

DECOMPOSIÇÃO DE MARGARINA USANDO SISTEMA COM CÂMARA ÚNICA DE REAÇÃO NO PREPARO DE AMOSTRAS PARA A SUBSEQUENTE DETERMINAÇÃO DE Ni POR ICP-MS

DIRCE TAINÁ TEIXEIRA DE OLIVEIRA¹; DIOGO LA ROSA NOVO¹; CLARISSA MARQUES MOREIRA DOS SANTOS²; SANDRA MEINEN DA CRUZ²; MÁRCIA FOSTER MESKO¹; CARLA DE ANDRADE HARTWIG¹

¹*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas*
taina.teixeira.14@hotmail.com; carlahartwig@yahoo.com.br

²*Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria*

1. INTRODUÇÃO

Óleos vegetais e gorduras comestíveis estão diariamente presentes na alimentação humana, o que justifica a importância de verificar a possível contaminação destes alimentos por diversos elementos químicos. Estes elementos quando presentes em elevadas concentrações, podem comprometer a qualidade do produto, causando alterações no sabor e na estabilidade, além de colocar em risco a saúde humana (BULDINI; FERRI; SHARMA, 1997; ZHU *et al.*, 2011).

A margarina é um alimento resultante do processo de hidrogenação de óleos vegetais, que geralmente utiliza metais de transição como catalisadores (GABROVSKA *et al.*, 2006; BALAKOS; HERNANDEZ, 1997). Neste sentido, a natureza inerte do níquel em relação ao óleo, aliado ao seu baixo custo e disponibilidade, faz com que este metal seja o mais utilizado como catalisador em processos de hidrogenação (GABROVSKA *et al.*, 2006; FERNANDEZ *et al.*, 2005). Contudo, é importante enfatizar que uma remoção ineficiente do catalisador ao final do processo, pode levar à contaminação da margarina com elevadas concentrações de Ni, o qual é conhecido por sua toxicidade ao organismo humano, além de ser um dos alérgenos mais comuns, causador de dermatites (WHO, 1996).

A determinação de Ni em margarina, geralmente, exige o uso de técnicas analíticas sensíveis, como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a qual também apresenta a rapidez de análise como vantagem frente a outras técnicas de determinação. Entretanto, as determinações por ICP-MS devem ser precedidas por um preparo adequado das amostras, tendo em vista que elevadas concentrações de carbono dissolvido nos digeridos podem levar a interferências na análise (DRESSLER *et al.*, 1999; BECKER, 2007).

O preparo de amostras em sistema de câmara única de reação (SRC - do inglês *Single Reaction Chamber*), baseado na combinação de temperatura e pressão elevadas com uma distribuição eficiente de radiação micro-ondas em uma câmara de reação, constitui uma importante alternativa para o preparo de amostras, previamente a determinação de metais por ICP-MS (NÓBREGA *et al.*, 2012). Considerando a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos com sensibilidade adequada à determinação de Ni em margarina, neste trabalho foi avaliada a viabilidade do uso de um sistema SRC para o preparo de amostra de margarina, com subsequente determinação de Ni por ICP-MS. Foram avaliadas variadas concentrações de HNO₃ como solução digestora e variadas massas de amostra, sendo que a eficiência de digestão de cada condição foi conhecida através da determinação da concentração de C dissolvido nos digeridos.

2. METODOLOGIA

A amostra de margarina sem sal utilizada neste estudo, adquirida no mercado local da cidade de Pelotas-RS, foi inicialmente caracterizada quanto aos seus teores de umidade, cinzas e gorduras totais, de acordo com os métodos 920.116, 920.117 e 938.06, respectivamente, recomendados pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2011).

No procedimento de decomposição da amostra, previamente a determinação de Ni, foi utilizado um sistema SRC (UltraWave SRC, Milestone), equipado com um rotor contendo 5 frascos de quartzo (40 mL de capacidade). Inicialmente foi avaliada a decomposição de 0,5 g de margarina, em presença de 10 mL de solução de HNO_3 , sendo que foram avaliadas as concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 14,4 mol L^{-1} . Os frascos contendo as amostras foram introduzidos na câmara única de reação do equipamento, a qual foi preenchida com 2 mL de H_2SO_4 conc., 5 mL de H_2O_2 30% e 120 mL de água ultrapura, sendo em seguida pressurizada com 30 bar de Ar. O programa de aquecimento utilizado na digestão envolveu as seguintes etapas: *i*) 10 min de rampa; *ii*) 150 °C /10 min; *iii*) 10 min de rampa; e *iv*) 250 °C/15 min. A pressão e a potência máximas estabelecidas foram 160 bar e 1500 W, respectivamente.

Após a digestão, foi determinada a concentração de C dissolvido nas soluções resultantes, utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments), visando a avaliação da eficiência de digestão. Esta determinação foi precedida pela purga das soluções com Ar por 2 min para eliminar o CO_2 dissolvido. A curva de calibração foi construída a partir de solução concentrada de ácido cítrico, e em presença de ítrio como padrão interno.

Após a escolha da melhor concentração de solução digestora, a partir da avaliação da eficiência de decomposição, foi realizado um ensaio com vistas ao aumento da massa decomposta (até 1 g). A viabilidade da digestão destas massas também foi avaliada através da concentração de C dissolvido nos digeridos finais.

A concentração de Ni no digerido obtido utilizando o método otimizado quanto a massa de amostra e concentração de solução digestora, foi determinada por ICP-MS (Elan RDC II, PerkinElmer). A curva de calibração foi construída a partir de solução padrão multielementar (SCP 33 MS, SPEX Certiprep).

