

# **DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO DISSOLVIDO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DURANTE COZIMENTO DE ALIMENTOS EM PANEAS DE ALUMÍNIO<sup>1</sup>**

Mariana Angelo Abatayguara Rosal – mariana.a.a.r.73@gmail.com

Márcia Guekezian (Orientadora) – marcia.guekezian@mackenzie.br

## **RESUMO**

Neste trabalho, utilizando o método da espectrometria de absorção molecular na região do visível, com reagente colorimétrico o violeta de pirocatecol, determinou-se a concentração de alumínio em água aquecida em panelas de alumínio. Sua acessibilidade de preço e por ser o utensílio doméstico essencial em qualquer residência utilizou-se panela de alumínio, para estudo da liberação do metal para água e assim a possível entrada do metal no organismo de seres humanos pela ingestão de alimentos cozidos em panelas de alumínio ou que necessitem da água aquecida em utensílios desse material, como por exemplo, o café. Os resultados obtidos para alumínio em amostras de água de panelas areada e sem arear, para uma média de três determinações, foram de, respectivamente, 0,70 e 0,50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Obteve-se, também, 3,3  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para café filtrado com água aquecida da panela sem arear, porém, para amostra de café da panela areada não se obteve valor quantitativo e significativo de alumínio. Notou-se uma maior concentração de alumínio nas amostras de café obtidas da panela sem arear em relação às amostras obtidas de água da mesma panela, entretanto no caso da panela areada observou-se que possivelmente o alumínio é absorvido pelo café, evidenciando a necessidade de cuidado com a utilização deste utensílio para a preparação de alimentos.

Palavras-chave: Alumínio, Espectrometria de absorção molecular, Violeta de pirocatecol.

## **DETERMINATION OF ALUMINIUM DISSOLVED BY MOLECULAR ABSORPTION SPECTROMETRY DURING FOOD COOKING IN ALUMINIUM PANS**

### **ABSTRACT**

In this work, using the method of molecular absorption spectrometry in the visible region, with colorimetric reagent or pyrocatechol violet, the concentration of aluminum in water heated in aluminum pans was determined. Its affordability and being the essential household utensil in any home was used aluminum pan to study the release of metal to water and thus the possible entry of the metal in the body of humans by eating food cooked in aluminum pans or that require heated water in utensils such as coffee. The results obtained for aluminum in pan and unearthed pan water samples, for an average of three determinations, were, respectively, 0.70 and 0.50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . 3.3  $\mu\text{mol L}^{-1}$

---

<sup>1</sup> Artigo do Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Química Bacharel, EE, UPM, São Paulo, 2019.

was also obtained for filtered coffee with heated pan water without scouring, but for the sample of coffee from the scorched pan, no significant and quantitative aluminum value was obtained. A higher concentration of aluminum was observed in the coffee samples obtained from the non-scorched pan compared to the water obtained from the same pan, however, in the case of the scorched pan it was observed that aluminum is possibly absorbed coffee, evidencing the need for care. using this food preparation tool.

Keywords: Aluminum, Molecular absorption spectrometry, Pyrocatechol violet.

## 1 INTRODUÇÃO

O terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre é o alumínio, estando presente em rochas da classe dos aluminossilicatos, tais como os feldspatos e as micas, e também em minerais com valor agregado, como pedras preciosas, por exemplo, os rubis e as safiras.

Industrialmente sua obtenção é a partir do minério bauxita, sendo encontrado, principalmente, na forma de  $\text{AlO}(\text{OH})(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  ou de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ . Passando, assim, por processos de purificação, conhecido como Método de Bayer, e obtenção primária conhecido como processo de Hall-Hérault. Após esses procedimentos, o alumínio puro é relativamente mole e mecanicamente pouco resistente, porém torna-se resistente na forma de liga com outros metais.

O alumínio e suas ligas estão presentes no cotidiano dos seres humanos desde a indústria automobilística, no tratamento de água, em medicamentos, até nos utensílios domésticos (LEE, 2009).

Durante anos supôs-se que o íon  $\text{Al}^{3+}$  fosse não tóxico para a saúde, contudo há indicações de que o alumínio possa causar possíveis intoxicações agudas em pessoas com insuficiência renal, prejudicando na capacidade do organismo em eliminar esse metal. Além de inibir a absorção do fósforo, flúor e cálcio, importantes no desenvolvimento, principalmente na parte óssea. O alumínio também está presente na forma de sal no cérebro de pessoas com Doença de Alzheimer, doença neurodegenerativa, criando-se então a hipótese de que a exposição a esse elemento representa risco para o desenvolvimento dessa doença neurodegenerativa (SHRIVASTAVA, 2012).

Ressalta-se que qualquer elemento em abundância na natureza pode ser absorvido com maior facilidade pelas plantas e seres vivos, sendo então, utilizados pelos organismos ou sendo excretados, esses elementos são respectivamente classificados como essenciais ou não essenciais, conhecidos também como potencialmente tóxicos (LEE, 2009). Assim, considera-se que o metal não é essencial ao organismo e que os alimentos são as principais vias de ingestão de alumínio pelo ser humano.

Então, acredita-se que pelo uso diário de determinados utensílios domésticos, como panelas de alumínio, pode ocasionar na migração do metal para os alimentos durante o processo de cocção, sendo absorvido pelo organismo e agravando alguns efeitos tóxicos, dentre estes, interações do alumínio com sistemas enzimáticos, com membranas celulares e efeitos específicos sobre certos órgãos em geral.

Neste sentido, este trabalho tem o intuito de contribuir para divulgação de estudos sobre o metal alumínio e verificar a possibilidade da contaminação de alimentos no processo de cocção em panelas contendo alumínio, considerando o possível risco para a população, ao consumir produtos preparados em panelas de alumínio. Estudando analiticamente o metal transferido para água e alimentos após processo de cocção em panelas areadas e não areadas, ou seja, sem camada de oxido de alumínio e com camada de oxido de alumínio, pelo método da espectrometria de absorção molecular na região do visível, utilizando como reagente colorimétrico o violeta de pirocatecol.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

As panelas são o principal utensílio doméstico para preparo dos alimentos, existem componentes nelas que podem fazer mal à saúde, podendo ser absorvidos pelo alimento na hora do preparo. As panelas de alumínio são as mais acessíveis e de baixo custo, assim são as mais comuns, porém também são as que causam maior polêmica.

O acesso do alumínio no organismo humano pode ocorrer pela via digestiva, por meio dos alimentos, dos aditivos para alimentos contendo alta concentração desse metal, pela ingestão de antiácidos presentes em medicamentos e por outras drogas contendo hidróxido de alumínio, também pode ocorrer pela água potável, pois é utilizado sulfato de alumínio para tratá-la, levando, assim, a preocupação de vários pesquisadores com a ingestão de alumínio e sua consequência no organismo. Estudos relatam que há um aumento na concentração de alumínio em cérebros de pacientes com a doença de Alzheimer (YOKEL, 2000).

Predominante na população acima de sessenta e cinco anos, a doença de Alzheimer é uma desordem neurodegenerativa caracterizada clinicamente pela perda progressiva da memória e de outras habilidades cognitivas. Pesquisadores relatam ainda que a ingestão do alumínio estaria relacionada também com a incidência da doença de Parkinson, porém esses não relatam uma quantidade mínima para promoção dessas doenças (LIUKKONEN-LILJA, 1992).

