



DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM ALIMENTOS: O CASO DO NÍQUEL

N.C. ARAUJO¹, D. G. FILHO¹ e D. DE SOUZA¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Campus de Patos de Minas,
E-mail para contato: natalia29_11@hotmail.com; djenaïne@ufu.br

RESUMO – A exposição a altas concentrações de metais pode causar efeitos tóxicos ao ser humano, sendo assim é de fundamental importância desenvolver metodologias analíticas para a identificação e quantificação destes em alimentos industrializados. O objetivo deste trabalho foi a avaliação das condições experimentais e voltamétricas para o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para a identificação e quantificação de Níquel em alimentos industrializados empregando-se como sensor o eletrodo sólido de amálgama de prata (AgSAE) aliado à técnica analítica de voltametria de onda quadrada (SWV) com etapas de redissolução adsortiva. Foram avaliadas as respostas analíticas em meio de 0,1 mol L⁻¹ de solução tampão amônio em diferentes valores de pH (pH 8,0 a 10,0), seguidos da avaliação da influência da aplicação de potenciais (E_{acc}) e tempos para preconcentração adsortiva (t_{acc}) de Ni⁺² sobre o AgSAE, ambos com varredura de potencial elétrico no intervalo de 0,00 a -1,70 V. Os parâmetros da SWV também foram avaliados, onde frequência de aplicação dos pulsos de potencial (f) foi variada de 10 a 300 s⁻¹, a amplitude de pulsos (a) de -5 a -50 mV e o incremento de varredura de potenciais (ΔE_s) de -2 a -10 mV. A adição do agente complexante dimetilglioxima (DMG) também foi analisada, observando-se uma intensa melhoria na sensibilidade e seletividade, caracterizada pela adsorção acumulativa do dimetilglioximato de níquel na superfície do AgSAE, seguida por varreduras catódicas de potenciais. Assim os parâmetros experimentais e voltamétricos otimizados foram: 0,10 mol L⁻¹ de solução tampão amônio pH 9,00, 90 μ mol L⁻¹ de DMG, E_{acc} de -0,857 V por t_{acc} 30 segundos, $f = 100$ s⁻¹, $\Delta E_s = -4$ mV e $a = -25$ mV. Os parâmetros analíticos (precisão, exatidão, faixa dinâmica linear, limites de detecção, limites de quantificação e eficiência de recuperação) foram avaliados em eletrólito puro, e os resultados obtidos apresentaram valores comparáveis àqueles obtidos utilizando-se técnicas convencionais como a espectroscopia de massa com plasma acoplado indutivamente.



1. INTRODUÇÃO

O níquel é um dos cinco elementos mais abundantes da crosta terrestre e constitui aproximadamente 0,008%. Encontrado na forma inorgânica como hidróxidos, sulfatos, cloretos e nitratos (compostos solúveis) e como óxidos, sulfetos e subsulfetos (compostos insolúveis). Na forma orgânica é encontrado como tetracarbonila de níquel, um composto altamente tóxico (Azevedo e Chasin, 2003).

De acordo com Sharma (2013), alguns alimentos apresentam níquel em sua composição, dentre eles estão: grãos integrais (trigo, centeio, aveia, trigo mourisco), cacau, produtos de soja, feijão vermelho, ervilhas, lentilhas, amendoim, grão de bico, frutas secas. Também pode estar presente na composição de alimentos industrializados tais como chocolates, chás, gelatinas, fermento em pó, alimentos enlatados, bebidas, alcaçuz forte e alguns suplementos vitamínicos.

