

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DOS ALIMENTOS

CAROLINE UCHÔA SOUZA CARVALHO

DETERMINAÇÃO DE MINERAIS POR DIFERENTES
MÉTODOS ANALÍTICOS EM LEITE DE CABRAS SEM
RAÇA DEFINIDA (SRD) CRIADAS NA REGIÃO DO CARIRI
PARAIBANO, BRASIL

JOÃO PESSOA – PB

2016

CAROLINE UCHÔA SOUZA CARVALHO

**DETERMINAÇÃO DE MINERAIS POR DIFERENTES
MÉTODOS ANALÍTICOS EM LEITE DE CABRAS SEM
RAÇA DEFINIDA (SRD) CRIADAS NA REGIÃO DO CARIRI
PARAIBANO, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Elieidy Gomes de Oliveira

Co-orientadora: Profa. Dra. Rita de Cássia Ramos do Egypto Queiroga

JOÃO PESSOA - PB

2016

CAROLINE UCHÔA SOUZA CARVALHO

**DETERMINAÇÃO DE MINERAIS POR DIFERENTES MÉTODOS ANALÍTICOS
EM LEITE DE CABRAS SEM RAÇA DEFINIDA (SRD) CRIADAS NA REGIÃO DO
CARIRI PARAIBANO, BRASIL**

Dissertação aprovada em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Elieidy Gomes de Oliveira - UAS/CES/UFCEG
Coordenadora da Banca Examinadora

Profa. Dra. Juliana Késsia Barbosa Soares - UAS/CES/UFCEG
Examinador Interno

Profa. Dra. Margarida Angélica da Silva Vasconcelos – DN/CCS/UFPE
Examinador Externo

A Deus, pela sabedoria e amor.
A minha mãe, Cecilia, pelo constante incentivo
Ao meu pai, Antônio; meu irmão, Diego, e a minha avó Ridete, por todo amor e
compreensão.
Ao meu amado esposo, Daniel, por todo apoio e dedicação.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me proporcionou saúde e discernimento por toda esta jornada, me guiando por todo o caminho trilhado.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela maravilhosa oportunidade de desenvolver este trabalho.

A todos os professores, que repassaram seus conhecimentos com muita eficiência.

A secretária do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Lindalva Nóbrega, pela educação, sensibilidade e competência sempre disposta a ajudar.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

A minha orientadora, Profa. Dra. Maria Elieidy Gomes de Oliveira, por ter me ofertado tanto conhecimento de forma paciente e amável. Agradeço pela maravilhosa convivência, orientação brilhante, apoio e dedicação. Mais que uma orientadora, um exemplo de competência e simplicidade.

A minha co-orientadora, Profa. Dra. Rita de Cássia Ramos do Egypto Queiroga, pelo apoio, gentileza e ensinamentos ofertados.

A minha mãe Cecília, que desde criança, sempre me incentivou a buscar mais, mostrando que a educação é a única forma de nos tornar pessoas melhores e obter uma vida profissional realizada. Obrigada!

Ao meu irmão Diego, por toda paciência e ajuda. Ao meu pai, Antônio, e avó, Ridete, por todo carinho e cuidados sempre ofertados a mim.

Ao meu esposo, Daniel, pela parceria na vida, apoio em todas as esferas e por todo amor e compreensão ao longo das nossas jornadas. Sem nossa união nada seria possível e mesmo com todas as atribulações, nosso amor persiste me levando a seguir sempre em busca de meu aperfeiçoamento.

A todos os meus familiares, por me amarem e se preocuparem com minha felicidade.

A minhas amigas de longa data, Aline, Carolina, Cris e Liliane, que nunca deixei de amar, mesmo muitas vezes estando ausente.

Às amigas conquistadas ao longo deste trabalho, Ana Carolina, Marianny, Mayra e Michelly, por dividir os momentos difíceis, pelo companheirismo e auxílio sempre que precisei. Deus coloca pessoas em nossa vida para que a jornada não seja tão árdua!

A todos os meus colegas de turma e laboratório, pela companhia, risadas, ensinamentos e bons momentos vividos.

A professora Juliana Késsia, por todo apoio, incentivo e ensinamentos.

A banca examinadora pelos apontamentos e correções.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para conclusão deste trabalho.

RESUMO

O leite caprino constitui uma matriz alimentar de alto valor nutricional, com baixo poder alergênico quando comparado ao leite de vaca, sendo mais digestível e de fácil aquisição. Atualmente, a caprinocultura vem crescendo, principalmente em regiões semiáridas, onde estes animais se adaptam às condições climáticas. O cariri paraibano constitui uma região de clima semiárido, onde o modelo de criação é extensivo, com pequenos rebanhos e pequenas propriedades, muitas vezes sendo a principal fonte de renda das famílias. Nesta região, os rebanhos são predominantemente de animais sem raça definida e/ou de animais mestiços, cuja composição de minerais do leite, ainda é pouco esclarecida. Neste estudo, objetivou-se comparar diferentes metodologias utilizadas na determinação de minerais em leite caprino de animais sem raça definida (SRD) resultantes de cruzamento com animais de raças puras, criados no semiárido nordestino do Brasil. Os leites foram coletados de cabras SRD resultantes do cruzamento de raças de linhagem mais pura, a citar: Saanen, Parda + Toggenburg e Toggenburg, pertencentes a três produtores de uma cooperativa leiteira na cidade de Monteiro/PB. Para efeito de comparação, as amostras de leite foram submetidas à determinação de cálcio, ferro, fósforo e sódio por técnicas tradicionais (métodos titulométricos e espectrofotométricos) e por técnicas mais avançadas (ICP-OES e EDX-RF). Observou-se a influência do fenótipo dominante para o animal sem raça definida na concentração da maioria dos elementos minerais analisados, principalmente quando se utilizou a técnica de ICP-OES. Houve diferença entre os métodos utilizados para maioria dos minerais estudados em cada tipo de leite, cujos valores detectados foram superiores quando se utilizaram as técnicas tradicionais, exceto para o sódio. Ademais, a técnica de EDX-RF pode ser apontada como uma alternativa analítica para obtenção de dados quantitativos para ferro e fósforo em leite de cabra. Apesar de terem sido utilizados métodos convencionais para a quantificação dos elementos minerais, como os titulométricos e espectrofotométricos, os valores encontrados para os minerais se assemelharam aos encontrados por pesquisas que utilizaram métodos instrumentais e, portanto, de maior sensibilidade e exatidão. Esse dado mostra a possibilidade da utilização de metodologias mais simples, como uma alternativa na detecção destes minerais, principalmente na falta da disponibilidade de equipamentos mais sofisticados e nem sempre tão acessíveis em laboratórios de controle de qualidade de alimentos.

Palavras-chave: leite caprino, composição, elementos minerais, semiárido.

ABSTRACT

The goat milk is a food matrix of high nutritional value, low allergenic power when compared to cow's milk and is more digestible and easily accessible. Currently, the goat has been growing, especially in semi-arid regions where these animals adapt to the climatic conditions. The cariri region of Paraíba is a semi-arid climate of the region where the creation model is extensive, with small herds and smallholdings, often being the main source of household income. In this region, the herds are predominantly animals mongrel and/or crossbred animals, the composition of minerals is still poorly understood. This study aimed to compare the different methodologies used in the determination of minerals in undefined breed goats (SRD) resulting from crossing with purebred animals reared in the semi-arid northeast of Brazil. The milks were collected from SRD goats resulting from the crossing of the purest lineage breeds, quote: Saanen, Toggenburg and Parda + Toggenburg belonging to three producers in a dairy cooperative in the town of Monteiro/PB. For comparison, milk samples were subjected to the determination of calcium, iron, phosphorus and sodium by traditional techniques (titration and spectrophotometric methods) and more advanced techniques (ICP-OES and EDX-RF). We observed the influence of the dominant phenotype to undefined breed goats in the concentration of most minerals analyzed, especially when using ICP-OES technique. Difference between methods used for most mineral studied in each type of milk, whose detected values were higher when used traditional techniques, except for the sodium. Furthermore, the RF-EDX technique may be singled out as an analytical alternative to obtain quantitative data for iron and phosphorus in goat milk. Although they were used conventional methods for the quantification of mineral elements such as titration and spectrophotometric, the values found for minerals were similar to those reported by research using instrumental methods and, therefore, greater sensitivity and accuracy. This data shows the possibility of using simpler methods, as an alternative to detect these minerals, especially in the absence of the availability of more sophisticated equipment and not always as accessible in food quality control laboratories.

Keywords: goat milk, composition, mineral elements, semi-arid.

LISTA DE TABELAS

Artigo

Tabela 1	Valores médios dos principais minerais determinados por métodos tradicionais/clássicos, ICP-OES e EDX-RF encontrados em leites de cabras SRD resultantes do cruzamento com animais de raças puras.....	46
-----------------	--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
AOAC	Association of Official Analytical Chemist Methods
°C	Graus Celsius
CCS	Centro de Ciências da Saúde
ClNa	Cloreto de sódio
cm	Centímetro
CT	Centro de Tecnologia
EST	Extrato seco total
ESD	Extrato seco desengordurado
EDX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
FAO	Food and Agriculture Organization
g	Grama
ITA	Instituto de Tecnologia de Alimentos
LEC	Laboratório de Eletroquímica e Corrosão
mg	Miligrama
mL	Mililitros
μ	Micro
nm	Nanômetros
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma
IDF	International Dairy Federation
pH	Potencial hidrogeniônico
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UV	Ultra Violeta
VIS	Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1 CAPRINOCULTURA LEITEIRA NO SEMIÁRIDO NORDESTINO.....	13
2.2 O LEITE CAPRINO.....	15
2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM NA COMPOSIÇÃO DO LEITE CAPRINO.....	16
2.3.1 Genética.....	16
2.3.2 Manejo.....	17
2.3.3 Clima.....	17
2.3.4 Alimentação.....	18
2.4 PERFIL DE MINERAIS EM LEITE CAPRINO.....	18
2.5 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE MINERAIS EM ALIMENTOS.....	19
3 MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 AMOSTRA E LOCAL DE EXECUÇÃO.....	21
3.2 ANÁLISES DE DETERMINAÇÃO DE MINERAIS.....	22
3.2.1 <i>Análises Tradicionais/Clássicas</i>	22
3.2.2 <i>Determinação dos minerais por Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)</i>	22
3.2.2.1 <i>Preparo das amostras</i>	22
3.2.2.2 <i>Instrumentação</i>	23
3.2.2.3 <i>Curvas analíticas</i>	23
3.2.3 <i>Determinação dos minerais por Espectrometria por Energia de Difração de Raios – X (EDX-RF)</i>	23
3.2.3.1 <i>Preparo da amostra</i>	23
3.2.3.2 <i>Instrumentação</i>	24
3.2.3.3 <i>Curvas de calibração</i>	24
3.3 ANÁLISE DOS DADOS.....	24
REFERÊNCIAS	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
ARTIGO	35
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	60

1 INTRODUÇÃO

A espécie caprina tem seus animais domesticados desde a antiguidade, fornecendo produtos como carne, couro e leite. Seu rebanho está difundido por quase todo o mundo devido a suas características de resistência às variações climáticas e adaptação a períodos de baixo potencial agrícola. Devido a estas características, seu rebanho se distribui principalmente em regiões de clima árido e semiárido (DUBEUF; MORAND-FEHR; RUBINO, 2004; HAENLEIN, 2004, 2007; FAO, 2010).

A pecuária caprina revela um caráter promissor no desenvolvimento socioeconômico, sobretudo em regiões semiáridas, necessitando de baixos investimentos, sendo uma atividade exercida principalmente por pequenos produtores, onde na maioria das propriedades não se utiliza níveis tecnológicos para esta atividade (COSTA et al., 2010). Na Paraíba, a caprinocultura tende a apresentar um caráter de subsistência, com produção ainda pequena para um padrão industrial nacional (ALMEIDA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2011).

Apesar de se mostrar como um seguimento mercadológico promissor, a caprinocultura ainda apresenta obstáculos que dificultam, sobremaneira, a sustentabilidade desse segmento, principalmente aqueles vinculados à pequena produção. Tal fato decorre, principalmente, da pouca eficiência dos atuais sistemas de produção praticados, bem como, da inexistência de tecnologias de processamento dos produtos derivados, da forma ineficaz de gerenciamento da atividade, da insuficiente capacitação e da pouca organização dos produtores (GASPAR et al., 2011; QUEIROGA et al., 2013).

As perspectivas para os pequenos e médios produtores rurais com menor nível de instrução, que utilizam baixo nível de tecnologia, apontam para um quadro de dificuldades crescentes, que se não alterado, pode conduzir a sua extinção. Por esta razão, as diferentes estâncias governamentais vêm planejando e colocando em prática diversas estratégias para recuperar e soerguer a economia regional, através da geração de tecnologias e capacitação dos produtores rurais. No que concerne a caprinocultura leiteira, são imprescindíveis pesquisas direcionadas aos aspectos de manejo do rebanho; melhoria da qualidade do leite produzido; caracterização do leite de diferentes raças e elaboração de estratégias de melhoria do beneficiamento e acondicionamento dos produtos derivados.

O leite caprino destaca-se por apresentar elementos importantes para a nutrição humana como matérias orgânicas e nitrogenadas; caseína e albumina; gordura insaturada; sais minerais e vitaminas; em soma a presença de fermentos lácticos, os quais apresentam propriedades favoráveis à digestão, bem como para defesa do trato gastrointestinal contra a

ação de bactérias patogênicas (HAENLEIN, 2004). A produção de derivados lácteos vem se desenvolvendo cada vez mais, sendo uma boa alternativa para um maior consumo de leite caprino e agregando valores nutricionais e tecnológicos a esta matriz (SANTOS, 2011).

