

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM BEBIDAS LÁCTEAS ADICIONADAS DE CORANTES ALIMENTÍCIOS ARTIFICIAIS

Abinoan da Silva Rodrigues¹; Ana Paula Silveira Paim²

¹Estudante do Curso de Bacharelado em Química - CCEN – UFPE; E-mail: abinoan_rodrigues@hotmail.com,

²Docente/pesquisador do Depto de Química Fundamental – CCEN – UFPE. E-mail: anaspaim@ufpe.br.

Sumário: Com a finalidade de analisar a matriz de amostras de bebidas lácteas foram avaliadas duas metodologias de preparo de amostra, com o intuito da posterior determinação de metais no Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES). Foram testados dois métodos de digestão, o primeiro consistiu na digestão de amostras por forno mufla e o segundo, na digestão por forno micro-ondas. As amostras preparadas para avaliação do método de digestão continham bebida láctea, reagentes (HNO₃ e H₂O₂) e soluções dos corantes E102, E110, E123, E124, E127, E129, E132, E133 e E143.. A condição em que se obteve menor teor de carbono residual, consistiu em 8 mL de HNO₃ (50 %, v/v), 2 mL H₂O₂ (30%, v/v) e 0,50 g de iogurte, digeridos durante 32 minutos a 160 °C em forno micro-ondas. Após estabelecer a metodologia, foram digeridas amostras de bebidas lácteas comercializadas na Região Metropolitana do Recife, dos sabores morango, salada de fruta, frutas vermelhas e uva, nas quais determinou-se os teores de doze metais, dentre eles Cd (0,49 a 0,52 mg/kg), Zn (0,64 a 11,76 mg/kg), Pb (0,12 mg/kg) e Cu (0,08 a 0,44 mg/kg).

Palavras-chave: corantes; carbono residual; forno de micro-ondas; iogurtes; ICP OES

INTRODUÇÃO

Dentre os alimentos industrializados, as bebidas lácteas merecem especial atenção por serem produtos destinados principalmente à alimentação de crianças. Segundo o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Bebida Láctea, bebida láctea é definida como sendo “o produto resultante da mistura do leite e soro de leite adicionado ou não de produto(s) ou substância(s) alimentícia(s), como polpa de fruta, gordura vegetal, leite fermentado (iogurte), fermentos lácteos selecionados e outros produtos lácteos” (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1999). Uma das possíveis fontes de contaminação destes alimentos são os metais tóxicos, provenientes dos corantes artificiais. Os metais podem ser incorporados durante a síntese do corante artificial e estes ao alimento através de reações de complexação. A ingestão de alta concentração de metais contaminantes pode ocasionar várias doenças ao consumidor, sendo os efeitos mais acentuados no público infantil. Muitos metais têm a habilidade de se acumular no organismo humano e, portanto, a identificação destes metais e posterior comprovação da fonte de contaminação – se proveniente de corantes ou não – é de grande importância para a sociedade (LINDINO et al., 2008).

Os corantes artificiais são preferidos comercialmente por serem mais estáveis, de baixo custo e apresentarem maior poder de fixação (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). No entanto, o Brasil dispõe de poucos laboratórios credenciados destinados ao controle de qualidade destes aditivos (LINDINO et al., 2008). As resoluções n° 382 a 388, de 9 de agosto de 1999 da ANVISA permitem que apenas onze corantes artificiais sejam utilizados em alimentos e bebidas processadas: Amarantho, Vermelho de Eritrosina, Vermelho 40, Ponceau 4R, Amarelo Crepúsculo, Amarelo Tartrazina, Azul de Indigotina, Azul

Brilhante, Azorrubina, Verde Rápido e Azul Patente V (LINDINO et al., 2008, PRADO; GODOY, 2007).

Para que os metais presentes em amostras de bebidas lácteas estejam disponíveis para a análise, faz-se necessário a abertura adequada destas amostras, a partir da digestão de sua matriz orgânica. Pode-se utilizar o teor de carbono após digestão determinado por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) como um parâmetro comparativo para avaliar a eficiência de digestão da amostra.

MATERIAIS E MÉTODOS

Instrumentação

Para realizar a decomposição das amostras de iogurte foram utilizados dois fornos de micro-ondas: o sistema Start D (Milestone, Sorisole, Itália) e o sistema MARSXpress (CEM, Matthews, NC, USA). Foi também utilizado um forno mufla modelo 3000 3P (EDG Equipamentos, São Carlos, SP) e chapa de aquecimento (Barnstead/Thermolyne, Dubuque, Iowa). Para determinação de metais e carbono após digestão, foi utilizado um ICP OES da marca Perkin Elmer modelo Optima7000 DV.