Na Nova Guiné e Ilhas Papua, onde a água potável contém íons alumínio é observada que a doença de Parkinson ou esclerose lateral amiotrófica (ALS) é incidente praticamente em toda população (MANDOUR, 2011). Casos mundiais como esse e estudos que indicam o alumínio como possível causa de toxicidade hepática e de sintomas degenerativos, incluindo a Doença de Alzheimer, leva pesquisadores a relatarem que a exposição de alumínio é algo para se preocupar (BONDY, 2010).

Considera-se também que, mesmo a alimentação sendo importante fonte de ingestão de alumínio, é na água onde há a forma mais biodisponível para o metal ser absorvido pelo organismo (MARTYN, 1997). Assim, para populações expostas as concentrações de alumínio em água potável superiores a  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , existe uma preocupação aos riscos da relação entre alumínio e a doença de Alzheimer. Evidências também indicam que o metal possa provocar inflamações e conduzir à danos no tecido cerebral (SUAY, 2002).

No Brasil, de acordo com a Portaria 518 do Ministério da Saúde, a concentração de alumínio máxima em água potável permitida é de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  (ABAL, 2000). No entanto, na cocção de alimentos em panelas de alumínio a adição desse metal pode ser de até  $0,7 \text{ mg}/100\text{g}$  de alimentos, assim, mesmo a concentração de alumínio nos alimentos sendo baixa, torna-se mais elevada do que a média permitida. (ABAL, 2006).

A maior concentração deste metal é encontrada em conservas de pickles, queijos e em fermentos. Portanto, dependendo dos hábitos alimentares individuais, a ingestão diária de alumínio varia de 3 a  $36 \text{ mg dia}^{-1}$  (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2005). Quando os alimentos são preparados e estocados em recipientes de alumínio, a ingestão pode chegar a aproximadamente  $6 \text{ mg dia}^{-1}$  (LÓPEZ, 2000).

Medicamentos como antiácidos, contendo hidróxido de alumínio, podem também contribuir para aumento na ingestão deste metal pelos usuários destas drogas (LIUKKONEN-LILJA, 1992).

O alumínio, quando ingerido, é eliminado pelo organismo entre uma faixa de 75 a 95%, o restante é absorvido, sendo distribuído pelo corpo humano e depositado principalmente nos ossos, fígado, rins e cérebro (FORBES, 1994). O metal é distribuído no organismo, ligando-se a transferrina, 80%, a albumina, 10%, e a proteínas de baixa massa molecular, 10%. O alumínio também possui alta afinidade pelos ossos, tendendo a se depositar neste tecido. Ainda, possui a capacidade de atravessar as barreiras hematoencefálica e fetoplacentária (FIQUE, 2007).

A absorção dos compostos de alumínio (toxicocinética) pode ocorrer além da via oral por via respiratória ou cutânea. Sua absorção pode ser maior na presença de ascorbato, gluconato, lactato, malato, oxalato, succinato, tartarato e citrato, sendo que a interação com este último pode ser fatal. A absorção fica diminuída na presença de fosfato e silício (YOKEL, 2000).

No organismo de mamíferos sais de alumínio são convertidos em fosfato de alumínio, tornando a absorção gastrointestinal baixa nesses seres vivos, pois fosfato de alumínio é insolúvel no aparelho digestivo. Assim, sua biodisponibilidade é diretamente dependente da sua forma química, possivelmente, por ocorrer mudanças no valor do pH e a presença de fosfato na dieta do indivíduo (QUINTAES, 2000).

O alumínio quando ingerido ou absorvido pelo organismo possui como principal via de eliminação a renal com excreção pela urina. E uma pequena parte do alumínio absorvido pode ser eliminado pela vesícula biliar e excretado nas fezes (YOKEL, 2000).

Pouco se sabe, ainda, sobre o mecanismo de ação tóxica do alumínio, mas sabe-se que é um agente neurotóxico. Dentre os efeitos neurológicos, o principal é a encefalopatia que causa, inicialmente, uma perturbação da linguagem, lentidão da fala, disnomia (incapacidade de nomear pessoas e objetos) e dispraxia (transtorno) de aprendizagem, evoluindo para dispraxia de movimentos, mioclonias (espasmo de contração muscular), perturbações da memória e psiquiátricas, perda da consciência e até o óbito. Alguns estudos ainda assinalam a presença de alumínio na água potável e em alimentos como um dos agentes etiológicos de doenças mentais, dores de cabeça, perda de memória, nervosismo, azia, instabilidade emocional, sono perturbado, intelecto prejudicado e perda de coordenação (MARTYN, 1997).

Pode ocorrer, também, doença óssea induzida pelo alumínio, pois como o alumínio tende a se acumular nos ossos, observa-se baixo nível de remodelagem óssea. Os pacientes se queixam de dores nos ossos, e ficam mais suscetíveis a fraturas (BATES, 2000).

O tecido hematológico também pode ser afetado pela exposição ao alumínio. A presença deste metal pode causar anemia microcítica (glóbulos vermelhos com menores dimensões do que as normais), hipocrômica (quantidade menor de hemoglobina no organismo) e diminuição no número de hemácias, por deprimir a hematopoese (YOKEL, 2000).

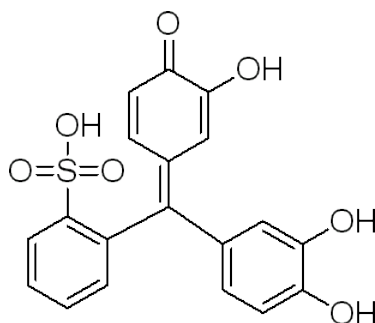
Estudos indicam que a água potável contendo alumínio, com alta ou baixa concentração de flúor, está associada com o risco de doença de Alzheimer (NISHIDA, 2006).

Entretanto sais de alumínio são amplamente utilizados como coagulantes para redução da matéria orgânica, turbidez e presença de microrganismos durante o tratamento de água superficial, pois esta apresenta maior quantidade de partículas em suspensão. Essa utilização, apesar de necessária para o tratamento de água em muitos municípios, pode ocasionar no aumento da concentração deste metal no produto final de consumo (BATES, 2000).

Sendo assim, com possíveis contaminações prévias do alumínio no tratamento de água, estudos avaliando a interação do alumínio com alimentos por meio do processo de cocção são importantes para verificar a possível contaminação deste metal, na dieta alimentar do ser humano, pois este apresenta potencial de toxidez no organismo, podendo ocasionar doenças irreversíveis.

O alumínio pode ser quantificado pelo método de espectrometria de absorção atômica, método mais utilizado por ser mais direto, porém há necessidade de se adicionar modificador, em geral, nitrato de magnésio ( $Mg(NO_3)_2$ ) para aumento da sensibilidade e minimizar interferências de linhas espectrais de outros metais. Outra desvantagem é o custo elevado do método, sendo assim o método analítico a ser usado neste trabalho será a espectrometria de absorção molecular, com reagente colorimétrico violeta de pirocatecol (Figura 1), que possui menor custo com fácil qualificação e quantificação do analito.

Figura 1 - Agente colorimétrico violeta de pirocatecol.



Fonte: Sigma Aldrich (2019).

