

OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DE PROCEDIMENTO PARA DILUIÇÃO DE AMOSTRAS DE VINHOS EM MEIO ÁCIDO VISANDO A DETERMINAÇÃO DE METAIS POR FAAS¹

Josiane Batista Santos², Jaqueline Pereira Contreiras³, Clinzen Fona Cletche (PG)⁴, Erica Raina Venâncio Almeida⁴, Marcos de Almeida Bezerra⁵

RESUMO

Vinhos são bebidas alcoólicas obtidas pela fermentação total ou parcial do mosto de uvas frescas e maduras, sendo considerados produtos ricos em componentes químicos. A análise de metais em matrizes complexas como o vinho requer procedimentos analíticos eficientes, exatos e reprodutíveis. Neste trabalho, foram aplicados o planejamento Doehlert e a função de desejabilidade na otimização simultânea de um procedimento para tratamento e posterior determinação de metais (Ca, Cu, Mn, Zn, Fe, Na e K) em amostras de vinho por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O procedimento consistiu na diluição direta das amostras em meio ácido e posterior submissão à energia de ultrassom. Foram otimizadas as variáveis concentração de HNO₃ e tempo de submissão da amostra ao banho ultrassônico, obtendo-se como condições ótimas 1,5 mol/L de ácido e 20 minutos, respectivamente. O modelo quadrático apresentou melhor ajuste aos dados. O estudo de efeito de matriz demonstrou que o método não sofre interferência significativa da matriz, permitindo o uso de padrões aquosos para calibração. A metodologia otimizada foi aplicada na análise de vinhos comercializados na cidade de Jequié-Ba. As seguintes médias para os metais determinados foram obtidas nas amostras de vinho (mg L⁻¹): 0,344 (Ca), 0,0218 (Mn), 0,0478 (Fe), 0,0053 (Cu), Zn (0,0149), K (3,10) e Na (0,119).

PALAVRAS-CHAVE: vinhos, diluição ácida, metais, FAAS, função de desejabilidade, planejamento Doehlert.

MULTIVARIATE OPTIMIZATION OF PROCEDURE FOR DILUTION OF WINE SAMPLES IN ACID MEDIA AIMED AT DETERMINATION OF METALS BY FAAS

Wines are alcoholic beverages obtained by the total or partial fermentation of fresh, ripe grape must and are considered products rich in chemical components. The analysis of metals in complex matrices such as wine requires efficient, accurate, and reproducible analytical procedures. In this study, Doehlert design and the desirability function were

¹ Bolsa provida pela Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

² Bolsista de Iniciação Científica, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, Campus de Jequié, 45206-190, Jequié/Bahia

³ Aluna do Curso de Bacharelado em Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, Campus de Jequié, 45206-190, Jequié/Bahia

⁴ Aluna do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Jequié, 45206-190, Jequié/Bahia

⁵ Orientador, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, Campus de Jequié, 45206-190, Jequié/Bahia

applied to the simultaneous optimization of a procedure for the treatment and subsequent determination of metals (Ca, Cu, Mn, Zn, Fe, Na, and K) in wine samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The procedure consisted of direct dilution of the samples in an acidic medium and subsequent subjection to ultrasound energy. The variables HNO₃ concentration and sample time in the ultrasonic bath were optimized, obtaining optimal conditions of 1.5 mol/L of acid and 20 minutes, respectively. The quadratic model presented the best fit to the data. The matrix effect study demonstrated that the method is not subject to significant interference from the matrix, allowing the use of aqueous standards for calibration. The optimized methodology was applied in the analysis of wines marketed in the city of Jequié-Ba. The following averages for the determined metals were obtained in the wine samples (mg L⁻¹): 0.344 (Ca), 0.0218 (Mn), 0.0478 (Fe), 0.0053 (Cu), Zn (0.0149), K (3.10) and Na (0.119).

KEYWORDS: wines, acid dilution, metals, FAAS, desirability function, Doehlert design.

INTRODUÇÃO

A sociedade atualmente tem buscado, com maior frequência, consumir alimentos que sejam benéficos a saúde, que trate e previnam doenças, que também promovam a longevidade. Alimentos funcionais que são ricos em compostos antioxidantes com ações benéficas à saúde já comprovada despertam grande interesse no mercado, a exemplo de algumas bebidas, como o vinho. A análise de alimentos faz parte de uma grande demanda dos pesquisadores atualmente. Avanços tecnológicos e científicos, favorecem o desenvolvimento e aprimoramento de novos métodos analíticos, favorecendo, avaliações nutricionais em alimentos, viabilizando, alternativas mais ambientalmente amigáveis e eficientes [6].

