

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE MICRODECOMPOSIÇÃO ÁCIDA EM SISTEMA FECHADO APLICADO A SOPAS INSTANTÂNEAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR MIP OES

ANA CLAUDIA BEDUHN LUCKOW¹; DAISA HAKBART BONEMANN²; ALEXANDER OSSANES DE SOUZA²; CAMILA CORRÊA PEREIRA²; ANDERSON SCHWILGEL RIBEIRO²; ADRIANE MEDEIROS NUNES³

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

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

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

1. INTRODUÇÃO

Existe uma crescente busca por alimentos prontos ou semiprontos, que sejam, de fácil e rápido preparo, e que apresentem um sabor agradável (PELLERANO, 2014). Com isso, as indústrias buscam desenvolver alimentos de fácil consumo e que contenham os nutrientes necessários ao ser humano (LOUZADA, 2015). Nesse contexto, as sopas instantâneas são uma excelente alternativa, já que podem ser produzidas com macarrão e carnes (frango e bovina), além de apresentar diferentes sabores, tornando-se um atrativo ao consumidor (BÔA, 2017; KREJCOVÁ, 2007).

Com o surgimento de novos produtos que atendam às exigências do consumidor, se faz necessário conhecer a composição desses alimentos, principalmente a concentração dos elementos essenciais e potencialmente tóxicos. Para isso é necessário estudos de preparo de amostra, que tem por finalidade convertê-la em uma forma adequada para ser introduzida nos instrumentos analíticos (OLIVEIRA, 2003; KRUG, 2008). Os métodos relatados na literatura, geralmente utilizam uma grande quantidade de reagentes, que por fim geram um grande volume de resíduos (KREJCOVA, 2015; FEYZI et al., 2017). Com isso, tem-se buscado métodos que gerem uma menor quantidade de resíduos e que sejam simples, eficientes, robustos e baratos, atendendo alguns princípios da química verde. Os métodos de microdecomposição ácida em sistema fechado são uma excelente alternativa, pois permitem ultrapassar a temperatura de ebulição dos ácidos utilizados como, por exemplo, ácido nítrico, além de ser possível a adição de peróxido de hidrogênio, aumentando a eficiência de decomposição. Além disso, não há perdas de analitos por volatilização, por se tratar de um sistema fechado (BIZZI, 2010; MIRANDA, 2014).

Devido ao crescente consumo desse alimento por parte da população, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um método de microdecomposição ácida em sistema fechado para amostras de sopa instantânea para posterior quantificação de Cd, Fe e Mn por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).

2. METODOLOGIA

Foi adquirida uma amostra de sopa instantânea de carne com massa no comércio de Pelotas-RS, a qual foi cominuída em um mixer e em seguida, determinou-se o teor de umidade (LUTZ, 2018). O método de microdecomposição ácida em sistema fechado foi adaptado de Miranda et al. (2014). Foram otimizadas a quantidade de amostra (100, 150 e 200 mg) e o tempo de decomposição (1, 2 e 3 horas), já que a temperatura do bloco digestor e os tubos de vidro utilizados são inferiores aos apresentados no trabalho de referência.

Para os estudos pesou-se diretamente a amostra nos tubos de vidro, adicionou-se 1 mL de HNO_3 e 1 mL de H_2O_2 e deixou-se em repouso por 10 min, em seguida, os tubos foram colocados no bloco digestor (modelo 45600 COD reactor) sem aquecimento e então a temperatura foi aumentada gradativamente até 150 °C. O bloco digestor foi colocado em uma capela fechada, com uma abertura na altura dos tubos para que o ar frio entrasse e resfriasse a parte superior dos tubos, possibilitando assim uma melhor condensação do ácido e a diminuição da pressão interna nos tubos. As soluções resultantes, após resfriamento, foram transferidas para tubos de polipropileno e avolumadas a 20 mL com água desionizada. Para todas as otimizações realizou-se estudos do teor de acidez através de titulação e o teor de carbono residual. Para avaliar a exatidão do método foram realizados testes de adição de analito em três diferentes concentrações.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudos de otimização foram necessários para garantir a eficiência do método já que foram alterados alguns parâmetros sugeridos por Miranda et al. (2014). Além disso, esses estudos são importantes para atender as recomendações do fabricante de MIP OES, que é de 5% para acidez e abaixo de 3% para o teor de sólidos totais dissolvidos. (AGILENT TECHNOLOGIES, 2016)

