizada tendo em vista que maiores massas de amostra proporcionam a obtenção de menores limites de detecção (LOD - do inglês *Limit of Detection*), pois permitem que a concentração dos analitos em solução seja maior. Para a decomposição das amostras, é válido mencionar que os filmes de polietileno foram selecionados para envolvê-las devido a facilidade de manuseio, quando comparado com o preparo de comprimidos por prensagem.¹⁷ Ainda, cabe destacar que a aparência da solução absorvedora e a pressão máxima atingida durante a etapa de decomposição foram considerados critérios preliminares para a avaliação da massa de amostra a ser decomposta.

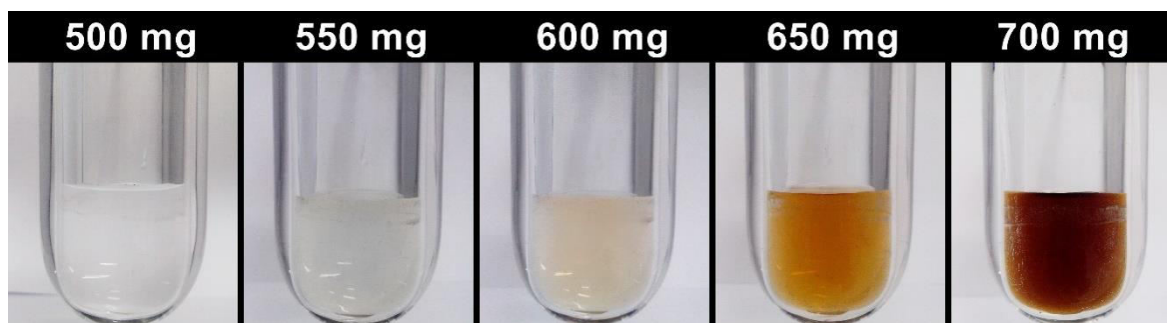


Figura 2. Aspecto dos digeridos obtidos após a decomposição de massas de 500 a 700 mg de alga do tipo Nori por MIC

Como pode ser observado na Figura 2, as soluções obtidas após a decomposição de 500 a 550 mg de amostra não apresentaram diferença em seu aspecto e coloração. Contudo, para massas superiores a 550 mg foi observada uma alteração no aspecto dos digeridos que, como esperado, apresentaram colorações mais acentuadas, o que é característico de uma decomposição incompleta. Assim, como forma de garantir a completa decomposição das amostras, a massa de 550 mg foi utilizada nos estudos subsequentes. Para avaliar a eficiência da decomposição usando a condição selecionada, o DOC foi determinado. Através dessa avaliação foi possível observar que os teores de carbono orgânico nos digeridos foram sempre inferiores a $21,7 \text{ mg L}^{-1}$ (LOD), o que caracteriza uma eficiente decomposição das amostras nessas condições. Além disso, é importante mencionar que a pressão máxima do sistema durante a combustão de 550 mg de amostra por MIC não ultrapassou 40% do valor máximo recomendado pelo fabricante do equipamento (80 bar), demonstrando que a decomposição de algas por MIC, na condição selecionada, proporciona segurança ao operador.²³

A solução absorvedora de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 150 mmol L^{-1} foi selecionada de acordo com

estudos prévios reportados na literatura, nos quais esta solução foi utilizada para a absorção de halogênios a partir de amostras de algas, bem como Cl e S em outros tipos de amostras.^{22,25} Desta forma, quando avaliada a exatidão do método através da decomposição do CRM BCR 060, foram obtidas concordâncias de 95 e 99% com os valores informados para Cl e S neste material, respectivamente. Com relação à precisão, o desvio padrão relativo (RSD – do inglês *Relative Standard Deviation*) das medidas ($n=3$) foi inferior a 9% para ambos os elementos. Assim, foi possível inferir que o método utilizado apresentou boa exatidão e precisão de acordo com os resultados obtidos.

