

DETERMINAÇÃO DE Ca, Cr, Hg, K E Li EM AMOSTRAS DE SOPAS INSTANTÂNEAS POR MIP OES APÓS DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA EM SISTEMA FECHADO DE BAIXA PRESSÃO.

ANA CLAUDIA BEDUHN LUCKOW¹; DAISA H. BONEMANN²; ALEXANDER O. DE SOUZA²; CAMILA C. PEREIRA²; ANDERSON S. RIBEIRO²; ADRIANE MEDEIROS NUNES³

¹Universidade Federal de Pelotas – anaclaudialuckow@yahoo.com.br

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

³Universidade Federal de Pelotas – adriane.mn@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

A busca por alimentos prontos ou semi prontos tem crescido nos últimos anos, uma vez que são de fácil e rápido preparo, os quais apresentem um sabor agradável e preço acessível são os mais procurados. Com isso, as indústrias vem buscando desenvolver alimentos que atendam a essas características e contenham, em suas formulações, os nutrientes que complementam uma dieta balanceada ao ser humano, já que estes são desenvolvidos com o intuito de substituir refeições (LOUZADA, 2015). Dentre esses alimentos, as sopas instantâneas são uma excelente alternativa, já que podem ser produzidas com macarrão, carnes (frango e bovina), vegetais ou legumes (espinafre, cebola, entre outros), arroz, corantes e conservantes. Esses ingredientes passam por um processo de liofilização, o qual elimina a água por sublimação, ocorrendo à desidratação. No entanto, com uma perda mínima dos nutrientes uma rápida reidratação do produto seco é possível, obtendo-se novamente o aspecto semelhante dos ingredientes (BÔA, 2017; KREJCOVÁ, 2007).

Diante da crescente demanda por novos produtos que ofereçam praticidade e atendam às exigências do consumidor, se faz necessário conhecer a composição desses alimentos, principalmente a concentração dos elementos essenciais e potencialmente tóxicos. Para isso, são necessários estudos de preparo de amostra, que têm 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 grandes quantidades de reagentes, que por fim geram um grande volume de resíduos (KREJCOVA, 2015; FEYZI et al., 2017). Com isso, busca-se métodos que gerem uma menor quantidade de resíduos e que sejam simples, eficientes, robustos e de custo relativamente baixo, atendendo alguns princípios da química verde. Os métodos de decomposição ácida em sistema fechado são uma excelente alternativa, pois permitem ultrapassar a temperatura de ebulição dos reagentes. Além disso, não há perdas de analitos por volatilização, por se tratar de um sistema fechado, bem como caracterizam-se por usar uma menor massa de amostra na presença de uma quantidade reduzida de reagentes (BIZZI, 2010; MIRANDA, 2014).

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um método de decomposição ácida para amostras de sopas instantâneas utilizando um sistema fechado de baixa pressão para determinação de Ca, Cr, Hg, K e Li pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).

2. METODOLOGIA

Foram adquiridas seis amostras de sopas instantâneas no comércio de Pelotas-RS, denominadas A (carne com massa), B (galinha com arroz), C (legumes

com massa), D (cebola) e E (queijo), as quais foram cominuídas em um mixer e homogeneizadas. Em seguida, determinou-se o teor de umidade nas amostras conforme descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2018). Para a decomposição das amostras, pesou-se, diretamente, 200 mg da amostra A nos tubos reacionais de borosilicato, seguido da adição de 1 mL de HNO_3 e 1 mL de H_2O_2 . Posteriormente, os tubos foram fechados e deixados em repouso por 10 min, em seguida, foram colocados no bloco digestor (modelo 45600 COD reactor) sem aquecimento e então a temperatura foi aumentada gradativamente até 150°C , permanecendo nesta temperatura por 3 horas. O bloco digestor foi disposto em uma capela com um dispositivo projetado para entrada de ar frio sob a parte superior dos frascos reacionais, propiciando a regeneração/condensação do HNO_3 , bem como o alívio da pressão interna dos tubos.

Após o tempo de decomposição e o resfriamento, as soluções resultantes, foram transferidas para frascos de polipropileno (PP) e avolumadas a 20 mL com água desionizada. Para avaliar a exatidão do método o mesmo procedimento foi aplicado para as soluções com misturas de 100 mg da amostra A com 100 mg de material de referência certificado (CRM) de farelo de arroz 1568a para o Ca e K. Para os demais elementos foram realizados testes de adição de analito em três diferentes concentrações em relação a faixa linear das curvas analíticas obtidas pelo MIP OES. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Ca, Cr, Hg, K e Li nas amostras de sopa instantânea por MIP OES estão apresentados na Tabela 1. Com base nesses resultados, é possível verificar que as curvas de calibração para todos os analitos apresentaram bons coeficientes de correlação linear ao quadrado, $R^2 > 0,99$, bem como limites de detecção do método (LD_m), limite de quantificação (LQ_m) e sensibilidades adequadas para atender ao objetivo que o trabalho se propõe.

Tabela 1: Parâmetros de mérito para a determinação dos analitos por MIP OES.

| Analito | Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$) | a ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$) | R^2 | LD _m (mg kg^{-1}) | LQ _m (mg kg^{-1}) |
|---------|--|---------------------------------------|-------|--|--|
| Ca | 25 - 200 | 419,81 | 0,992 | 0,017 | 0,058 |
| Cr | 25 - 200 | 38,63 | 0,999 | 0,001 | 0,003 |
| Hg | 25 - 200 | 95,99 | 0,999 | 0,017 | 0,057 |
| K | 525 - 5200 | 235,37 | 0,995 | 0,012 | 0,036 |
| Li | 25 - 200 | 154,92 | 0,998 | 0,001 | 0,004 |

a: coeficiente de correlação angular; R^2 : coeficiente correlação linear ao quadrado; LD(m): limite de detecção do método; LQ(m): limite de quantificação do método.