### 3 METODOLOGIA

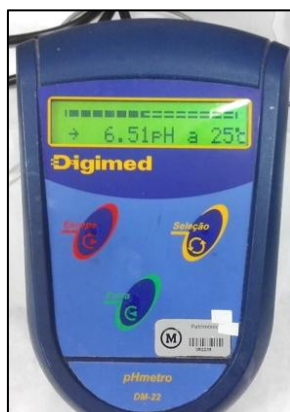
Para elaboração da curva analítica, prepararam-se:

Solução padrão estoque de alumínio com concentração  $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , preparada a partir de cloreto de alumínio anidrido da marca Merck. Com essa solução, prepararam-se soluções mais diluídas com as concentrações 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Solução de violeta de pirocatecol  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  da marca Sigma-Aldrich.

Solução tampão de acetado de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  da marca Merck, com o valor de pH, corrigido com ácido acético, para valor de 6,5 medido no pHmetro Digimed, modelo DM – 22 (Figura 2).

Figura 2 - pHmetro Digimed, modelo DM - 22.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Com o preparo das três soluções, avaliaram-se as características espectrais do violeta de pirocatecol e do complexo alumínio com o violeta de pirocatecol, no espectrofotômetro da marca Thermo, modelo *Scientific Evolution 201* (Figura 3), adotando a melhor relação estequiométrica ligante:metal de 2:1 e verificando o comprimento de onda de maior absorbância.

Figura 3 - Espectrofotômetro da marca Thermo, modelo Scientific Evolution 201.

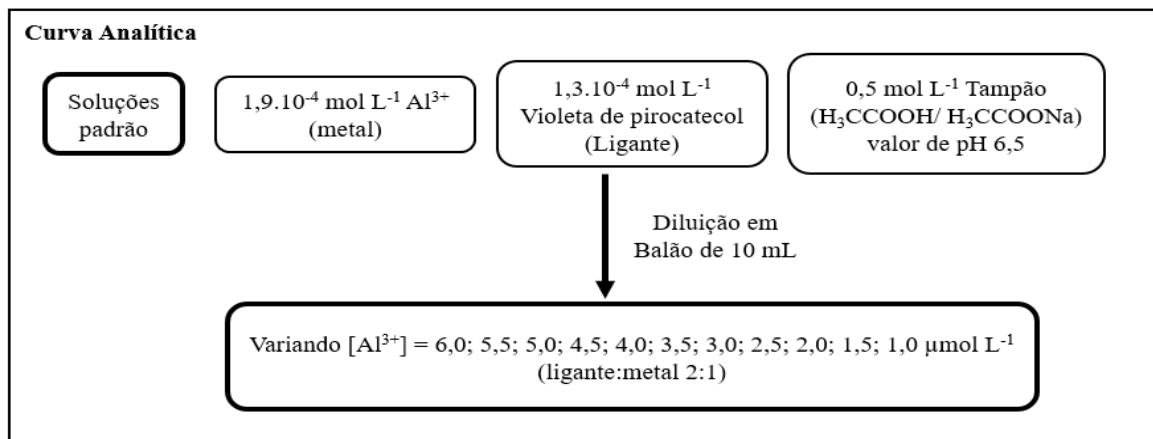


Fonte: Acervo pessoal (2019).

Efetuiu-se, também, o estudo cinético, em função do tempo (3600 segundos) e avaliou-se a ordem de adição dos reagentes entre o metal (M), o ligante (L) e o tampão (T), sendo estes: MLT, LTM, TML.

Definindo-se estes parâmetros, variando-se apenas a concentração do alumínio e utilizando a maior concentração para fixar a relação estequiométrica de 2:1, elaborou-se a curva analítica, como exemplificado no Fluxograma 1, para determinação dos limites de detecção e quantificação.

Fluxograma 1 - Preparo da curva analítica.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Em seguida, deu-se início ao estudo das amostras de água obtidas das painéis de alumínio sem arear e areadas (Figura 4).

Figura 4 - Painéis de alumínio sem arear (1) e areada (2).



Fonte: Acervo pessoal (2019).

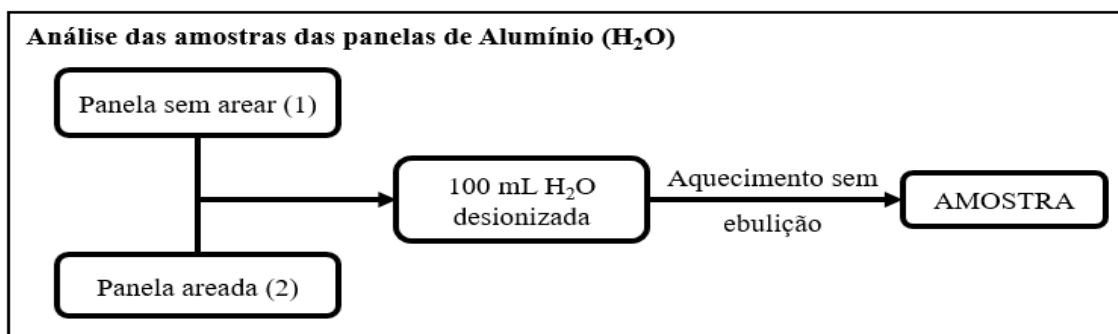
Nesse processo utilizou-se a seguinte metodologia:

Em painéis sem arear, adicionaram-se 100 mL de água e foi levado ao aquecimento sem entrar em ebulição, esse processo foi elaborado em triplicata.

Para minimizar o efeito de matriz e aumentar a sensibilidade do método foi realizado ainda o método com adição de padrão, sendo adicionados 2,5; 3,5 e 4,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de concentração de alumínio em amostra de água obtida da panela de alumínio.

Em panela areada, o processo de separação das amostras sem e com adição de padrão foi o mesmo, a diferença foi que antes de cada adição de 100 mL de água, areou-se a panela. (Fluxograma 2)

Fluxograma 2 - Preparo das amostras de água, obtidas das panelas de alumínio areada e não areada.



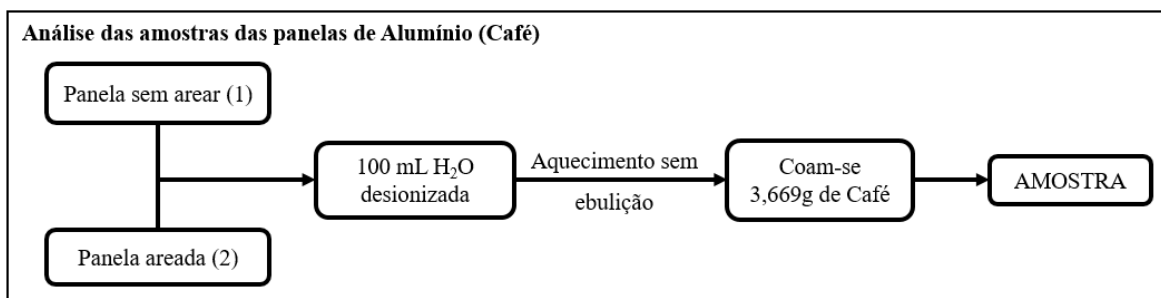
Fonte: Acervo pessoal (2019).

Estudadas as análises das amostras apenas de águas, seguiu-se para o preparo e estudo das amostras com adição de alimento, para isto optou-se pelo café filtrado com água seguindo-se a metodologia:

Na panela sem arear, aqueceu-se, sem entrar em ebulição, 100 mL de água e filtraram-se 3,669g de café em pó, esse processo foi elaborado em triplicata. Foi realizado ainda o método com adição de padrão, sendo adicionados 2,5; 3,5 e 4,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de concentração de alumínio para aumentar a sensibilidade do método e minimizar o efeito de matriz.