Primeiramente, fez-se o estudo de massa de amostra e observou-se que não houve grandes variações na porcentagem do teor ácido (Figura 1A) utilizando 100 ou 200 mg de amostra para o tempo de 3 h de decomposição, já o teor de carbono residual ficou em torno de 0,04 % para todas as massas, por isso o gráfico não foi apresentado. Uma vez que não houve variação, passou-se para o segundo estudo, onde fixou-se a massa de amostra em 200 mg e variou-se o tempo em 1, 2 e 3 h. Dessa forma, com os resultados obtidos podemos verificar que o melhor tempo foi o de 3 h, já que apresentou menor porcentagem no teor de acidez (Figura 1B) e porcentagem de carbono residual (Figura 1C), mostrando uma maior decomposição da amostra. Não foram realizados testes de massas maiores para evitar riscos de explosão do sistema.

Durante o aquecimento, foi observado o despreendimento de vapores escuros proveniente da formação do NO_2 , o qual foi diminuindo durante o tempo de decomposição conforme o HNO_3 foi se regenerando promovendo um alívio da pressão interna dos tubos (THIEMANN, 2012; MIRANDA, 2014).

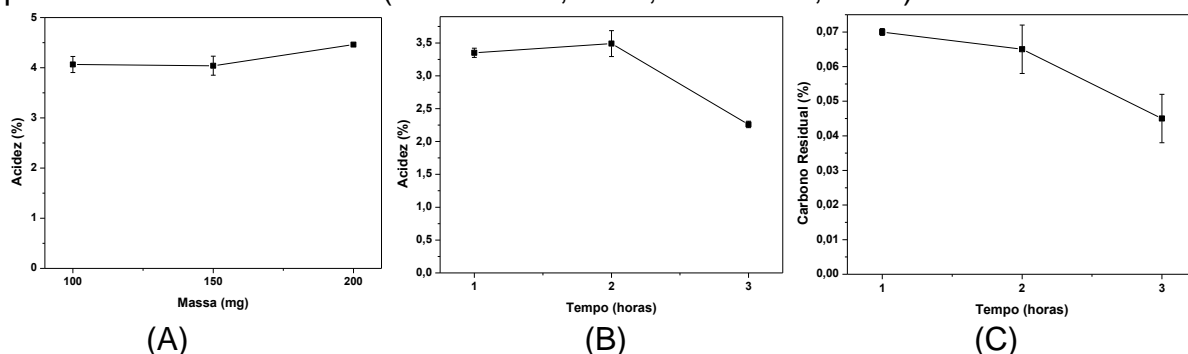


Figura 1: Resultados obtidos para o teor de acidez variando a massa de amostra (A), variando o tempo de decomposição (B) e para o teor de carbono residual variando o tempo de decomposição (C).

Os parâmetros de mérito obtidos para determinação de Cd, Fe e Mn por MIP OES na amostra de sopa instantânea, a partir do método proposto de microdecomposição ácida em sistema fechado estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de mérito para a determinação de Cd, Fe e Mn por MIP OES.

| Analito | a (L μg^{-1}) | R ² | LD _m (mg kg ⁻¹) | LQ _m (mg kg ⁻¹) |
|---------|------------------------------|----------------|---|---|
| Cd | 18,54 | 0,999 | 0,2991 | 0,9972 |
| Fe | 13,52 | 0,997 | 0,5705 | 1,9017 |
| Mn | 41,31 | 0,999 | 0,0437 | 0,146 |

a: coeficiente de correlação angular; R²: coeficiente correlação linear ao quadrado; LD(m): limite de detecção do método; LQ(m): limite de quantificação do método.