Reagentes químicos

Para digestão da matéria orgânica de iogurtes e bebidas lácteas fermentadas foram utilizados os seguintes reagentes: H_2O_2 P.A (Dinâmica química contemporânea LTDA); H_2SO_4 P.A (Quimex) e HNO_3 P.A (Química Moderna) e soluções de referência nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 5,0 $mg L^{-1}$, preparadas a partir de diluição apropriada de uma solução padrão multielementar de 1000 $mg L^{-1}$ (Merck).

Amostras

Foi adquirida uma amostra comercial de iogurte sabor graviola (branco, sem adição de corantes) e, posteriormente, vinte e sete amostras comerciais de iogurtes e bebidas lácteas fermentadas, ambos com adição de polpa de frutas, nos sabores: morango, salada de frutas, frutas vermelhas e uva; pertencentes a oito diferentes marcas comercialmente disponíveis no mercado local em Recife.

Metodologia de digestão em forno mufla

Para o preparo das amostras em forno mufla, foi utilizada a sequência de digestão úmida proposta por Kaya e colaboradores (KAYA; AKDENIZ; YAMAN, 2008) que consistiu na adição de uma alíquota de HNO_3 conc./ H_2O_2 (1/1) a uma amostra de iogurte, seguida de secagem em chapa aquecedora e, por fim digestão por forno mufla. As amostras foram preparadas em cadinhos de porcelana. Os parâmetros de digestão utilizados para as amostras FMT1 à FMT4 foram: 250 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/min; 300 °C com 10 °C/min; 30 °C com 20 °C/min.

Metodologia de digestão em forno micro-ondas

Como ponto de partida para preparo destas amostras, foram utilizadas as condições e as quantidades de reagentes listadas por Kaya e colaboradores (KAYA; AKDENIZ; YAMAN, 2008) para digestão de iogurtes em forno micro-ondas. Os seguintes parâmetros foram usados na digestão para os Grupos 1 e 2: 10 min a 120 °C e potência de 400 W. Nos Grupos de 3 a 6 foram preparadas soluções utilizando todos os corantes, sendo empregado o seguinte programa de digestão em forno de micro-ondas: 20 min a 120 °C e aplicada a potência de 400 W. Todas as amostras digeridas foram diluídas para 50 mL e armazenadas em frascos de vidro âmbar, previamente lavados com uma solução de HNO_3 10%. As amostras dos grupos 7 e 8 foram digeridas simultaneamente no forno micro-ondas da CEM, utilizando-se os seguintes parâmetros de digestão: 20 min de 0 °C a 160 °C e 12 min a 160 °C e 20 min de 0 °C a 160 °C e 24 min a 160 °C, todos à potência de 800 W.

Após digestão as amostras dos Grupos 7 e 8 foram transferidas para tubos do tipo Falcon[®] e tiveram seus volumes completados para 10 mL com água.

Determinação do teor de carbono após digestão (CD)

As amostras comerciais foram digeridas de acordo com o melhor método. Os teores de carbono após digestão (CD) foram determinados por ICP OES, como citado por Gouveia e colaboradores (GOUVEIA et al., 2001).

RESULTADOS

Metodologia de digestão em forno mufla

Durante a digestão das amostras contendo iogurte branco e corantes, em forno mufla, houve perda de material, além de haver maior consumo de reagentes e de tempo de digestão em comparação com o forno micro-ondas, portanto considerou-se este método de digestão inapropriado para determinação total de metais nas amostras.

Metodologia de digestão em forno micro-ondas e determinação do teor de carbono após digestão (CD)

Foram preparadas novas amostras teste (utilizando HNO₃ diluído, maior tempo e temperatura de digestão e menor massa de iogurte e volume da solução de corante), dando origem às amostras dos Grupos 7 e 8. Todas as amostras destes dois últimos grupos apresentaram-se completamente límpidas após a digestão. As amostras apresentaram teores CR que variaram de 2,97% a 6,90% (m/m) para os dois diferentes programas de aquecimento e composição de reagentes (HNO₃ e HNO₃ + H₂O₂), conforme mostra a Tabela 1

Tabela 1: Teores de carbono após digestão (% m/m) das amostras dos grupos 7 e 8.