Esta cultura vem se desenvolvendo devido a ações conjuntas do governo, centros de pesquisa e associações de criadores. Tendo como resultado o aumento do consumo do leite de cabra e seus derivados através da divulgação das suas propriedades nutricionais e inovações tecnológicas em relação a estes produtos (QUITANS; MELO, 2002).

Dentre os vários nutrientes que são encontrados nessa matriz alimentar, os minerais constituem elementos importantes para manutenção de funções metabólicas nos organismos vivos, tendo sido objeto de estudos na nutrição humana e animal (SIMPLÍCIO et al., 2012; VELÁSQUEZ-MELÉNDEZ et al., 1997). Dados que definam o conteúdo mineral em alimentos são bastante escassos em bancos de dados de composição nutricional. Reforça-se que a determinação da composição mineral do leite caprino permite a caracterização desta matriz alimentar, monitora a influência do ambiente, bem como pode demonstrar contaminações e perdas durante processamento, aspectos de higiene, armazenamento e embalagem (HERNANDEZ; PARK, 2014; TRANCOSO et al., 2009; TRANCOSO et al. 2010;).

Ressalta-se que os elementos minerais são de extrema importância para o bom funcionamento do organismo humano, destacando-se o ferro, cálcio, fósforo, iodo, sódio, potássio e magnésio. Dentre as diversas funções que esses elementos desempenham, destaca-se que atuam como agentes catalisadores do sistema enzimático, constituintes de tecidos, reguladores do sistema hormonal, respiração celular, osmolaridade da membrana celular, formação de tecido ósseo, dentre outras funções biológicas (DOUGLAS, 2006), sendo, portanto, de grande interesse o conhecimento do perfil de minerais das diversas matrizes alimentares, dentre elas o leite de cabra.

Considerando a importância do perfil de minerais caracterizar matrizes alimentares, a escassez de pesquisas com teores dos principais minerais em leites de cabras sem raça definida (SRD), além de que existe uma necessidade crescente de esclarecimentos quanto às melhores técnicas de determinação e eficácia de métodos para cada elemento, o presente estudo teve como objetivo comparar diferentes metodologias utilizadas na determinação de minerais em leite caprino de animais sem raça definida (SRD) resultantes de cruzamento com animais de raças puras, criados no semiárido nordestino do Brasil.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CAPRINOCULTURA LEITEIRA NO SEMIÁRIDO NORDESTINO

A espécie caprina tem seus animais domesticados desde a antiguidade e acredita-se ter surgido cerca de 10.000 anos atrás nas montanhas do Irã (REDDY et al., 2014; SELVAGGI et al., 2014). No Brasil, estes animais chegaram através dos colonos portugueses, franceses e holandeses e se adaptaram bem ao clima brasileiro, por possuir características como sociabilidade, capacidade de resistência a altas temperaturas, baixa exigência nutricional e necessidade de pouco espaço (HAENLEIN 2004, 2007).

No passado as cabras foram consideradas como espécies marginais, um depredador das pastagens destinadas ao rebanho bovino, sendo seus produtos utilizados para a agricultura de subsistência das populações pobres, subestimando o seu papel econômico e suas potencialidades (SELVAGGI et al., 2014). Atualmente, a caprinocultura vem crescendo em pleno desenvolvimento, devido a desempenhar um papel socioeconômico de grande importância, sobretudo em regiões semiáridas, sendo fonte de renda para muitas famílias, além do excelente valor nutricional do leite produzido por estes animais (ALMEIDA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2011; SILANIKOVE et al., 2010).

De acordo com dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), o rebanho de caprinos em 2011 era de cerca de 876 milhões de cabeças, distribuídos mundialmente, sendo que o Brasil representou neste ano 1,1% deste rebanho (FAOSTAT, 2014).

A região Nordeste brasileira detém o maior número de animais, sendo o efetivo em 2010 de 9.313 milhões de cabeças. A Paraíba participou das estatísticas com 600.607 cabeças, contribuindo com 6,4% do efetivo total (IBGE, 2010). Os cinco maiores produtores de leite de cabras do Brasil são: Bahia, Paraíba, Minas Gerais, Rio Grande do Norte e Piauí. O Rio Grande do Norte e a Paraíba são os estados com maior percentual de leite produzido destinado à venda, correspondendo, respectivamente, a 86 e 83% (IBGE, 2006).

O rebanho caprino se encontra difundido por quase todo o mundo, devido a suas características de resistência a variações climáticas e adaptação a períodos de baixo potencial agrícola. Por este motivo, os animais se distribuem principalmente em regiões de clima árido e semiárido, tendo grande importância para as populações rurais destas regiões, cujo manejo é principalmente extensivo, constituindo-se numa atividade rentável, com geração de emprego e

renda para as pessoas do campo (DA SILVA DINIZ et al., 2014; DUBEUF; MORAND-FEHR; RUBINO, 2004) .

Com um clima semiárido, cujos índices pluviométricos são irregulares e propensos a baixos potenciais agrícolas, o semiárido nordestino brasileiro, em especial o cariri paraibano, tem sido local de destaque na criação de cabras no Brasil (GOULART; FAVERO, 2011; DE ASSIS SILVA et al., 2005). Na maioria das propriedades criadoras, esta atividade se desenvolve de forma extensiva, sendo composta por pequenos rebanhos e com administração familiar, onde a maioria dos animais não possuem raças definidas, sendo resultantes, muitas vezes de vários cruzamentos entre animais de raças puras e/ou de raças nativas, faltando muitas vezes manejo tecnológico. Nesta região, com baixa produtividade e rentabilidade, a criação de caprinos possui elevada importância de cunho social e econômico (NOGUEIRA FILHO; KASPRZYKOWSKI, 2006; RIBEIRO et al, 2004; SANTOS, 2001). No entanto, nesta região, a produção de leite ainda é considerada baixa, devido a fatores como condições climáticas impostas, modelo de criação, falta de tecnologia, baixos investimentos por parte dos criadores, condições precárias de higiene, baixo potencial agrícola e manejo para com o animal muitas vezes inadequado (COSTA et al., 2010; RIET-CORREA et al., 2013; SILVA et al., 2011)

Reforça-se que a caprinocultura vem se desenvolvendo no país, devido a ações conjuntas do governo, centros de pesquisa e associações de criadores, com o intuito de aumentar a produção de leite e, concomitantemente, o seu consumo, principalmente a partir do incentivo ao desenvolvimento da indústria de laticínios, com elaboração de derivados lácteos caprinos (QUEIROGA; COSTA; BISCONTINI, 2006; RIBEIRO, 1997; ROHENKOHL et al., 2011), assim como a partir da divulgação das suas propriedades nutricionais e inovações tecnológicas em relação a estes produtos (QUITANS; MELO, 2002).

Dentro desse contexto, o governo da Paraíba no ano de 2000 firmou o “Pacto do Cariri”, para o incentivo e desenvolvimento da caprinocultura no estado. Surgiu assim o “Programa do Leite”, onde o governo estadual se comprometeu com a compra do leite produzida por produtores cadastrados. As atividades deste programa compreendem um sistema de aquisição, industrialização e distribuição do leite, programa este, que vem se estendendo pelo Sertão Paraibano (SUASSUNA, 2012).

2.2 O LEITE CAPRINO

Segundo a instrução normativa nº 37, de 31 de outubro de 2000, o leite de cabra, consiste em um produto oriundo da ordenha completa, ininterrupta, em condições de higiene, de animais da espécie caprina sadios, bem alimentados e descansados (BRASIL, 2000). Entendem-se como animais sadios, aqueles sem diagnóstico clínico de doenças, ou provas diagnósticas de doenças, em bom estado nutricional, não se apresentando na fase final da lactação nem na fase colostrar e sem resíduos de medicamentos no leite (BRASIL, 2000).

O leite é um produto altamente perecível, suas características físicas, químicas e biológicas, podem facilmente ser alteradas pela ação de micro-organismos contaminantes do próprio animal, que podem ser veiculados ao leite por falta de higiene através dos utensílios e manipulação no momento da ordenha, ou falta de conservação do leite. Para obtenção de um leite de qualidade, os animais devem estar em perfeito estado de saúde, a ordenha deve ser realizada de forma higiênica, depois de ordenhado deve ser conservado em baixas temperaturas para evitar a deterioração e ser tratado termicamente antes do consumo, com a finalidade de eliminar patógenos (DÜRR, 2004).

O leite caprino é um alimento considerado completo, por apresentar componentes essenciais para alimentação humana, tais como proteínas, minerais e vitaminas de excelente qualidade. O elemento alimentar leite, devido a suas características nutricionais, participa ativamente da dieta de adultos e crianças. Todavia, o consumo de leite bovino traz consigo históricos clínicos de alergias alimentares, principalmente em infantes, sendo o leite caprino uma alternativa para pessoas alérgicas ao leite de vaca, devido às diferenças entre os aminoácidos constituintes das proteínas destes dois tipos de leites (HAENLEIN, 2004; RIBEIRO; RIBEIRO, 2010; SELVAGGI, 2014).

É um alimento que apresenta uma composição diferenciada, o que o torna uma matriz alimentar com propriedades benéficas à dieta humana. Possui alta digestibilidade, devido a sua composição conter elevado teor de ácidos graxos de cadeia curta e média, que conferem sabor e aromas típicos, influenciando na aceitação do produto e seus derivados; percentual de glóbulos de gordura de menor tamanho (1,5 μ), facilitando a digestão através dos sucos gástricos; matérias orgânicas e nitrogenadas, caseína e albumina, necessárias à constituição dos tecidos e sangue; sais minerais, necessários para a formação do esqueleto; e ainda, vitaminas e fermentos lácticos, sendo estes últimos favoráveis à digestão e capazes de exercer ação de defesa frente à ação de bactérias patogênicas a nível intestinal (HAENLEIN, 2004; PARK et al., 2007; AMIGO; FONTECHA, 2011).

Embora apresente inúmeras vantagens biológicas e nutricionais, o mercado consumidor para o leite caprino ainda é pequeno e existem poucos estudos sobre efeitos das variações, produtividade e características nutricionais deste tipo de leite (QUEIROGA; COSTA, 2004; RIBEIRO; RIBEIRO, 2010). Sabe-se que se trata de uma matriz alimentar que apresenta produção e composição variável devido a fatores como raça, estágio de lactação, clima ao qual o animal está inserido, manejo, localização geográfica, alimentação e saúde do animal. Desta forma, informações da composição físico-química, deste alimento, são essenciais para que a indústria láctea possa produzir derivados lácteos caprinos bem caracterizados (HAENLEIN, 2001, 2004).

Diferenças na composição química entre leite de vaca e de cabra estão presentes, principalmente, no que se refere aos teores de proteínas, extrato seco total e cinzas. O leite caprino apresenta densidade mais elevada (1.034 g/L), em detrimento do leite de vaca (1.032 g/L). Em relação ao teor de acidez, o leite caprino apresenta-se ligeiramente inferior, devido às diferenças entre os grupos carboxílicos das duas espécies (HAENLEIN, 2004). A diferenciação proteica entre leite caprino e bovino ocorre de acordo com as proporções dos diferentes tipos de caseína (CN), α 1-CN, α 2-CN, β -CN e κ -CN, e proteínas do soro (α -lactoalbumina; β -lactoalbumina) tornando o leite caprino mais digerível do que o leite de vaca (PARK et al., 2007; COSTA et al., 2014; SELVAGGI et al., 2014).

Outra diferença diz respeito à coloração, visto que a ausência do pigmento β -caroteno, conhecido como provitamina A, no leite caprino confere a ele uma cor mais esbranquiçada que o leite bovino, que apresenta uma cor mais amarelada (LAGUNA, 2003; KONDYLI et al., 2012).

2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM NA COMPOSIÇÃO DO LEITE CAPRINO

2.3.1 Genética

Algumas raças caprinas de origem europeia são características em produzir leite, sendo criadas em muitas regiões do Brasil com a finalidade de melhorar a produção de leite, entre elas: Saanen, Parda Alpina, Toggenburg e Anglo Nubiana. Essas raças quando inseridas em regiões tropicais, apresentam um desempenho inferior na produção de leite, mesmo assim, ainda conservam uma produção superior quando comparadas às de raças nativas de regiões tropicais e muitas vezes com produção superior às de animais resultantes de cruzamentos com

raças puras (GONÇALVES et al., 2001; PRASAD; TEWARI; SENGAR, 2005; FURTADO, 2007).

Os componentes químicos também podem variar de acordo com a raça produtora de leite. Valores médios de proteínas, lipídios, extrato seco total, cinzas e ácido láctico, sofrem esta influência, sendo a lactose o componente com menos variação (FERREIRA; QUEIROGA, 2003).

2.3.2 Manejo

O manejo consiste na condução da criação do animal, e este processo, caso seja realizado de forma inadequada, corrobora para a baixa produção e qualidade do leite produzido. Influências relacionadas ao manejo das cabras como desmame, esgotamento energético, hipertermia ou qualquer evento que cause stress ao animal elevam o nível de cortisol, hormônio característico do stress, provocando alterações biológicas no que diz respeito ao metabolismo animal, o que acarreta em uma menor produção de leite (GAIATO; DELGADO; NEGRÃO, 2012).

2.3.3 Clima

O ambiente é um dos fatores extrínsecos ao animal, o qual interfere diretamente na adaptação a um sistema de criação. A interação entre ambiente e animal é de extrema importância para uma criação de caprinos, em vista da dependência do bem-estar animal com o objetivo de uma produção de leite eficiente (DE SOUZA; ROBERTO, 2011).