Com base nesses resultados pode-se observar que as curvas de calibração (50 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, Fe e Mn), apresentaram bons coeficientes de correlação linear ao quadrado ($R^2 > 0,99$). Foram obtidos baixos LDs para elementos estudados. Para avaliar a eficiência da microdecomposição ácida em sistema fechado foram realizados testes de adição de analito em três níveis de concentrações diferentes, e os resultados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados das concentrações dos testes de adição de analito para a microdecomposição ácida em sistema fechado.

| Analito | Adição (mg kg ⁻¹) | Concentração (mg kg ⁻¹) | Recuperação (%) |
|---------|-------------------------------|--|--------------------|
| Cd | Sem Adição | < LD _(m) | - |
| | 10 | 8,62 \pm 0,3 (3,5) | 86 |
| | 20 | 19,3 \pm 0,6 (3,1) | 97 |
| | 30 | 28,8 \pm 0,9 (3,1) | 96 |
| Fe | Sem Adição | 47,5 \pm 3,2 (6,7) | - |
| | 30 | 83,6 \pm 0,7 (0,8) | 120 |
| | 60 | 114,9 \pm 2,3 (2,0) | 112 |
| | 90 | 153,8 \pm 2,8 (1,8) | 118 |
| Mn | Sem Adição | 6 \pm 0,6 (9,3) | - |
| | 10 | 17 \pm 0,1 (0,6) | 106 |
| | 20 | 29 \pm 0,8 (2,8) | 111 |
| | 30 | 39 \pm 1,6 (4,0) | 110 |

Concentração expressa em x: média (mg kg⁻¹); sd: desvio padrão (mg kg⁻¹); RSD: desvio padrão relativo (%); < LD(m): valores abaixo do limite de detecção do método.

De acordo com os valores apresentados observa-se que a faixa de recuperação dos analitos variou de 86 a 120 %. Já os valores de RSD médio ficaram abaixo de 9,3 %, garantindo a repetibilidade para os analitos investigados.

4. CONCLUSÕES

O método de preparo de amostra proposto para a decomposição da amostra de sopa instantânea mostrou-se preciso e exato, com bons valores de recuperação no teste de adição de analito. Além disso, é um método simples, com boa repetibilidade e de baixo custo devido ao pequeno volume de reagentes utilizado para decompor as amostras. Este trabalho ainda está em fase de desenvolvimento, assim posteriormente serão realizados testes para determinação de mais elementos, validação do método através de um método comparativo, bem como a aplicação do mesmo a diferentes tipos de sopas instantâneas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGILENT TECHNOLOGIES. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) - Application. 167 p. 2016.

BIZZI, C. A., FLORES, E. M. M., PICOLOTO, R. S., BARIN, J. S., NÓBREGA, J. A. Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid. **Analytical Methods**. v. 2, p. 734-738, 2010.

BÔA, V. R. F. **Avaliação de produtos industrializados quanto ao uso de aditivos alimentares**. 2017. Monografia (Especialista em Gestão da Produção de Refeições Saudáveis) – Faculdade de Ciências da saúde. Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

FEYZI, Y.; MALEKIRAD, A.; FAZILATE, M.; SALAVATIZ, H.; HABIBOLLAHIZ, S.; REZAEI, M. Metals that are Important for Food Safety control of bread Product. **Advances in Bioresarch**. v. 8, p. 111-116, 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4ª ed. (1ª Edição digital), p. 1020, 2008.

KREJCOVÁ, A.; CERNOHORSKÝ, T.; MEIXNER, D. Elemental Analysis of instant soups and seasoning mixtures by ICP-OES. **Food Chemistry**. v. 105, p. 242-247, 2007.

KRUG, F. J.; **Métodos de preparo de amostras**. Piracicaba: 1ª ed., 2008.

LOUZADA, M. L. da C.; MARTINS, A. P. B.; CANELLA, D. S.; BARALDI, L. G.; LEVY, R. B.; CLARO, R. M.; MOUBARAC, J. C.; CANNON, G.; MONTEIRO, C. A. Alimentos ultraprocessados e perfil nutricional nutricional da dieta no Brasil. **Revista Saúde Pública**. v. 49, p. 1-11. 2015.

MIRANDA, K.; PEREIRA, E. R. F.; NETO, J. A. G. A. New closed-vessel conductively heated digestion system: fostering plant analysis by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **The Royal Society of chemistry**. v. 29, p. 825-831, 2014.

OLIVEIRA, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. **Journal Brazilian Chemical Society**. v. 14, p. 174-182, 2003.

POLLERANO, J. A.; **Embalados e prontos para comer: Relações de consumo e incorporação de alimentos industrializados**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências Sociais), Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, São Paulo, 2014.

THIEMANN, M., SCHEIBLER, E., WEIGAND, K. W. Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. v. 24, p. 177-225, 2012.