Amostra + corante	Programa de aquecimento e reagentes			
	20 min de 0°C a 160°C		20 min de 0°C a 160°C	
	HNO ₃ 50%	HNO ₃ 50% + H ₂ O ₂ 30%	HNO ₃ 50%	HNO ₃ 50% + H ₂ O ₂ 30%
E102	6,90 ± 0,19	5,31 ± 0,01	5,26 ± 0,20	4,91 ± 0,29
E110	5,69 ± 0,24	5,35 ± 0,40	4,51 ± 0,24	2,97 ± 0,13
E123	5,63 ± 0,17	5,00 ± 0,38	4,71 ± 0,26	3,98 ± 0,30
E124	5,35 ± 0,18	5,73 ± 0,39	5,58 ± 0,08	3,94 ± 0,32
E127	5,50 ± 0,21	4,61 ± 0,21	4,62 ± 0,14	4,58 ± 0,21
E129	6,11 ± 0,30	4,59 ± 0,31	5,46 ± 0,24	4,44 ± 0,21
E132	5,71 ± 0,13	4,77 ± 0,30	4,23 ± 0,11	4,14 ± 0,20
E133	5,29 ± 0,18	4,96 ± 0,30	4,20 ± 0,16	4,91 ± 0,41
E143	5,87 ± 0,29	6,23 ± 0,31	4,15 ± 0,18	6,49 ± 0,28

Considerando o fator econômico, os parâmetros de digestão empregados no forno de micro-ondas para as amostras comerciais foram: 0,5 g de cada amostra de bebida láctea com a mistura digestora (8 mL de HNO₃ (50%) + 2 mL de H₂O₂ 30% (v/v)) durante 32 min a 160 °C. Foram analisadas amostras de bebidas lácteas de diferentes marcas e lotes, nos sabores morango, salada de frutas, frutas vermelhas e uva. Os teores de metais determinados foram listados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores médios de concentração de metais encontrados nas amostras de iogurtes

Iogurte	K (mg/Kg)	Li (mg/Kg)	Mg (mg/Kg)	Na (mg/Kg)	Sr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)
Morango (n=17)	0,42 - 4055	1,28 - 2,03	74 - 74893	468 - 1232	0,04 - 1,28	0,08 - 1,40	0,04 - 8,51
Salada de frutas (n=5)	0,56 - 3794	1,28 - 1,60	95 - 111	1054 - 1134	0,04 - 1,48	0,29 - 1,15	1 - 11
Frutas vermelhas (n=2)	3503 - 3464	1,57 - 1,64	88 - 90	1019 - 1042	0,57 - 0,87	0,32 - 0,36	1,04 - 1,20
Uva (n=1)	2464	1,56	58680	1348	0,48	0,04	3,24

DISCUSSÃO

Para as amostras de bebida láctea analisadas, foram observadas altas concentrações dos macro-nutrientes Mg (87,54 a 81293 mg/kg), K (915 a 4056 mg/kg) e Zn (0,64 a 11,76 mg/kg). Foi observada a presença de Pb (0,12 mg/kg) apenas nas amostras de salada de frutas e Cd (0,49–0,52 mg/kg) nas amostras de morango e uva.

CONCLUSÕES

A digestão das amostras de iogurtes foi realizada utilizando 8 mL de HNO₃ (50 %, v/v), 2 mL H₂O₂ (30%, v/v) e 0,50 g de iogurte, digeridos durante 32 minutos a 160 °C em forno micro-ondas. A determinação do teor de metais nas amostras de bebidas lácteas revelou que, os limites permitidos para concentrações de Cd, Zn e Pb estabelecidos pela legislação brasileira são respeitados. Também se observou a presença de Al, B, Bi e Tl, sendo as concentrações de Al maiores para os sabores de salada de frutas e frutas vermelhas. No entanto, não foram encontradas referências relatando os limites permitidos destes metais em alimentos.

AGRADECIMENTOS

PIBIC/CNPq/UFPE e pelo apoio financeiro cedido através da bolsa de iniciação científica. Ao Laboratório Nacional Agropecuário em Pernambuco (LANAGRO - PE) e ao Centro de Apoio à Pesquisa (CENAPESQ – UFRPE) por disponibilizar o forno de micro-ondas.

REFERÊNCIAS

- GOUVEIA, S. T. et al. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, p. 269–275, 2001.
- KAYA, G.; AKDENIZ, I.; YAMAN, M. Determination of Cu, Mn, and Pb in yogurt samples by flame atomic absorption spectrometry using dry, wet, and microwave ashing methods. **Atomic Spectroscopy**, v. 29, n. 3, p. 99–106, 2008.
- LINDINO, C. A. et al. Determinação de metais em corantes alimentícios artificiais. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 30, n. 1, p. 93–98, 2008.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Regulamento técnico de identidade e qualidade de bebida láctea. **Diário Oficial da União, Brasília**, n. 234, p. 46–49, 1999.
- NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2. ed. Campinas, SP: UNICAMP, 2001.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 268–273, 2007.