A radiação solar, velocidade do vento, umidade e temperatura do ar interagem entre si, alterando o equilíbrio térmico dos animais (SILVA; ARAÚJO, 2000). Em regiões de clima árido e semiárido, como o nordeste brasileiro, as altas temperaturas em associação com outras características climáticas características da região, promovem alterações fisiológicas nos animais que procuram se adaptar através de ajustes fisiológicos de termorregulação. Estas alterações fisiológicas afetam a ingestão de alimentos, frequência respiratória e modifica a regulação da temperatura corporal. Os animais reagem de forma diferente aos fatores ambientais, o comportamento e adaptação, diferem de acordo com a raça, sendo que raças provenientes de zonas tropicais e subtropicais tem desempenhos melhores em sobrevivência, reprodução genética e produção de leite, em climas árido e semiáridos, do que raças de clima

temperado (FINCH, 1984; SILANIKOVE, 2000; DE SOUZA JUNIOR et al., 2008; FAÇANHA et al., 2012).

2.3.4 Alimentação

A alimentação constitui um dos principais fatores a influenciar na produção de leite e qualidade química que este apresentará. O stress diminui a ingestão de alimentos por parte do animal, ocasionando déficit nutricional, enquanto um nível nutricional elevado está diretamente correlacionado com uma boa produção de leite (GREYLING et al., 2004). O tipo de alimentação, sua qualidade, digestibilidade, nível energético, quantitativo de fibras, contribuem para uma maior produção de leite além de conferir qualidade ao mesmo (SILANIKOVE, 2000; DE SOUZA; ROBERTO, 2011). A gordura é o componente químico do leite caprino, mais influenciado por diferentes dietas envolvendo adição de lipídeos. A adição de gorduras à dieta destes animais modifica o teor e composição química da gordura presente no leite produzido, variando de acordo com a composição química dos ácidos graxos implementados, de animais que tiveram sua dieta modificada com adição de lipídeo (CHILLIARD et al., 2014; COSTA; QUEIROGA; PEREIRA, 2009) .

2.4 PERFIL DE MINERAIS EM LEITE CAPRINO

Os elementos minerais possuem funções fisiológicas nos animais, participam como componentes estruturais dos tecidos e como eletrólitos utilizados na manutenção do equilíbrio ácido-base, pressão osmótica e permeabilidade das membranas celulares. A deficiência destes elementos acarretam distúrbios reprodutivos observados entre ruminantes (ARAÚJO et al., 2010).

O leite caprino possui uma composição mineral que varia comparado ao leite humano e de vaca (SILANIKOVE, 2010). Esta variação ocorre, devido a diferenças entre os sistemas de produção, raças, estágio de lactação, alimentação, clima, além do tipo de metodologia utilizada para determinação desse tipo de elemento (ARAÚJO et al., 2010; KONDYL; KATSIARI; VOUSINAS, 2007). Animais criados em Portugal, apresentaram na composição do leite, variações em relação ao teor de minerais, sendo estas variações mais significativas em relação ao ambiente onde os animais estavam inseridos, do que em relação às raças (TRANCOSO et al., 2010). Assim, como o ambiente influencia sobre a presença destes componentes no produto leite de cabra, se faz necessário o estudo de animais nativos

ou adaptados a determinadas regiões, de acordo com as condições ambientais onde estão inseridos (KHAN et al., 2006; DA ROCHA et al., 2007; ARAUJO et al., 2010; TRANCOSO et al, 2010).

O leite de cabra possui mais Ca, P, K, Mg e Cl e menos Na e S que o leite de vaca; além disso, o conteúdo de lactose é inversamente proporcional ao Na, K, e Cl, sendo os cloretos, associados positivamente com K (PARK; CHUKWU, 1988; CHANDAN; ATTAIE; SHAHANI, 1992).

Dos elementos traços já encontrados, o Zn foi o elemento encontrado em maior quantidade no leite caprino, e em maior proporção do que no leite humano. O Fe no leite caprino está em menor quantidade do que no leite humano, sendo que o contrário acontece com o elemento iodo (UNDERWOOD, 1977; PARK; CHUKWU, 1989).

Além das funções fisiológicas, os minerais estabelecem um equilíbrio químico entre os componentes do leite, assim como dos produtos derivados dele, influenciando assim as propriedades físico-químicas, sendo também elementos que agregam valor nutricional a leites e produtos lácteos (VEGARUD, LANGSRUD, SVENNING, 2000).

2.5 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE MINERAIS EM ALIMENTOS

Muitos trabalhos científicos vêm trazendo metodologias avançadas para detectar e quantificar contaminantes químicos e avaliar autenticidade dos alimentos (DURDURAN et al., 2015; SZYMCZYCHA-MADEJA; WELNA; POHL, 2015; TRANCOSO et al., 2009). De uma maneira geral, os minerais podem ser determinados por técnicas de espectrometria, onde a radiação emitida seleciona comprimentos de onda específicos. Outros métodos são os de volumetria, com indicadores visuais, onde ao término da titulação as modificações são percebidas devido a um indicador adicionado, ou potenciométricos, neste caso a verificação acontece enquanto a titulação acontece (MENDHAM et al., 2002). A técnica analítica a ser escolhida irá depender dos métodos disponíveis, elemento que se deseja analisar, quantidade e concentração de amostra, custo, tempo e exatidão necessários (CHEN et al., 2005; HERWING et al., 2011).

Métodos de determinação de minerais por volumetria são geralmente mais acessíveis, e possuem determinantes desvantajosos em relação às outras técnicas, como ajustes de cor inerentes a cada examinador, ajustes de pH, reações secundárias a desejada com íons contaminantes alheios a reação principal. A titulação por formação de complexos são reações que dependem da combinação de íons. No entanto, estes métodos tem sido otimizados e

utilizados para análises em diferentes matrizes (MAYER; FIECHTER, 2012; MENDHAM et al., 2002). Outro método tradicional bastante utilizado trata-se da espectrometria do Ultra Violeta Visível, que se baseia nas transições eletrônicas de como as moléculas absorvem a luz na região do visível no espectro eletromagnético. Os dados são utilizados para produzir os espectros de absorbância, constituindo um método de baixo custo, fácil execução e acesso para determinação de minerais. Entretanto os resultados obtidos por esta técnica podem ser contraditórios, havendo a necessidade de comparação com métodos de maior precisão (RICE, 2001).

Técnicas envolvendo altos níveis de tecnologia, como a espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo (ICP-OES), estão sendo cada vez mais utilizadas. Permitindo o monitoramento de macro e micronutrientes minerais em leite, com nível alto de detecção para elementos em baixas concentrações, capacidade de detecção de vários elementos simultaneamente, tornando esse procedimento rápido e simples, em detrimento de outros métodos convencionados, além de estabelecer elevada precisão. A etapa crítica desta análise se encontra na preparação da amostra, para que não haja perda de analitos (GÜLER, 2007; LUIS et al., 2015)

A espectrometria por fotometria de chama, consiste em um dos métodos mais simples baseados em espectroscopia atômica, onde os elementos liberam a energia recebida na forma de radiação. Apesar de ser considerado um método simples, existem ressalvas em relação a esta técnica como o preparo das amostras e eliminação de interferentes. Esta técnica é amplamente utilizada pelo seu baixo custo e exatidão (OKUMURA; CAVALHEIRO; NÓBREGA, 2004).

Outro método de alto nível de tecnologia é o de absorção atômica (AAS), sua utilização data da década de 50. Tecnicamente a amostra é atomizada, gerando uma nuvem atômica, onde os elementos são selecionados opticamente. Consiste em uma técnica de alta sensibilidade, pequenos volumes de amostra e alta capacidade de detecção, a etapa crítica deste processo se encontra na atomização da amostra (RIBEIRO; ARRUDA; CADORE, 2002)

Uma metodologia instrumental que vem recentemente sendo usada em análises de alimentos, é a de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDX-RF) (JAYASEKERA; FREITAS, 2005; RINALDONI et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2012). Esta técnica é, corriqueiramente, utilizada para análises de minerais nas áreas de materiais, geociências, química, física, ciências forenses, farmacêutica e biológicas (RODRIGUES et al. 2012; CARDELL; GUERRA, 2016). Dentre suas facilidades, o método

de EDX-RF pode ser aplicado de maneira não destrutiva, podendo ser aplicada diretamente em amostras líquidas e sólidas, sem exigir tratamentos dispendiosos. Possui baixo custo de análise, pouco consumo de reagentes, gera poucos resíduos, além da sua simplicidade na execução (SCHIMIDT; BUENO; POPPI, 2002; RODRIGUES et al., 2012)

Determinadas tecnologias nem sempre são acessíveis a todos os laboratórios, sendo necessários métodos mais simples e de fácil acesso, havendo assim a necessidade da manutenção destas metodologias, muitas vezes de menor custo e alta eficiência. A técnica analítica a ser escolhida, irá depender dos métodos disponíveis, elemento que se deseja analisar, quantidade e concentração de amostra, custo, tempo e exatidão necessários (CHEN et al., 2005; ZENEBO; PASCUET; TIGLEA, 2008; HERWIG et al., 2011).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 AMOSTRA E LOCAL DE EXECUÇÃO

As amostras de leite de cabra foram coletadas na cidade de Monteiro/PB, situada na região do cariri paraibano, onde existe uma cooperativa de produtores de leite caprino (Capribom[®]). Foram selecionados três produtores, de acordo com a regularidade no fornecimento junto à cooperativa, dos quais foram coletadas as amostras de leite. A coleta foi realizada em três períodos diferentes, compreendendo os meses de maio, julho e agosto de 2015, totalizando nove amostras (3 coletas x 3 raças/produtores). Os leites foram ordenhados de cabras sem raça definida (SRD), resultantes de cruzamentos com animais de raças puras. Os fenótipos dominantes para os animais correspondentes a cada produtor foram: Produtor 1 – Saanen; Produtor 2 - Parda + Toggenburg e Produtor 3 - Toggenburg. A dieta desses animais era constituída de pastagem natural da região, complementada por farelos de grão como milho e soja.

A ordenha manual ocorreu pela manhã, sendo coletado por vez e de cada animal cerca de 1000 mL. Após a coleta, o leite foi acondicionado em garrafas plásticas e colocadas em caixas isotérmicas contendo gelo, sendo transportadas sob refrigeração ($10\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), sendo posteriormente congeladas, até a realização das análises de determinação de minerais por métodos tradicionais/clássicos e avançados.

As análises clássicas corresponderam a aplicação das técnicas titulométricas e espectrofotométricas na região do UV/VIS e foram realizadas no Laboratório de Bromatologia, da Universidade Federal da Paraíba (DN/CCS/UFPB), João Pessoa – PB; já as

análises avançadas corresponderam à Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), que foi feita no Instituto de Tecnologia dos Alimentos – ITAL, Campinas - SP e à Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX-RF), sendo executada no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Universidade Federal de Campina Grande, localizado na cidade de Cuité – PB, LEC (UAE/CES/UFCG).

3.2 ANÁLISES DE DETERMINAÇÃO DE MINERAIS

Para efeitos de comparação e avaliação do melhor método de determinação de alguns elementos minerais nessa matriz alimentar, as amostras foram submetidas às análises de determinação de cálcio, sódio, ferro e fósforo por técnicas tradicionais/clássicas (métodos titulométricos e espectrofométricos), segundo a *Association of Official Analytical Chemist Methods* (AOAC, 2012) e Rangana (1979) e por técnicas mais avançadas, como a Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e a Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX-RF). Todas as análises foram realizadas em triplicata, para assegurar a veracidade e replicabilidade dos valores encontrados.

3.2.1 Análises tradicionais/clássicas

O cálcio foi determinado por volumetria com EDTA e os cloretos, da mesma forma, segundo o Método de Mohr (AOAC, 2012). Considerando que os cloretos por esta metodologia são mensurados em cloreto de sódio, o teor de Na foi calculado por cálculo estequiométrico a partir da fórmula molecular do NaCl. No que se refere à determinação de fósforo e ferro, esses foram quantificados utilizando a técnica da Espectrofotometria na região UV/VIS, segundo Rangana (1979). Para tanto, na determinação de fósforo, os íons fosfatos foram medidos em comprimento de onda de 650 nm; e para a determinação de ferro, o comprimento de onda utilizado foi de 480 nm, utilizando espectrofotômetro - modelo Q798U2VS (Quimis, São Paulo, Brasil).

3.2.2 Determinação dos minerais por Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

3.2.2.1 Preparo das amostras

Inicialmente, as amostras passaram um método de preparo empregando-se a digestão por via seca (AOAC, 2005). Para tanto, cerca de 10 mL das amostras, previamente colocadas em cápsulas de porcelana, foram pré-calcinadas em chapa de aquecimento e incineradas em forno mufla a 450 °C (Quimis, São Paulo, Brasil), até formação de cinzas isentas de pontos pretos. As cinzas foram transferidas, quantitativamente, para balão volumétrico de 25 mL após solubilização em solução de ácido clorídrico 5% (v/v). A solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo antes da leitura no ICP-OES. As análises foram realizadas em triplicata e foram preparados brancos analíticos omitindo-se a amostra.

3.2.2.2 Instrumentação

A quantificação dos minerais foi realizada usando um espectrômetro, da marca Agilent, modelo 5100 VDV ICP-OES (Agilent Technologies, Tóquio, Japão), usando as visões axial e radial, equipado com uma fonte de rádio-frequência (RF) de estado sólido de 27 MHz, usando um detector óptico sequencial, uma bomba peristáltica, uma câmara de nebulização ciclônica de duplo passo e um nebulizador seaspray. O sistema utiliza como gás de plasma o argônio líquido com pureza mínima de 99,996% (Air Liquide, Brasil). As condições operacionais utilizadas pelo equipamento ICP-OES foram: 1100 W (Ca); 800 W (Na), Velocidade bomba de 12 rpm, vazão de nebulização de 0,70 L min⁻¹, Fluxo de argônio auxiliar de 1,0 L min⁻¹, Fluxo de argônio principal de 12 L min⁻¹, Tempo de leitura de 7 s, Tempo de estabilização de 15 s, comprimentos de onda em (nm): Na (589,592); Ca (317,933); Fe (259,940) e P (213,618).