Os vinhos são bebidas obtidas pela fermentação alcoólica total ou parcial do sumo (mosto) da uva fresca e madura, ou suco de uva fresco. As principais substâncias que constituem o vinho são: açúcares, álcoois, ácidos orgânicos, sais de ácidos minerais e orgânicos, compostos fenólicos, pigmentos, substâncias nitrogenadas, pectinas, gomas e mucilagens, compostos voláteis e aromáticos (ésteres, aldeídos e cetonas), vitaminas, sais e anidrido sulfuroso (SOUZA et al., 2006; ALI et al., 2010). Segundo estudo recente da Organização Internacional da Uva e do Vinho (OIV), o Brasil se destaca como líder na América Latina em expansão da área de vinhedos, com um aumento de 1,5% em 2023 [7].

Os metais, estão presentes como macro ou micronutrientes em alimentos, podendo ser tóxico ou nutrientes, para o corpo. Isto é determinado pela concentração

desse metal, logo, faz-se necessário determinar seus níveis, para garantir que estejam dentro dos limites seguros para consumo [8].

A diluição de amostras em meio ácido é um tratamento de amostras considerado alternativo aos tratamentos tradicionais baseados em via úmida e via seca. Ele simplifica bastante o procedimento de tratamento ao eliminar a etapa de decomposição e reduzir o tempo de preparo. No entanto, deve realizar uma criteriosa avaliação da existência de efeitos de matriz para não comprometer a confiabilidade dos resultados gerados [9].

MATERIAIS E MÉTODOS

Para determinar metais nas amostras de vinho, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS), operando em modo emissão para Na e K, e modo absorção para Ca, Cu, Fe, Mn e Zn. Na etapa de otimização, uma amostra de vinho suave foi adquirida em supermercado da cidade de Jequié-Ba, armazenada à temperatura ambiente, protegida da luz, aberta só no momento do tratamento e refrigerada em geladeira para outros experimentos. A água deionizada foi obtida de um sistema de purificação (Purelab, Elga). As soluções foram preparadas e armazenadas, em vidrarias previamente descontaminadas em banho de ácido nítrico (HNO_3) 5% v.v⁻¹ por 24h e enxaguadas com água deionizada. Soluções padrão dos metais (Ca, Cu, Fe, Mn, Zn, Na e K) foram usadas para criar curvas analíticas, a partir de soluções estoques de 1000 mg/mL, conservadas em ácido clorídrico a 1%.

As amostras foram desgaseificadas em banho ultrassônico. Aplicou-se o Planejamento Doehlert para otimizar a concentração do ácido e o tempo de sonicação, com amostras de 5mL (10 a 30 min e 0,5 a 2,5 mol/L), tratadas em duplicata. Após a sonicação, foram diluídas em água deionizada até 10mL e refrigeradas para análise no FAAS. A análise de dados e geração de gráficos, foi realizada no software Statistica 7.0.

As amostras de vinho foram tratadas em duplicata, 5mL de vinho em tubos de centrífuga, 938 μL de HNO_3 e sonicadas por 20 min. Depois, transferidas para tubos Falcon, diluídas com água deionizada até 10 mL e refrigeradas até a leitura no FAAS. As curvas analíticas foram preparadas a partir de uma solução multielementar de 1000 mg/L, variando de 0,1 a 3,0 mg/L, para calcular as concentrações de metais nas amostras.

Quatro amostras de vinho foram analisadas pelo método desenvolvido. Elas foram adquiridas em comércios localizados na cidade de Jequié-BA. Cada amostra foi

tratada em duplicata. As curvas analíticas foram obtidas a partir de uma solução multielementar na faixa de 0,1–3,0 mg L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, metodologia de superfícies de resposta associada à matriz de planejamento Doehlert, foi aplicada na otimização do procedimento para tratamento das amostras de vinho por diluição em meio ácido assistida por energia de ultrassom. Os metais de interesse (Ca, Cu, Mn, Zn, Fe, Na e K) foram determinados por espectrometria de absorção (FAAS) ou emissão (FAES) atômica com chama.

Realizou-se um estudo prévio sobre o tipo de ácido (clorídrico, nítrico, acético e fórmico) que gerassem os melhores resultados. O HNO₃ foi escolhido, porque apresentou os maiores sinais para os metais e foi, portanto, escolhido. A metodologia de superfície de resposta foi aplicada para possibilitar o cálculo das condições ótimas em relação à concentração do ácido nítrico e ao tempo de submissão da amostra à agitação ultrassônica.

Para a otimização do procedimento de extração assistida por ultrassom, aplicou-se o planejamento Doehlert [10] para otimizar as sete respostas (os metais estudados) simultaneamente. Os experimentos que compunham esta matriz foram realizados em duplicata. Foram estudados dois fatores: a concentração de HNO₃ e a influência do tempo de sonicação no processo de extração dos metais. Sendo que o tempo de extração, em que a amostra foi submetida a energia de ultrassom, foi avaliada com tempos de 10 a 30 minutos e concentrações de HNO₃ de 0,5 a 2,5 mol/L.

A função de desejabilidade levou em consideração a maximização simultânea das sete respostas. Para isso, calculou-se a desejabilidade individual de cada uma e calculou-se a sua média geométrica.

