

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA ANÁLISE ELEMENTAR EM IOGURTE POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS

KARINE FLORES VILKE¹; YASMIN RIBEIRO BLOEDORN²; JÉSSICA DA ROSA PORTO³; CHARLIE GUIMARÃES GOMES⁴; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO⁵; ADRIANE MEDEIROS NUNES⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – karinevilke41@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – yasminbloedorn@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – jporto8.jp@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – charlieggomesii@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – andersonsch@hotmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – adriane.mn@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O iogurte é um alimento lácteo altamente nutritivo, muito consumido devido as suas características como sabor, textura, apresentando diversos benefícios a saúde humana, como diminuição dos níveis de colesterol no sangue, melhora o sistema imunológico, fortalece a saúde dos ossos, auxiliando também no controle do peso (GAHRUIE *et al.*, 2015; NERA, 2004).

Este derivado de leite contribui consideravelmente para a ingestão de nutrientes como proteínas e vitaminas, por exemplo B2 e B12, além minerais como cálcio, magnésio e zinco (STARSKA *et al.*, 2011; ABDULKHALIQ *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013; REY-CRESPO *et al.*, 2013).

Desta forma, é de suma importância a análise desse tipo de produto, principalmente a análise elementar. Para a realização de uma análise química, a amostra necessita ser submetida a um preparo apropriado (KRUG, 2010). O método de preparo deve apresentar baixo consumo de reagentes, facilidade, além disso, possuir mínima contaminação e baixa geração de resíduos (NIU *et al.*, 2018).

A utilização do planejamento é muito importante para designar um conjunto de experimentos analíticos de um método que, ao serem aplicado, produzem a melhor resposta garantindo a este, maior sensibilidade e melhores característica (BEZERRA *et al.*, 2008). Esses tipos de planejamentos são especialmente essenciais no início de um estudo experimental, já que proporcionam realizar a seleção de variáveis evidenciando as mais significativas e quantificando suas interações (NOVAES *et al.*, 2017).

Dentro as técnicas utilizadas para determinação elementar, a Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), tem sido utilizada para determinação de minerais em diferentes alimentos. A técnica se caracteriza por permitir uma análise multielementar, além de ser considerada como uma técnica de baixo custo operacional, uma vez que a manutenção do plasma ocorre por meio do gás nitrogênio, o qual é convertido por meio de um gerador de nitrogênio que capta o ar atmosférico (JACOBS *et al.*, 2021).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método de análise baseado em um estudo de planejamento fatorial, onde diferentes condições de trabalho foram testadas, encontrando assim uma condição compromisso para a análise elementar em amostras de iogurte através da técnica de MIP OES.

2. METODOLOGIA

Para realizar o planejamento, foi adquirido iogurtes no comércio local de Pelotas/RS, onde foram acondicionadas em tubos de polipropileno (PP) a -16°C até o momento de cada decomposição.

Para a preparação das amostras, pesou-se 2,1 gramas de iogurte diretamente em tubos de borossilicato, após adicionou-se 3,05 mL de HNO_3 , sendo este um ácido com elevado poder oxidante a quente, o que permite a completa dissolução das amostras, consequentemente quebrando as ligações químicas e liberando os componentes para a solução. Após, levou-se os tubos para o bloco digestor acoplado ao sistema de refluxo a uma temperatura de 100°C por 60 minutos. Nesse pré-tempo, o ácido nítrico inicia a dissolução dos constituintes da amostra, mas não permite uma oxidação completa.

Após o pré-tempo, adicionou-se 1,95 mL de H_2O_2 em cada tubo, o peróxido de hidrogênio reage também como um agente oxidante, utilizado para aumentar o poder de oxidação do meio, permitindo a completa decomposição da matriz. Para esta etapa aumentou-se a temperatura dos tubos para 155°C por 102 minutos, essa elevação da temperatura auxilia na aceleração das reações químicas, incluindo a oxidação dos componentes da amostra, ajudando a garantir a eficiência desta etapa.

Ao fim da decomposição, as amostras foram avolumadas a 25 mL com água deionizada, filtradas e analisadas por MIP OES para determinação dos elementos essenciais.