3.2.2.3 Curvas analíticas

As curvas analíticas foram preparadas em solução de HCl 5% (v/v) a partir de soluções-padrão na concentração de 10.000 mg L⁻¹ para Na, P e Ca (Merck, Darmstadt, Alemanha). As faixas de concentração para a preparação das curvas analíticas foram: 0,04 a 41 mg 100g⁻¹ para Na e Ca; de 0,06 a 61 mg 100g⁻¹ para P; 0,001 a 1,000 para Fe.

3.2.3 Determinação dos minerais por Espectrometria por Energia de Difração de Raios – X (EDX-RF)

3.2.3.1 Preparo da amostra

As amostras foram submetidas a um processo de calcinação, seguida de incineração a 550 °C em forno mufla (Quimis, São Paulo, Brasil). Posteriormente, após a obtenção das

cinzas, essas foram aquecidas por 1 h em estufa com temperatura estabilizada a 105 °C (Quimis, São Paulo, Brasil) para redução da umidade.

3.2.3.2 Instrumentação

A quantificação dos minerais foi realizada usando um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva da marca Shimadzu, modelo EDX-720 (Shimadzu, Tóquio, Japão). O tubo de raios-X utilizado foi de ródio e a atmosfera de trabalho foi de hélio. A energia de excitação utilizada foi de 50 keV e detector operando a -176 °C. A amostra foi colocada em uma cubeta coberta por um filme de polipropileno de 5 µm de espessura e as análises foram feitas em triplicatas.

3.2.3.3 Curvas de calibração

As curvas de calibração foram construídas com amostras de cinzas da própria matriz alimentar e escolhidas dentro do universo amostral. A padronização dessas amostras foi feita mediante digestão por via seca (AOAC, 2005) e a quantificação dos analitos em um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado ICP-OES, obtendo-se os valores de referência utilizados na quantificação dos minerais pelo EDX-RF.

3.3 ANÁLISE DOS DADOS

Os resultados das análises de determinação de minerais de leites de cabras SRD por diferentes tipos de métodos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), realizando-se teste de média de Tukey ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$). Para o cálculo dos dados, utilizou-se o programa - Statistics Analy Systems, versão 8.12 (SAS Institute, Inc., Cary, NC.) (SAS, 1999).

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. A.; SILVA, R. A.; OLIVEIRA, A. V. B.; LEITE, D. T. MELO, B. A. Perfil sócio-econômico e nível tecnológico dos produtores de palma (*Opuntia fícus indica* Mill.) no Cariri Paraibano. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 6, n. 2, p. 86-92, 2011.
- A.O.A.C. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALITICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Agricultural Chemists. **19th ed., AOAC**. 2012.
- AMIGO, L.; FONTECHA, J. Milk | Goat Milk. In: FUQUAY, J. W., FOX P. F.; MCSWEENEY, P. L. H. (Eds.), **Encyclopedia of Dairy Sciences**, 2. ed., v. 3, San Diego: Academic Press, 2011. p. 484-493.
- ARAÚJO, M. J.; MEDEIROS, A. N.; TEIXEIRA, I. A. M. A.; COSTA, R. G; MARQUES, C. A. T.; DE RESENDE, K. T.; DE MELO, G. M. P. Mineral requirements for growth of Moxoto goats grazing in the semi-arid region of Brazil. **Small Ruminant Research**, v. 93, n. 1, p. 1-9, 2010.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Regulamento Técnico de Produção, Identidade e Qualidade do Leite de Cabra. Instrução Normativa nº 37. **Diário Oficial da União**, Brasília 31 de outubro, 2000.
- CARDELL, C.; GUERRA, I. An overview of emerging hyphenated SEM-EDX and Raman spectroscopy systems: Applications in life, environmental and materials sciences. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, n. 1, p. 156-166, 2016.
- CHANDAN, R. C.; ATTAIE, R.; SHAHANI, K. M. Nutritional aspects of goat milk and its products. In: **International Conference in Goat's**. p. 1869-1890, 1992.
- CHEN, M. J.; HSIEH, Y. T.; WENG, Y. M.; CHIOU, R. Y. Y. Flame photometric determination of salinity in processed foods. **Food Chemistry**, v. 91, n. 4, p. 765-770, 2005.
- CHILLIARD, Y.; FERLAY, A.; ROUEL, J.; LAMBERET, G. Effects of diet and physiological factors on milk fat synthesis, milk fat composition and lipolysis in the goat: A short review. **Small Ruminant Research**, v. 122, n. 1, p. 31-37, 2014.
- COSTA, R. G.; QUEIROGA, R. C. R. E.; PEREIRA, R. A. G. Influência do alimento na produção e qualidade do leite de cabra. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 38, n.1, 307-321, 2009.

COSTA, R. G.; DAL MONTE, H. L. B.; PIMENTA FILHO, E. C.; HOLANDA JÚNIOR, E. V.; CRUZ, G. R. B. D.; MENEZES, M. P. C. Typology and characterization of goat milk production systems in the Cariris Paraibanos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 39, n. 3, p. 656-666, 2010.

COSTA, W. K. A.; SOUZA, E. L.; BELTRÃO-FILHO, E. M.; VASCONCELOS, G. K. V.; SANTI-GADELHA, T.; GADELHA, C. A. A.; FRANCO, O. L., QUEIROGA, R. C. R. E. MAGNANI, M. Comparative protein composition analysis of goat milk produced by the Alpine and Saanen breeds in Northeastern Brazil and related antibacterial activities. **Revista PLoS ONE**, v. 9, n.3, p. e93361, 2014.

DA ROCHA, L. L.; BENÍCIO, R. C.; OLIVEIRA, J. C. V.; RIBEIRO, M. N.; DELGADO, J. V. Avaliação Morfoestutural de Caprinos da Raça Moxotó. **Archivos de Zootecnia**, v. 56, n. 1, p. 483-488, 2007.

DA SILVA DINIZ, W. J.; DE ALMEIDA, R. B.; CARDOZO, R. F.; DE MORAIS PEDROSA, C.; DA SILVA FEITOSA, P. J.; BRANDESPIM, D. F. Características gerais de produção de caprinos leiteiros em Paranatama, PE. **Acta Veterinaria Brasilica**, v. 8, n. 2, p. 113-120, 2014.

DE ASSIS SILVA, G.; SOUZA, B.B.D; AZEVEDO NETO, J.; NUNES DA SILVA, E. M.; SILVA, A. K. B. Efeito das épocas do ano e de turno sobre os parâmetros fisiológicos e seminais de caprinos no semi-árido paraibano. **Revista Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v. 1, n. 1, p. 7-14, 2005.

DE SOUZA, B. B.; ROBERTO, J. V. B. Fatores ambientais, nutricionais e de manejo e índices de conforto térmico na produção de ruminantes no semiárido. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 6, n. 2, p. 8-13, 2011.

DE SOUSA JÚNIOR, S. C.; MORAIS, D. A. E. F.; DE VASCONCELOS, Â. M.; NERY, K. M.; MORAIS, J. H. G.; GUILHERMINO, M. M. Características termorreguladoras de caprinos, ovinos e bovinos em diferentes épocas do ano em região semi-árida. **Revista Científica de Produção Animal**, v. 10, n. 2, p. 127-137, 2008.

DOUGLAS, C. R. **Fisiologia aplicada à nutrição**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006. 1124 p.

DUBEUF, J. P.; MORAND-FEHR, P.; RUBINO, R. Situation, changes and future of goat industry around the world. **Small Ruminant Research**, v. 51, n. 1, p. 165-173, 2004.

DURDURAN, E.; ALTUNDAG, H.; IMAMOGLU, M.; YILDIZ, S. Z.; TUZEN, M. E. Simultaneous ICP-OES determination of trace metals in water and food samples after their preconcentration on silica gel functionalized with N-(2-aminoethyl)-2, 3-dihydroxybenzaldimine. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 245-250, 2015.

DÜRR, J. W. Programa nacional de melhoria da qualidade do leite: uma oportunidade única. **O compromisso com a qualidade do leite no Brasil**. Passo Fundo: Editora Universidade de Passo Fundo, 2004. p. 38-55.

FAÇANHA, D. A., VASCONCELOS, Â. M., LIMA, F. R., ELOY, Â. M., AYURA, A. O., GUILHERMINO, M. M.; LANDIM, A. V. Características termorreguladoras e desempenho de cabras leiteiras no terço inicial da lactação em clima tropical. **Revista Portuguesa de Ciências Veterinárias**, v. 111, n. 583 - 584, p. 151 - 156, 2012.

FAO, 2010. Country Pasture/Forage Resource Profiles – Brazil. Food Animal Organization ag/AGP/AGPC/doc/counprof/Brazil/brazil.htm#1.int.

FAOSTAT – Disponível em:

<<http://faostat.fao.org/site/573/DesktopDefault.aspx?PageID=573#ancor>>. Acesso em 30 de out. 2014.

FERREIRA, M. C. C.; QUEIROGA, R. C. R. E. Composição química do leite de cabras puras no Curimatáu Paraibano durante o período de lactação. **Revista Instituto Laticínios Cândido Tostes**, v. 58, n. 330, p. 21-26, 2003.

FINCH, V. A. Heat as a stress factor in herbivores under tropical conditions. In: Gilchrist, F.M.C., Mackie, R.I. (Eds). *Herbivore nutrition in the subtropics and tropics*/edited by FMC Gilchrist and RI Mackie, **The Science Press**, Graighall, South Africa, pp. 89–105, 1984.

FURTADO, G. D. **Avaliação da resposta comportamental, morfofisiológica e produção de leite de cabras puras e mestiças da raça Saanen no semi-árido do Rio Grande do Norte**. 2007. 76 f. Tese (Doutorado em Estudos de Comportamento; Psicologia Fisiológica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GAIATO, A. P. R.; DELGADO, T. G. F.; NEGRÃO, J. A. Quality and quantity of milk produced by Saanen goats submitted to stress during three sequential days. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 64, n. 5, p. 1373-1380, 2012.

GASPAR, P.; ESCRIBANO, A. J.; MESÍAS, F. J.; ESCRIBANO, M.; PULIDO, A. F. Goat systems of Villuercas-Ibores area in SW Spain: Problems and perspectives of traditional farming systems. **Small Ruminant Research**, v. 97, n. 1-3, p. 1-11, 2011.

GIULIETTI, A. M.; BOCAGE NETA, A. L.; CASTRO, A. A. J. F. **Diagnóstico da vegetação nativa do bioma da caatinga In: Biodiversidade da Caatinga: áreas e ações prioritárias para a conservação.** Brasília: MMA-UFPE; Brasília, DF: 2004. p. 47-90

GONÇALVES, H. C.; SILVA, M. D. A.; WECHSLER, F. S.; RAMOS, A. A. Fatores genéticos e de meio na produção de leite de caprinos leiteiros. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 30, n. 3, p. 719-729, 2001.

GOULART, D. F.; FAVERO, F. A. A cadeia produtiva da ovinocaprinocultura de leite na região central do Rio Grande do Norte: estrutura, gargalos e vantagens competitivas. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 4, n. 1, p. 21-36, 2011.

GONDIM, J. A. M.; MOURA, M. D. F. V.; DANTAS, A. S.; MEDEIROS, R. L. S.; SANTOS, K. M. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 825-827, 2005.

GREYLING, J. P. C.; MMBENGWA, V. M.; SCHWALBACH, L. M. J.; MULLER, T. Comparative milk production potential of Indigenous and Boer goats under two feeding systems in South Africa. **Small Ruminant Research**, v. 55, n. 1, p. 97-105, 2004.

GÜLER, Z. Levels of 24 minerals in local goat milk, its strained yoghurt and salted yoghurt (tuzlu yogurt). **Small Ruminant Research**, v. 71, n. 1, p. 130-137, 2007.

HAENLEIN, G. F. W. Past, present, and future perspectives of small ruminant dairy research. **Journal of Dairy Science**, v. 84, n. 9, p. 2097-2115, 2001.

HAENLEIN, G.F.W. Goat milk in human nutrition. **Small Ruminant Research**, v. 51, n. 2, p. 155-163, 2004.

HAENLEIN, G.F.W., About the evolution of goat and sheep milk production. **Small Ruminant Research**, v. 68, n. 1, p.3-6, 2007.

HERNANDEZ, K.; PARK, Y.W. Evaluation of 20 Macro and Trace Mineral Concentrations in Commercial Goat Milk Yogurt and Its Cow Milk Counterpart. **Food and Nutrition Sciences**, v. 5, p. 889-895, 2014.

HERWIG, N.; STEPHAN, K.; PANNE, U.; PRITZKOW, W.; VOGL, J. Multi-element screening in milk and feed by SF-ICP-MS. **Food Chemistry**, v. 124, n. 3, p. 1223-1230, 2011.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Agropecuário 2010.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/>. Acesso em: 12/09/2015.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Agropecuário 2006**. Disponível em:
<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/2006/agropecuaria.pdf>. Acesso em: 01 de Mai. 2014

JAYASEKERA, R.; FREITAS, M. C. Concentration levels of major and trace elements in rice from Sri Lanka as determined by the K₀ standardization method. **Biological Trace Element Research**, v. 103, n. 1, p. 83-96, 2005.