A exposição a altas concentrações de níquel pode causar efeitos tóxicos, principalmente nas pessoas que possuem sensibilidade ou alergia a este metal. Entre 7,0 e 10,0 % dos casos de dermatite alérgica são relacionados ao consumo ou contato com o níquel, onde os principais sintomas de contaminação são dermatite em pápulas vesicular eritematosa crônica e urticária CARRAPATOSO *et al.* (2004). Além disso vale ressaltar que a ingestão de níquel, em concentrações acima de $500 \mu\text{g dia}^{-1}$ ou cerca de $8 \mu\text{g dia}^{-1}$ por peso corpóreo, pode agravar o eczema cutâneo em indivíduos com sensibilidade a níquel Authority, (2006).

Desta forma é de suma importância a utilização de técnicas analíticas sensíveis para a identificação e quantificação de níquel em diferentes níveis de concentrações. Assim, o objetivo deste trabalho foi à otimização experimental e voltamétrica para o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para determinação de Níquel em alimentos, empregando-se eletrodo sólido de amálgama de prata (p-AgSAE) aliado à técnica de voltametria de onda quadrada (SWV).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos eletroanalíticos foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato Metrohm-Ecochimie modelo microAutolab III controlado por uma interface com o software NOVA[®] 2.1.2, também da Metrohm-Ecochimie,. Uma célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho (AgSAE), o eletrodo auxiliar (fio de platina), e eletrodo de referência (Ag/AgCl $3,00 \text{ mol L}^{-1}$) juntamente com o eletrólito suporte (solução tampão amônio) foi empregada. Os eletrodos foram conectados ao potenciostato/galvanostato para a realização das medidas de corrente após a do potencial elétrico produzidos à partir da aplicação da SWV.

O pH da solução tampão amônio foi variado de 8,00 a 10,00 e experimentos com adições de dimetilglioxima (DMG), um agente complexante foram realizados. Também foram avaliados a influência da aplicação de potenciais e tempos para preconcentração adsorptiva de Ni^{+2} sobre o AgSAE, seguidos por varredura de potenciais no intervalo de potencial de 0,00 a -1,70 V, durante tempos de 0 a 90 segundos, empregando a técnica SWV. Os valores para frequência (f), amplitude (a) e incremento (ΔE_s), parâmetros da SWV que exercem grande

influência no perfil voltamétrico para a redução de Ni^{+2} , definindo-se assim, a sensibilidade e seletividade da metodologia. Cada parâmetro foi individualmente avaliado, mantendo-se fixo dois dos parâmetros variando-se o outro. Assim, os valores de f foram variados de 10 a 300 s^{-1} , a de -5 a -50 mV e ΔE_s de -2 a -10 mV e ajustados durante o experimentos.

Após a otimização dos parâmetros experimentais e voltamétricos, curvas analíticas (ou curvas de calibração) foram construídas utilizando-se o método de adição padrão Skoog *et al.* (2005). O desvio padrão (S_b) da média dos interceptos no eixo y das três curvas construídas e a inclinação das curvas analíticas (s) foram empregados para o cálculo dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente Harris,(2005).

$$\text{LOD} = 3 S_b/s \quad (1)$$

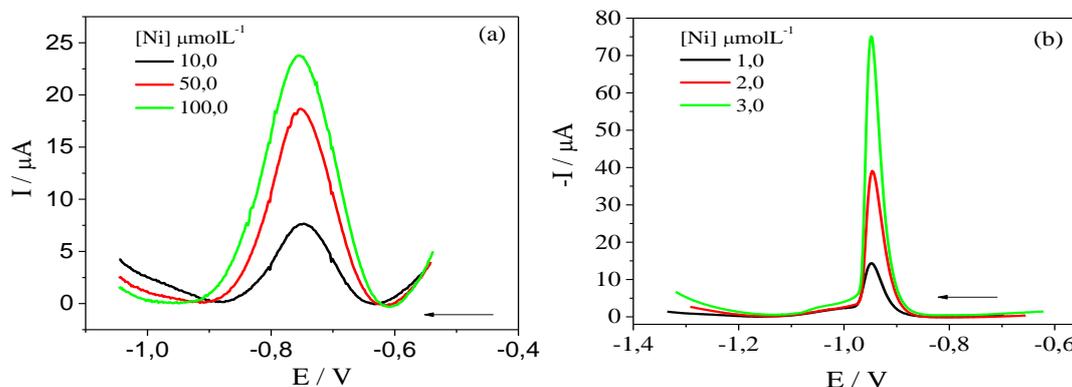
$$\text{LOQ} = 10 S_b/s \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliação dos sinais voltamétricos do Ni^{+2} sobre AgSAE, aplicou-se potencial de preconcentração em -0,94 V por 30 segundos, seguidos por experimentos de SWV empregando-se $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$, onde observou-se que o Ni^{+2} apresentou um pico de redução bem definido com um máximo de intensidade em aproximadamente -0,75 V com o aumento da intensidade de corrente proporcionalmente com o aumento da concentração de Ni^{+2} em solução, como pode ser observado na Figura 1 (a).

