

## **Determinação de Na, K, Ca e Mg em amostra de requeijão por técnicas de espectrometria atômica após solubilização em TMAH e digestão ácida com sistema de refluxo**

Leila Maria Neves Diniz<sup>1</sup>; Aline Lisboa Medina<sup>2</sup>; Anderson Schwingel Ribeiro<sup>2</sup>; Adriane Medeiros Nunes<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, LABMEQUI/PPGQ/CCQFA – leilaneves74@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, LABMEQUI/PPGQ/CCQFA

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas, LABMEQUI/PPGQ/CCQFA – adriane.mn@hotmail.com

### **1. INTRODUÇÃO**

O corpo humano necessita de uma série de substâncias para a manutenção do equilíbrio de todas as suas funções vitais. Dentre estas substâncias estão as vitaminas e os minerais, os quais se encontram amplamente distribuídos na natureza e que realizam uma variedade expressiva de funções metabólicas no organismo humano (WILLIAMS, 1997). Diversos são os alimentos ricos em tais substâncias, sendo o leite e seus derivados, como o requeijão, um constituinte importante e cada vez mais presente na dieta humana.

A legislação brasileira, por meio da Portaria nº 359, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, define requeijão como “o produto obtido pela fusão da massa coalhada, cozida ou não, dessorada e lavada”. Podem, ainda, ser adicionados condimentos, especiarias e/ou outras substâncias alimentícias (BRASIL, 1997).

O uso do sal em alimentos seja para conservação e/ou melhora do sabor é antigo, no entanto a quantidade desse aditivo no mesmo tem crescido, o que acarreta em uma alta ingestão de sódio. A necessidade nutricional de sódio para os seres humanos é pequena, 500 mg (cerca de 1,2 g de sal), porém ao analisar o consumo alimentar pessoal, as Pesquisas de Orçamentos Familiares (POF) de 2002–03 e 2008–09 mostraram que mais de 70% da população brasileira consumiam Na em excesso, estimando uma ingestão média diária de 12 g de sal (IBGE – POF, 2011). Devido a tal consumo excessivo, a Organização Mundial de Saúde definiu a quantidade de 5 g sal de cozinha (que corresponde a 2 g de Na) considerada a quantidade máxima saudável para ingestão diária (NAKASATO, 2004).

Dentro desse contexto foi firmado um acordo voluntário, em 2010, entre o Governo do Brasil e as Indústrias de Alimentos para reduzir o teor de sódio em dezesseis categorias de alimentos, e o requeijão encontra-se nessa relação. Esse acordo visa reduzir o consumo excessivo de sal, que está associado a uma série de doenças crônicas, como hipertensão arterial, doenças cardiovasculares, problemas renais e cânceres (FORMENTI, 2011).

Dessa forma, o objetivo desse trabalho é avaliar o uso do hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) (NOBREGA, 2006) na solubilização de requeijão e da digestão ácida com sistema de refluxo (dedo frio) (PINHEIRO, 2014), como preparo de amostra, para posterior determinação desse elemento controle (Na) e de elementos essenciais, como Ca, Mg e K pela técnica de espectrometria atômica em chama, e comparar os resultados obtidos com a metodologia oficial (AOAC, 1995; IAL, 2008) para a determinação de minerais.

## 2. METODOLOGIA

Ao iniciar as metodologias foi selecionado o requeijão tipo cheddar, pois esse possui a maior porcentagem de massa seca, 37%, ao comparar com os outros dois tipos disponíveis no comércio, tradicional (35%) e light (26%).