A exatidão do método utilizando SRC e ICP-MS para a determinação de Ni em margarina foi conhecida através da utilização do material de referência certificado (CRM) BCR 414 (*plankton*). Este material teve sua concentração de Ni determinada por ICP-MS após decomposição utilizando SRC sob as mesmas condições da amostra e, também, sendo adicionado à amostra na forma de um ensaio de recuperação (0,15 g de CRM + 0,35 g de margarina).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de caracterização da amostra resultaram em valores médios de umidade, cinzas e gorduras totais da ordem de 19, 1 e 80%, respectivamente. Este elevado teor de gordura confirma a complexidade da amostra e, consequentemente, sua difícil decomposição.

Com relação às decomposições de 0,5 g de margarina por SRC mediante o uso de concentrações variadas de HNO_3 , pode-se observar que o uso da solução

mais diluída (HNO_3 2 mol L⁻¹) resultou em solução com aspecto escuro, característica de uma decomposição ineficiente. Entretanto, com as demais concentrações ácidas avaliadas, verificou-se um decréscimo na concentração de C dissolvido com o aumento da concentração ácida avaliada, de acordo com o que apresenta a Tabela 1. Assim, a concentração de 8 mol L⁻¹ foi selecionada para a continuidade do estudo, tendo em vista a considerável redução na concentração de C dissolvido observada nos digeridos com solução ácida a partir desta concentração.

Tabela 1 – Concentrações de C dissolvido determinadas por ICP-OES nos digeridos de 0,5 g de margarina decompostos por SRC utilizando concentrações variadas de HNO_3 como solução digestora (n=3).

HNO_3 (mol L ⁻¹)	C dissolvido (mg L ⁻¹)	HNO_3 (mol L ⁻¹)	C dissolvido (mg L ⁻¹)
2	nd	8	254 ± 24
4	2700 ± 210	10	105 ± 7
6	2045 ± 171	14	14,91 ± 1,21

*nd = não determinado.

Os ensaios de aumento de massa realizados na condição selecionada (HNO_3 8 mol L⁻¹) demonstraram ser possível a decomposição de até 0,8 g de margarina sem perda da eficiência de decomposição e, portanto, minimizando a possibilidade de ocorrência de interferências por presença de C em solução, durante a determinação de Ni por ICP-MS.

A concentração de Ni foi determinada por ICP-MS nos digeridos de 0,8 g de margarina por SRC, utilizando soluções de HNO_3 com concentrações de 8 mol L⁻¹ (condição selecionada) e 14,4 mol L⁻¹ (condição mais drástica de decomposição), sendo que os resultados obtidos em ambas as determinações não diferiram significativamente entre si (teste *t* de Student, 95% de confiança).

A avaliação da exatidão, realizada através da decomposição do CRM BCR 414 na condição selecionada demonstrou concordância de 96% entre o valor obtido para Ni ($18067 \pm 1029 \mu\text{g kg}^{-1}$) e o valor certificado para este elemento ($18800 \pm 800 \mu\text{g kg}^{-1}$) no CRM. Da mesma forma, quando o CRM foi avaliado misturado à amostra na forma de um ensaio de recuperação, foram obtidas recuperações superiores a 95% para Ni. Além disso, utilizando o método proposto foi possível a decomposição de até 5 amostras de margarina com massas de até 0,8 g em 45 min, e subsequente determinação de Ni por ICP-MS, com um limite de detecção de $11,8 \mu\text{g kg}^{-1}$.

A concentração de Ni na margarina avaliada utilizando o método proposto, com valor de $130,2 \pm 4,6 \mu\text{g kg}^{-1}$, mostrou-se inferior ao limite máximo estabelecido na legislação brasileira para a concentração deste elemento em margarina, que é de 4000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Presidência da Republica, Decreto nº 55871/1965).

Cabe ressaltar que este estudo deve ser continuado, visando a aplicação do método proposto para a determinação de Ni em outras amostras de margarina, oriundas de diversos fabricantes.

4. CONCLUSÃO

O uso da câmara única de reação foi eficaz para a decomposição de até 0,8 g de margarina utilizando apenas 10 mL de HNO_3 8 mol L⁻¹ como solução digestora.

Os digeridos sob esta condição apresentaram concentração de carbono dissolvido adequada para a determinação de Ni por ICP-MS, minimizando a ocorrência de interferências oriundas da presença de C nesta etapa da análise.

A concentração de Ni obtida na amostra de margarina avaliada mostrou-se inferior ao limite máximo estabelecido pela legislação brasileira para este produto alimentício.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International Gaithesburg**: AOAC International, 2011.
- BALAKOS, M. W.; HERNANDEZ, E. Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 35, p.415-425, 1997.
- BECKER, J. S. **Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications**, England: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- BULDINI, P.; FERRI, D; SHARMA, J. L. Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 789, p. 549-555, 1997.
- 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.
- FERNANDEZ, M. B., PIQUERAS, C. M.; TONETTO, G. M.; CRAPISTE, G.; DAMIANI, D. E. Hydrogenation of edible oil over Pd-Me/Al₂O₃ catalysts (Me = Mo, V and Pd). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 233, p.133-139, 2005.
- 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.
- NÓBREGA, J. A.; PIROLA, C.; FIALHO, L. L.; ROTA, G.; CAMPOS JORDÃO, C. E. K. M. A.; POLLO, F. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become?. **Talanta**, v. 98, p. 272-276, 2012.
- Presidência da República. Decreto nº 55871, 26 de março de 1995. Acessado em: 01 jul. 2015. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>.
- WHO: WORLD HEALTH ORGANIZATION, **Trace elements in human nutrition and health**. Geneva, 1996.
- ZHU, F.; FAN, W.; WANG, X.; QU, L.; YAO, S. Health risk assessment of eight heavy metal in varieties of edible vegetable oils consumed in China. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p.3081-3035, 2011.