Para a obtenção da melhor condição experimental durante a etapa de preparo de amostras, foi realizada uma otimização multivariada do tipo Delineamento de Composto Central (DCC), como descrito na Tabela 1, sendo consideradas três variáveis independentes: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), tempo de decomposição (min.) e volume de HNO_3 (mL).

Tabela 1 - Variáveis independentes e valores utilizados.

Variáveis Independentes	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	1,68
Tempo (min.)	69,5	90	120	150	170,5
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	128	145	170	195	212
Volume de HNO_3 (mol L^{-1})	2	2,6	3,5	4,4	5

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do planejamento fatorial aplicado foram obtidos gráficos de Pareto e de superfície de resposta (através da análise de variância) para todas as respostas estudadas, as quais foram analisadas através das intensidades dos sinais obtidas através da técnica de MIP OES para P, Zn, Cu, Mg, Mn e Na, em suas linhas de emissões específicas de maior sensibilidade.

Para o Zn, Cu, Mg e Mn os modelos obtidos significativos foram os modelos médios, ou seja, não há variação considerada entre as respostas em função das variáveis independentes. Para a variável intensidade de P foi obtido um modelo quadrático significativo sem falta de ajuste, onde a variável ácida apresentou um efeito significativo negativo, e a interação entre a variável tempo e ácido apresentou efeito significativo positivo, como pode ser visto no gráfico de Pareto da Figura

abaixo. Para a resposta intensidade de na, foi obtido um modelo quadrático modificado (2FI), onde não apresentou falta de ajuste. Para o Na, a interação entre a variável tempo e temperatura apresentou um efeito significativo positivo, já a variável ácida apresentou um efeito significativo negativo.

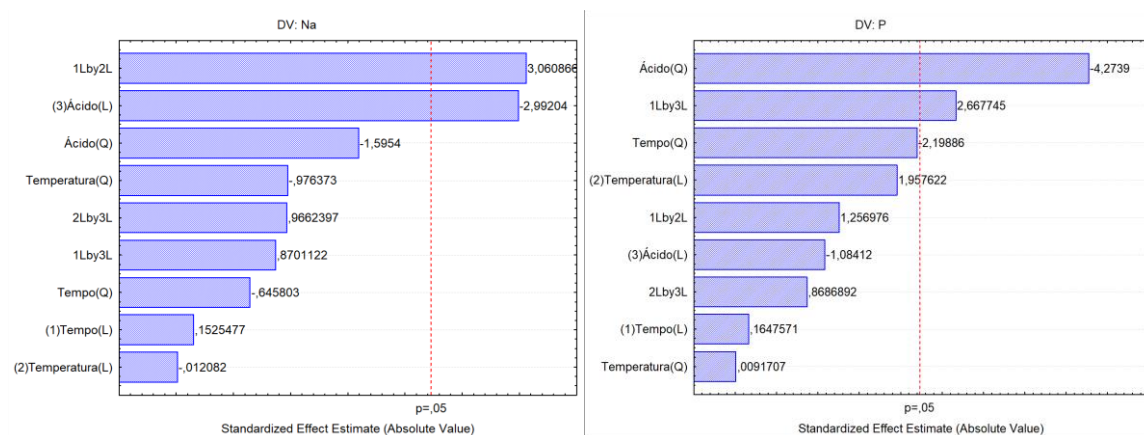


Figura 1. Gráficos de pareto para intensidade de P e Na

A combinação desses modelos pode ser feita através da função de desejabilidade proposta por Derringer e Suich, demonstrada na forma de superfície de resposta apresentada nas Figuras 2a-c.