Na panela areada, o processo de separação das amostras sem e com adição de padrão foi o mesmo, a diferença, novamente, foi que antes de cada aquecimento areou-se a panela. (Fluxograma 3)

Fluxograma 3 - Preparo das amostras de café, obtidas das panelas de alumínio areada e não areada.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

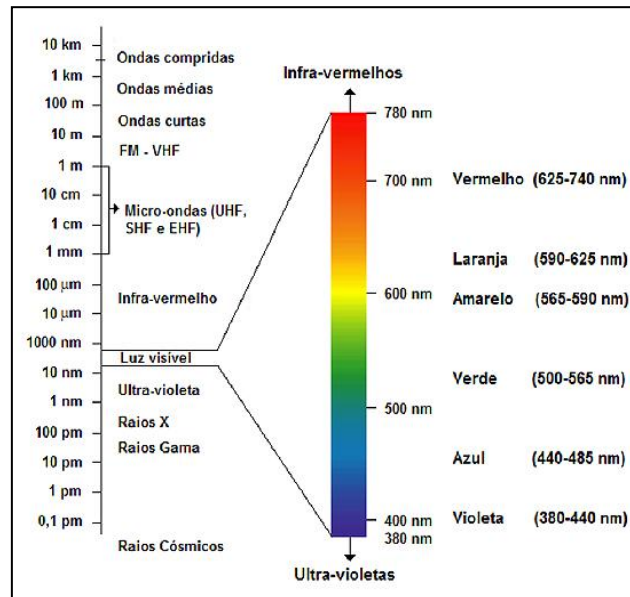
### 4.1 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Espécies moleculares variadas absorvem a radiação ultravioleta e visível. A absorção molecular por essas espécies pode ser utilizada para análises qualitativas e quantitativas. O UV visível é também usado para monitorar titulações e estudar composição de íons complexos (SKOOG *et al.*, 2015).



O espectrofotômetro ótico é um instrumento que possui um sistema óptico que dispersa radiação eletromagnética incidente e permite a análise quantitativa de radiação transmitida em determinados comprimentos de onda selecionados da faixa espectral. A faixa coberta pela radiação eletromagnética se estende consideravelmente além da região do visível, entre 400 e 760 nm (VOGEL, 2002). A figura 5 apresenta o espectro eletromagnético, destacando a região do visível.

Figura 5 - Espetro eletromagnético.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

## 4.2 ESPECTROFOTOMETRO

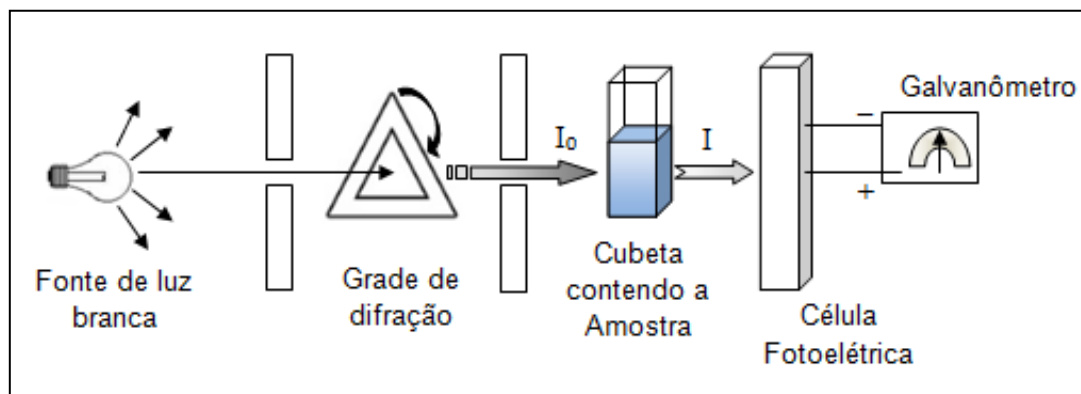
Os espectrofotômetros possuem um prisma ou rede de difração que permite o uso de bandas estreitas de comprimento de ondas. Há dois tipos possíveis de espectrofotômetros, aqueles que apresentam feixe simples e aqueles que apresentam feixe duplo (GONÇALVES, 2001). Os dois funcionam com os seguintes elementos em seus sistemas:

- a) Fonte de luz branca
- b) Fenda de entrada que transmite um feixe de luz estreito de radiação heterocromática para um prisma, ou rede de difração, para dispersar a radiação, produzindo um espectro contínuo.
- c) Meio de rodar o prisma, ou rede, para a possibilidade de ajuste do comprimento de onda desejado para análise.
- d) Fenda estreita de saída.
- e) Cubeta com a solução a ser analisada.
- f) Receptor ou detector com produção de corrente elétrica proporcional à intensidade do feixe transmitido pela amostra.
- g) Amplificador eletrônico.

h) Meio de medir a foto corrente ampliada.

Na figura 6 há a representação interna de forma simplificada desses elementos mencionados:

Figura 6 - Representação interna dos espectrofotômetros.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Para o feixe simples as medições devem ocorrer da seguinte maneira: O aparelho deve ler o zero, com o detector no escuro, para compensar pequenas interferências do sistema, depois é colocada a solução denominada 'branco' para leitura do equipamento no comprimento de onda desejado, essa solução apresenta zero de absorvância, e por fim retira-se o branco para a leitura das soluções com diferentes concentrações do que se deseja analisar (GONÇALVES, 2001).

As análises devem ocorrer em um espaço curto de tempo para evitar erros, pois dependem do rendimento da fonte de luz que é dependente da tensão fornecida pelas localidades e essa não é constante.

Para o feixe duplo esse problema é resolvido com a presença de dois feixes idênticos, um para o branco e outro para as análises, assim não há necessidade de retirada do branco e se houver variação na tensão fornecida ocorrerá simultaneamente para as duas cubetas (SKOOG *et al.*, 2015).

A leitura do equipamento de espectrofotometria segue o princípio da luz ser uma fonte de energia com distintos comprimentos de onda expressos em  $\mu\text{m}$  ou  $\text{nm}$  e presença de interação com a matéria, onde parte de sua energia é absorvida. Assim quando a luz branca incide em determinada solução, essa apresenta uma cor relativa à absorção dos demais comprimentos de onda. Dependendo da espessura, da concentração e da natureza da solução, a absorção será distinta para cada análise (VOGEL, 2002).

#### 4.2.1 Lei de Lambert-Beer

Quando a luz monocromática ou policromática incide no meio homogêneo, parte da luz incidente sofre reflexão, parte é absorvida pelo meio e o restante é transmitido. Assim, segundo a lei de Lambert, quando a luz atravessa um meio transparente, a diminuição da intensidade com a espessura do meio é proporcional à intensidade de luz. Já a lei de Beer, para análise quantitativa o estudo de interesse são as soluções, ou seja, Beer estudou o efeito

da concentração do analito colorido, percebendo, então, a diminuição exponencial do feixe de luz monocromático com o aumento aritmético da concentração, essa lei também é fundamental para todos os tipos de absorção de radiação eletromagnética, aplicando-se não só a soluções, mas também a gases e sólidos (VOGEL, 2002).

Esta é a lei de Lambert-Beer, onde uma dada substância em dado comprimento de onda, a absorbância é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente, para a mesma espessura e proporcional quando fixa a concentração (GONÇALVES, 2001), assim chega-se a equação 1.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

No qual:

A = absorbância, sem unidade.