3.2. Determinação de Cl e S em algas marinhas comestíveis lavadas e não lavadas

Após estabelecidas as melhores condições para a decomposição das algas marinhas comestíveis por MIC, o método foi aplicado para as algas lavadas e não lavadas do tipo Hidaka-Kombu, Hijiki, Kombu, Nori e Wakame. Os resultados obtidos por IC para a determinação de Cl e S nestas amostras estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de Cl e S (em base seca) determinadas por IC em algas marinhas comestíveis após decomposição por MIC (média \pm desvio padrão, $n=3$)

Alga	Cl (mg kg^{-1})		S (mg kg^{-1})	
	Não lavada	Lavada	Não lavada	Lavada
Hidaka-Kombu	24833 ± 1711	6251 ± 552	2360 ± 178	3739 ± 316
Kombu	16059 ± 972	8505 ± 479	2523 ± 186	2541 ± 104
Wakame	41525 ± 3097	16167 ± 1131	4468 ± 254	3912 ± 312
Hijiki	2522 ± 153	1105 ± 62	8545 ± 597	8318 ± 582
Nori	7809 ± 404	3116 ± 239	17127 ± 972	21197 ± 336

Como pode ser observado na Tabela 1, as concentrações de Cl variaram em uma ampla faixa para os tipos de algas investigados, sendo que a alga do tipo Wakame foi a que apresentou a maior concentração deste elemento ($41525 \pm 3097 \text{ mg kg}^{-1}$). Essa variação é relatada por outros autores, os

quais associam este comportamento à idade das algas, as condições climáticas e, também, a localização geográfica.²⁶ Além disso, através da comparação dos resultados obtidos para as algas lavadas e não lavadas, foi possível verificar uma redução na concentração de Cl de até 75% após o processo de lavagem.

Com relação ao S, foi possível observar que as concentrações nas algas Hidaka-Kombu, Kombu e Wakame não lavadas, foram, de até 10 vezes inferiores as concentrações de Cl. Entretanto, para as algas Hijiki e Nori, as concentrações de S foram superiores as de Cl (até cerca de 4 vezes). Estas variações nas concentrações de Cl e S também estão de acordo com estudos relatados na literatura, nos quais foram utilizadas algas de espécies diferentes das avaliadas neste estudo.¹¹ Ainda, cabe destacar que a manufatura das algas marinhas comestíveis usadas neste estudo pode não ter sido efetuada da mesma forma, o que também pode ter refletido nas diferenças observadas para a concentração Cl e S.

Quanto às alterações nas concentrações de S promovidas pela lavagem das algas, foi verificado um comportamento diferente do observado para Cl. Para as algas do tipo Hidaka-Kombu e Nori as concentrações de S foram até 2 vezes superiores nas algas lavadas quando comparadas as não lavadas. Para as demais algas (Kombu, Wakame e Hijiki) não foram observadas diferenças significativas (test *t*-Student, nível de confiança de 95%) entre as concentrações de S obtidas para as algas lavadas e não lavadas. Provavelmente, esse aumento na concentração de S verificado para algumas algas após procedimento de lavagem, pode estar relacionado ao fato do S estar majoritariamente ligado às proteínas contidas nas algas, as quais representam até 47% da massa algal.¹² Assim, considerando que grande parte das proteínas da matriz das algas não são hidrossolúveis, possivelmente, no processo de lavagem, ocorreu a lixiviação de outros constituintes da matriz, as quais não continham quantidades significativas de S. Ainda, cabe ressaltar que além do S contido nas proteínas, as algas contêm em sua composição, polissacarídeos sulfatados, majoritariamente localizados nas células das algas,²⁷ os quais também podem contribuir para as diferenças observadas nas concentrações de S. Desta forma, o aumento da concentração de S pode ser explicado pela

lixiviação de constituintes não vinculados ao S, tendo em vista que foi observada uma diminuição da massa total em cerca de 18 e 11% para as algas do tipo Hidaka-Kombu e Nori, respectivamente, após o processo de lavagem.

Os LODs ($\bar{x} + 3sd$, $n=10$) obtidos para Cl e S foram de 11 mg kg⁻¹ e 9,1 mg kg⁻¹, respectivamente, mostrando-se inferiores as concentrações de Cl e S presentes nas algas avaliadas. Devido às elevadas concentrações de Cl e S em algumas das amostras avaliadas, foi necessário realizar a diluição dos digeridos previamente as análises por IC, com o intuito de preservar a coluna cromatográfica e garantir uma boa qualidade de separação dos analitos. Para tanto, uma diluição mínima de 5 vezes foi definida como adequada, mas esta não foi inserida no cálculo dos LODs. Assim, cabe salientar que, para o cálculo dos LODs, foi levado em consideração a aferição (25 mL) e a massa de alga (550 mg) utilizadas na etapa de preparo de amostra.