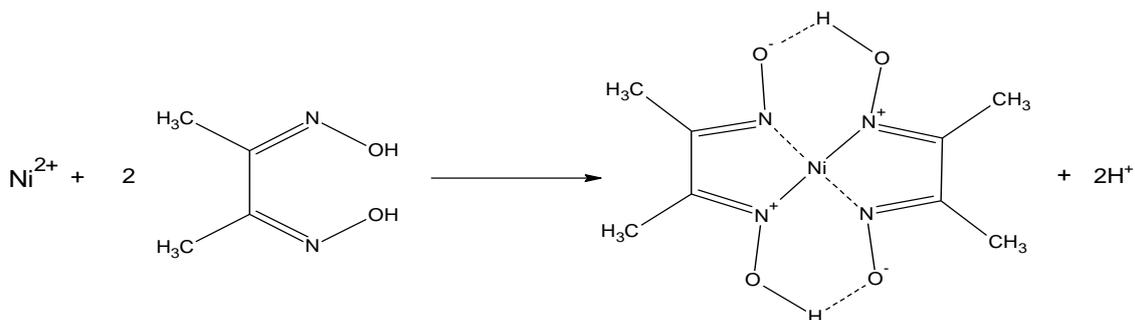
Com a adição de DMG ao meio pode-se observar que o pico voltamétrico tornou-se mais estreito, proporcionando melhor seletividade analítica, com redução da variação de largura de meia-altura de 135 mV para 34 mV, considerando-se os voltamogramas sem adição de DMG e com adição de DMG à solução, como mostrado na Figura 1 (b).

Figura 1- (a) Voltamograma de onda quadrada para a redução de diferentes concentrações de Ni^{+2} em meio de 0,10 mol L^{-1} de solução tampão amônio pH 8,50 sobre AgSAE, aplicando-se potencial de preconcentração de -0,94 V por 30 segundos, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$. (b) Voltamograma de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio 0,10 mol L^{-1} de solução tampão amônio pH 9,00, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$.



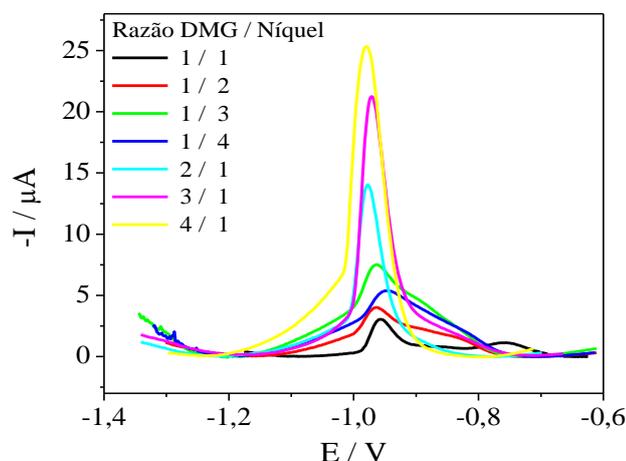
A intensidade de sinal de corrente em 1(b) aumentou consideravelmente, pois o Ni^{+2} sofreu reação de complexação com DMG, e posteriormente o complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}$ formado sofreu reação de redução envolvendo maior número de elétrons que a simples redução de Ni^{+2} , como mostrado no esquema da Figura 2.

