

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CORANTES SINTÉTICOS

Bruna COLDIBELI^{1*}, Elen Romão SARTORI¹

bruna.coldibeli@uel.br *, elensartori@uel.br

¹Universidade Estadual de Londrina, PR - Brasil.

Resumo

O indigo carmin (INDG) e a carmoisina (CRMS) são corantes sintéticos amplamente utilizados na indústria alimentícia. Seu alto consumo está relacionado à diversos problemas de saúde, e por isso é de extrema importância um rigoroso controle de qualidade dos produtos alimentícios. Assim, o trabalho descreve o desenvolvimento e validação de um método voltamétrico para a determinação simultânea desses corantes usando um eletrodo diamante dopado com boro. A linearidade do método foi avaliada na faixa de concentração de 1,99 – 21,3 nmol L⁻¹ para INDG e 0,99 – 12,6 nmol L⁻¹ para CRMS. Os valores de limite de detecção determinados foram 0,598 e 0,273 nmol L⁻¹, enquanto os de limite de quantificação foram 1,81 e 0,827 nmol L⁻¹ para INDG e CRMS, respectivamente. O método apresentou seletividade e precisão adequadas para a determinação dos corantes em amostras alimentícias.

Palavras-chave: indigo carmin, carmoisina, voltametria de pulso diferencial.

Introdução

A cor dos alimentos desempenha papel fundamental na avaliação de sua qualidade sensorial, e por isso a indústria alimentícia faz uso corantes para restaurar a cor dos alimentos perdida durante o processamento e também deixar os produtos mais atrativos ao consumidor (Mota *et al.*, 2023).

Os corantes sintéticos, apesar de estarem associados à muitos problemas de saúde, são preferidos na indústria alimentícia, pois são baratos, apresentam maior estabilidade e produzem cores mais vibrantes aos produtos (Mota *et al.*, 2023). Alguns exemplos de corantes sintéticos muito utilizados são o indigo carmin (INDG; sinônimos: indigotina, E132,) e a carmoisina (CRMS; sinônimos: azorrubina e E122) (Ristea; Zarnescu, 2023; Leulescu *et al.*, 2021).

De maneira geral, o alto consumo desses corantes apresentam riscos para a saúde humana, e por isso é de extrema importância um rigoroso controle de qualidade dos produtos alimentícios. A cromatografia tem se provado uma ferramenta valiosa para a determinação de INDG e CRMS (Yang; Zhang; Shao, 2014; Gholami *et al.*, 2021). No entanto, esses métodos muitas vezes apresentam desvantagens do ponto de vista prático, ambiental e econômico.

A voltametria em conjunto com o eletrodo de diamante dopado com boro (EDDB), há muito tempo tem representado uma ótima alternativa aos métodos convencionais, devido aos excelentes resultados obtidos no desenvolvimentos de métodos simples, rápidos, de baixo custo, ambientalmente amigáveis e sensíveis (Coldibeli *et al.*, 2023). O EDDB tem sido amplamente utilizado na

eletroanálise, pois apresenta excelentes propriedades, como alta estabilidade eletroquímica, ampla janela de potencial de trabalho, baixa adsorção de espécies, baixa e estável corrente de fundo e a possibilidade do controle das terminações superficiais (Einaga, 2022). Cabe destacar que não há trabalho voltamétrico descrito para a literatura para a determinação simultânea destes corantes utilizando o EDDB.

Sendo assim, o trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e validação de um método voltamétrico para a determinação simultânea dos corantes INDG e CRMS utilizando o EDDB.

Material e Métodos

Os corantes INDG, CRMS e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram obtidos da Sigma-Aldrich (St Louis, EUA). As soluções padrão dos corantes ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) foram preparadas diariamente em água ultrapura e diluídas apropriadamente quando necessário.

