

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRA COM SOLUBILIZAÇÃO ALCALINA PARA DETERMINAÇÃO DE Cu, K, Na e Zn POR F AAS EM PÃO BISNAGUINHA

ANA CLAUDIA BEDUHN LUCKOW¹; DAISA HAKBART BONEMANN²;
ALEXANDER OSSANES DE SOUZA²; CAMILA CORREA PEREIRA²; ADRIANE
MEDEIROS NUNES³; ANDERSON S. RIBEIRO³

¹Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/CCQFA – anaclaudialuckow@yahoo.com.br

² Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/PPGQ/CCQFA – daisa_bonemann@yahoo.com.br;
camila.cpereira@hotmail.com; alexander.souza@hotmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/PPGQ/CCQFA – adriane.mn@hotmail.com;
andersonsch@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O consumo de alimentos saudáveis e que forneçam nutrientes necessários para o organismo vem crescendo. Isso ocorre, devido a procura de alimentos balanceados que evitem e melhorem alguns problemas de saúde, como por exemplo, a obesidade, diabetes, desnutrição e cardiopatias. O pão é considerado um dos alimentos formadores da base da pirâmide alimentar devido à sua alta concentração de carboidratos, sendo a principal fonte de energia, além de oferecer minerais e vitaminas ao organismo (GAYARDO, 2012).

Os minerais são elementos inorgânicos presentes nos alimentos e que, no organismo, exercem funções metabólicas importantes, como a ativação, regulação, transmissão e controle (WILLIANS, 1997). De modo geral, a deficiência de minerais no organismo pode ser suprida por meio de uma dieta balanceada, contudo, grande parcela da população está sujeita aos riscos associados a uma dieta contendo baixas ou elevadas concentrações de minerais (SILVA, 2012). O excesso de Na acarreta em doenças cardiovasculares, hipertensão arterial, entre outras (DIAS et al., 2015). O zinco na quantidade adequada, no organismo pode diminuir a produção de radicais livres do oxigênio e sua falta pode causar várias deficiências como nanismo, má cicatrização, cirrose hepática, menstruação irregular, depressão e deficiência no sistema imune dentre outras (DA SILVA, 2012). Já o Cu atua como cofator na atividade de várias enzimas, porém em quantidades elevadas é considerado potencialmente tóxico pode acarretar em disfunções no organismo (NUNES e FIORESI, 2016).

Para a determinação desses elementos em diferentes alimentos, algumas técnicas espectrométricas requerem que os analitos estejam livres em solução, para isso são necessários métodos de preparo de amostras eficientes. Uma das técnicas apropriadas para a quantificação é a espectrometria de absorção atômica em chama, que consiste em determinar a concentração de um analito em solução, utilizando como princípio a absorção e emissão da radiação (SKOOG, 2009).

Sendo assim, objetivo deste trabalho é desenvolver um método de solubilização alcalina utilizando hidróxido de tetrametilâmônio (TMAH), para determinação de Cu, Na, K e Zn presente em diferentes amostras de pão bisnaguinha pela técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) e emissão (F AES).

2. METODOLOGIA

Foram utilizadas seis amostras de pão bisnaguinhas provenientes de supermercados de Pelotas-RS, denominadas A, B e C (tradicionais), D (vitaminada), E (farinha integral) e F (farinha de cenoura e mandioquinha), as quais foram preparadas através da solubilização alcalina utilizando ultrassom, conforme metodologia descrita por Silva et al, (2012), levando em consideração o teor de umidade. Sendo assim, foram pesados, aproximadamente, 100 mg de cada amostra, em triplicata, em tubos de polipropileno (PP) e adicionou-se 500 µL de hidróxido de tetrametilâmônio (TMAH). Em seguida, colocou-se os tubos no ultrassom, na temperatura de 40 °C durante 30 minutos. Após o resfriamento, as amostras foram avolumadas a 15 mL com água desionizada..