KHAN, Z. I.; ASHRAF, M.; HUSSAIN, A.; MACDOWELL, L. R.; ASHRAF, M. Y. Concentrations of minerals in milk of sheep and goats grazing similar pastures in a semiarid region of Pakistan. **Small Ruminant Research**, v. 65, n. 3, p. 274-278, 2006.

KONDYLI, E.; KATSIARI, M. C.; VOUTSINAS, L. P. Variations of vitamin and mineral contents in raw goat milk of the indigenous Greek breed during lactation. **Food Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 226-230, 2007.

KONDYLI, E.; SVARNAS, C.; SAMELIS, J.; KATSIARI, M. C. Chemical composition and microbiological quality of ewe and goat milk of native Greek breeds. **Small Ruminant Research**, v. 103, n. 2, p. 194-199, 2012.

LAGUNA, L. E. **O leite de cabra como alimento funcional**, 2003. Disponível em:
www.caprítec.com.br/artigos_embrapa030609a.htm Acesso em 02 nov. 2014.

LUIS, G.; RUBIO, C.; REVERT, C.; ESPINOSA, A.; GONZÁLEZ - WELLER, D.; GUTIÉRREZ, A. J.; HARDISSON, A. Dietary intake of metals from yogurts analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 39, n. 1, p. 48-54, 2015.

MAYER, H. K.; FIECHTER, G. Physical and chemical characteristics of sheep and goat milk in Austria. **International Dairy Journal**, v. 24, n. 2, p. 57-63.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. (2002). **Vogel Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p.

NOGUEIRA FILHO, A.; KASPRZYKOWSKI, J. W. A. **O agronegócio da caprinoovinocultura no Nordeste brasileiro**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2006.

OKADA, I. A.; DURAN, M. C.; BUZZO, M. L.; DOVIDAUSKAS, S.; SAKUMA, A. M.; ZENEON, O. Validation and application of an analytical method for determining inorganic nutrients in milled rice. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 27, n. 3, p. 492-497, 2007.

OKUMURA, F; CAVALHEIRO, É. T.G; NÓBREGA, J. A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 832-836, 2004.

OLIVEIRA, C. J. B.; HISRICH, E. R.; MOURA, J. F. P.; GIVISIEZ, P. E. N.; COSTA, R. G.; GEBREYES, W. A. On farm risk factors associated with goat milk quality in Northeast Brazil. **Small Ruminant Research**, v. 98, n. 1, p. 64-69, 2011

PARK, Y. W.; CHUKWU, H. I. Macro-mineral concentrations in milk of two goat breeds at different stages of lactation. **Small Ruminant Research**, v. 1, n. 2, p. 157-166, 1988.

PARK, Y. W.; JUÁREZ, M.; RAMOS, M.; HAENLEIN, G. F. W. Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. **Small Ruminant Research**, v. 68, n. 1, p. 88-113, 2007.

PRASAD, H.; TEWARI, H. A.; SENGAR, O. P. S. Milk yield and composition of the beetal breed and their crosses with Jamunapari, Barbari and Black Bengal breeds of goat. **Small Ruminant Research**, v. 58, n. 2, p. 195-199, 2005.

QUEIROGA, R. C. R. E.; COSTA, R. G.; BISCONTINI, T. M. B. A **Caprinocultura Leiteira no Contexto da Segurança Alimentar e Nutricional**. Artigo. 2006. Disponível em: < <http://www.caprítec.com.br/art37.htm>>. Acesso em: 16 de nov. De 2015.

QUEIROGA, R. C. R. E.; COSTA, R. G. Qualidade do leite caprino. In: I Simpósio Internacional de Conservação de Recursos Genéticos – Raças Nativas para o Semi-árido 2004. Recife-PE, **Anais...** Recife-PE, p 161 – 171. 2004.

QUEIROGA, R. C. R. E.; SANTOS, B. M.; GOMES, A. M. P.; MONTEIRO, M. J.; TEIXEIRA, S. M.; SOUZA, E. L.; PEREIRA, C. J. D.; PINTADO, M. M. E. Nutritional, textural and sensory properties of Coalho cheese made of goats', cows' milk and their mixture. **LWT – Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 538-544, 2013.

QUITANS, L. J.; MELO, A. A. **Projeto Agronegócio da Caprinocultura nos Cariris Paraibanos. Informações básicas**. SEBRAE PB, João Pessoa, 2002. Disponível em: <<http://www.biblioteca.sebrae.com.br/>>. Acesso em 05 Jul 2014.

RANGANA, S. Manual of analyses of fruit and vegetable products. New Delhi. Tata Mcgraw-Hill, 1979. 1112 p.

REDDY, R. S.; RAMACHANDRA, C. T.; HIREGOUDAR, S.; NIDONI, U.; RAM, J.; KAMMAR, M. Influence of processing conditions on functional and reconstitution properties of milk powder made from Osmanabadi goat milk by spray drying. **Small Ruminant Research**, v. 119, n. 1, p. 130–137, 2014.

RIBEIRO, S. D. A. **Caprinocultura Criação Racional de Caprinos**. São Paulo: Nobel, 1997. 318 p.

RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. Uma re-visão crítica. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 396-405, 2002.

RIBEIRO, M. N.; CRUZ, G. R. B.; COSTA, R. G.; ALMEIDA, M. J. de. The goat and sheep dairy sectors in South América. In: International Symposium the Future of the Sheep and Goat Dairy Sectors. **Proceedings...** Zaragoza, 2004.

RIBEIRO, A. C.; RIBEIRO, S. D. A. Specialty products made from goat milk. **Small Ruminant Research**, v. 89, n. 2, p. 225–233, 2010.

RICE, J. Humim. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 848-857, 2001.

RIET-CORREA, B.; SIMÕES, S. V. D.; PEREIRA FILHO, J. M.; AZEVEDO, S. S. A.; MELO, D. B.; BATISTA, J. A.; MIRANDA NETO, E. G.; RIET-CORREA, F. Sistemas produtivos de caprinocultura leiteira no semiárido paraibano: caracterização, principais limitantes e avaliação de estratégias de intervenção. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 33, n. 3, p. 345-352, 2013.

RINALDONI, A. N.; CAMPDERRÓS, M. E.; PÉREZ PADILLA, A.; PERINO, E.; FERNÁNDEZ, J. E. Analytic determinations of minerals content by XRF, ICP and EEA in ultrafiltered milk and yogurt. **Latin American Applied Research**, v. 39, n. 2, p. 113–118, 2009.

RODRIGUES, S.; MARQUES, M.; WARD, C. R.; SUAREZ - RUIZ, I.; FLORES, D. Mineral transformations during high temperature treatment of anthracite. **International Journal of Coal Geology**, v. 94, n. 1, p. 191-200, 2012.

ROHENKOHL, J. E.; CORRÊA, G. F.; DE AZAMBUJA, D. F.; FERREIRA, F. R. O agronegócio de leite de ovinos e caprinos. **Indicadores Econômicos FEE**, v. 39, n. 2, 2011.

SANTOS, B. M. **Elaboração e caracterização de queijo de leite de cabra “Tipo Coalho” com inclusão de leite de vaca**. 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

SANTOS, R. L. **Diagnóstico da cadeia produtiva da caprinocultura de corte no Estado da Bahia**. 2001. 40 f. Monografia (Especialização em Administração em Agribusiness) – Faculdade São Francisco de Barreiras, Barreiras, 2001.

SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; POPPI, R. J. Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-x de energia dispersiva. **Química Nova**, v. 25, n. 6/A, p. 949-956, 2002.

SELVAGGI, M.; LAUDADIO, V.; DARIO, C.; TUFARELLI, V. Major proteins in goat milk: an updated overview on genetic variability. **Molecular Biology Reports**, v. 41, n. 2, p. 1035-1048, 2014.

SILANIKOVE, N. Effects of heat stress on the welfare of extensively managed domestic ruminants. **Livestock Production Science**, v. 67, n. 1, p. 1-18, 2000.

SILANIKOVE, N.; LEITNER, G.; MERIN, U.; PROSSER, C. G. Recent advances in exploiting goat's milk: quality, safety and production aspects. **Small Ruminant Research**, v. 89, n. 2, p. 110 – 124, 2010.

SILVA, B. B.; SILVA, E. M. N.; SILVA G. A.; NOGUEIRA F. R. B. **Leite de cabra: raças utilizadas e sistemas de Souza alimentação utilizadas no Cariri Paraibano**, 2011. Disponível em <http://www.cstr.ufcg.edu.br/bioclimateologia/resumos/leite_cabra_racas_utilizadas_sistemas_alimentacao.pdf>

SILVA, F. L. R.; ARAÚJO, A. M. Desempenho produtivo em Caprinos Mestiços no Semi-Árido do Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, n. 4, p. 1028-1035, 2000.

SIMPLÍCIO, A. A.; CASTELO, T. S.; SILVA, A. R.; MOTA-FILHO, A. C.; COSTA, L. L. M. Parâmetros reprodutivos de fêmeas caprinas jovens suplementadas com sal mineral adicionado ou não com ionóforos. **Acta Veterinaria Brasilica**, v. 5, n. 3, p. 259-263, 2012.

SUASSUNA, J. 2012. **Leite de Cabra na Paraíba**. Revista Berro 155. <<http://www.revistaberro.com.br/?materias/ler,1887>> Acesso em 06 de outubro de 2015.

SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; WELNA, M.; POHL, P. Determination of essential and non-essential elements in green and black teas by FAAS and ICP OES simplified–multivariate classification of different tea products. **Microchemical Journal**, v. 121, p. 122-129, 2015.

TEIXEIRA, A. P.; QUINTELLA, C. M.; KORN, M. D. G. A.; FERNANDES, A. P.; CASTRO, M. T. Determinação de Mn e Zn em arroz empregando espectrometria de fluorescência de raios x de energia dispersiva. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1133-1136, 2012.

TRANCOSO, I. M.; ROSEIRO, L. B.; MARTINS, A. P. L.; TRANCOSO, M. A. Validation and quality assurance applied to goat milk chemical composition: Minerals and trace elements measurements. **Dairy Science and Technology**, v. 89, n. 3-4, p. 241-256, 2009.

TRANCOSO, I. M.; TRANCOSO, M. A.; MARTINS, A. P.; ROSEIRO, L. B. Chemical composition and mineral content of goat milk from four indigenous Portuguese breeds in relation to one foreign breed. **International journal of dairy technology**, v. 63, n. 4, p. 516-522, 2010.

UNDERWOOD, E. J. **Trace Elements in Human and Animal Nutrition**. 4th ed. Nova York: Academic Press, 1977. 173 p.

VEGARUD, G. E.; LANGSRUD, T.; SVENNING, C. Mineral-binding milk proteins and peptides; occurrence, biochemical and technological characteristics. **British Journal of Nutrition**, v. 84, n. S1, p. 91-98, 2000.

VELÁSQUEZ-MELÉNDEZ, G.; MARTINS, I. S.; CERVATO, A. M.; FORNÉS, N. S.; MARUCCI, M. F. N. Consumo alimentar de vitaminas e minerais em adultos residentes em área metropolitana de São Paulo, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 31, n. 2, p. 157-162, 1997.

VOGEL, A. I., **Vogel Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Editora: Guanabara Koogan, 1992. 288 p.

ZENEBON, O.; PASCUET, N.; TIGLEA, P. **Métodos Físicos-Químicos para Análise de Alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do presente estudo, um artigo original foi redigido e submetido ao periódico **Food Chemistry**. Esta Revista apresenta fator de impacto de 3.391, sendo classificada como Qualis A2 na área de Ciências de Alimentos, pela Capes 2014.

Determinação de minerais em leite de cabras sem raça definida (SRD) criadas no semiárido nordestino brasileiro: comparação de métodos tradicionais com Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES) e Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX-RF)

Caroline Uchôa Souza Carvalho^a, José Anderson Machado Oliveira^b, Renato Alexandre Costa de Santana^b, Ana Regina Nascimento Campos^b, Maria Teresa Bertoldo Pacheco^c, Rita de Cássia Ramos do Egypto Queiroga^a, Maria Elieidy Gomes de Oliveira^{a*}

^a Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brasil

^b Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, 58175-000, Cuité, Paraíba, Brasil

^c Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), Centro de Química de Alimentos e Nutrição Aplicada, 13073-001, Campinas, São Paulo, Brasil

*Autor a quem a correspondência deve ser endereçada; E-mail: *elieidynutri@yahoo.com.br*;
Tel.: + 55 83 33721809; Fax: + 55 83 33721922.

Resumo

Neste estudo objetivou-se comparar diferentes metodologias utilizadas na determinação de minerais em leite caprino de animais sem raça definida (SRD) resultantes de cruzamento com animais de raças puras, criados no semiárido nordestino do Brasil. Para fins de comparação, amostras de leite caprino foram obtidas de animais resultantes de cruzamentos com animais

de raças puras, a citar: Saanen, Parda + Toggenburg e Toggenburg e submetidas às análises de determinação de cálcio, ferro, fósforo e sódio por técnicas tradicionais (métodos titulométricos e espectrofométricos) e por técnicas mais avançadas (ICP-OES e EDX-RF). Observou-se a influência do fenótipo dominante para o animal sem raça definida na concentração da maioria dos elementos minerais analisados, principalmente quando se utilizou a técnica de ICP-OES. Houve diferença entre os métodos utilizados para maioria dos minerais estudados em cada tipo de leite, cujos valores detectados foram superiores quando se utilizaram as técnicas tradicionais, exceto para o sódio.

Palavras-chave: leite caprino, elemento mineral, métodos analíticas, ICP-OES, EDX-RF.