4. Conclusão

O método de preparo de amostra utilizando a MIC mostrou-se adequado para a decomposição de até 550 mg de alga comestível, sendo a sua eficiência de decomposição comprovada pelos baixos valores de DOC. Além disso, a solução de (NH₄)₂CO₃ 150 mmol L⁻¹, assim como demonstrado em outros trabalhos, também foi adequada para a absorção de Cl e S. Ainda, cabe destacar que a solução absorvedora também foi apropriada para as análises por IC, visto que o uso de soluções diluídas minimiza os riscos de interferências durante a etapa de determinação, além de proporcionar a obtenção de baixos valores para os brancos. Assim, a utilização da MIC combinada com a determinação por IC mostrou-se adequada para a quantificação de Cl e S em algas marinhas comestíveis, devido à boa precisão e exatidão, além de LODs adequados. Ademais, esse método

proporciona uma frequência de análise adequada, com tempo de decomposição de 25 minutos (incluindo a etapa de resfriamento), sendo possível decompor até 8 amostras por rodada de decomposição. Ainda, é importante destacar que o uso de soluções diluídas diminui significativamente a geração de resíduos, o que vem ao encontro dos preceitos da química verde.

Através deste estudo, foi possível constatar variações significativas entre as concentrações de Cl e S nas algas analisadas. No que diz respeito ao processo de lavagem, foi observado que esta etapa apresentou influência na disponibilidade dos elementos, diminuindo a concentração de Cl e aumentando a concentração de S para algumas algas.

Dessa forma, com base no que foi observado neste estudo, alterações nas concentrações de elementos presentes em algas comestíveis, como o Cl e S, podem ocorrer através de um simples processo de lavagem, modificando, assim, a disponibilidade destes elementos para a absorção no organismo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro no desenvolvimento do trabalho.

Referências Bibliográficas

- ¹ MacArtain, P.; Gill, C. I. R.; Brooks, M.; Campbell, R.; Rowland, I. R. Nutritional Value of Edible Seaweeds. *Nutrition Reviews* **2007**, *65*, 535. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ² Raja, A.; Vipin, C.; Aiyappan, A. Biological importance of Marine Algae - An overview. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* **2013**, *2*, 222. [[CrossRef](#)]
- ³ Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. *Handbook of Elemental Speciation II, Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*, 1a. ed., John Wiley & Sons, Ltd: England, 2005.
- ⁴ Whitney, E. N.; Cataldo, C. B.; Rolfes, S. R. *Understanding Normal and Clinical Nutrition*, 6a. ed., Wadsworth Publishing Company: Belmont, 2002.
- ⁵ Ribas-Fitó, N.; Cardo, E.; Sala, M.; Eulàlia de Muga, M.; Mazón, C.; Verdú, A.; Kogevinas, M.; Grimalt, J. O.; Sunyer, J. Breastfeeding, exposure to organochlorine compounds, and neurodevelopment in infants. *Pediatrics* **2003**, *111*, e508. [[PubMed](#)]
- ⁶ Otten, J. J.; Hellwig, J. P.; Meyers, L. D. *Dietary Reference Intakes: The Essential Guide to Nutrient Requirements*, 1a. ed., National Academies Press: Washington, 2006.
- ⁷ McDowell, L. R. *Minerais para ruminantes sob pastejo em regiões tropicais, enfatizando o Brasil*, 3a. ed., University of Florida: Gainesville, 1999.
- ⁸ Zhong, Z.; Li, G.; Zhu, B.; Luo, Z.; Huang, L.; Wu, X. A rapid distillation method coupled with ion chromatography for the determination of total sulphur dioxide in foods. *Food Chemistry* **2012**, *131*, 1044. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Mchugh, D. J. *A guide to the seaweed industry*, FAO: Roma, 2003.
- ¹⁰ Morales-Rubio, Á.; Guardia, M. Em *Ion Chromatography in Handbook of Mineral Elements in Food*; Guardia, M.; Garrigues, S. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2015, cap. 16.
- ¹¹ Gómez-Ordóñez, E.; Alonso, E.; Rupérez, P. A simple ion chromatography method for inorganic anion analysis in edible seaweeds. *Talanta* **2010**, *82*, 1313. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹² Fleurence, J. Seaweed proteins: biochemical, nutritional aspects and potential uses. *Trends in Food Science & Technology* **1999**, *10*, 25. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Barin, J. S.; Flores, É. M. M.; Mesko, M. F.; Mello, P. A.; Pereira, J. C. F. Em *Microwave-induced Combustion in Microwave-assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*; Flores, E. M. M. Elsevier: Amsterdam, 2014, cap. 5.
- ¹⁴ Flores, E. M. M.; Mesko, M. F.; Knapp, G.; Barin, J. S. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed

