

## DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS E FRAÇÕES BIOACESSÍVEIS DE Ba, Cu E Zn EM GRÃO-DE-BICO POR MIP OES

SABRINA HARTER SCHERDIEN<sup>1</sup>; DAISA HAKBART BONEMANN<sup>2</sup>;  
ANA CLAUDIA BEDUHN LUCKOW<sup>2</sup>; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – sabrinascherdien@gmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas – daisa\_bonemann@yahoo.com.br;*  
*anaclaudialuckow@yahoo.com.br*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas – andersonsch@hotmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

A procura por alimentos alternativos por pessoas que apresentam restrição alimentar ou optam por dietas vegetarianas têm crescido. Dentre esses alimentos, as leguminosas têm se destacado, pois apresentam em suas composições nutrientes essenciais para a manutenção do organismo humano (KAFAOGLU, 2014).

O grão-de-bico vem ganhando destaque, dentre as leguminosas, pois é considerada uma boa fonte de proteínas, fibras, carboidratos e gorduras, além de elementos essenciais. No entanto, suas características nutricionais podem variar dependendo de fatores climáticos, sistema de cultivo, região de produção, nutrientes disponíveis no solo, utilização de fertilizantes e agrotóxicos e a capacidade de absorção pela planta e consequentemente da disponibilidade para o grão (KAFAOGLU, 2014; SIMSEK, 2015; ERDOGAN, 2005).

Sendo assim, se torna necessário o monitoramento das concentrações dos nutrientes no grão-de-bico, sejam essenciais ou potencialmente tóxicos. Porém, na maioria das vezes a concentração total mensurada em alimentos não nos da a real informação nutricional, pois nem sempre os nutrientes presentes são totalmente absorvidos pelo corpo humano. Desta forma estudos de bioacessibilidade se fazem necessários, uma vez que a fração bioacessível é dita como a parte do componente ou elemento a qual é liberada do alimento e se torna solúvel no trato gastrointestinal, para absorção pelo epitélio intestinal (MINEKUS, 2014; PEREIRA, 2018).

Com isso, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação das concentrações totais e das frações bioacessíveis dos elementos Ba, Cu e Zn em amostras de grão-de-bico cozido utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por microondas (MIP OES).

### 2. METODOLOGIA

Foram adquiridas no comércio local de Pelotas, três amostras de grão-de-bico, as quais foram denominadas nesse trabalho de: A, B e C.

Para a avaliação das concentrações totais, as amostras foram submetidas a um procedimento de cocção, o qual foi executado conforme as instruções descritas na embalagem. Todo esse procedimento foi realizado em bêqueres previamente descontaminados em banho de  $\text{HNO}_3$  10 % (v/v).

Todas as amostras foram moidas em um mixer de uso doméstico para que fosse garantida a máxima homogeneidade possível.

Para as determinações das concentrações totais nas amostras, pesou-se diretamente em tudos de decomposição cerca de 3,0 g de amostra, referente a 1,0 g da massa seca, e adicionou-se 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  40 % (v/v). Posteriormente,

colocou-se no bloco digestor e o sistema de refluxo foi acoplado. As soluções permaneceram por 4 h no bloco com a temperatura de aquecimento de 200 °C, após esse período deixou-se esfriar e adicionou-se 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (v/v) por mais 1 h. Ao final, as soluções resultantes foram transferidas para frascos de polipropileno e avolumadas a 50 mL com água desionizada.

Para as determinações das concentrações dos analitos na fração bioacessível, utilizou-se o processo de digestão *in vitro*, no qual é realizada uma simulação das três principais etapas do sistema digestivo humano, o qual foi adaptado de MINEKUS et al. (2014).

