

MÉTODO POR DILUIÇÃO EM MEIO ÁCIDO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM REFRIGERANTES POR FAAS OTIMIZADO COM PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL¹

Jaqueline Pereira Contreiras², Marcos de Almeida Bezerra³, Josiane Batista Santos², Geovane Oliveira Santos³, Clinzen Fona Cletche³, Erica Raina Venâncio Almeida⁴

RESUMO

Neste trabalho, a técnica de diluição em meio ácido assistida por energia de ultrassom foi aplicada para determinação de metais em amostras de refrigerantes de vários sabores (cola, guaraná, laranja e uva) por espectrometria de emissão (Na e K) e absorção (Ca, Cu, Mn, Zn e Fe) atômica com chama. O procedimento analítico foi otimizado aplicando-se planejamento composto central e função de desejabilidade. O procedimento desenvolvido apresentou limites de quantificação entre 0,017 e 1,2 mg L⁻¹, e precisão (%RSD, repetibilidade) entre 1,2 e 8,2 (0,5 mg L⁻¹) e 0,99 e 3,8 (2,0 mg L⁻¹). A exatidão foi avaliada por testes de adição/recuperação dos analitos nas amostras diluídas (testes spikes) fornecendo recuperações entre 95 e 104%.

PALAVRAS-CHAVE: diluição em meio ácido, função de desejabilidade, metais, planejamento composto central, refrigerantes

ACID DILUTION METHOD FOR DETERMINATION OF METALS IN SOFT DRINKS BY FAAS OPTIMIZED WITH CENTRAL COMPOSITE DESIGN

ABSTRACT

In this work, the ultrasound-assisted acid dilution technique was applied to determine metals in soft drink samples of various flavors (cola, guarana, orange, and grape) by flame atomic emission (Na and K) and absorption (Ca, Cu, Mn, Zn, and Fe) spectrometry. The analytical procedure was optimized by applying central composite design and desirability function. The developed procedure presented limits of quantification between 0.017 and 1.2 mg L⁻¹, and precision (%RSD, repeatability) between 1.2 and 8.2 (0.5 mg L⁻¹) and 0.99 and 3.8 (2.0 mg L⁻¹). Accuracy was assessed by addition/recovery tests of the analytes in the diluted samples (spike tests), providing recoveries between 95 and 104%.

KEYWORDS: central composite design, desirability function, dilution in acidic medium, metals, soft drinks

¹ CNPq

² IC, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

³ Pesquisador, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

⁴ Pesquisador, Universidade Federal da Bahia

INTRODUÇÃO

Refrigerantes são bebidas carbonatadas não alcóolicas. São alimentos ricos em açúcares, mas pobres em nutrientes. Apresenta alta aceitabilidade pela população devido ao seu baixo custo e sabor agradável. Metais em alimentos podem ser encontrados na forma de macro, micro ou contaminantes tóxicos, o que vai determinar seu efeito nutriente ou tóxico é a concentração e a natureza do metal. Neste trabalho, Planejamento Composto Central e função de desejabilidade foram usados para otimizar uma metodologia de tratamento e determinação de metais (Na, Mn, K, Zn, Fe, Na e K) por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) após diluição da amostra em meio ácido. A técnica de diluição em meio ácido é uma alternativa à tradicional digestão oferecendo vantagens como rapidez de tratamento e pouca manipulação da amostra evitando perdas dos analitos/contaminação (Assis et. al, 2024). A técnica de diluição em meio ácido tem sido empregada para: analisar bebidas com base em extrato de guaraná em seu teor de Cu, Fe, Mn, Zn, K, Ca, S, P e Mg por ICP OES (Silva et al, 2021), determinar metais traço em amostras de águas naturais por ICP OES (Alsaid et. al, 2024), determinação de Mn, Fe, Zn e Cu em amostras de água de coco por ICP OES (Souza, Baccan e Cadore, 2005).

