

ASSOCIAÇÃO DE RADIAÇÕES MICRO-ONDAS E ULTRAVIOLETA: UMA ALTERNATIVA DE PREPARO DE AMOSTRAS DE MARGARINA PARA SUBSEQUENTE DETERMINAÇÃO DE Ni POR ICP-MS

CARLA DE ANDRADE HARTWIG¹; RODRIGO MENDES PEREIRA¹; FILIPE SOARES RONDAN¹; SANDRA MEINEN DA CRUZ²; MARIELE SAMUEL DO NASCIMENTO²; MÁRCIA FOSTER MESKO¹

¹Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas – carlahartwig@yahoo.com.br; marcia.mesko@pq.cnpq.br;

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria.

1. INTRODUÇÃO

A margarina, produto alimentar amplamente consumido, é resultante de uma reação de hidrogenação de óleos vegetais, geralmente catalisada por metais de transição. Desta forma, faz-se necessário o controle de possíveis contaminações em margarina por resíduos destes catalisadores, dentre os quais o níquel merece destaque visto que consiste na principal escolha da indústria para os procedimentos de catálise, devido à disponibilidade, baixo custo e natureza inerte deste metal em relação ao óleo (ANWAR et al., 2004; GABROVSKA et al., 2006).

A presença de concentrações elevadas de Ni no organismo humano tem sido relacionada a supressões de imunidade e efeitos tóxicos ao organismo, além deste ser um dos alérgenos mais comuns, causador de dermatites (NUNES, 2009; SAVCHENKO; MAKARYAN, 1999). A partir disto, limites máximos para a presença deste elemento são estabelecidos para margarinas e outros alimentos (Presidência da República, Decreto nº 55871/1965).

Diversos métodos vêm sendo propostos na literatura para a avaliação da concentração de Ni em óleos e gorduras, em sua maioria empregando o preparo de amostras na forma de emulsões e determinações por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS). Entretanto, estes métodos apresentam inconvenientes, principalmente, relacionados à instabilidade das emulsões e ao elevado tempo de análise (SOUZA et al., 2005; ZHU et al., 2011).

Neste sentido, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) destaca-se por apresentar elevada sensibilidade e rapidez de análise. Entretanto, esta técnica exige um preparo de amostra eficiente previamente à determinação dos analitos, a fim de eliminar possíveis interferências da presença de carbono nas determinações (DRESSLER et al., 1999).

Desta forma, a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV-AD, do inglês *microwave-assisted UV-digestion*) proposta por FLORIAN; KNAPP (2001) e ainda não aplicada a matrizes com elevado teor de gordura, como a margarina, mostra-se como um procedimento de preparo de amostras alternativo aos métodos convencionais, previamente às determinações por ICP-MS. Isto se justifica pelas suas características de decomposição eficiente, levando a reduzidas concentrações de C residual nos digeridos, e a possibilidade de emprego de ácidos diluídos como soluções digestoras.

Assim, este trabalho teve como objetivo a determinação de Ni em margarina por ICP-MS após decomposição por MW-UV-AD. Para tanto foram avaliadas concentrações variadas de HNO₃, bem como o teor de C residual nos digeridos.

2. METODOLOGIA

2.1 Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta - MW-UV-AD

Massas de 0,5 g de margarina sem sal, adquirida no comércio local de Pelotas-RS, foram levadas à decomposição em forno micro-ondas Multiwave 3000 (Anton Paar), em presença de lâmpada de emissão de radiação UV, e 10 ml de solução digestora ácida (HNO_3 14,4, 10, 8, 6, 4 ou 2 mol l^{-1}). O programa de irradiação de micro-ondas teve duração de 1 h e 15 min: *i*) rampa de 20 min até 550 W; *ii*) 550 W/10 min; *iii*) rampa de 10 min até 900 W; *iv*) 900 W/20 min; *v*) 0 W/15 min. As soluções resultantes foram avolumadas a 25 ml com água ultrapura, tendo o conteúdo residual de C determinado. A partir dos resultados obtidos para C, estabeleceu-se a melhor condição de decomposição, na qual foi investigada a possibilidade do emprego de massas mais elevadas de amostra (0,6 e 0,7 g).