- *Digestão via seca (metodologia oficial):* pesou-se cerca de 2 g da amostra em cadinhos de porcelana que foram levados à estufa a 150°C por 1 hora, para retirar água e evitar formação de fumaça na mufla. Em seguida, o conjunto foi levado à mufla a 450°C por 4 horas para calcinar. Após esse tempo e resfriamento dos cadinhos, as cinzas foram umedecidas com 1 mL de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ) e secas em chapa aquecedora. Retornou-se os cadinhos à mufla por mais 4 horas a 450°C. Ao fim, notou-se que ocorreu a destruição total da matéria orgânica pela formação de cinzas brancas. Essas cinzas foram então dissolvidas com 2,5 mL de HCl concentrado e a solução foi transferida para vial de polipropileno de 50 mL; o volume foi completado a 20 mL com água deionizada.
- *Solubilização com TMAH:* pesou-se cerca de 100 mg de requeijão cheddar diretamente em vial de polipropileno (50 mL) e adicionou-se 180  $\mu\text{L}$  de TMAH, o conjunto foi deixado em repouso over-night (17-20 horas). Após esse tempo adicionou-se 300  $\mu\text{L}$  de tampão cloreto de cério e lantânio ( $\text{LaCl}_3$ ); o volume foi completado a 20 mL com água deionizada.
- *Digestão ácida com sistema de refluxo (dedo frio):* o dedo frio trata-se de um tubo de vidro acoplado aos tubos comerciais de digestão durante o procedimento de mineralização ácida com aquecimento. Nesse tubo, há circulação contínua de água com o objetivo de resfriar a parte superior do tubo digestor, o que causa desta forma o refluxo da solução. A condensação dos ácidos para dentro do tubo de digestão evita a necessidade de reposição destes reagentes durante o processo de mineralização das amostras, o que normalmente se faz necessário quando sistemas de digestão abertos são utilizados. Consequentemente, menos reagentes são consumidos e o risco de contaminação diminuído, o que justifica o uso destes sistemas de refluxo em procedimentos de preparação das amostras (FERREIRA, 2013). Na aplicação da metodologia proposta foi utilizado uma mistura de ácidos, nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Para tanto, o volume de  $\text{HNO}_3$  foi mantido constante (5 mL) e realizou-se um planejamento estatístico a fim de otimizar os outros parâmetros como, massa de amostra, volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tempo de digestão e temperatura do bloco. Ao fim da otimização os valores que mostraram melhores respostas, ou seja, melhores sinais foram: 875 mg de amostra, 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 horas (tempo digestão) a uma temperatura de 325°C. Ao final das 3 horas o sistema foi desligado e aguardou-se até a solução atingir a temperatura ambiente; em seguida a mesma foi transferida para um vial de polipropileno, adicionou-se 150  $\mu\text{L}$  de tampão  $\text{LaCl}_3$  e o volume foi completado a 50 mL com água deionizada.

Soluções padrão de Na, K, Ca e Mg foram diariamente preparadas a partir da diluição de soluções estoques contendo 1000 mg.L<sup>-1</sup> de cada elemento em água deionizada. As curvas de calibração foram construídas a partir desses padrões em concentrações que variaram entre 0,25 e 1,5 mg.L<sup>-1</sup> para Na e K; 1 e 4 mg.L<sup>-1</sup> para Ca e 0,1 e 0,4 mg.L<sup>-1</sup> para Mg. As determinações das concentrações de Na e K foram por espectrometria de emissão atômica com chama (F AES) e de Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O uso de TMAH no preparo de amostra mostrou-se simples, pois necessita apenas da adição do reagente à amostra, ou seja, não requer uso de equipamento no preparo, além do gasto de pequena quantidade do reagente. O uso de sistemas de refluxo possibilita a operação em temperaturas mais elevadas, reduzindo o tempo de preparo e minimizando os riscos de contaminação durante a análise. O mesmo não ocorre com a metodologia oficial que demanda um maior tempo de preparo e está propenso a perdas e contaminações.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 1, foi possível observar que os dois procedimentos propostos para determinação de Na, K Ca e Mg em amostra de requeijão, apresentaram resultados satisfatórios em relação a exatidão, pois quando comparados à metodologia oficial de preparo de amostras, as concentrações obtidas estão em concordância para os analitos em estudo, não apresentado diferenças significativas, como se verificou por meio do teste *t-student* (SKOOG, 2008) com 95% de confiança. Nesse contexto, verificou-se que resultados precisos foram obtidos, uma vez que os valores de RSD foram baixos.