MATERIAIS E MÉTODOS

Um bloco digestor da Tecnal (Modelo TE 0851, Piracicaba, São Paulo, Brasil) com 40 cavidades provido com tubos de vidro e dedo frio foi utilizado para digerir algumas amostras visando sua comparação com as amostras tratadas pelo método desenvolvido. Um banho de ultrassom da Cristofoli (Campo Mourão, Paraná, Brasil.) foi utilizado para tratar as amostras após diluição em meio ácido. Para determinação dos metais nas amostras de refrigerante, usou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama da Perkin Elmer (Modelo Analyst 200, Norwalk, CT, Estados Unidos) operando no modo emissão (para determinação de Na e K) e no modo de absorção (para os demais metais). O espectrômetro é equipado com lâmpada de deutério, para correção de radiação fundo emitida pelo atomizador, e lâmpadas de cátodo oco operando nos seguintes comprimentos de onda (nm) para determinação dos metais de interesse: Ca (422,7), Cu (324,7), Fe (248,3), Mn (279,5), Ni (232,0), e Zn (213,9). No modo emissão não foi necessária lâmpada, mas o próprio elemento, excitado na chama, foi usado como fonte de radiação medida nos seguintes

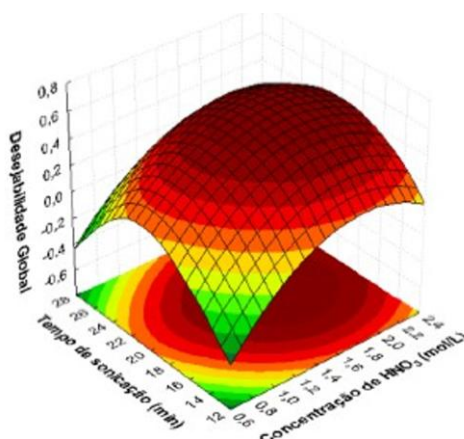
comprimentos de onda (nm): K (766,5) e Na (589,0). A chama foi composta por uma mistura de ar ($2,0 \text{ L min}^{-1}$) e acetileno ($13,5 \text{ L min}^{-1}$). A razão de fluxo de aspiração da amostra pelo nebulizador usado foi de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$. Ácido nítrico concentrado da marca Neon (Suzano, São Paulo, Brasil) foi utilizado para preparo das amostras de refrigerantes. Soluções padrão de metais (Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Na e K) usados para a construção de curvas de calibração foram preparadas por diluição de suas respectivas soluções estoques (Merck, Darmstadt, Alemanha) cujas concentrações eram 1000 mg mL^{-1} conservadas em ácido clorídrico 1% (v v⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi realizado um estudo prévio sobre o ácido que geraria os melhores resultados (ácido fórmico, ácido acético, HNO_3 e HCl). O HNO_3 apresentou os maiores sinais e, desta forma, foi escolhido. Duas variáveis foram selecionadas para otimização utilizando-se planejamento composto central: concentração de HNO_3 e tempo de sonicação. Nesta etapa uma mistura de refrigerantes dos sabores cola, guaraná, laranja e uva foi utilizada como matriz amostral.

Como resposta adotada na modelagem matemática, utilizou-se a desejabilidade global, que se constitui na média geométrica das desejabilidades individuais. Aos dados de desejabilidade global, ajustou-se uma função linear e uma função quadrática. A função quadrática mostrou-se mais adequada para explicar o comportamento dos dados. Através da superfície obtida (figura 1), determinaram-se os seguintes valores ótimos: Tempo de sonicação de 20 min e concentração do ácido nítrico de $1,7 \text{ mol L}^{-1}$.

FIGURA 1: Superfície de resposta obtida pelo ajuste de uma função matemática aos dados de desejabilidade global.