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 101 (Metrohm Autolab B.V., Países Baixos) controlado pelo software NOVA 2.1. Uma célula eletroquímica de vidro com compartimento único foi utilizada contendo: (i) eletrodo de trabalho: EDDB (dopagem: 8000 ppm; A: $0,25 \text{ cm}^2$, Adamant Technologies AS, Suíça); (ii) eletrodo de referência: Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$); (iii) eletrodo auxiliar: placa de platina (A: $0,50 \text{ cm}^2$). A superfície do EDDB foi pré-tratada eletroquimicamente em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pela aplicação de $+0,25 \text{ A cm}^{-2}$ por 60 s (anódico) e $-0,25 \text{ A cm}^{-2}$ por 240 s (cátodico).

Resultado e Discussões

Primeiramente, foram obtidos voltamogramas cíclicos do INDG e da CRMS ($9,8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um EDDB pré-tratado catodicamente (EDDB-PTC) para investigação do comportamento voltamétrico. O estudo revelou que ambos os corantes apresentam picos de oxidação irreversíveis e bem definidos em potenciais distintos, $+0,71 \text{ V}$ para o INDG e $+0,89 \text{ V}$ (*vs* Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$)) para a CRMS, indicando a viabilidade de sua determinação voltamétrica simultânea.

Estudos das condições experimentais para determinação de INDG e CRMS foram realizados. O pré-tratamento catódico da superfície do eletrodo foi selecionado e o $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ definido como eletrólito suporte, uma vez que essas condições deram origem à picos voltamétricos com melhor definição, maior intensidade de corrente e repetibilidade.

Os parâmetros instrumentais da voltametria de pulso diferencial (VDP) foram otimizados (*v*: 30 mV s^{-1} ; *tm*: 3 ms; *a*: 80 mV) e a curva analítica simultânea foi construída na faixa de concentração de $1,99 - 21,26 \text{ nmol L}^{-1}$ para INDG e $0,99 - 12,56 \text{ nmol L}^{-1}$ para CRMS. Aos dados experimentais foi aplicado um ajuste do modelo linear gerando as seguintes equações: $I_{pa} / \mu\text{A} = 0,0417 + 0,1054 \times$

[INDG] / nmol L⁻¹ e $I_{pa} / \mu A = 0,1492 + 0,0738 \times [CRMS] / nmol L^{-1}$. Ainda, curvas individuais para cada corante na presença do outro foram contruídas e os coeficientes angulares foram comparados estatisticamente (nível de confiança de 95%) com aqueles obtidos da curva analítica simultânea. A sobreposição dos intervalos de confiança calculados mostrou que não há diferença significativa entre eles, e, portanto, o processo de oxidação de um analito não interfere na resposta voltamétrica do outro.

A seletividade do método foi estudada pelo desvio padrão relativo (DPR) das intensidades de corrente dos corantes na ausência e presença de diferentes concentrações de compostos potencialmente interferentes, como ácido tartárico, ácido cítrico, sucralose, sacarose, ácido ascórbico, sacarina, amarelo crepúsculo, tartrazina e vermelho 40. Em geral, os aditivos em altas concentrações (razão molar 1:10000) não causaram variações significativas no sinal voltamétrico do INDG e da CRMS (DPR $\leq 8,35\%$), ao contrário dos outros corantes que não causaram interferência apenas em razão molar 1:1 (DPR $\leq 6,10\%$).

A linearidade foi avaliada pela aplicação de uma análise de regressão linear simples e teste de falta de ajuste (nível de confiança de 95%). Os resultados indicaram que a regressão do modelo linear é significativa, uma vez que os valores de F_{reg} de 14794,53 para INDG e 1264,07 para CRMS foram maiores de $F_{crítico(0,05;1;3)}=4,67$. Ainda, os valores de F_{faj} de 3,22 para INDG e 0,45 para CRSM foram menores que $F_{crítico(0,05;3;10)}=3,71$, indicando que não há evidências de falta de ajuste do modelo linear aos dados de calibração. Por fim, um test t foi aplicado aos coeficientes linear e angular das curvas analíticas em nível de confiança de 95% e os resultados ($t_{observado} > t_{crítico}$) demonstraram que ambos os coeficientes são significativos e devem ser icluídos nas equações das curvas analíticas.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com as equações $3,3\sigma/S$ e $10\sigma/S$, respectivamente, onde σ corresponde ao desvio padrão de 10 medidas do branco analítico e S ao coeficiente angular da curva analítica. Os valores de LD determinados foram 0,598 e 0,273 nmol L⁻¹, enquanto os de LQ foram 1,81 e 0,827 nmol L⁻¹ para INDG e CRMS, respectivamente.