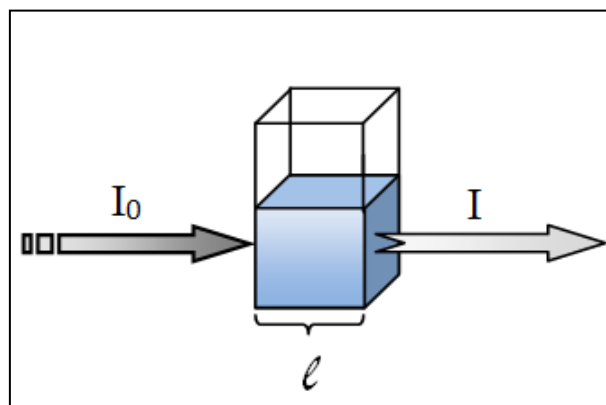
$\epsilon$  = absorvidade molar ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

l = caminho óptico da cubeta (cm).

c = concentração da substancia ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Considerando, então, a intensidade da luz incidente ( $I_0$ ) na solução e a luz transmitida após percorrer o caminho óptico (I), mostrada na figura 7.

Figura 7 - Representação da intensidade da luz incidente ( $I_0$ ) na solução e a luz transmitida após percorrer o caminho óptico (I).



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Determina-se que a absorbância pode ser definida também logaritmicamente pela razão, apresenta na equação 2.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

## 4.2.2 Curva Analítica

Utilizando soluções de concentração variadas e conhecidas do analito são possíveis à elaboração da curva analítica, um gráfico da absorbância em função da concentração. Possibilitando a determinação quantitativa de analito com concentrações desconhecidas em amostras, considerando as mesmas variáveis para a elaboração da curva analítica (GONÇALVES, 2001).

Pela curva analítica, determina-se a equação da reta (3) e a qualidade de ajuste ou regressão linear,  $R^2$ .

$$y = a x + b \quad (3)$$

No qual,  $y$  corresponde a absorbância (A) e  $x$  a concentração (C).

### 4.2.2.1 Limite de detecção e limite de quantificação

Define-se limite de detecção (LD) ou limite de sensibilidade analítica, como a menor quantidade de um analito identificável qualitativamente pelo equipamento. Para determiná-lo são utilizados dados experimentais, para um determinado método e um dado elemento. Assim, com trinta leituras do branco, determina-se o valor do desvio padrão ( $\sigma$ ) que é multiplicado pelo fator de confiança sugerido pela IUPAC, igual a 3, e dividido pela inclinação da curva analítica ou coeficiente angular da equação da reta ( $a$ ), calculando-se, então, o LD, demonstrado na equação 4 (VOGEL, 2002).

$$LD = \frac{3 \sigma}{a} \quad (4)$$

Para a menor quantidade de analito identificável quantitativamente considerando o método estudado, utiliza-se o limite de quantificação (LQ). Pelos dados experimentais, assim como para LD, é possível determinar LQ para um determinado método e um dado elemento. Então, com trinta leituras do branco, determina-se o valor do desvio padrão ( $\sigma$ ) que é multiplicado pelo fator de confiança sugerido pela IUPAC, agora igual a 10 e dividido pela inclinação da curva analítica ou coeficiente angular da equação da reta ( $a$ ), calculando-se, por fim, o LQ, demonstrado na equação 5 (GONÇALVES, 2001).

$$LQ = \frac{10 \sigma}{a} \quad (5)$$

### 4.2.2.2 Adição de padrão

As composições dos padrões de calibração devem de aproximar da composição das amostras analisadas, ou seja, não apenas a concentração do analito, como também as concentrações de outras espécies presentes na matriz da amostra de maneira que minimize os efeitos dos componentes da amostra sobre a absorbância medida. Porém,

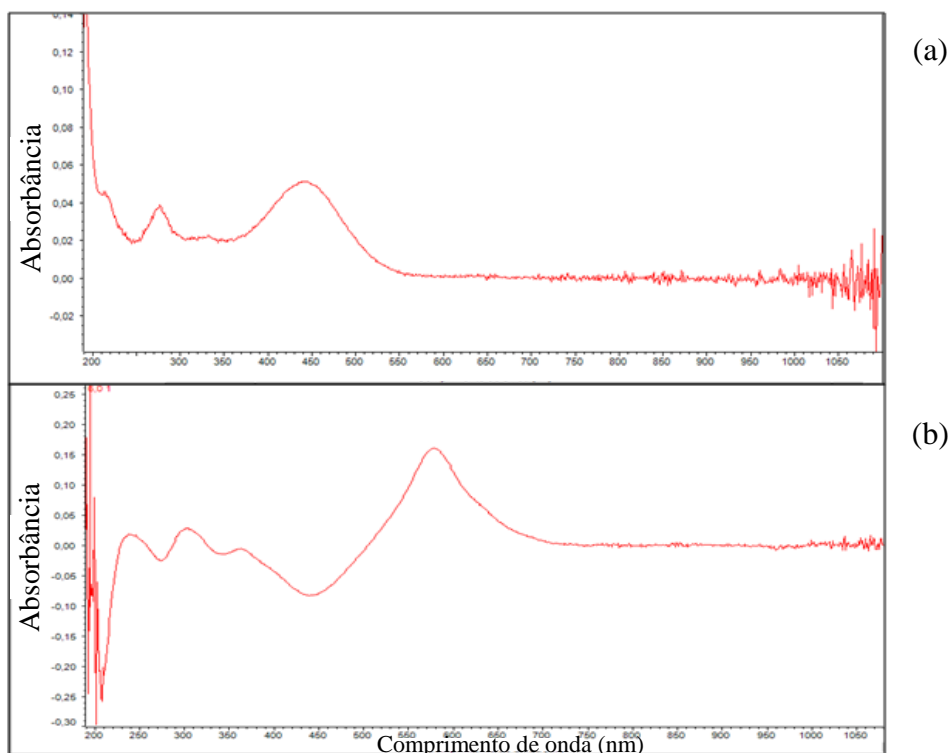
quando materiais complexos como solos, minerais e alimentos são analisados, a preparação dos padrões torna-se, geralmente, muito complicado. Nesse caso, há necessidade do método de adição de padrão para contrapor o efeito de matriz (SKOOG *et al.*, 2015).

Análises fotométricas ou espectrofotométricas, normalmente se utilizam o método de adições múltiplas, que envolve a adição de alíquotas com concentrações conhecidas diversas adicionadas a um volume fixo de amostra, diluindo-se, assim, o conjunto e analisando os espectros. Com a adição de padrão espera-se que as absorvâncias analisadas aumentem, indicando a presença de uma concentração pré-existente na amostra, assim com a possibilidade de extrapolação da curva com adição de padrão pode-se determinar quantitativamente essa concentração excedente (SKOOG *et al.*, 2015).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, efetuou-se um estudo para verificar a melhor razão metal (alumínio) e ligante (violeta de pirocatecol) e adotou-se a relação estequiométrica de ligante:metal igual a 2:1, assim foram efetuadas: a diluição da solução de violeta de pirocatecol (ligante)  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e a diluição da solução estoque de alumínio  $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para  $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . A figura 8 apresenta espectros das soluções de violeta de pirocatecol (a) e do complexo alumínio com violeta de pirocatecol (b), respectivamente.

Figura 8 - Espectros das soluções de violeta de pirocatecol  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (a) e da solução do complexo alumínio  $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  com violeta de pirocatecol  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (b), com comprimento optico de 1 cm.