1. Introdução

A espécie caprina tem seus animais domesticados desde a antiguidade fornecendo produtos como carne, couro e leite. Seu rebanho está difundido por quase todo o mundo devido a suas características de resistência às variações climáticas e adaptação a períodos de baixo potencial agrícola. Devido a estas características, seu rebanho se distribui, principalmente, em regiões de clima árido e semiárido (Dubeuf, Morand-Fehr, & Rubino, 2004; Haenlein, 2004).

O leite caprino destaca-se por apresentar elementos importantes para a nutrição humana como proteínas; gordura insaturada; sais minerais e vitaminas; em soma a presença de fermentos lácticos, os quais apresentam propriedades favoráveis à digestão, bem como para defesa do trato gastrointestinal contra a ação de bactérias patogênicas (Haenlein, 2004). Apresenta produção e composição variável devido a fatores como raça, estágio de lactação, clima ao qual o animal está inserido, manejo, localização geográfica, alimentação e saúde do animal (Haenlein, 2001, 2004).

Entre os nutrientes de importância encontrados no leite, podem-se destacar os minerais, que constituem elementos importantes para manutenção de funções metabólicas nos organismos vivos. Diferenças entre os teores de minerais de leites de cabras criadas em diferentes localidades geográficas, demonstram que climas diferenciados, manejo dispensado ao animal, dieta constituída por pastagens nativas, raça, estágio de lactação, constituem fatores determinantes para composição química desta matriz alimentar (Haenlein, 2001; Haenlein, 2004).

Neste contexto, análises que determinem estes elementos, em leite caprino, além de atribuir características ao leite produzido, indicam também higiene no momento da ordenha, grau de contaminação ambiental onde o leite foi produzido, saúde do animal, perdas durante processamento, armazenamento e embalagem. Destaca-se que fatores ambientais como poluição, pesticidas, composição do solo influenciam a composição química do leite, atribuindo o grau de qualidade nutricional e toxicidade (Trancoso, Roseiro, Martins, & Trancoso, 2009; Licata, Di Bella, Potortì, Lo Turco, Salvo, & Dugob, 2012).

Dentro da área de análise de alimentos, existem várias metodologias de mensuração de componentes nutricionais. Tratando-se de minerais, estes podem ser determinados por técnicas de espectrometria, onde a radiação emitida seleciona comprimentos de onda específicos. Outros métodos são os de volumetria, com indicadores visuais, onde ao término da titulação as modificações são percebidas devido a um indicador adicionado, ou potenciométricos; e neste caso, a verificação acontece enquanto a titulação acontece (Mendham, Denney, Barnes, & Thomas, 2002). A técnica analítica a ser escolhida irá depender dos métodos disponíveis, elemento que se deseja analisar, quantidade e concentração de amostra, custo, tempo e exatidão necessários (Chen, Hsieh, Weng, & Chiou, 2005; Herwing, Stephan, Panne, Pritzkow, & Vogl, 2011).

Métodos de determinação de minerais por volumetria são geralmente mais acessíveis, e possuem determinantes desvantajosos em relação às outras técnicas, como ajustes de cor inerentes a cada examinador, ajustes de pH, reações secundárias a desejada com íons contaminantes alheios a reação principal. A titulação por formação de complexos são reações que dependem da combinação de íons. No entanto, estes métodos tem sido otimizados e utilizados para análises em diferentes matrizes (Mendham et al., 2002; Mayer, & Fiechter, 2012). Outro método tradicional bastante utilizado trata-se da espectrometria do Ultra Violeta Visível, que se baseia nas transições eletrônicas de como as moléculas absorvem a luz na região do visível no espectro eletromagnético. Os dados são utilizados para produzir os espectros de absorbância, constituindo um método de baixo custo, fácil execução e acesso para determinação de minerais. Entretanto, os resultados obtidos por esta técnica podem ser contraditórios, havendo a necessidade de comparação com métodos de maior precisão (Rice, 2001).

Técnicas envolvendo altos níveis de tecnologia, como a espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo (ICP-OES), estão sendo cada vez mais utilizadas. Permitem o monitoramento de macro e micronutrientes minerais em matrizes alimentares, com nível alto de detecção para elementos em baixas concentrações, capacidade de detecção de vários elementos simultaneamente, tornando esse procedimento rápido e simples, em detrimento de outros métodos convencionados, além de estabelecer elevada precisão. A etapa crítica desta análise se encontra na preparação da amostra, para que não haja perda de analitos (Güler, 2007; Luis et al., 2015)

Uma metodologia instrumental, que vem sendo recentemente usada em análise de determinação de elementos minerais em alimentos, é a de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDX-RF) (Rinaldoni, Campderrós, Pérez Padilla, Perino, & Fernández, 2009; Teixeira, Quintella, Korn, Fernandes, & Castro, 2012). Apesar de seu

forte potencial em ser utilizada como uma tendência futura na linha de produção da indústria alimentícia (Kueppers, & Haider, 2003), esta técnica é, corriqueiramente, mais utilizada para análises de minerais nas áreas de materiais, geociências, química, física, ciências forenses, farmacêutica e biológicas (Rodrigues, Marques, Ward, Suarez-Ruiz, & Flores, 2012; Cardell, & Guerra, 2016), sendo reportados poucos os estudos com a sua utilização em alimentos para determinação de minerais, a exemplo de leite, seus derivados e produtos a base de leite (Stankey, Akbulut, Romero, & Govindasamy-Lucey, 2015; Perring, & Andrey, 2003; Perring, & Andrey, 2004). Dentre suas facilidades, a técnica de EDX-RF pode ser aplicada de maneira não destrutiva, podendo ser utilizada diretamente com amostras líquidas e sólidas, sem exigir tratamentos dispendiosos. Possui baixo custo de análise, pouco consumo de reagentes, gera poucos resíduos e apresenta simplicidade em sua execução (Schimidt, Bueno, & Poppi, 2002; Rodrigues et al., 2012).

Considerando a importância do perfil de minerais caracterizar matrizes alimentares, a escassez de pesquisas com teores dos principais minerais em leites de cabras sem raça definida (SRD), além de que existe uma necessidade crescente de esclarecimentos quanto às melhores técnicas de determinação e eficácia de métodos para cada elemento, o presente estudo teve como objetivo comparar diferentes metodologias utilizadas na determinação de minerais em leite caprino de animais sem raça definida (SRD) resultantes de cruzamento com animais de raças puras, criados no semiárido nordestino do Brasil.

2. Materiais e Métodos

2.1 Amostras e Reagentes

As amostras de leite de cabra foram coletadas na cidade de Monteiro/PB, situada na região do cariri paraibano, no nordeste brasileiro, onde existe uma cooperativa de produtores de leite caprino (Capribom[®]). Foram selecionados três produtores, de acordo com a

regularidade no fornecimento junto à cooperativa, dos quais foram coletadas as amostras de leite. A coleta foi realizada em três períodos diferentes, compreendendo os meses de maio, julho e agosto de 2015, totalizando nove amostras (3 coletas x 3 raças/produtores). Os leites foram ordenhados de cabras sem raça definida (SRD), resultantes de cruzamentos com animais de raças puras. Os fenótipos dominantes para os animais correspondentes a cada produtor foram: Produtor 1 - Saanen, Produtor 2 - Parda + Toggenburg e Produtor 3 - Toggenburg. A dieta desses animais era constituída de pastagem natural da região, complementada por farelos de grão como milho e soja.

A ordenha manual ocorreu pela manhã, sendo coletado por vez e de cada animal cerca de 1000 mL. Após a coleta, o leite foi acondicionado em garrafas plásticas e colocadas em caixas isotérmicas contendo gelo, sendo transportadas sob refrigeração ($10\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), sendo posteriormente congeladas, até a realização das análises.

Os reagentes e produtos químicos usados em todas as análises foram obtidos a partir de fornecedores de laboratórios (Sigma–Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany e Merck, Darmstadt, Germany).

2.2 Análises de determinação de minerais

Para efeitos de comparação e avaliação do melhor método de determinação de alguns elementos minerais nessa matriz alimentar, as amostras foram submetidas às análises de determinação de cálcio, sódio, ferro e fósforo por técnicas tradicionais/clássicas (métodos titulométricos e espectrofométricos), segundo a *Association of Official Analytical Chemist Methods* (AOAC, 2012) e Rangana (1979) e por técnicas mais avançadas, como a Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e a Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX-RF). Todas as

análises foram realizadas em triplicata, para assegurar a veracidade e replicabilidade dos valores encontrados.

2.2.1 Análises tradicionais/clássicas

O cálcio foi determinado por volumetria com EDTA e os cloretos, da mesma forma, segundo o Método de Mohr (AOAC, 2012). Considerando que os cloretos por esta metodologia são mensurados em cloreto de sódio, o teor de Na foi calculado por cálculo estequiométrico a partir da fórmula molecular do NaCl. No que se refere à determinação de fósforo e ferro, esses foram quantificados utilizando a técnica da Espectrofotometria na região UV/VIS, segundo Rangana (1979). Para tanto, na determinação de fósforo, os íons fosfatos foram medidos em comprimento de onda de 650 nm; e para a determinação de ferro, o comprimento de onda utilizado foi de 480 nm, utilizando espectrofotômetro - modelo Q798U2VS (Quimis, São Paulo, Brasil).

2.2.2 Determinação dos minerais por Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

2.2.2.1 Preparo das amostras

Inicialmente, as amostras passaram um método de preparo empregando-se a digestão por via seca (AOAC, 2005). Para tanto, cerca de 10 mL das amostras, previamente colocadas em cápsulas de porcelana, foram pré-calcinadas em chapa de aquecimento e incineradas em forno mufla a 450 °C (Quimis, São Paulo, Brasil), até formação de cinzas isentas de pontos pretos. As cinzas foram transferidas, quantitativamente, para balão volumétrico de 25 mL após solubilização em solução de ácido clorídrico 5% (v/v). A solução foi filtrada em papel de

filtro quantitativo antes da leitura no ICP-OES. As análises foram realizadas em triplicata e foram preparados brancos analíticos omitindo-se a amostra.

2.2.2.2 Instrumentação

A quantificação dos minerais foi realizada usando um espectrômetro, da marca Agilent, modelo 5100 VDV ICP-OES (Agilent Technologies, Tóquio, Japão), usando as visões axial e radial, equipado com uma fonte de rádio-frequência (RF) de estado sólido de 27 MHz, usando um detector óptico sequencial, uma bomba peristáltica, uma câmara de nebulização ciclônica de duplo passo e um nebulizador seaspray. O sistema utiliza como gás de plasma o argônio líquido com pureza mínima de 99,996% (Air Liquide, Brasil). As condições operacionais utilizadas pelo equipamento ICP-OES foram: 1100 W (Ca); 800 W (Na), Velocidade bomba de 12 rpm, Vazão de nebulização de 0,70 L min⁻¹, Fluxo de argônio auxiliar de 1,0 L min⁻¹, Fluxo de argônio principal de 12 L min⁻¹, Tempo de leitura de 7 s, Tempo de estabilização de 15 s, Comprimentos de onda em (nm): Na (589,592); Ca (317,933); Fe (259,940) e P (213,618).

2.2.2.3 Curvas analíticas

As curvas analíticas foram preparadas em solução de HCl 5% (v/v) a partir de soluções-padrão na concentração de 10.000 mg L⁻¹ para Na, P e Ca (Merck, Darmstadt, Alemanha). As faixas de concentração para a preparação das curvas analíticas foram: 0,04 a 41 mg 100g⁻¹ para Na e Ca; de 0,06 a 61 mg 100g⁻¹ para P; 0,001 a 1,000 para Fe.

2.2.3 Determinação dos minerais por Espectrometria por Energia de Difração de Raios – X (EDX-RF)

2.2.3.1 Preparo da amostra

As amostras foram submetidas a um processo de calcinação, seguida de incineração a 550 °C em forno mufla (Quimis, São Paulo, Brasil). Posteriormente, após a obtenção das cinzas, essas foram aquecidas por 1 h em estufa com temperatura estabilizada a 105 °C (Quimis, São Paulo, Brasil) para redução da umidade.

2.2.3.2 Instrumentação

A quantificação dos minerais foi realizada usando um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva da marca Shimadzu, modelo EDX-720 (Shimadzu, Tóquio, Japão). O tubo de raios-X utilizado foi de ródio e a atmosfera de trabalho foi de hélio. A energia de excitação utilizada foi de 50 keV e detector operando a -176 °C. A amostra foi colocada em uma cubeta coberta por um filme de polipropileno de 5 µm de espessura e as análises foram feitas em triplicatas.

2.2.3.3 Curvas de calibração

As curvas de calibração foram construídas com amostras de cinzas da própria matriz alimentar e escolhidas dentro do universo amostral. A padronização dessas amostras foi feita mediante digestão por via seca (AOAC, 2005) e a quantificação dos analitos em um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado ICP-OES, obtendo-se os valores de referência utilizados na quantificação dos minerais pelo EDX-RF.

2.3 Análise dos dados

Os resultados das análises de determinação de minerais de leites de cabras SRD por diferentes tipos de métodos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), realizando-se

teste de média de Tukey ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$). Para o cálculo dos dados, utilizou-se o programa - Statistics Analy Systems, versão 8.12 (SAS Institute, Inc., Cary, NC.) (SAS, 1999).

3. Resultados e Discussão

A concentração de minerais nos recursos naturais é altamente influenciada pelas condições ambientais inerentes a cada região do planeta. O tipo de solo onde estão plantadas as pastagens, fertilizantes utilizados e composição química da água ofertada aos animais afetam diretamente o tipo de dieta oferecida. Estes mesmos fatores influenciam diretamente o animal fisiologicamente (Dobrzanski, Kolacz, Górecka, Chojnacka, & Bartkowiak, 2005; Trancoso, Trancoso, Martins, & Roseiro, 2010). A soma de todos estes fatores corrobora para a concentração de minerais em alimentos, sendo característica de cada região.