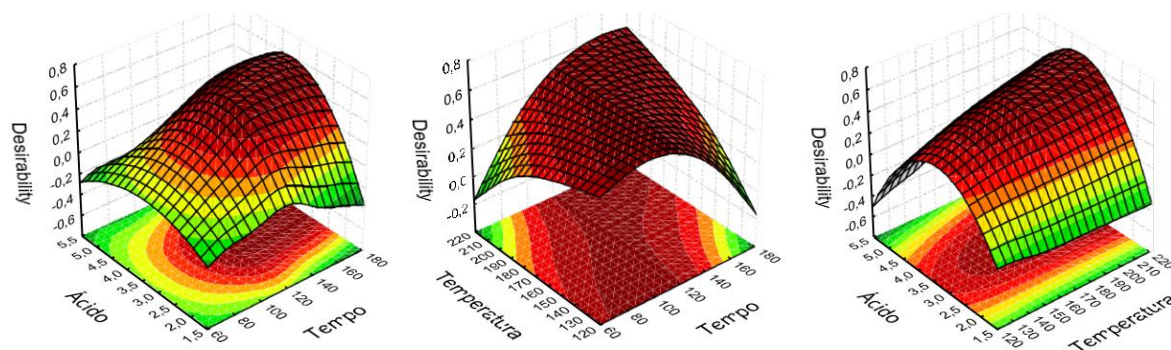


Figura 2. Gráficos de superfície de resposta para desejabilidade dos modelos combinados.

Assim, pode-se obter uma condição ótima de decomposição de amostras de iogurte sendo o tempo 102 min, temperatura 155 °C e 3,05 mL de HNO_3 como já citado anteriormente na metodologia. Essa condição foi testada através de uma comparação entre os valores preditos pelo modelo e valores obtidos experimentalmente, sem diferenças significativas a 95% de confiança.

4. CONCLUSÕES

Através deste estudo foi possível encontrar uma condição compromisso de preparo de amostra para posterior determinação dos analitos em amostras de iogurte por MIP OES, permitindo o desenvolvimento de um método que caracteriza-se por ser exato e de baixo custo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULKHALIQ, A.; SWAILEH, K.M.; HUSSEIN, R.M.; MATANI, M. Levels of metals (Cd, Pb, Cu and Fe) in cow's milk, dairy products and hen's eggs from the West Bank, Palestine. **International Food Research Journal**, v.19, p.1089–1094, 2012.
- BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.
- GAHRUIE, H. H.; ESKANDARI, M. H.; MESBAHI, G.; HANIFPOUR, M. A. Scientific and technical aspects of yogurt fortification: A review. **Food Science and Human Wellness**, v. 4, n. 1, p. 1-8, 2015.
- JACOBS, B.; BONEMANN, D. H.; PEREIRA, C. C.; SOUZA, A. O.; LUCKOW, A. C.B.; LISBOA, M. T.; RIBEIRO, A. S.; CADORE, S.; NUNES, A. M. Avaliação da concentração total e da fração bioacessível de metais em amostras de casca de uva de cultivares Tannat e Cabernet Sauvignon por MIP OES. **Química Nova**, v. 44, n. 5, p. 547-552, 2021.
- KRUG, F. J.; **Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª ed., Piracicaba, 2010, 340 p.
- NERA, L. **logurte é opção saudável para quem tem intolerância ao leite**, 2004. Disponível em: < <http://www.folhaonline.com.br/>>. Acesso em: 9 mar. 2023.
- NIU, Z.; ZHANG, W.; YU, C.; ZHANG, J.; WEN, Y. Recent advances in biological sample preparation methods coupled with chromatography, spectrometry and electrochemistry analysis techniques. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 102, p. 123-146, 2018.
- NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual Química**, v. 9, n. 3, p. 1284-1215, 2017.
- REY-CRESPO, F.; MIRANDA, M.; LÓPEZ-ALONSO, M. Essential trace and toxic element concentrations in organic and conventional milk in NW Spain. **Food and Chemical Toxicology**, v. 55, p. 513-518, 2013.
- STARSKA, K.; WOJCIECHOWSKA-MAZUREK, M.; MANIA, M.; BRULINSKA-OSTROWSKA, E.; BIERNAT, U.; KARLOWSKI, K. Noxious Elements in Milk and Milk Products in Poland. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 20, n. 4, 2011.
- WANG, H.; LIVINGSTON, K.A.; FOX, C.S.; MEIGS, J.B.; JACQUES, P.F. Yogurt consumption is associated with better diet quality and metabolic profile in American men and women. **Nutrition Research**, v. 33, n. 1, p. 18-26, 2013.