Sendo assim, foram pesados aproximadamente 5,0 g de amostra diretamente em frascos de polipropileno. Para a simulação da primeira etapa, adicionou-se 4,0 mL de saliva sintética e 1,0 mL de CaCl<sub>2</sub> 7,5 mmol L<sup>-1</sup>, ajustando-se o pH da solução para 7,0 com a adição de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, seguidamente as amostras foram levadas ao banho Dubnoff a uma temperatura de 37 °C e agitação, durante 10 min. Na segunda etapa, foram adicionados 9,1 mL de suco gástrico sintético, 700 µL de CaCl<sub>2</sub> 2,0 mmol L<sup>-1</sup> e ajustou-se o pH a 3,0 com HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, logo após as amostras foram levadas novamente ao banho Dubnoff, com aquecimento a 37 °C e agitação por 2 h. Na terceira etapa, adicionou-se 18,5 mL de suco intestinal sintético, 1,35 mL de CaCl<sub>2</sub> 9 mmol L<sup>-1</sup> e ajustou-se o pH para 7,0 com a adição de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, por fim, encaminhou-se as soluções novamente ao banho Dubnoff por mais 2 h.

Posteriormente, as soluções resultantes foram colocadas em banho de gelo por 20 min para inativação da atividade enzimática. Após foram centrifugadas por 10 min a 10.000 RPM para separação da fração bioacessível (sobrenadante), a qual foi utilizada para determinação dos analitos por MIP OES. Já a fração não bioacessível (parte sólida), foi submetida ao mesmo tratamento de amostra empregado nas determinações totais descrito acima, a fim de avaliar a exatidão dos resultados pelo balanço de massas, conforme trabalho realizado por SOUZA et al. (2019).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 1 e 2 é possível observar os parâmetros de mérito obtidos para as determinações totais e frações bioacessíveis, respectivamente. Foram obtidos bons coeficientes de correlação linear ao quadrado, além de bons limites de detecção (LD<sub>m</sub>) e quantificação (LQ<sub>m</sub>).

Tabela 1. Parâmetros de mérito para as determinações totais por MIP OES.

Analito	Faixa Linear (µg L <sup>-1</sup> )	<i>a</i> (L µg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	LD <sub>m</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	LQ <sub>m</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )
Ba	25 – 200	796,82	0,999	0,0009	0,0032
Cu	25 – 200	248,67	0,998	0,0022	0,0075
Zn	25 – 200	49,45	0,999	0,0088	0,0294

*a*: coeficiente de correlação angular da curva; R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação linear ao quadrado; LD<sub>m</sub>: limite de detecção do método; LQ<sub>m</sub>: limite de quantificação do método.

**Tabela 2. Parâmetros de mérito para as frações bioacessíveis por MIP OES.**

Analito	Faixa Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$a$ ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$\text{LD}_m$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{LQ}_m$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Ba	25 – 200	259,57	0,998	0,0029	0,0097
Cu	25 – 200	198,36	0,998	0,0022	0,0076
Zn	25 – 200	15,37	0,997	0,0840	0,2800

$a$ : coeficiente de correlação angular da curva;  $R^2$ : coeficiente de correlação linear ao quadrado;  $\text{LD}_m$ : limite de detecção do método;  $\text{LQ}_m$ : limite de quantificação do método.

Na Tabela 3, estão apresentados os resultados das concentrações da amostra A na fração bioacessível (FBA) e na fração não bioacessível (FNB), as quais devem apresentar no somatório das frações o valor próximo dos obtidos na concentração total (CT).

**Tabela 3. Concentrações totais, bioacessíveis e não bioacessíveis da amostra A.**

Analito	Concentração $\pm$ SD ( $\text{mg kg}^{-1}$ )				
	CT	FBA	% FBA	FNB	% FNB
Ba	$0,435 \pm 0,014$	$0,239 \pm 0,003$	55	$0,266 \pm 0,017$	61
Cu	$2,22 \pm 0,15$	$0,41 \pm 0,002$	18	$2,13 \pm 0,13$	96
Zn	$14,01 \pm 0,96$	$8,3 \pm 0,3$	58	$6,9 \pm 0,6$	49

Média  $\pm$  desvio-padrão; CT = concentração total; FBA = concentração bioacessível; % FBA = porcentagem fração bioacessível; FNB = concentração não bioacessível; % FNB = porcentagem fração não bioacessível.