Ao avaliar a exatidão do método, por meio do teste de Adição de analito com concentrações adicionadas de 10, 20, 30 mg kg^{-1} para Cr e Li, as recuperações variaram de 111 a 118 %. Para Hg, foram adicionadas concentrações de 20, 30 e 40 mg kg^{-1} e as recuperações variaram entre 115 e 120 %. Já para os elementos Ca e K, foi necessário utilizar CRM para avaliar a exatidão, pois por se tratar de um sistema fechado, o volume de reagentes e a massa utilizada são limitados de acordo com o volume interno dos tubos de borosilicato utilizados a fim de evitar explosões do sistema. Sendo assim, foram adicionados 100 mg de CRM, o correspondente a 420 e 566 mg kg^{-1} apra Ca e K, respectivamente, obtendo recuperações entre 86 e

109 %. Além disso, foi possível verificar uma boa reprodutibilidade dos resultados, já que em média os valores de desvio padrão relativos (RSD) obtidos para todos analitos estudados ficaram menores que 10,0 %, garantindo assim, a confiabilidade dos resultados. A Tabela 2 apresenta as concentrações de Ca, Cr e K nas amostras de sopas instantâneas obtidas por MIP OES.

Tabela 2: Concentração de Ca, Cr e K nas amostras A, B, C, D e E por MIP OES

| Amostras | Concentração $x \pm sd$, mg kg^{-1} (RSD, %) | | |
|----------|--|-----------------------|---------------------|
| | Ca | Cr | K |
| A | $414 \pm 9,1$ (2,2) | < LDm | $184 \pm 4,8$ (2,6) |
| B | $469 \pm 13,4$ (2,8) | $0,41 \pm 0,01$ (2,4) | $48 \pm 4,5$ (9,3) |
| C | $566 \pm 33,8$ (6,0) | $0,72 \pm 0,01$ (1,4) | $139 \pm 9,5$ (6,8) |
| D | $2440 \pm 86,8$ (3,5) | $1,03 \pm 0,10$ (9,7) | $252 \pm 8,7$ (3,4) |
| E | $5322 \pm 123,7$ (2,3) | $0,53 \pm 0,01$ (1,8) | $113 \pm 1,8$ (1,6) |

Concentração expressa em x: média (mg kg^{-1}); sd: desvio padrão (mg kg^{-1}); RSD: desvio padrão relativo (%); < LD(m): limite de detecção do método;

A concentração de Hg em todas as amostras ficou abaixo do LDm, o que é um resultado esperado por se tratar de um elemento potencialmente tóxico à saúde humana, sendo o limite máximo permitido de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ por dia. Para Cr a amostra A ficou abaixo do LDm e as demais amostras analisadas apresentaram baixas concentrações do analito, sendo o limite estabelecido pela legislação brasileira de 0,2 mg por dia. Sendo assim a concentração desses elementos nas amostras analisadas não apresentam riscos para os consumidores (ANVISA, 2013; ARAÚJO, 2007).

A concentração para Li em todas as amostras ficou abaixo do LDm. A maior concentração de Ca foi determinada na amostra E, o que pode ser atribuído à presença de queijo em sua formulação, os quais possuem alto teor de Ca em sua composição, 875 mg em 100g, de acordo com a TACO. O valor recomendado de ingestão diária para Ca é de 1000 mg para uma pessoa adulta. Já a amostra D com sabor de cebola, apresentou a maior concentração de K, o que pode ser atribuída ao fato das plantas possuírem um alto teor desse elemento em sua composição (ROSS, 2011; CUPPARI, 2010). Para o K, o valor recomendado de ingestão é de 4,7 g/dia para adultos. Observa-se que esses elementos estão presentes nas amostras em baixas concentrações, principalmente ao relacionar as concentrações obtidas para 17g de sopa (quantidade indicada na tabela nutricional da embalagem), pois é possível observar que esse alimento não contribui de forma efetiva para ingestão diária recomendada, sendo necessário o consumo de outros alimentos para complementar uma dieta saudável.

4. CONCLUSÕES

O método de preparo de amostra proposto para a decomposição das amostras de sopas instantânea mostrou-se preciso e exato, com bons valores de recuperação no teste de adição de analito e com a utilização do CRM. Além disso, se trata de um método simples, com boa repetibilidade e de baixo custo, devido ao pequeno volume de reagentes utilizado na decomposição. Além do mais, observa-se que a amostra não apresenta riscos em relação aos elementos potencialmente tóxicos. No entanto, apresentaram concentrações inferiores aos valores recomendadas de ingestão diária, demonstrando que esse produto é complementar

para uma dieta saudável, porém se faz necessária a ingestão de outros alimentos para suprir as necessidades no organismo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. **Ministério da Saúde**. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013.

ARAUJO, R. G. O. **Otimização de métodos analíticos e caracterização da farinha de trigo refinada: uma contribuição à Tabela Brasileira de Composição de Alimentos 2007**. Maio de 2007. Tese (Doutorado em Química Analítica). Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia.

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.

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

CUPPARI, L.; BAZANELLI, A. P.; **Potássio**. São Paulo: ILSI Brasil – International Life Sciences Institute do Brasil, 2010.

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 Bioresearch**. v. 8, p. 111-116, 2017.

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.

ROSS, A. C.; TAYLOR, C. L.; YAKTINE, A. L.; VALLE H. B. D.; **Dietary Reference Intakes for Calcium and vitamin D**. Washington: DC 200001, 2011.