Aos dados experimentais, ajustou-se uma função linear e uma função quadrática para a descrição do comportamento dos dados. O modelo quadrático descreveu melhor o sistema, deixando menores resíduos e com melhor capacidade de predição do que o modelo linear. A superfície obtida é apresentada na Figura 1. Encontrou-se como valores ótimos as seguintes condições experimentais: concentração de HNO₃ de 1,5 mol/L e tempo de sonicação de 20 minutos, obtendo-se, as condições que possuem maior eficiência na extração dos analitos [11].

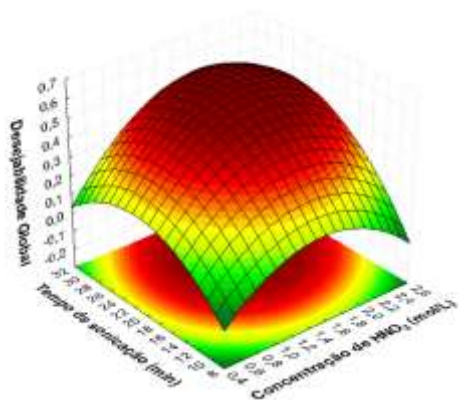


FIGURA 1: Superfície de resposta obtida pelo ajuste da função quadrática à desejabilidade global.

A partir dos valores ótimos obtidos nas condições experimentais, previamente determinadas, realizou-se, o estudo de efeito de matriz. Para isso, foram geradas duas curvas: uma utilizando a amostra de vinho e outra com solução intermediária. Os resultados indicaram que o procedimento não sofre efeito de matriz.

O método desenvolvido foi aplicado na determinação dos metais estudados em quatro amostras de vinhos (seco, suave, branco e tinto) adquiridas no comércio da cidade de Jequié-Bahia. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1: Faixas de concentrações dos metais determinados nas amostras de vinhos adquiridas no comércio da cidade de Jequié-Ba, aplicando-se a metodologia desenvolvida.

Metal	Concentração (mg L ⁻¹)
Ca	0,23 a 0,42
Mn	0,013 a 0,035
Fe	0,034 a 0,081
Cu	0,013 a 0,041
Zn	0,013 a 0,024
K	3,0 a 7,8
Na	0,062 a 0,22

Nota-se que, a não ser pelo Na, as faixas de concentrações dos metais não são muito amplas o que indica baixa variabilidade desses metais nas quatro amostras analisadas.

Esses resultados reforçam que a metodologia otimizada é eficaz e apresenta aplicabilidade prática pra monitoramento de metais em vinhos comercializados regionalmente.

CONCLUSÕES

A aplicação de planejamento Doehlert associado à função de desejabilidade possibilitou a otimização simultânea, rápida e eficiente, do procedimento de tratamento de amostras de vinhos com base na diluição em meio ácido e uso de energia de ultrassom visando a determinação de metais por FAAS/FAES. A função quadrática descreveu de forma mais adequada o comportamento dos dados modelados após aplicação de um planejamento Doehlert. Dessa forma, foram encontradas como condições ótimas a concentração de HNO_3 de 1,5 mol/L e tempo de sonicação de 20 minutos. Os estudos de efeito de matriz mostraram que é possível utilizar um processo de calibração com padrões aquosos, o que facilita bastante a determinação dos metais estudados. O método proposto foi usado para determinação de metais (Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, K e Na) em amostras de vinhos comercializados em Jequié-BA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [] CORRÊA GUERRA, N.; BATISTA DA SILVA, E. Percepções e hábitos sobre a ingestão de vinhos e benefícios à saúde: como a bebida está inserida na rotina dos consumidores. *Oikos: Família e Sociedade em Debate*, [S. l.], v. 33, n. 1, p. 1–18, 2022. DOI: 10.31423/oikos.v33i1.11592. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/oikos/article/view/11592>. Acesso em: 22 set. 2024.
- [] DE MORAES, V.; LOCATELLI, C. Vinho: uma revisão sobre a composição química e benefícios à saúde. *Evidência*, [S. l.], v. 10, n. 1-2, p. 57–68, 2012. Disponível em: <https://periodicos.unoesc.edu.br/evidencia/article/view/1159>. Acesso em: 23 set. 2024.
- [] AZIZ, KHH Remoção de metais pesados tóxicos de sistemas aquáticos usando biochar sustentável e de baixo custo: Uma revisão. *Dessalinização e tratamento de água*, v. 320, n. 100757, p. 100757, 2024.
- [] ASSIS, R. S. et al. Sample preparation strategies alternative to mineralization for elemental analysis in foods by spectroanalytical techniques – A review. *Microchemical journal, devoted to the application of microtechniques in all branches of science*, v. 199, n. 110059, p. 110059, 2024.
- [] CERQUEIRA, U. M. F. M. et al. Doehlert design in the optimization of procedures aiming food analysis - A review. *Food chemistry*, v. 364, n. 130429, p. 130429, 2021.

[] FERREIRA, S. L. C. et al. Multivariate optimization techniques in food analysis – A review. Food chemistry, v. 273, p. 3–8, 2019.