Ao observar os resultados apresentados na Tabela 3, verifica-se uma recuperação variando de 107 a 116 %, comprovando a exatidão do método pelo balanço de massas. Já os resultados obtidos para as demais amostras estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4. Concentrações totais e bioacessíveis das amostras B e C.**

Analito	Concentração $\pm$ SD ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			Amostra C		
	Amostra B	Amostra C	% FBA	Amostra B	Amostra C	%FBA
	CT	FBA	% FBA	CT	FBA	%FBA
Ba	$0,72 \pm 0,03$	$0,138 \pm 0,009$	19	$0,58 \pm 0,04$	$0,173 \pm 0,014$	30
Cu	$1,99 \pm 0,12$	$0,357 \pm 0,013$	18	$2,14 \pm 0,04$	$0,077 \pm 0,003$	4
Zn	$11,36 \pm 0,36$	$4,25 \pm 0,24$	37	$11,67 \pm 0,13$	$3,38 \pm 0,06$	29

Média  $\pm$  desvio-padrão; CT = concentração total; FBA = concentração bioacessível; % FBA = porcentagem fração bioacessível.

Com o intuito de avaliar os benefícios e possíveis riscos das concentrações encontradas, correlacionou-se com o limite diário médio de ingestão recomendado para Cu e Zn, os quais são de: 0,9 e 9 mg, respectivamente, considerando homens e mulheres de diferentes faixas etárias (INSTITUTE OF MEDICINE, 2011). Enquanto para o Ba, considerou-se o valor máximo permitido de 500 mg (AZEVEDO, 2003).

Convertendo as concentrações encontradas nas três amostras para mg/100 g, é possível observar que as concentrações bioacessíveis para todos os elementos ficaram abaixo do limite diário estabelecido. O mesmo foi observado para o valor máximo permitido. Com isso, evidencia-se que as amostras de grão-de-bico são parte de uma dieta complementar, no entanto são necessárias outras fontes nutricionais durante o dia. Também foi possível observar que a concentração de Ba, que é um elemento potencialmente tóxico, não oferece riscos à saúde do consumidor.

## 4. CONCLUSÕES

Foi possível observar que o grão-de-bico fornece elementos essenciais ao organismo humano. No entanto, não supre toda quantidade necessária para o consumo diária para os elementos Cu e Zn, considerados essenciais ao organismo, sendo portanto, necessária a ingestão de outras fontes nutricionais durante o dia. Para o Ba, que é considerado um elemento potencialmente tóxico, as frações bioacessíveis se mostraram inferiores ao valor máximo permitido, desta forma não se tornando um risco iminente a saúde humana.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Atheneu, p. 554, 2003.
- ERDOGAN, S.; ERDEMOGLU, S. B.; KAYA, S. Optimization of microwave digestion for determination of Fe, Zn, Mn and Cu in various legumes by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of the Science of Food and Agriculture.** v.86, p 226-232, 2005.
- INSTITUTE OF MEDICINE, 2011. **Dietary Reference Intakes (DRIs).** Acessado em 10 set. 2019. Online. Disponível em: [http://nationalacademies.org/hmd/~/media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRI-Tables/6\\_%20Elements%20Summary.pdf?la=en](http://nationalacademies.org/hmd/~/media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRI-Tables/6_%20Elements%20Summary.pdf?la=en)
- KAFAOGLU, B.; FISHER, A.; HILL, S.; KARA, D. Chemometric evaluation of trace metal concentration in some nuts and seeds. **Food Additives & Contaminants: Part A**, 2014. London, v.31, p 1529-1538, 2014.
- MINEKUS, M.; ALMINGER, M.; WICKHAM, M. S. J.; WEITSCHIES, W.; BRODKORB, A.; A standardised static *in vitro* digestion method suitable for food – an international consensus. **Food Function**, v. 5, p. 1113-1124, 2014.
- PEREIRA, C. C.; SILVA, N. E.; SOUZA, O. A.; VIEIRA, A. M.; RIBEIRO, S. A.; CADORE, S.; Evaluation of the bioaccessibility of minerals from blackberries, raspberries, blueberries and strawberries. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 68, p. 73-78, 2018a.
- SIMSEK, S.; HERKEN, E. N.; OVANDO-MARTINEZ, M. Chemical composition, nutritional value and *in vitro* starch digestibility of roasted chickpeas. **Society of Chemical Industry**, v.96, p 2896-2905, 2015.
- SOUZA, O. A.; PEREIRA, C. C.; HELING, A. I.; RIBEIRO, S. A.; VIEIRA, A. M.; CADORE, S.; Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in infant cereals by MIP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.77, p. 60-65, 2019.