Figura 2- Reação dos íons Ni^{+2} com DMG.



O efeito das proporções molares entre de Ni^{+2} e DMG foi analisado e os resultados são apresentados na Figura 3. A razão de concentração de ambas as espécies influenciou de forma significativa o perfil voltamétrico. Proporções de complexante menores que de Ni^{+2} , apresentaram uma perda de definição do pico voltamétrico, além disso houve um aumento na largura de meia-altura ($\Delta E_{p1/2}$), diminuindo a sensibilidade e seletividade analítica. Entretanto, maior proporção de complexante que de Ni^{+2} , obteve-se melhor definição do pico voltamétrico, com aumento nas intensidades de corrente (I_p), indicando que a concentração de complexante deve ser maior que a de Ni^{+2} .

Figura 3- Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão amônio pH 9,00, com $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$, $a = -25 \text{ mV}$ considerando-se diferentes proporções entre as razões molares de Ni^{+2} e DMG.



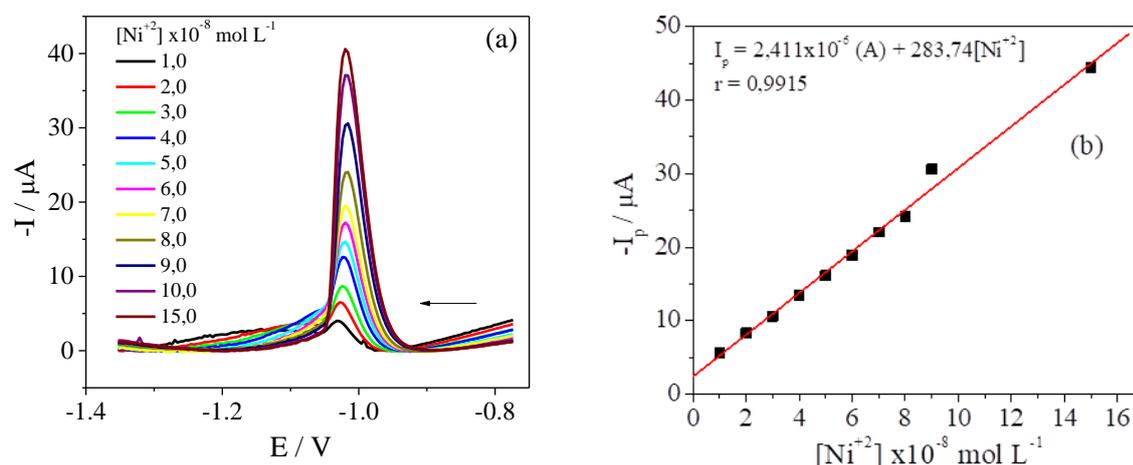
Estes dados são concordantes com a estequiometria de formação do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}]$, mostrada na Figura 1. Assim, excesso de DMG foi adicionado à célula eletroquímica para garantir completa e rápida complexação, de maneira que a proporção 4:1

(DMG:Ni⁺²) foi selecionada para as etapas posteriores, pois permitiu a obtenção de maiores intensidades de corrente.

Após todos os parâmetros experimentais e voltamétricos estarem otimizados a metodologia foi empregada para a construção de curvas de calibração utilizando-se adições sucessivas de solução padrão de Ni⁺² a uma célula eletroquímica contendo o eletrólito de suporte e 90 μmol L⁻¹ de DMG.

Os voltamogramas resultantes de adições sucessivas de Ni⁺² no intervalo de concentração de 1,00x10⁻⁸ mol L⁻¹ a 1,50x10⁻⁷ mol L⁻¹ a partir de uma solução estoque 1,00x10⁻⁵ mol L⁻¹ de Ni⁺² estão representados na Figura 4.