A precisão do método foi avaliada pelo cálculo do DPR para medidas voltamétricas de duas concentrações para cada analito. Dez medidas foram realizadas no mesmo dia para avaliar a repetibilidade (DPR $\leq 3,16\%$), e cinco medidas foram realizadas ao longo de cinco dias para avaliar a precisão intermediária (DPR $\leq 5,74\%$). Os resultados demonstraram que o método apresentou precisão adequada para a determinação simultânea de INDG e CRMS.

Conclusões

Um método voltamétrico pra determinação simultânea de INDG e CRMS foi desenvolvido com sucesso. O método apresentou excelente desempenho analítico (linearidade, seletividade e precisão adequados e alta detectabilidade). Ainda, o método representa uma alternativa ao métodos convencionais para controle de qualidade de produtos alimentícios, com análises mais simples,



rápidas, de baixo custo e ambientalmente amigáveis.

Referências

COLDIBELI, Bruna.; FONSECA, Mayara Martins; MARIANO, Renan Silva; SALAMANCA-NETO, Carlos Alberto Rossi; SARTORI, Elen Romão. Non-hazardous Electrochemical Sensing Approach for Health and Environmental Monitoring: Use of the Boron-Doped Diamond Electrode. In: MANJUNATHA, J. G.; HUSSAIN, C. M. **Recent Developments in Green Electrochemical Sensors: Design, Performance, and Applications**. ACS, 2023. p. 223–268.

EINAGA, Yasuaki. Boron-Doped Diamond Electrodes: Fundamentals for Electrochemical Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 55, n. 24, p. 3605–3615, 2022.

GHOLAMI, Zahra; MARHAMATIZADEH, Mohammad Hossein; YOUSEFINEJAD, Saeed; RASHEDINIA, Marzieh; MAZLOOMI, Seyed Mohammad. Vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on hydrophobic deep eutectic solvent for the simultaneous identification of eight synthetic dyes in jellies and drinks using HPLC-PDA. **Microchemical Journal**, v. 170, p. 106671, 2021.

LEULESCU, Marian; ROTARU, Andrei; MOANȚĂ, Anca; IACOBESCU, Gabriela; PĂLĂRIE, Ion; CIOATERĂ, Nicoleta; POPESCU, Mariana; CRIVEANU, Marius Cătălin; MORÎNTALE, Emilian; BOJAN, Mihaela; ROTARU, Petre. Azorubine: physical, thermal and bioactive properties of the widely employed food, pharmaceutical and cosmetic red azo dye material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, n. 6, p. 3945–3967, 2021.

MOTA, Isadora Gomes Cavalcante; das NEVES, Renata Alexandra Moreira; NASCIMENTO, Sara Sayonara da Cruz; MACIEL, Bruna Leal Lima; MORAIS, Ana Heloneida de Araújo; PASSOS, Thais Souza. Artificial Dyes: Health Risks and the Need for Revision of International Regulations. **Food Reviews International**, v. 39, n. 3, p. 1578–1593, 2023.

RISTEA, Madalina-Elena.; ZARNESCU, Otilia. Indigo Carmine: Between Necessity and Concern. **Journal of Xenobiotics**, v. 13, n. 3, p. 509–528, 2023.

YANG, Yi; ZHANG, Jing; SHAO, Bing. Quantitative analysis of fourteen synthetic dyes in jelly and gummy candy by ultra performance liquid chromatography. **Anal. Methods**, v. 6, n. 15, p. 5872–5878, 2014.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem o apoio financeiro e as bolsas de estudo das agências de fomento brasileiras CAPES(88887.674846/2022-00), CNPq (30576/2022-5) e Fundação Araucária do Paraná.