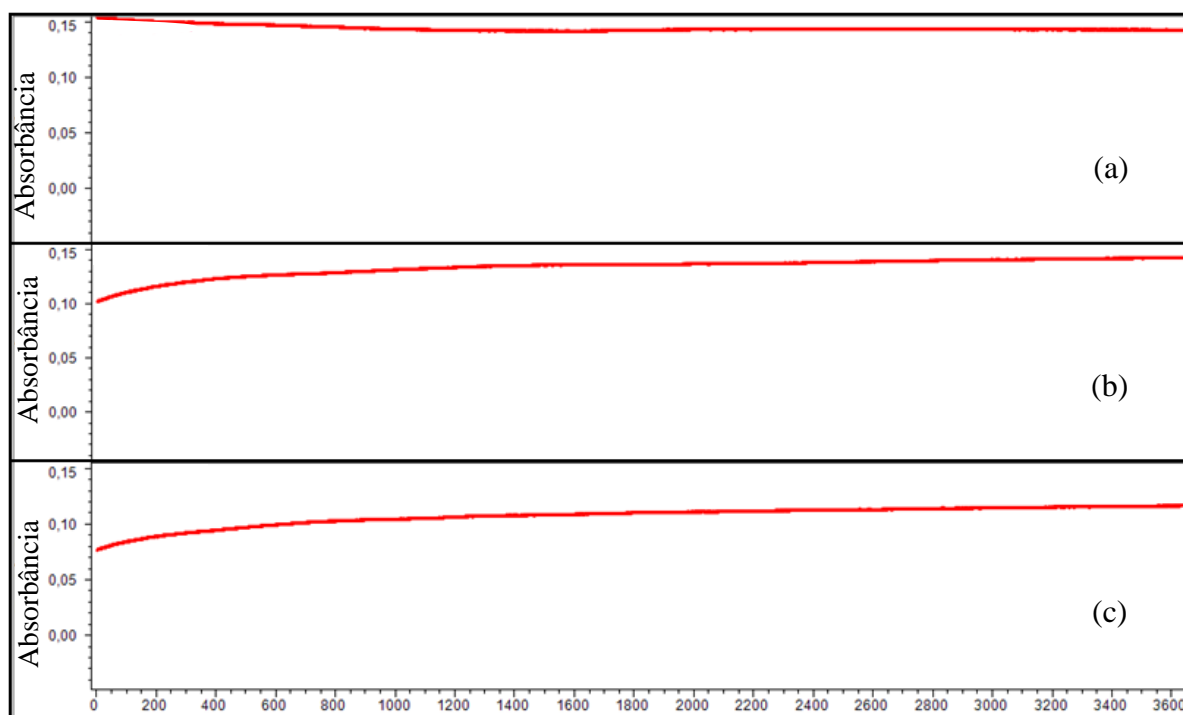


Fonte: Acervo pessoal (2019).

Observa-se que o violeta de pirocatecol apresenta comprimento de onda de máxima absorvância em 450 nm e o complexo alumínio com violeta de pirocatecol apresenta comprimento de onda de máxima absorvância em 580 nm. Assim, adotou-se 580 nm como melhor comprimento de onda da relação estequiométrica ligante:metal (2:1) para os demais estudos.

Posteriormente, realizaram-se estudos cinéticos, afim de verificar qual a melhor estabilidade do complexo em relação ao tempo e a melhor ordem de adição dos reagentes: metal (M), ligante (L) e tampão (T). Para isso foram consideradas as seguintes ordens de adição: MLT (a), TLM (b) e MTL (c), respectivamente, apresentadas na figura 9.

Figura 9 - Estudo cinético durante 3600 segundos das possíveis ordens de adição entre metal (Alumínio)  $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ , ligante (violeta de pirocatecol)  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão ( $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$ ) com valor de  $\text{pH}=6,5$ . As ordens de adição estão apresentadas, respectivamente, MLT (a), TLM (b) e MTL (c), no comprimento de onda de 580 nm e com comprimento de 1 cm.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

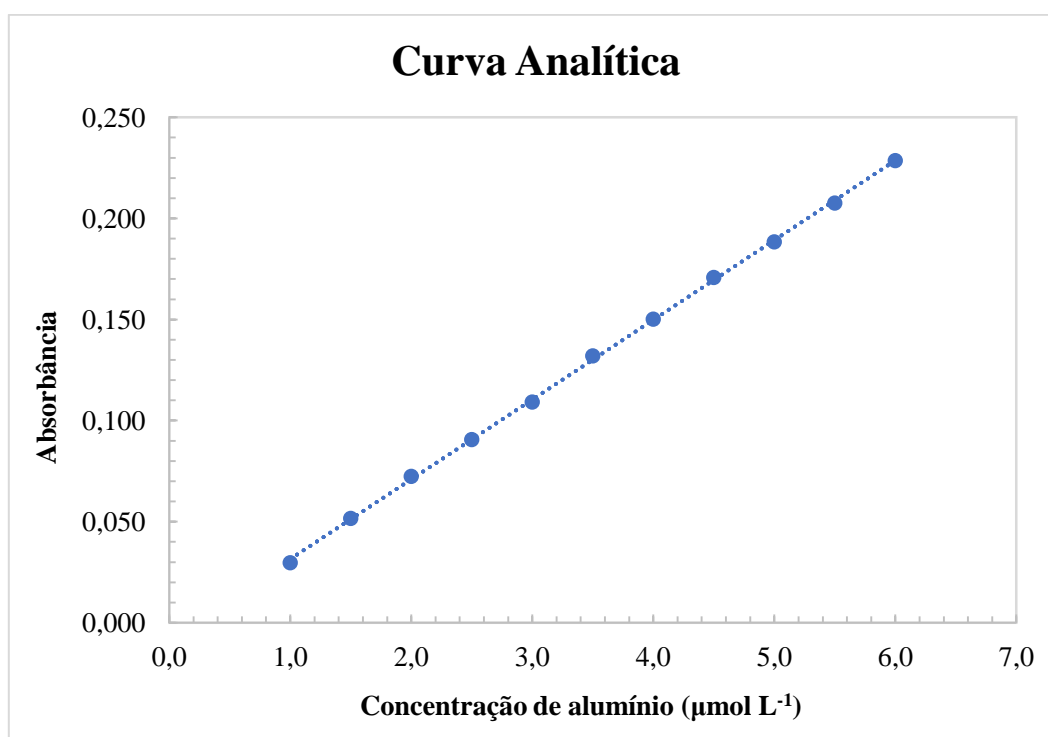
Observa-se que a ordem de adição MLT (a), é a melhor entre as apresentadas, pois essa começa com maior absorvância possível, enquanto que as outras ordens de adição aumentam em relação ao tempo, necessitando, portanto, de alguns minutos após o preparo da solução, para estabilizar o complexo. Soma-se ainda o fato que o valor obtido das absorvâncias é menor que na condição (a). Assim, adotou-se a ordem de adição metal (alumínio), ligante (violeta de pirocatecol) e tampão ( $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$ ), com valor de  $\text{pH}$  igual a 6,5, para elaborar a curva analítica.

Após todos os parâmetros estabelecidos elaborou-se a curva analítica, figura 10, fixou-se a relação estequiométrica ligante:metal (violeta de pirocatecol:alumínio) com a maior concentração estudada do alumínio, preparando-se as soluções com concentrações do alumínio: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Pela curva analítica a equação da reta é igual a  $A=0,039419C_{\text{Al}} - 0,007877$  e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,999647$ .