Para comparação dos resultados e subsequente validação da metodologia proposta, realizou-se uma decomposição ácida no bloco digestor, aplicado a amostra A. Neste estudo, foram pesados, aproximadamente 100 mg de amostra, em triplicata, em tubos de digestão e adicionou-se 1 mL de ácido nítrico (HNO_3). Os tubos foram levados ao aquecimento no bloco digestor por 1 hora a 90 °C, em seguida adicionou-se 800 µL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e permaneceu por mais 1 hora no bloco digestor na mesma temperatura. Após o resfriamento das amostras a temperatura ambiente, estas foram transferidas para tubos de PP e avolumadas a 15 mL com água desionizada.

Todas as determinações foram feitas em um espectrometro de absorção atómica, da marca Perkin Elmer. Para a quantificação de Cu e Zn foi utilizado o modo absorção (FAAS) e Na e K o modo emissão (FAES).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros de mérito obtidos apresentaram limites de detecção (LD_m) e quantificação (LQ_m) do método de 0,073 e 0,24 mg kg⁻¹ para Cu; 0,003 e 0,011 mg kg⁻¹ para Na; 0,021 e 0,069 mg kg⁻¹ para K; 0,043 e 0,14 mg kg⁻¹, respectivamente, além de bons coeficientes de correlação linear, $R^2 > 0,99$. Todas as análises para o Cu ficaram abaixo do limite de detecção. Os resultados de concentrações para Na, K e Zn nas amostras estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de Na, K e Zn em amostras de bisnaguinhas (n=3)

Amostras	Concentração, $x \pm \text{SD}$ (RSD), mg kg ⁻¹		
	Na	K	Zn
A	3394 ± 48 (1,4)	1238 ± 24 (1,9)	< LD_m
B	2906 ± 41 (1,4)	1375 ± 33 (2,4)	< LD_m
C	3286 ± 19 (0,6)	1308 ± 10 (0,8)	< LD_m
D	3041 ± 63 (2,0)	1174 ± 15 (1,3)	< LD_m
E	2929 ± 72 (2,4)	2454 ± 58 (2,4)	< LD_m
F	3621 ± 60 (1,6)	1467 ± 34 (2,3)	23,6 ± 2,2 (9,36)

Valores expressos como média ± desvio padrão (desvio padrão relativo).

Observa-se que as amostras B, C, e D apresentam valores para Na de acordo com as informações nutricionais na embalagem que variam de 149 a 179 mg de Na em uma unidade e meia de bisnaguinha. As amostras A, E (integral) e F (com farinha de cenoura e mandioquinha) possuem valores superiores aos 189 mg de Na mencionados nos rótulos. As concentrações de Na demonstram que algumas indústrias brasileiras não estão reduzindo o nível de Na nos seus produtos conforme os acordos voluntários firmados entre a indústria de alimentos e o governo federal entre 2011 e 2013 que prevê a redução do teor de Na em alimentos até 2020 e existe a necessidade de um controle de qualidade pelos

órgãos responsáveis (SILVA et al., 2012). A ANVISA estabelece o máximo de 327 mg de K numa dieta de 100Kcal, assim a concentração de K nas amostras pode ser considerada boa. O recomendado é que as quantidades de Na e K consumido sejam equivalentes, pois a baixa concentração de K pode aumentar o risco de desenvolver hipertensão. Contudo, o pão tipo bisnaguinha não é consumido sozinho, em geral, é associado a outros alimentos que possuem elevada concentração de Na, o indivíduo pode facilmente ultrapassar a recomendação diária de que é de 5g de sal/dia que corresponde a 2000 mg de Na. Isso se torna preocupante uma vez que esse produto é consumido predominantemente por crianças, por ser de fácil mastigação e possuir sabor agradável, o que pode levar algumas crianças a desenvolver alterações em sua pressão arterial (DIAS et al., 2015).

A concentração de Zn para a maioria das amostras analisadas ficou abaixo do limite de detecção, com exceção da amostra F que apresentou concentração de 23,6 mg kg⁻¹. O Zn não pode ultrapassar 9 mg de dose ingerida diária, pois em excesso pode ser tóxico ao organismo e competir com outros minerais na absorção intestinal (FRANCO, 1999). As concentrações de Cu em todas as amostras ficaram abaixo do LD_m. Segundo as DRIs (*Dietary Reference Intakes*), as recomendações diárias para o Cu variam de 0,033 a 0,05 mg kg⁻¹ de peso corporal.

