

## Determinação de formaldeído em leite : desempenho da Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-NMR) aliada a métodos quimiométricos

Pablo T. Coimbra<sup>1</sup>, Roberto P.C. Neto<sup>2</sup>, Maria Inês B. Tavares<sup>2</sup>, Tatiana C. Pimentel<sup>3</sup>,  
Erick A. Esmerino<sup>4</sup>, Márcia Cristina Silva<sup>1</sup>, Adriano Gomes da Cruz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IFRJ, Departamento de Alimentos; <sup>3</sup>UFRJ, Instituto de Macromoléculas, <sup>3</sup>IFPR, Campi  
Paranavaí; <sup>4</sup>UFF, Faculdade de Medicina Veterinária

\* e-mail food@globo.com

### 1. INTRODUÇÃO

A demanda por leite têm crescido de forma proporcional a uma maior incidência de adulterações no produto e em seus derivados. No Brasil, grandes escândalos de adulteração de leite foram reportados nos últimos anos (Breitenebach et al., 2018).

Os testes qualitativos clássicos para detectar adulterações em leite e estabelecidos demandam reagentes, bastante tempo de análise e geram grandes quantidades de resíduos. A Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo (TD- NMR) pode ser uma interessante alternativa para ser utilizada na indústria láctea para detecção da autenticidade dos produtos, pois não exige preparo de amostra dispensa e requer curto tempo de análise. (Santos et al. 2016).

### 2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência da ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-NMR) para determinar a adição de formaldeído em leite cru (0%, 1,75%, 5,25%, 8,75 %, 12,25 %, 17,5% e 21% v/v) usando métodos quimiométricos (análise de componentes principais, regressão por mínimos quadrados parciais e modelagem por componentes principais, PCA, PLS, e SIMCA), quando comparada com o método oficial colorimétrico (5 repetições para cada nível). As análises foram realizadas em diferentes tempos de estocagem (0 e 48 horas, T estocagem do leite=4°C).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

A ressonância magnética nuclear de baixo campo, ou ressonância magnética no domínio do tempo (TD-NMR) foi mensurada por espectrômetro de baixo campo a 23.4 MHz para prótons (MARAN Ultra 0.54 T) com duração de pulso 90° de 7,5 µs, com o tempo entre os ecos de 600 µs e tempo de reciclagem de 10 s. Simultaneamente, a cor instrumental foi realizada nos tempos 0h e 48h, utilizando um colorímetro portátil (CR-410, Minolta Sensing Konica, Inc., Tóquio, Japão). As coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foram obtidas através da escala CIE, em que  $L^*$  determina medida de luminosidade,  $a^*$  a variação de verde (-) para vermelho (+) e  $b^*$  de azul (-) para amarelo (+), utilizando o iluminante D65 e observador em 10°. Os parâmetros de análise de cor instrumental e da ressonância magnética nuclear de baixo campo foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e comparação entre médias

conduzidas pelo teste de Tukey a  $p < 0.05$  para cada tempo analisado a saber 0 e 48 horas. As análises quimiométricas realizadas foram análise de componentes principais e regressão por mínimos quadrados parciais e modelagem por componentes principais (PCA, PLS e SIMCA, Granato et al., 2018) sendo realizadas para cada tempo de análise, 0 e 48 horas considerando os valores médios de cada parâmetro.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso da TD-NMR permitiu encontrar três regiões de relaxação e cada uma está relacionada aos constituintes do leite  $T_{2,1}$  (água ligada aos glóbulos de gordura),  $T_{2,2}$  (hidrogênios da caseína),  $T_{2,3}$  (hidrogênios do soro, água livre e formol) enquanto  $T_2$  a relaxação transversal relacionada aos prótons pertencentes a água livre. O aparecimento do domínio intermediário  $T_{2,2}$  ocorre devido o aumento da concentração de formol e a consequente separação de fases favorecido pela formação do polímero caseína-formol em ambos os sistemas analisados 0 horas e 48 horas. Com a maior formação de soro o tempo de relaxação  $T_{2,3}$  aumenta denotando assim o aumento de água livre.

PCA foi capaz de explicar 96,19 % dos dados através de dois componentes em 0 horas, enquanto para o período de 48h (Figura 9b), a PCA explicou 94,17 % dos dados. PLS foi capaz de gerar modelos com alta qualidade preditiva e de capacidade de explicação ( $Q_2=0,806$ ,  $R_2Y=0,887$ ,  $R_2X=1,00$ , 4 variáveis latentes e  $Q_2=0,774$ ,  $R_2Y=0,778$ ,  $R_2X=10,94$ , 2 variáveis latentes, 0 e 48 horas). SIMCA foi capaz de classificar as amostras considerando o nível de adulteração e amostras íntegras x amostras adulteradas, obtendo 100% de acerto..

#### 5. CONCLUSÕES

O RMN de baixo campo pode ser utilizado de forma coadjuvante no processo de detecção de adulteração de formaldeído em leite bovino nas faixas de concentração utilizadas no presente trabalho. Novos trabalhos visando a detecção de adulterantes em leite com a comparação entre a faixa de concentração alcançada pelo método oficial comparado a análise em RMN de baixo campo e posterior aplicação das técnicas quimiométricas devem ser incentivados.

#### 6. AGRADECIMENTOS

IFRJ, CAPES, CNPQ E FAPERJ pelas bolsas e auxílio financeiro.

#### 7. REFERÊNCIAS

- BREITENBACH, R. et al. (2018). Whose fault is it? Fraud scandal in the milk industry and its impact on product image and consumption–The case of Brazil. *Food Research International*, 108, 475-481.
- GRANATO, D. (2018). Trends in chemometrics: Food authentication, microbiology, and effects of processing *Comprehensive Reviews in Food Science and Safety*, 17, 663-677.