2.2 Determinação da concentração de C nos digeridos

Os digeridos resultantes do procedimento de preparo de amostras por MW-UV-AD, com as diferentes concentrações de HNO_3 avaliadas, tiveram seu conteúdo residual de C determinado por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (Optima 4300 DV, PerkinElmer). Para tanto, os digeridos foram previamente purgados com argônio por 2 min, para eliminar o CO_2 dissolvido. A curva de calibração para C foi preparada em HNO_3 5% v/v, a partir de solução concentrada de ácido cítrico e em presença de ítrio como padrão interno, perfazendo concentrações de C em uma faixa de 10 a 250 mg l^{-1} .

2.3 Determinação da concentração de níquel

As soluções resultantes do procedimento de preparo de amostras por MW-UV-AD, na condição selecionada, tiveram sua concentração de Ni determinada por ICP-MS (Elan DRC II, PerkinElmer SCIEX). Neste procedimento foi monitorada a presença do isótopo ^{58}Ni , a partir de calibração do instrumento com curva preparada em HNO_3 5% v/v, a partir de solução padrão de Ni (SPEX Certiprep), perfazendo concentrações deste elemento em uma faixa de 0,025 a 10 $\mu\text{g l}^{-1}$.

2.4 Avaliação da exatidão do método proposto

Como forma de avaliar a exatidão do método de preparo de amostra de margarina por MW-UV-AD, com subsequente determinação de Ni por ICP-MS, promoveu-se a decomposição do material de referência certificado (CRM) BCR 114 (*Plankton*) na melhor condição de decomposição selecionada. Além disso, o CRM foi acrescido à massa de margarina na forma de ensaio de recuperação, tendo em vista a inexistência de CRM contendo concentrações certificadas de Ni para este tipo de matriz.

2.5 Aplicabilidade do método proposto

Após a escolha da melhor condição para a decomposição das amostras e subsequente determinação de Ni, aplicou-se o método em margarinas pertencentes à marcas diversas, também adquiridas no comércio local (Pelotas – RS).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a decomposição das amostras de margarina por MW-UV-AD, empregando concentrações variadas de HNO_3 , foram observadas soluções límpidas e incolores em todos os frascos de decomposição, com os resultados para conteúdo residual de C apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração de C residual nos digeridos de margarina (0,5 g) por MW-UV-AD, empregando concentrações variadas de HNO_3 , determinadas por ICP OES (média \pm desvio padrão, n=3).

| HNO_3 (mol l ⁻¹) | C residual (mg l ⁻¹) | HNO_3 (mol l ⁻¹) | C residual (mg l ⁻¹) |
|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| 14,4 | <13,7* | 6 | 53,9 \pm 7,7 |
| 10 | 25,8 \pm 2,8 | 4 | 142,1 \pm 14,8 |
| 8 | 38,8 \pm 5,2 | 2 | 1335 \pm 1221 |

*Concentração obtida como limite de detecção (LD) para o método utilizado.

Como pode ser observado, menores teores de C residual são obtidos para as maiores concentrações de ácido empregadas. Entretanto, considerando-se que o uso de ácidos concentrados deve ser evitado quando se objetiva a determinação elementar por ICP-MS, e que o uso de ácidos diluídos, em concentrações a partir de 4 mol l⁻¹, apresentou redução significativa da concentração residual de C, selecionou-se o uso desta concentração como a melhor condição de decomposição para as amostras.

A partir disto, massas de 0,6 e 0,7 g de margarina foram decompostas na condição selecionada, obtendo-se concentrações de C residual de 817,0 \pm 87,4 e 7791 \pm 951, respectivamente. Desta forma, considerando as elevadas concentrações de C obtidas nestes ensaios, optou-se pela continuidade dos estudos empregando a massa de 0,5 g de margarina.