**Tabela 1:** Resultados em concentração de Na, K, Ca e Mg encontrados para os três diferentes preparos de amostras de requeijão (n=3).

Preparo amostra	Concentração média ± sd, mg.g <sup>-1</sup> (RSD,%)			
	Na	K	Ca	Mg
TMAH	8,20±0,24(2,98%)	0,84±0,01(1,41%)	1,90±0,08(4,48%)	0,14±0,01(4,60%)
Digestão ácida (refluxo)	7,39±0,29(3,96%)	0,86±0,01(0,71%)	2,23±0,01(0,31%)	0,12±0,002(2,02%)
Mufila	8,74±0,17(1,91%)	0,81±0,01(0,88%)	2,01±0,13(6,40%)	0,13±0,001(1,09%)

sd = desvio padrão

### 4. CONCLUSÃO

As metodologias propostas apresentam diferentes comportamentos e complexidades ao executar, mas com os resultados obtidos foi possível mostrar que as duas metodologias propostas podem ser utilizadas na determinação de Na, K, Ca e Mg em requeijão.

O uso de TMAH é simples, não é necessário equipamento e requer pouca quantidade de amostra e reagente. A digestão em sistema de refluxo é uma digestão relativamente rápida, com menos gasto de reagente e pouca perda. Ao comparar com a metodologia oficial, os métodos propostos são simples, exatos e precisos, sendo adequados para utilização em análises de rotina.

Em posse de tais resultados, o trabalho terá continuidade com a aplicação das duas metodologias aos outros tipos de requeijão adquiridos no comércio, bem como, a tentativa de otimizar o tempo de solubilização no TMAH com o uso de banho ultrassônico.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WILLIAMS, S. R. **Fundamentos de nutrição e dietoterapia**. Porto Alegre: Artes Médicas, 1997. cap 8, p. 144-169.

BRASIL. MAPA. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Portaria nº 359/1997: **Regulamento Técnico para fixação de identidade e qualidade do requeijão cremoso ou requesón**. Brasília, DF MAPA, 1997. Acessado em 05 de junho de 2015. Online. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008–2009 - **Análise do Consumo Alimentar Pessoal no Brasil**. IBGE; 2011. NAKASATO, M. Sal e Hipertensão. **Revista brasileira de hipertensão**, Rio de Janeiro, v. 11, p. 95–97, 2004.

Ministério da Saúde. **Plano de redução de sódio em alimentos processados**. Acessado em 04 de julho de 2015. Online disponível em: <http://www.abia.org.br/anexos/CriteriosparamonitoramentoeavaliacaodoPlano27jan.pdf>.

NÓBREGA, J. A.; SANTOS, M. C.; SOUSA, R. A.; CADORE, S.; BARNES, R. M.; TATRO, M. Sample preparation in alkaline media. **Spectrochim. Acta**, Campinas, v. 61, p. 465-495, 2006.

PINHEIRO, A. C. A.; LISBOA, M. T.; RIBEIRO, A. S.; NUNES, A. M.; YAMASAKI, A. Avaliação da mineralização de arroz em sistema de refluxo para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn por FAAS. **Química Nova**, Pelotas, v. 37, n.1, p. 6-9, 2014.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of official analytical chemists**. Washington, D. C., chap. 50, p. 13, 1995.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo, 4ª edição, 1020 p., 2008.

FERREIRA, S. L. C.; SILVA, L. D. B.; JÚNIOR, M. M. S.; MATOS, G. D.; SANTOS, W. N. L. A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**, Bahia, v. 106, p. 307-310, 2013.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson, 2006. Cap. 7, p 135-145.