Além disso, estudos com leites de cabras demonstram que esta matriz pode ser uma ferramenta para definir fatores como deficiências nutricionais, toxicidade e saúde dos animais. Dentro desse contexto, o nível dos elementos minerais presentes no leite podem ser bons indicadores de estágios de deficiência nutricional do animal e toxicidade, além das variações individuais e contaminações externas, através dos elementos – traço (Costa, Queiroga, & Pereira, 2009; Kondyli, Svarnas, Samelis, & Katsiari, 2012).

Na Tabela 1 estão dispostos os valores médios determinados para os elementos Ca, Fe, P e Na utilizando-se métodos tradicionais/clássicos e mais avançados, a exemplo da Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e Espectrometria por Energia de Difração de Raios – X (EDX-RF).

Tabela 1 - Valores médios dos principais minerais determinados por métodos tradicionais/clássicos, ICP-OES e EDX-RF encontrados em leites de cabras SRD resultantes do cruzamento com animais de raças puras.

Minerais (mg/100 g)	Análise	Raças		
		Saanen	Parda + Toggenburg	Toggenburg
Cálcio (Ca)	Tradicional	132,14 ±0,40 ^{Ba}	176,28 ±0,68 ^{Aa}	132,01 ±0,66 ^{Ba}
	ICP-OES	105,77 ±3,03 ^{ABb}	108,62 ±2,31 ^{Ab}	103,85 ±1,37 ^{Bb}
	EDX-RF	77,28 ±2,76 ^c	83,49 ±3,87 ^c	77,57 ±3,60 ^c
Ferro (Fe)	Tradicional	3,72 ±0,34 ^a	3,78 ±0,41 ^a	3,82 ±0,37 ^a
	ICP-OES	0,02 ±0,00 ^{Bb}	0,02 ±0,01 ^{ABb}	0,03 ±0,00 ^{Ab}
	EDX-RF	0,15 ±0,05 ^b	0,15 ±0,05 ^b	0,14 ±0,05 ^b
Fósforo (P)	Tradicional	103,15 ±1,83 ^{Aa}	95,10 ±3,48 ^B	97,36 ±2,67 ^B
	ICP-OES	90,34 ±2,77 ^{Bb}	96,31 ±1,93 ^A	98,73 ±2,23 ^A
	EDX-RF	90,81 ±2,85 ^b	92,22 ±3,60	95,09 ±6,99
Sódio (Na)	Tradicional	47,74 ±3,55 ^b	47,57 ±0,35 ^b	47,54 ±0,50 ^b
	ICP-OES	36,60 ±1,26 ^{Cc}	48,63 ±1,69 ^{Ab}	42,10 ±1,19 ^{Bb}
	EDX-RF	185,10 ±11,96 ^a	187,66 ±5,89 ^a	169,02 ±31,25 ^a

^{A-C} Média ±desvio-padrão com letras maiúscula diferentes na mesma linha diferiram entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) entre as raças de animais.

^{a-c} Média ±desvio-padrão com letras minúsculas diferentes na mesma coluna diferiram entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) entre as análises.

De todos os minerais presentes no leite, o cálcio é o que está em maior quantidade, sendo um dos alimentos mais utilizados como fonte deste mineral na alimentação. Fisiologicamente, no organismo humano, este elemento é responsável pela regulação e manutenção de varias funções corporais, tais como a manutenção do ritmo cardíaco, coagulação do sangue, secreção hormonal, contração muscular e ativação enzimática (Cashman, 2002), o que demonstra a importância nutricional e fisiológica dessa matriz alimentar para o organismo humano.

Os níveis de Ca no presente estudo variaram significativamente ($p < 0,05$) entre as amostras de leites das raças estudadas, assim como de acordo com o método utilizado para análise. Quanto à comparação entre as raças, pode-se observar que o leite de cabras Parda + Toggenburg apresentou maior teor (176,28 mg/100 g) para este elemento quando comparado aos demais tipos de leites analisados pelo método tradicional (Tabela 1). É importante destacar que o método de titulometria por EDTA para determinação de Ca, utilizado neste estudo, oferece alguns entraves, como o ajuste de pH e retirada de interferentes, o que pode permitir variações nos dados. Além destes fatores, o ajuste de cor que determina o término da reação, pode constituir um fator de erro e variação associado ao examinador (Mendham et al., 2002). Mesmo assim, os resultados encontrados no presente estudo utilizando metodologia clássica de titulação mostraram estar próximos aos quantificados por outros autores utilizando métodos de determinação instrumentais, a citar: estudo de García, Puerto, Baquero, Rodríguez, Martín, & Romero, (2006), que determinaram 134 mg/100 g; Güler (2007) (134,20 mg/100g); Kondyli, Katsiari, & Voutsinas (2007) (132,00 mg/100 g); Mestawet, Girma, Ådnøy, Devold, Narvhus, & Vegarud (2012) (162,00 mg/100 g); Morgan et al. (2003) (126-136 mg/100 g) e Simos, Voutsinas, & Pappas (1991) (128,48-152,16 mg/100 g). Entretanto, quando comparado a outros estudos que utilizaram metodologias mais avançadas, a exemplo da espectrometria de chama e absorção atômica (De Albuquerque, Wechesler, Júnior, Gonçalves, & Bonassi, 2000; Hanuš, Vyletřlová, Genčurová, Hulová, & Landová, 2008), observou-se valores superiores. Salienta-se que o cálcio se encontra em maiores quantidades na estação quente, o que demonstra que ambientes semiáridos, como o cariri paraibano, são propícios a apresentar altos teores de cálcio, no leite caprino (Khan, Ashraf, Hussain, McDowell, & Ashraf, 2006), como constatado no presente estudo.

Outrossim, reforça-se que nesta pesquisa observou-se certa discrepância nos valores determinados segundo os diferentes métodos, em que os dados quantificados por titulometria

foram superiores aos obtidos por ICP-OES e EDX-RF ($p < 0,05$). Vale salientar que a técnica instrumental de ICP-OES se apresenta como uma medida precisa e de alta eficácia, amplamente utilizada em determinação de minerais, sobretudo em leites e derivados (Güler, 2007; Luis et al., 2015; Rinaldoni et al., 2009). Os valores encontrados neste estudo, considerando a técnica de ICP-OES, foram um pouco mais elevados que os de De Albuquerque et al. (2000) (92,63 a 93,59 mg/100 g), estudando animais da raça Alpina e de Khan et al. (2006) (96,10 mg/100 g), estudando animais criados na região de Daira Din Panah no Paquistão, utilizando ambos a técnica de espectrofotometria de chama.

Destaca-se que ao se utilizar a técnica de EDX-RF, os valores encontrados não variaram entre os leites de diferentes raças ($p > 0,05$); no entanto, demonstraram estarem abaixo dos valores encontrados pelas demais metodologias ($p < 0,05$). Esse comportamento pode ser provavelmente justificado pelo fato de que nesta técnica há a sobreposição de linhas espectrais de elementos próximos na tabela periódica, fazendo com que as energias de excitação dos elétrons se confundam e, portanto, superestimem ou subestimem alguns elementos minerais analisados (Schmidt, Bueno, & Poppi, 2002).

O ferro é o elemento traço mineral mais necessário aos mecanismos fisiológicos do ser humano, necessário para a atividade da enzima catalase, constituinte da hemoglobina e da mioglobina (importante na respiração celular).

Para este elemento mineral, nesta pesquisa observou-se que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os leites das raças quando analisados pelo método tradicional de espectrofotometria na região UV/VIS ou quando analisados por EDX-RF. Os valores para o elemento Fe determinados pelo método tradicional se apresentaram bastante elevados ($p < 0,05$) quando comparados às demais técnicas avançadas para todas as raças avaliadas. Singh, Yadav, Garg, Sharma, Singh, & Sharma (2015), analisando leite de cabras da raça Beetal, utilizando as metodologias de Absorção Atômica e Fotometria de chama,

determinaram valores para este elemento na faixa de 1,5 – 2,85 mg/100 g, valores inferiores aos encontrados neste estudo pela técnica tradicional e superiores aos resultados determinados utilizando ICP-OES e EDX-RF.

Mais uma vez, na comparação das técnicas para determinação de Fe, observou-se divergência dos resultados obtidos a partir dos métodos avançados e tradicional, em que os dados obtidos pela técnica de EDX-RF foram estatisticamente similares aos constatados com a técnica de ICP-OES ($p>0,05$). Reforça-se que os valores obtidos pela técnica de ICP-OES foram semelhantes aos encontrados por Hanuš et al. (2008) em leite de animais de um laticínio na República Theca, utilizando a técnica de absorção atômica, a partir da qual detectou-se 0,029 mg/100 g de ferro. Já os resultados obtidos pelo EDX-RF ficaram próximos aos de García et al. (2006), que encontraram concentrações deste elemento variando de 0,030 a 0,13 mg/100 g, pela técnica de Absorção Atômica, em leite de animais de Tenerife nas Ilhas Canárias das raças Majorera, Palmera e Tinerfeña.

O elemento fósforo compõe elementos biológicos como lipídeos, proteínas, carboidratos, membranas celulares e ácidos nucleicos. Fisiologicamente atua no equilíbrio ácido-base, absorção, movimentação, deposição e utilização de componentes como lipídeos e glicídeos e armazenamento de energia na forma de adenosina trifosfato (ATP). Além destas propriedades, o fósforo é de fundamental importância no metabolismo intermediário de proteína, lipídeos e carboidratos (Cashman, 2002; Underwood, & Suttle, 1999). Para este mineral, observou-se que não houve diferença significativa ($p>0,05$) entre os métodos utilizados para os leites dos animais SRD resultantes do cruzamento das raças puras Parda + Toggenburg e Toggenburg. Entretanto, o leite de cabras com fenótipo dominante para Saanen apresentou maior teor deste mineral ($p<0,05$) quando avaliado pelo método tradicional (103,15 mg/100 g).

No que se refere às comparações entre os leites obtidos a partir de diferentes espécies caprinas, novamente constatou-se uma discrepância dos resultados de fósforo segundo o tipo de técnica utilizada na sua quantificação, em que os teores foram maiores ($p < 0,05$) no leite obtido dos animais resultantes do cruzamento com Saanen (103,15 mg/ 100g), quando o leite foi analisado pelo método tradicional; e maiores ($p < 0,05$) para o leite ordenhado de animais SRD com fenótipo dominante para Parda + Toggenburg (96,31 mg/100 g) e Toggenburg (98,73 mg/100 g), quando as amostras foram submetidas a análises utilizando ICP-OES. Já quando as amostras de leites foram submetidas à análise por EDX-RF não houve variação significativa ($p > 0,05$). Dados próximos aos encontrados neste estudo foram determinados por Kondyli, Katsiari, & Voutsinas (2007), que ao utilizar o método de espectrofotometria IDF 1990 quantificaram 97,70 mg/100 g; e por De Albuquerque et al. (2000), utilizando espectrometria de chama (93,33 a 93,38 mg/100 g). Güler (2007) analisando minerais em leites de cabras nativas da região de Hatay na Turquia, usando a técnica de ICP-OES, detectou 82,30 mg/100 g, valor este abaixo dos determinados pelas três metodologias no presente estudo. Enquanto que Mestawet et al. (2012) mensuraram 139,00 mg/100 g e Park, & Chukwu (1988) 141 mg/100 g, a partir de ICP-OES, valores estes superiores aos constatados no presente estudo.

Sabe-se que o elemento sódio participa da regulação da pressão osmótica sanguínea no ser humano, sendo que o teor deste elemento nos alimentos tem grande importância na saúde humana. No leite caprino, o teor de sódio é alto no colostro, normalizando-se à medida que a lactação avança. Nessa matriz alimentar, a concentração não depende da alimentação do animal, e seu teor aumenta no fim do período de aleitamento, quando a quantidade de leite se encontra reduzida. Além disso, a retirada de gordura pelo processo de desnate não afeta a concentração deste elemento (Cashman, 2002).

No presente estudo, no que se refere à técnica tradicional, os valores de cloretos em cloreto de sódio (NaCl) foram determinados por titulação pelo método Mohr, permitindo o cálculo, a posteriori, para o elemento Na segundo a fórmula molecular do NaCl (Trancoso et al., 2009; Mayer, & Fiechter, 2012). Verificou-se que a partir desta técnica os teores de sódio não variaram ($p > 0,05$) entre as três amostras de leites estudadas, sendo os resultados próximos aos dos estudos de Khan et al. (2006), que determinaram 45,4 mg/100 g e de Simos, Voutsinas, & Papas (1991), que encontraram valores variando de 41,38 a 51,38 mg/100 g, ao analisar leites de cabras nativas da Grécia na região de Metsovo, utilizando espectrometria de chama.

Ao se utilizar a técnica de ICP-OES, observou-se uma maior concentração ($p < 0,05$) de sódio no leite dos animais com fenótipo dominante para raça Parda + Toggenburg (48,63 mg/100 g), quando comparado às demais amostras. Os resultados obtidos por esta técnica foram compatíveis aos encontrados por Mestawet et al. (2012) (36 mg/100 g), e por Güler (2007) (43,3 mg/100 g), que também usaram a técnica de ICP-OES. Todavia, os valores determinados neste estudo foram inferiores aos encontrados por Park, & Chukwu (1988) (55,4 a 66,1 mg/100 g), utilizando o mesmo princípio analítico.