A decomposição do CRM BCR 114, resultou em concordância para Ni superior a 98%, assim como quando o CRM foi digerido juntamente com a amostra, demonstrando a exatidão satisfatória do método.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos para as margarinas avaliadas, sendo possível verificar uma ampla variação da concentração de Ni de acordo com a amostra investigada, o que pode estar relacionado com a matéria bruta ou ao processo de industrialização de cada margarina (SOUZA et al., 2005).

Tabela 2. Concentrações de Ni em margarinas, determinadas por ICP-MS após decomposição de (0,5 g) de amostra por MW-UV-AD com HNO_3 4 mol l⁻¹ (média \pm desvio padrão, n=3).

| Margarina | Ni ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | Margarina | Ni ($\mu\text{g kg}^{-1}$) |
|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|
| A* | 168,4 \pm 13,1 | C | 237,8 \pm 19,3 |
| B | < 108,9** | D | 283,1 \pm 18,4 |

*Amostra utilizada no procedimento de otimização do método.

**Concentração obtida como LD para o método utilizado.

Cabe ressaltar que todas as amostras avaliadas apresentaram concentrações de Ni inferiores ao limite máximo estabelecido para margarinas, cujo valor é de 4,0 mg kg⁻¹ (Presidência da República, Decreto nº 55871/1965).

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o emprego da MW-UV-AD possibilita a decomposição eficiente das amostras de margarina utilizando ácidos diluídos, o que constitui uma das tendências atuais em preparo de amostras. Além disso, as baixas concentrações de C residual obtidas com o uso deste procedimento de preparo de amostras possibilitaram a determinação de Ni em margarina por ICP-MS, o que nem sempre é possível quando são empregados outros procedimentos com menor eficiência de decomposição. Desta forma, o método proposto apresenta-se como uma promissora alternativa aos métodos usualmente empregados para a determinação de metais em margarina.

Ressalta-se que este trabalho deve ser continuado, visando à determinação de outros analitos nestas amostras, e em amostras com matriz semelhante.

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPERGS pelas bolsas de estudo e apoio financeiro na execução do projeto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANWAR, F.; KAZI, T. G., SALEEM, R.; BHANGER, M. I. Rapid determination of some trace metals in several oils and fats. **Grasas y Aceites**, v.55, p.160-168, 2004.

DRESSLER, V. L.; POZEBON, D.; CURTIUS, A. J. Introduction of alcohols in inductively coupled plasma mass spectrometry by a flow injection system. **Analytica Chimica Acta**, v.379, p.175–183, 1999.

FLORIAN, D.; KNAPP, G. High-temperature, microwave-assisted UV-digestion: a promising sample preparation technique for trace element analysis. **Analytical Chemistry**, v.73, p.1515-1520, 2001.

GABROVSKA, M.; KRSTIC, J.; EDREVA-KARDJIEVA, R.; STANKOVIC, M.; JOVANOVIC, D. The influence of the support on the properties of nickel catalysts for edible oil hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v.299, p.73–83, 2006.

NUNES, J. A. **Desenvolvimento de método para a determinação de AG, As, Cd, Co, Mn, Ni, Pb e Se em sangue por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) utilizando diluição das amostras em meio alcalino**. 2009. 94f. Dissertação (Mestrado em Toxicologia) - Programa de Pós-Graduação em Toxicologia, Universidade de São Paulo.

Presidência da República. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Acessado em 23 jan. 2014. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>.

SAVCHENKO, V. I.; MAKARYAN, I. A. Palladium Catalyst for the Production of Pure Margarine. **Platinum Metals Review**, v.43, p.74-82, 1999.

SOUZA, R. M.; MATHIAS, B. M.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry for trace multi element determination in vegetable oils, margarine and butter after stabilization with propan-1-ol and water. **Spectrochimica Acta Part B**, v.60, p.711-715, 2005.

ZHU, F.; FAN, W.; WANG, X.; QU, L.; YAO, S. Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. **Food and Chemical Toxicology**, v.49, p.3081–3085, 2011.