Figura 4- (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni⁺² com 90,0 μmol L⁻¹ de DMG sobre AgSAE em meio de 0,10 mol L⁻¹ de solução tampão amônio pH 9,00, com E_{acc} = -0,857 V, t_{acc} = 30 s, f = 100 s⁻¹, a = -25 mV e ΔE_s = -4 mV considerando-se diferentes de Ni⁺². (b) Relações de I_p versus [Ni⁺²] obtida a partir dos voltamogramas apresentados em (a).



Observou-se que as correntes de pico aumentaram proporcionalmente com as adições de Ni⁺², sem variações significativas no potencial de pico e largura de meia-altura, apresentou aumento linear de acordo com a Equação 3, que representa a regressão linear obtida com coeficiente de correlação (r) de 0,9915.

$$I_p = 2,411 \times 10^{-6} (A) + 283,74[Ni^{+2}] \quad (3)$$

A partir dos resultados encontrados da equação acima, valores de LOD e LOQ foram calculados a partir dos dados da curva de calibração média e empregando-se a Equação 1 e Equação 2, os valores encontrados foram 1,325x10⁻⁹ mol L⁻¹ e 4,416x10⁻⁹ mol L⁻¹ respectivamente.

Após a otimização experimental construiu-se a Tabela 1 que apresenta os parâmetros analíticos calculados com a metodologia proposta para determinação de Ni⁺². Os valores apresentados indicam que a metodologia proposta é adequada para a identificação e quantificação de Ni⁺² em eletrólito puro, e poderá ser empregada em amostras complexas, tais como alimentos industrializados.



Tabela 1- Parâmetros analíticos calculados para a metodologia proposta para a determinação de Ni^{+2} sobre AgSAE em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 e SWV com acumulação em $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$.

Parâmetros	Valor
Faixa de Concentração ($\times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$)	1,00 – 15,00
Intercepto (A)	$2,411 \times 10^{-6}$
s ($\text{A} / \text{mol L}^{-1}$)	283,74
r	0,9915
S_b (A)	$1,253 \times 10^{-7}$
LOD (mol L^{-1})	$1,325 \times 10^{-9}$ (1,325 nmol L^{-1})
LOQ (mol L^{-1})	$4,416 \times 10^{-9}$ (4,416 nmol L^{-1})
Repetibilidade (%)	3,13
Reprodutibilidade (%)	3,04
Recuperação (%)	103,01

4. CONCLUSÃO

A utilização de AgSAE aliada a SWV com redissolução adsorptiva permitiu desenvolver a metodologia eletroanalítica para identificação de níquel, sendo esta adequada em termos de precisão, exatidão, faixa dinâmica linear, eficiência de recuperação, sensibilidade e seletividade. Estes parâmetros foram avaliados após a otimização experimental e voltamétrica, indicando que a metodologia proposta apresentou parâmetros comparáveis empregando-se ICP-MS, a técnica espectroscópica mais sensível e seletiva.

5. REFERÊNCIAS

- AUTHORITY, E. F. S. Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals, 2006.
- AZEVEDO, Fausto Antônio de; CHASIN, Alice A. da Matta. Metais - Gerenciamento da Toxicidade. Atheneu, 2003. 554 p.
- CARRAPATOSO, I. et al. Dermatite endógena induzida pela ingestão de níquel . A propósito de dois casos clínicos. p. 261–270, 2004.
- HARRIS, DANIEL C., Análise Química Quantitativa, 6ª Edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro-RJ, 2005.
- SKOOG, D. a. et al. Fundamentos de Química Analítica. Fundamentos de Química Analítica, v. 58, p. 374, 2005.
- SHARMA, A. Low nickel diet in dermatology. Indian Journal of Dermatology, 2013.