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), também foram calculados, sendo usados: para limite de detecção  $(3 \cdot \sigma_{\text{branco}})/0,039419$  e para limite de quantificação  $(10 \cdot \sigma_{\text{branco}})/0,039419$ . Os valores obtidos foram de 0,08 e 0,3  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente.

Figura 10 - Curva analítica do alumínio, no comprimento de onda de 580 nm.



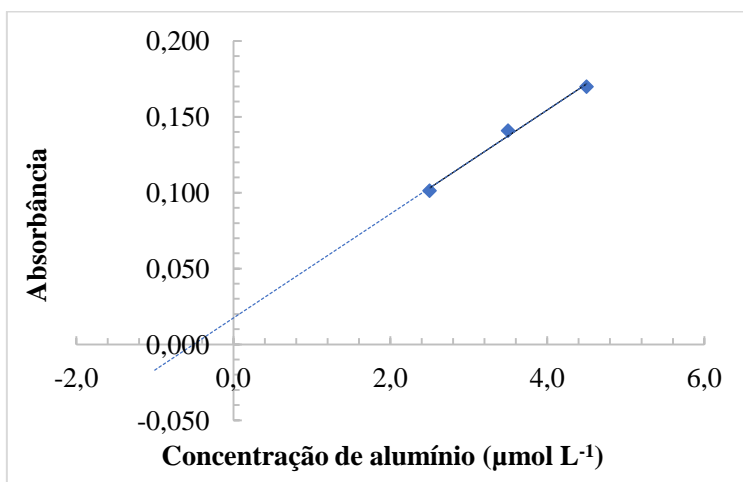
Fonte: Acervo pessoal (2019).

Após a elaboração da curva analítica, deu-se início ao estudo das amostras de água obtidas das panelas de alumínio sem arear e areadas.

Inicialmente as amostras de água das panelas sem arear e areadas foram efetuadas sem adição de padrão, mas não se conseguiu obter resultado, possivelmente as concentrações de alumínio estavam abaixo dos limites de quantificação, sendo assim foram efetuados estudos com adição de padrão para aumentar a sensibilidade do método e minimizar o efeito de matriz.

A curva analítica com adição de padrão referente à panela sem arear, apresentada na figura 11, foi elaborada a partir da relação entre a média das absorbâncias de cada amostra obtida, com adição de diferentes concentrações de alumínio.

Figura 11 - Curva analítica com adição de padrão de alumínio nas amostras de água obtidas da panela sem arear, no comprimento de onda de 580 nm.

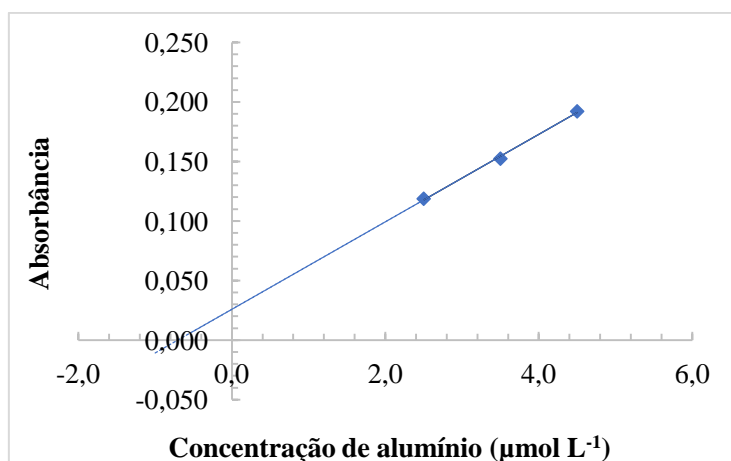


Fonte: Acervo Pessoal (2019).

Observa-se com a extrapolação da reta média da curva analítica elaborada pela adição de padrão, com equação da reta igual a  $A=0,034292C_{Al} + 0,017293$  e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,992054$ , a concentração de alumínio presente nas amostras de água aquecidas na panela sem arear é igual a  $0,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , ou seja, quando a água é aquecida em panela de alumínio mesmo sem arear, o metal presente no utensílio doméstico é transferido para a água, mesmo que em pequena quantidade.

Na figura 12 está apresentada a curva analítica com adição de padrão referente à panela areada, elaborada a partir da relação entre a média das absorbâncias das amostras com adições de diferentes concentrações de alumínio.

Figura 12 - Curva analítica com adição de padrão de alumínio nas amostras de água obtidas da panela areada, no comprimento onda de 580 nm.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Observa-se com a extrapolação da reta média da curva analítica elaborada pela adição de padrão, com equação da reta igual a  $A=0,036700C_{Al} + 0,025833$  e qualidade de ajuste igual a

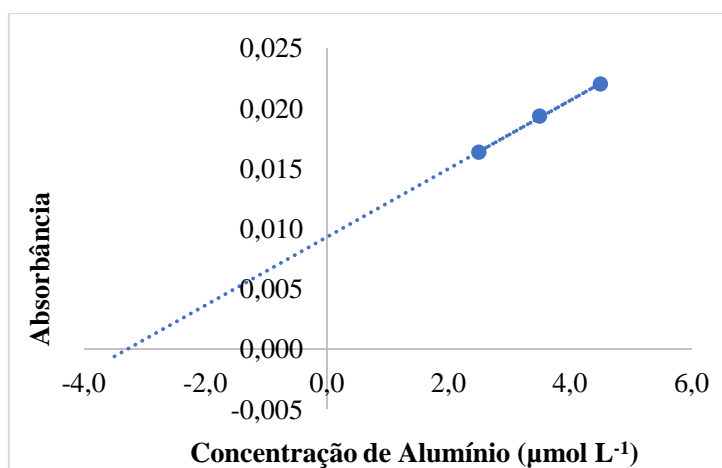


$R^2=0,997703$ , a concentração de alumínio presente nas amostras de água aquecidas na panela areada é igual a  $0,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ , ou seja, quando a água é aquecida em panela de alumínio areada, o metal presente no utensílio doméstico é transferido para a água em maior quantidade do que em relação aos dados apresentados pela panela sem arear.

Com os resultados das amostras de água, deu-se início aos preparos das amostras com a bebida. Para isto, optou-se por café em pó que foi filtrado com água aquecida nas panelas areadas e sem arear.

A curva analítica com adição de padrão referente às amostras de café filtrado com água aquecida na panela sem arear, apresentada na figura 13, foi elaborada a partir da relação entre a média das absorbâncias de cada amostra de café com adição de diferentes concentrações de alumínio.

Figura 13 - Curva analítica com adição de padrão de alumínio nas amostras de café obtidas da panela sem arear, no comprimento de onda de 580 nm.

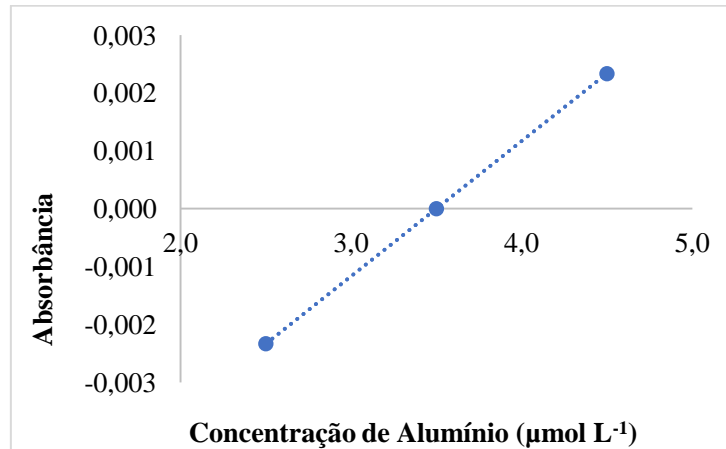


Fonte: Acervo pessoal (2019).