Fonte: Própria

O procedimento otimizado apresentou limites de quantificação entre 0,017 e 1,2 mg L⁻¹, e precisão (%RSD, repetibilidade) entre 1,2 e 8,2 (0,5 mg L⁻¹) e 0,99 e 3,8 (2,0 mg L⁻¹). A exatidão foi avaliada por testes de adição/recuperação dos analitos nas amostras diluídas fornecendo recuperações entre 95 e 104%.

A metodologia desenvolvida foi aplicada na determinação de metais em 12 amostras de refrigerantes de diversas marcas e sabores (guaraná, cola, laranja, tutti-frutti, caju e maracujá). Para os metais Cu, Mn, Zn e Ca, as concentrações dos metais estavam abaixo dos limites de quantificação. No entanto, foi possível determinar as concentrações para Fe (0,056 a 0,21 mg L⁻¹), Na (164 a 232 mg L⁻¹) e K (126 a 201 mg L⁻¹).

CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES

A aplicação do Planejamento Composto Central aliado à função de desejabilidade permitiu a otimização rápida e eficiente de um método com base na diluição em meio ácido para determinação de metais em amostras de refrigerantes por FAAS. As concentrações dos metais Cu, Mn, Zn e Ca estavam abaixo dos limites de quantificação e as concentrações (mg L⁻¹) entre 0,056 a 0,21; 164 a 232 e 126 a 201 foram encontradas para Fe, Na e K, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.A.I. Alsaid, A.M.A. Ahmed, *et al*, Trace metals in the Arabian seawater and freshwater samples in Oman by using by ICP-OES, Journal of Clinical Trials, Nizwa, Oman, 2022.
2. Analytik Jena, Impurities analysis in sunflower oil by HR ICP-OES, Application Note, PlasmaQuant PQ 9000 Elite, (2018) 1-5
3. Cabrera-Vique, P.R. Bouzas, M.J. Oliveras-Lopez, Determination of trace elements in extra virgin olive oils: A pilot study on the geographical characterisation, Food Chem. 134 (1) (2012) 434–439
4. C.M. Canario, D.A. Katskov, Direct determination of Cd and Pb in edible oils by atomic absorption spectrometry with transverse heated filter atomizer, J. Anal. At. Spectrom 20 (12) (2005) 1386–1388
5. CRUZ, Graziela Fregonez Baptista. Fabricação de Refrigerantes Rede de Tecnologia e Inovação do Rio de Janeiro - REDETEC 2012

XXIX Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica 2025

6. Chitranshi, P., & da Costa, GG (2016). Quantificação simples e rápida de óleo vegetal bromado em refrigerantes comerciais por LC-MS. *Química Alimentar*, 213, 567–570.
7. F.G. Lepri, E.S. Chaves, M.A. Vieira, A.S. Ribeiro, A.J. Curtius, L.C.C. De Oliveira,
8. I. Karadjova, G. Zachariadis, G. Boskou, J. Stratis, Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil, *J. Anal. At. Spectrom* 13 (3) (1998) 201–204
9. KORN, M. das G. A. et al. Sample Preparation for the Determination of metals in food samples using spectroanalytical methods— a review. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 43, n. 2, p. 67-92, 2008.
10. N.S. Shah, M. Soylak, Advanced methodologies for trace elements in edible oil samples: A review, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 52 (7) (2022) 1572–1582
11. R.A. de Sousa, J.C.J. Silva, N. Baccan, S. Cadore, Determination of metals in bottled coconut water using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer, *J. Food Compos. Anal.* 18 (5) (2005) 399–408
12. R. S. Assis, et. al, Sample preparation strategies alternative to mineralization for elemental analysis in food by spectroanalytical techniques – A review, *Microchemical Journal*, 199 (2024) 110059
13. V.H.C. da Silva, A.L.S. da Silva, H.M. Santos, I.P. Lobo, M.A. Bezerra, R.M. de Jesus, Development of a simple and fast procedure based on acid dilution for determination of macro and microelements in guarana-based beverages by ICP OES, *J. Braz. Chem. Soc.* 32 (7) (2021) 1467–1475