Para avaliar a exatidão do método de solubilização alcalina, foram realizados testes de adição de analito na amostra A em três diferentes concentrações para todos os analitos. Os resultados de recuperação variaram de 81 a 91 % para Cu; 81 a 96 % para Na; 110 a 118 % para K e de 80 a 91 % para o Zn, comprovando a exatidão do método desenvolvido. Além do teste de adição de analito, foi realizada a comparação de método com solubilização ácida, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Comparação de método para amostras de bisnaguinhas.

Método	Concentração, $x \pm SD$ (RSD), mg kg ⁻¹	
	Na	K
HNO ₃	3394 ± 39	1238 ± 24
TMAH	3496 ± 39	1255 ± 43

Valores expressos como média ± desvio padrão (desvio padrão relativo).

Os resultados obtidos não apresentaram diferença significativa a 95 % de confiança, comprovando que solubilização alcalina é um método eficiente de solubilizar as amostras de bisnaguinhas. A solubilização alcalina se apresentou como a melhor alternativa frente aos modos de mineralização convencional, permitindo a solubilização completa das amostras usando pequenas quantidades de TMAH e amostra nos dois métodos apresentados, baixa temperatura e curto tempo.

4. CONCLUSÕES

O método proposto de solubilização alcalina apresentou resultados precisos e exatos para quantificação de Cu, Na, K e Zn em amostras de pão do tipo bisnaguinha. Com isso, esse método desenvolvido contribuirá de forma significativa para auxiliar no controle desses metais, uma vez que os acordos voluntários firmados entre a indústria de alimentos e o governo federal entre 2011 e 2013 que prevê a redução do teor de Na em alimentos até 2020, para assegurar uma melhor qualidade dessas amostras para a saúde do consumidor.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DA SILVA, G. de S. C. **Ferro e zinco em pães industrializados.** 2012. Dissertação (mestrado em ciência de alimentos) - Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.
- DIAS, G. L. E.; MORAES, O. M. G.; CAMARA, A. O.; Determinação quantitativa da concentração de sódio em pães tipo bisnaguinha comercializados na cidade do Rio de Janeiro. **Revista Visa em Debate**, v. 3, p. 48-55, 2015.
- FRANCO, G. **Tabela de Composição Química de Alimentos.** Editora: Atheneu,
- GAYARDO, M.; COLLING, S. C.; ENSINA, T. C. S. **Desenvolvimento de pães bisnaguinhas com substituição de farinha de trigo por farinha de beterraba, isento de gordura hidrogenada com adição de estermid® .** Monografia (curso superior de tecnologia em alimentos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015
- MARTINS, C. A. **Informação alimentar e nutricional de sódio em rótulos de alimentos ultraprocessados prontos e semiprontos para o consumo comercializados no Brasil.** Florianópolis, 2012. Dissertação (Mestrado em Nutrição) – Programa de Pós-Graduação em Nutrição, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- NUNES, K. Z.; FIORESE, M. Efeitos tóxicos cardiovasculares do cobre. **Revista Salus Journal of Health Sciences.**; v.2, p.30-38, 2016.
- PENNER, S. B.; CAMPBELL, N. R. C.; CHOICKALINGAM, A.; ZARNKE, K.; VAN, B. V. Dietary sodium and cardiovascular outcomes: a rational approach. **Canadian Journal of Cardiology**, v. 23, p. 567-572, 2007.
- Rio de Janeiro, 1999.
- SILVA, C. S. DA.; NUNES, A. M.; ORESTE, E. Q.; ACUNHA, T. S.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of Sample Preparation Methods Based on Alkaline and Acid Solubilization for the Determination of Na and K in Meat Samples by Atomic Spectrometric Techniques. **Journal Brazilian Chemycal. Society**, v. 23, p. 1623-1629, 2012.
- SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, 8^a Edição. Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.
- WILLIANS, S. R. **Fundamentos de Nutrição e dietoterapia.** Porto Alegre: Ed: ArtMed; p. 668, 1997.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION, Geneva, Switzerland. WHO, 2013. Issues new guidance on dietary salt and potassium. Retrieved February 9, 2013. Acessado em 25 setembro 2017. Online. Disponível em:
http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2013/salt_potassium_20130131/en/index.html.