Ao se comparar os métodos, verificou-se que quando se utilizou o princípio da técnica de EDX-RF, os teores obtidos foram bastante elevados ($p < 0,05$) para este elemento em todas as amostras de leite analisadas, muito embora não tenha ocorrido variação estatística entre as raças ($p > 0,05$). Destaca-se que os valores encontrados por esta técnica não condizem com os encontrados na literatura, independente do tipo de princípio analítico utilizado, corroborando com a teoria de sobreposição espectral.

É importante ressaltar, que apesar de no estudo em tela tenha-se utilizado métodos tradicionais/clássicos para a quantificação dos elementos minerais, como os titulométricos e espectrofotométricos, os valores encontrados para alguns dos minerais estudados se

assemelharam ou ficaram próximos aos encontrados em pesquisas que utilizaram métodos mais avançados e, portanto, de maior sensibilidade e exatidão. Esse dado mostra a possibilidade da utilização de métodos mais simples, como uma alternativa na detecção destes minerais, principalmente na falta da disponibilidade de equipamentos mais sofisticados.

4. Conclusão

Neste estudo, observou-se a influência do fenótipo dominante para o animal sem raça definida na concentração da maioria dos elementos minerais analisados, principalmente quando se utilizou a técnica de ICP-OES. Houve diferença entre os métodos utilizados para maioria dos minerais estudados em cada tipo de leite, cujos valores detectados foram superiores quando se utilizaram as técnicas tradicionais, com exceção do sódio, cujo maior teor foi encontrado utilizando-se o princípio do EDX-RF.

Correlação positiva foi observada para o ferro e fósforo quantificados nas amostras de leites provenientes de animais resultantes dos cruzamentos das raças mais puras Parda + Toggenburg e Toggenburg quando os métodos avançados de ICP-OES e EDX-RF foram usados como princípios analíticos. Destaca-se que a técnica de EDX-RF, que vem aos poucos ganhando destaque na área de alimentos, principalmente por ser um método não destrutivo, rápido e simples de operação, por apresentar similaridade com uma técnica tão precisa e de alta eficácia que é a do ICP-OES, amplamente utilizada em determinação de minerais, sobretudo em leites e derivados, pode ser apontada como uma alternativa analítica para obtenção de dados quantitativos para estes elementos minerais supracitados. Outrossim, para uma validação deste método como técnica apropriada a ser utilizada para este tipo de matriz alimentar, seria interessante trabalhar com uma variedade maior de amostras de espécies diferentes, com concentrações mais amplas dos valores de minerais de referência, com intuito

de obter calibrações mais robustas, tendo em vista que a criação de padrões de calibração é um passo muito importante para a implementação do EDX-RF em análises de rotina.

Ressalta-se, ainda, que apesar de terem sido utilizados métodos tradicionais para a quantificação dos elementos minerais, como os titulométricos e espectrofotométricos, os valores encontrados para os minerais se assemelharam aos encontrados por pesquisas que utilizaram métodos mais avançados e, portanto, de maior sensibilidade e exatidão. Esse dado mostra a possibilidade da utilização de metodologias mais simples, como uma alternativa na detecção destes minerais, principalmente na falta da disponibilidade de equipamentos mais sofisticados e nem sempre tão acessíveis em laboratórios de controle de qualidade de alimentos.

Conflito de interesses

Os autores declaram não haver conflitos de interesses.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ, Brasil) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasil) pelo apoio financeiro e bolsa de estudos concedida ao primeiro autor.

Referências

AOAC. (2005). *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. (18th ed.). Gaithersburg, Maryland: Current Through Revision 3, 2010, chapter 50, 15-18.

AOAC, (2012). *Official methods of analysis of Association of Official Agricultural Chemists*. (19th ed.). Association of Official Agricultural Chemists., Washigton, DC.

Cardell, C., & Guerra, I. (2016). An overview of emerging hyphenated SEM-EDX and Raman spectroscopy systems: Applications in life, environmental and materials sciences. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *77*, 156-166.

Cashman, K. D. (2002). Macroelements, Nutritional Significance. In: Roginski, H., Fuquay, J. W. Fuquay, & P. F. Fox (Eds.), *Encyclopedia of dairy science*. London: Academic Press, (2051-2058).

Chen, M. J., Hsieh, Y. T., Weng, Y. M., & Chiou, R. Y. Y. (2005). Flame photometric determination of salinity in processed foods. *Food chemistry*, *91*, 765-770.

Costa, R. G., Queiroga, R. C. R. E., & Pereira, R. A. G. (2009). Influence of feed on the production on quality of goat milk. *Brazilian Journal of Animal Science*, *38*, 307-321.

De Albuquerque, L. H. B., Wechesler, F. S., Júnior, F. B., Gonçalves, H. C., & Bonassi, I. A. (2000). Thermal stress effects on milk yield and chemical composition and thermoregulatory responses of lactating Alpines Goats. *Brazilian Journal of Animal Science*, *29*, 1632-1641.

Dobrzanski, Z., Kolacz, R., Górecka, H., Chojnacka, K., & Bartkowiak, A. (2005). The content of microelements and trace elements in raw milk from cows in the Silesian region. *Polish Journal of Environmental Studies*, *14*, 685-689.

Dubeuf, J. P., Morand-Fehr, P., & Rubino, R. (2004). Situation, changes and future of goat industry around the world. *Small Ruminant Research*, *51*, 165-173

García, M. I. H., Puerto, P. P., Baquero, M. F., Rodríguez, E. R., Martín, J. D., & Romero, C. D. (2006). Mineral and trace element concentrations of dairy products from goats' milk produced in Tenerife (Canary Islands). *International dairy journal*, *16*, 182-185.

Güler, Z. (2007). Levels of 24 minerals in local goat milk, its strained yoghurt and salted yoghurt (tuzlu yogurt). *Small Ruminant Research*, *71*, 130–137.

Hanuš, O., Vyletělová, M., Genčurová, V., Hulová, I., & Landová, H. (2008). Differences of some indicators of raw milk properties and especially mineral composition between small ruminants as compared to cows in the Czech Republic. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, *56*, 51-56.

Haenlein, G. F. W. (2001). Past, present, and future perspectives of small ruminant dairy research. *Journal of Dairy Science*, *84*, 2097-2115.

Haenlein, G. F. W. (2004). Goat milk in human nutrition. *Small Ruminant Research*, *51*, 155–163.

Herwing, N., Stephan, K., Panne, U., Pritzkow, W., & Vogl, J. (2011). Multi-element screening in milk and feed by SF-ICP-MS. *Food chemistry*, *124*, 1223-1230.

Khan, Z. I., Ashraf, M., Hussain, A., McDowell, L. R., & Ashraf, M. Y. (2006). Concentrations of minerals in milk of sheep and goats grazing similar pastures in a semiarid region of Pakistan. *Small Ruminant Research*, **65**, 274-278.

Kondyli, E., Katsiari, M. C., & Voutsinas, L. P. (2007). Variations of vitamin and mineral contents in raw goat milk of the indigenous Greek breed during lactation. *Food chemistry*, **100**, 226-230.

Kondyli, E., Svarnas, C., Samelis, J., & Katsiari, M. C. (2012). Chemical composition and microbiological quality of ewe and goat milk of native Greek breeds. *Small Ruminant Research*, **103**, 194-199.

Kueppers, S., & Haider, M. (2003). Process analytical chemistry-future trends of industry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **376**, 313–315.

Licata, P., Di Bella, G., Potortì, A. G., Lo Turco, V., Salvo, A., & Dugob. G. (2012). Determination of trace elements in goat and ovine milk from Calabria (Italy) by ICP-AES. *Food Additives and Contaminants: Part B*, **5**, 268–271.

Luis, G., Rubio, C., Revert, C., Espinosa, A., González-Weller, D., Gutiérrez, A. J., & Hardisson, A. (2015). Dietary intake of metals from yogurts analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Journal of Food Composition and Analysis*, **39**, 48-54.

Mayer, H. K., & Fiechter, G. (2012). Physical and chemical characteristics of sheep and goat milk in Austria. *International Dairy Journal*, **24**, 57-63.

Mendham, J., Denney, R. C., Barnes, J. D., & Thomas, M. J. K. (2002). *Vogel Análise Química Quantitativa*. (6th ed.). Rio de Janeiro: LTC.

Mestawet, T. A., Girma, A., Ådnøy, T., Devold, T. G., Narvhus, J. A., & Vegarud, G. E. (2012). Milk production, composition and variation at different lactation stages of four goat breeds in Ethiopia. *Small Ruminant Research*, **105**, 176-181.

Morgan, F., Massouras, T., Barbosa, M., Roseiro, L., Ravasco, F., Kandarakis, I., Bonnin, V.; Fistakoris, M., Anifantakis, E.; Jaubert, G., & Raynal-Ljutovac, K. (2003). Characteristics of goat milk collected from small and medium enterprises in Greece, Portugal and France. *Small Ruminant Research*, **47**, 39-49.

Perring, L., & Andrey, D. (2003). ED-XRF as a tool for rapid minerals control in milk-based products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 4207–4212.

Perring, L., & Andrey, D. (2004). Wavelength dispersive x-ray fluorescence measurements on organic matrices: application to milk-based products. *X-ray Spectroscopy*, **33**, 128–135.

Ranganna, S. (1979). *Manual of analysis of fruit and vegetable products*. New Delhi: McGraw-Hill.

Rice, J. (2001) Humim. *Soil Science*, **166**, 848-857.

Rinaldoni, A. N., Campderrós, M. E., Pérez Padilla, A., Perino, E., Fernández, J. E. (2009). Analytic determinations of minerals content by XRF, ICP and EEA in ultrafiltered milk and yogurt. *Latin American Applied Research*, **39**, 113–118.

Rodrigues, S., Marques, M., Ward, C. R., Suarez-Ruiz, I., & Flores, D. (2012). Mineral transformations during high temperature treatment of anthracite. *International Journal of Coal Geology*, **94**, 191-200.

SAS Institute. (1999). SAS User's Guide: Statistics; Version 8.0. SAS Institute, Cary, NC, USA.

Schimidt, F., Bueno, M. I. M. S., & Poppi, R. J. (2002). Application of some chemometric methods to energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry. *Química Nova*, **25**, 949-956.

Simos, E., Voutsinas, L. P., & Pappas, C. P. (1991). Composition of milk of native Greek goats in the region of Metsovo. *Small ruminant research*, **4**, 47-60.

Singh, M., Yadav, P., Garg, V. K., Sharma, A., Singh, B., & Sharma, H. (2015). Quantification of minerals and trace elements in raw caprine milk using flame atomic absorption spectrophotometry and flame photometry. *Journal of Food Science and Technology*, **52**, 5299-5304.

Stankey, J. A., Akbulut, C., Romero, J. E., & Govindasamy-Lucey, S. (2015). Evaluation of X-ray fluorescence spectroscopy as a method for the rapid and direct determination of sodium in cheese. *Journal of dairy science*, **98**, 5040-5051.

Trancoso, I. M., Roseiro, L. B., Martins, A. P. L., & Trancoso, M. A. (2009). Validation and quality assurance applied to goat milk chemical composition: Minerals and trace elements measurements. *Dairy Science and Technology*, **89**, 241-256.

Trancoso, I. M., Trancoso, M. A., Martins, A. P., & Roseiro, L. B. (2010). Chemical composition and mineral content of goat milk from four indigenous Portuguese breeds in relation to one foreign breed. *International journal of dairy technology*, **63**, 516-522.

Teixeira, A. P., Quintella, C. M., Korn, M. D. G. A., Fernandes, A. P., & Castro, M. T. (2012). Determination of Mn and Zn in rice by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry. *Química Nova*, **35**, 1133-1136.

Underwood, E. J & Suttle, E. N. F. (1999). *The mineral nutrition of livestock*. (3th ed.). Wallingford: CAB International.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, observou-se a influência do fenótipo dominante para o animal sem raça definida na concentração da maioria dos elementos minerais analisados, principalmente quando se utilizou a técnica de ICP-OES. Houve diferença entre os métodos utilizados para maioria dos minerais estudados em cada tipo de leite, cujos valores detectados foram superiores quando se utilizaram as técnicas tradicionais, com exceção do sódio, cujo maior teor foi encontrado utilizando-se o princípio do EDX-RF.

Correlação positiva foi observada para o ferro e fósforo quantificados nas amostras de leites provenientes de animais resultantes dos cruzamentos das raças mais puras Parda + Toggenburg e Toggenburg quando os métodos avançados de ICP-OES e EDX-RF foram usados como princípios analíticos. Destaca-se que a técnica de EDX-RF, que vem aos poucos ganhando destaque na área de alimentos, principalmente por ser um método não destrutivo, rápido e simples de operação, por apresentar similaridade com uma técnica tão precisa e de alta eficácia que é a do ICP-OES, amplamente utilizada em determinação de minerais, sobretudo em leites e derivados, pode ser apontada como uma alternativa analítica para obtenção de dados quantitativos para estes elementos minerais supracitados. Outrossim, para uma validação deste método como técnica apropriada a ser utilizada para este tipo de matriz alimentar, seria interessante trabalhar com uma variedade maior de amostras de espécies diferentes, com concentrações mais amplas dos valores de minerais de referência, com intuito de obter calibrações mais robustas, tendo em vista que a criação de padrões de calibração é um passo muito importante para a implementação do EDX-RF em análises de rotina.

Ressalta-se, ainda, que apesar de terem sido utilizados métodos tradicionais para a quantificação dos elementos minerais, como os titulométricos e espectrofotométricos, os valores encontrados para os minerais se assemelharam aos encontrados por pesquisas que utilizaram métodos mais avançados e, portanto, de maior sensibilidade e exatidão.