- vessels - A brief overview and recent applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2007**, *62*, 1051. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Flores, E. M. M.; Mesko, M. F.; Moraes, D. P.; Pereira, J. S. F.; Mello, P. A.; Barin, J. S.; Knapp, G. Determination of halogens in coal after digestion using microwave-induced combustion technique. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 1865. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁶ Pereira, J. S. F.; Diehl, L. O.; Duarte, F. A.; Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Dressler V. L.; Flores, E. M. M. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. *Journal of Chromatography A* **2008**, *1213*, 249. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁷ Picoloto, R. S.; Doneda, M.; Flores, E. L. M.; Mesko, M. F.; Flores, E. M. M.; Mello, P. A. Simultaneous determination of bromine and iodine in milk powder for adult and infant nutrition by plasma based techniques after digestion using microwave-induced combustion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2015**, *107*, 86. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Mesko, M. F.; Toralles, I. G.; Hartwig, C. A.; Coelho Jr., G. S.; Muller, A. L. H.; Bizzi, C. A.; Mello, P. A. Bromine and Iodine Contents in Raw and Cooked Shrimp and Its Parts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2016**, *64*, 1817. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁹ Müller, A. L. H.; Müller, C. C.; Antes, F. G.; Barin, J. S.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M.; Müller, E. I. Determination of bromide, chloride and fluoride in cigarette tobacco by ion chromatography after microwave-induced combustion. *Analytical Letters* **2012**, *45*, 1004. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Müller, A. L. H.; Mello, P. A.; Mesko, M. F.; Duarte, F. A.; Dressler, V. L.; Müller, E. I.; Flores, E. M. M. Bromine and iodine determination in active pharmaceutical ingredients by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2012**, *27*, 1889. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Pereira, J. S. F.; Antes, F. G.; Diehl, L. O.; Knorr, C. L.; Mortari, S. R.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M. Microwave-induced combustion of carbon nanotubes for further halogens determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2010**, *25*, 1268. [[CrossRef](#)]
- ²² Mesko, M. F.; Toralles, Í. G.; Crizel, M. G.; Costa, V. C.; Pires, N. R. X.; Pereira, C. M. P.; 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* **2014**, *37*, 964. [[CrossRef](#)]
- ²³ Anton Paar GmbH. *Microwave Sample Preparation System, Software version v1.27-Synt*, Graz: Áustria, 2003.
- ²⁴ Hartwig, C. A.; Toralles, I. G.; Crizel, M. G.; Muller, A. L. H.; Picoloto, R. S.; Flores, E. M. M.; Mesko, M. F. Determination of bromine and iodine in shrimp and its parts by ICP-MS after decomposition using microwave-induced combustion. *Analytical Methods* **2014**, *6*, 7540. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Pereira, J. S. F.; Mello, P. A.; Moraes, D. P.; Duarte, F. A.; Dressler, V. L.; Knapp, G.; Flores, E. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2009**, *64*, 554. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Hou, X.; Yan, X. Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae. *The Science of Total Environment* **1998**, *222*, 141. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Haroun-Bouhedja, F.; Ellouali, M.; Sinquin, C.; Boisson-Vidal, C. Relationship between Sulfate Groups and Biological Activities of Fucans. *Thrombosis Research* **2000**, *100*, 453. [[CrossRef](#)]