Observa-se na curva analítica elaborada pela adição de padrão nas amostras de café da panela sem arear, com equação da reta igual a  $A=0,002833C_{Al} + 0,009306$  e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,998848$ , a concentração de alumínio presente nas amostras de café da panela sem arear é igual a  $3,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Nota-se ainda que mesmo com as absorbâncias menores em relação às amostras de água, essa análise das amostras de café filtrado com água aquecida na panela sem arear obteve uma maior concentração, indicando maior migração do alumínio para água, mesmo que haja a formação do complexo de alumínio com a cafeína, a quantidade de alumínio liberado é muito alta, sendo possível sua quantificação no comprimento de onda de 580 nm com o violeta de pirocatecol.

Na figura 14 está apresentada a curva analítica com adição de padrão, referente às amostras de café preparado com água aquecida na panela areada, elaborada a partir da relação entre a média das absorbâncias de cada amostra de café com adição de diferentes concentrações de alumínio.

Figura 14 - Curva analítica com adição de padrão de alumínio nas amostras de café obtidas da panela areada, no comprimento de onda de 580 nm.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Observa-se na curva analítica elaborada pela adição de padrão nas amostras de café da panela areada, com equação da reta igual a  $A=0,002333C_{Al} - 0,008167$  e qualidade de ajuste igual a  $R^2=1$ , as mesmas concentrações de alumínio adicionadas apresentam absorvâncias menores em relação às amostras de água e amostras de café, isto pode ser devido à formação do complexo entre a cafeína presente no café e o alumínio indicando assim a possível contaminação do metal na bebida. Nota-se ainda que não há um valor quantitativo e significativo para o metal.

## 6 CONCLUSÃO

Com a presença do alumínio em concentrações consideráveis na região do cérebro afetada pela doença de Alzheimer, apresentada em estudos *post mortem* de pacientes diagnosticados com essa doença neurodegenerativa, levantou dúvidas sobre causas e consequências da doença. Como o alumínio é um metal não essencial ao organismo e está presente em produtos de consumo do cotidiano, como embalagens, medicamentos, utensílios domésticos e até no tratamento de água, os estudos indicaram a possibilidade do alumínio estar relacionado diretamente com a doença.

Como a ingestão seria a principal via de acesso do alumínio ao organismo e utensílios domésticos desse metal apresentam uma acessibilidade de preço para a população, estudou-se a liberação do metal para água e para café filtrado com água aquecida em panelas de alumínio.

Os resultados apresentados para alumínio em amostras de água de panelas sem arear foi de  $0,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ , para panela areada foi de  $0,70$ . Assim, observa-se um aumento da concentração quando a camada de óxido de alumínio é retirada por atrito da panela, aumentando a superfície de contato e possibilitando maior migração do metal para a água.

Os resultados para café filtrado com água aquecida da panela sem arear foi de 3,3  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , assim, notou-se uma maior concentração de alumínio nas amostras de café obtidas da panela sem arear em relação às amostras obtidas de água da mesma panela. Porém, para amostra de café da panela areada não se obteve valor quantitativo e significativo de alumínio, observou-se, então, a possibilidade do café absorver o alumínio, evidenciando a necessidade de cuidado com a utilização deste utensílio para a preparação de alimentos.

Nota-se, também, que o alumínio, presente nas panelas desse metal, migra em quantidades pequenas para a água utilizada no preparo de alimentos. Sendo um metal potencialmente tóxico, a migração do alumínio da panela para a água independente de sua quantidade pode gerar aumento da ingestão deste metal, e assim causar possíveis alterações no organismo. Há necessidade de estudos adicionais com outros alimentos e outros tipos de panela para verificar se ocorre comportamento similar.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO. Alumínio e Saúde. 2 ed. São Paulo: ABAL, 2000. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL. Fundamentos do alumínio e suas aplicações. São Paulo, 81 p. 4, 2006.

BATES, A.L. Water as consumed and its impact on the consumer we understand the variables? Food Chem Toxicol; 38(1 Suppl):29-36, 2000.

BONDY, S.C. The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue. Neurotoxicology, Sep; 31(5):575-81, 2010.

FIQUE, A. I.; Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. 2007. Disponível em: <[HTTP://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/manganes/manganes.ht](http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/manganes/manganes.ht)>. Acesso em 20/03/2017.

FORBES, W. F.; AGWANI, N. A suggested mechanism for aluminum biotoxicity. Journal of Theoretical Biology. v. 171, p. 207-214. 1994.

GONÇALVES, M. (2001). Metodos instrumentais para analise de soluções. 4ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 19 - 49.

LEE, J., TOMA, H., ARAKI, K., ROCHA, R. Química inorgânica não tão concisa. 5ª ed. Editora Blucher, São Paulo. p.180-182, 2009.

LIUKKONEN-LILJA, H., PIEPPONE, S. Leaching of aluminium from dishes and packages. Food Additives and Contaminants, London, v.9, n.3, p.213-223, 1992.

LÓPEZ, F. F. et al. Aluminum content in foods and beverages consumed in the Spanish diet. Journal of Food Science, v. 65, n. 2, p. 206-210, 2000.

MANDOUR, R.A.; AZAB, Y.A. The prospective toxic effects of some heavy metals overload in surface drinking water of Dakahlia Governorate, Egypt. *Int J Occup Environ Med.*, 2011.

MARTYN, C.N.; COGGAN, D.; INSKIP, H.; LACACEY, R.F.; YOUNG, W.F. Aluminum concentrations in drinking water and risk of Alzheimer's disease. *Epidemiology* 1997 May; 8(3):281-6.

NISHIDA, Y. Elucidation of endemic neurodegenerative diseases—a commentary. *Z Naturforsch C*, 2003.

QUINTAES, K.D. Utensílios para Alimentos e Implicações Nutricionais – *Rev de Nutrição Campinas*; Set-Dec; 13(3), 2000.

SHRIVASTAVA, S. Combined effect of HEDTA and selenium against aluminum induced oxidative stress in rat brain. *J Trace Elem Med Biol*, 2012.

SKOOG, D. Fundamentos de química analítica. Tradução . 9. ed. São Paulo: Cengage Learnin, 2015. p. 716 - 725

SUAY, L.; BALLESTER, D.F. Review of studies on exposure to aluminum and Alzheimer's disease. *Rev Esp Salud Publica*. Nov-Dec; 76(6):645-58, 2002.

VOGEL, A.; AFONSO, J. Análise química quantitativa (6a. ed.). Tradução . 6. ed. Grupo Gen - LTC, 2002. p. 352 - 363

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Aluminium in drinkingwater: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Disponível em: [www.who.int/entity/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/en/aluminium.pdf](http://www.who.int/entity/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/aluminium.pdf). Acesso em: 15 dez. 2005.

YOKEL, R.A. The toxicology of aluminum in the brain: a review. *Neurotoxicology* October; 21(5):813-28, 2000.

## **AGRADECIMENTOS**

A Universidade Presbiteriana Mackenzie, pelo incentivo e disponibilização de espaço para a elaboração desse projeto.