

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

NATÁLIA CAROLINA DE ARAÚJO

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ELETROANALÍTICA PARA
DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL EM ALIMENTOS

PATOS DE MINAS
2018

NATÁLIA CAROLINA DE ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ELETROANALÍTICA PARA
DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL EM ALIMENTOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Uberlândia – *Campus* Patos de Minas como requisito de avaliação da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Djenaine De Souza
Coorientadora: Prof^ª Dr^ª Daniele do Espírito
Santo Loredo da Silva

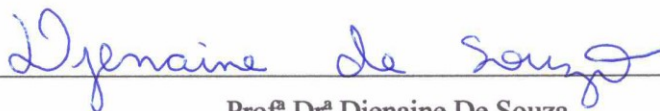
**PATOS DE MINAS
2018**

NATÁLIA CAROLINA DE ARAÚJO

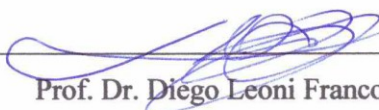
**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ELETROANALÍTICA
PARA DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL EM ALIMENTOS**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Engenharia de
Alimentos da Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Uberlândia, para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Alimentos,
pela banca examinadora formada por:

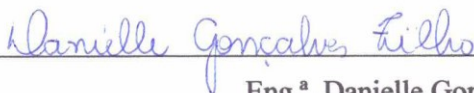
Patos de Minas, 19 de Dezembro de 2018.



Profª Drª Djenaine De Souza
Orientadora



Prof. Dr. Diego Leoni Franco
Membro



Eng.ª Danielle Gonçalves Filho
Membro

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me proporcionado a oportunidade de realizar esse trabalho e por ter me dado muito força para vencer todos os obstáculos.

Um agradecimento de forma especial a minha mãe Aparecida Maria Camargos Araújo, ao meu pai Vicente de Paula Araújo e meu irmão João Vitor por sempre me incentivarem.

Agradeço de forma especial também a minha orientadora Prof.^a Dr.^a. Djenaine De Souza pelos ensinamentos, paciência, por ter me acolhido de uma forma carinhosa e me ajudado a desenvolver este trabalho.

À Danielle Goncalves Filho, pela amizade, ensinamentos, companheirismo e dedicação em todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Diego Leoni Franco e a Engenheira Danielle Goncalves Filho por aceitarem a participar da banca examinadora e engrandecer o meu trabalho.

E claro, que não poderia deixar de agradecer imensamente aos alunos do Laboratório de Eletroanalítica Aplicada à Biotecnologia e Engenharia de Alimentos (LEABE) e meus amigos, especialmente ao meu namorado, que estiveram comigo durante este percurso.

Enfim, muito obrigada

RESUMO

O Níquel é um dos metais presentes em ligas de aço inoxidável utilizados na fabricação de embalagens para alimentos e por isto, pode contaminar os alimentos promovendo a intoxicação do consumidor. Assim, é importante desenvolver metodologias analíticas para a identificação e quantificação de Níquel em alimentos industrializados. Diferente das técnicas tradicionais, as técnicas eletroanalíticas são mais rápidas, de baixo custo e apresentam baixos limites de detecção. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para determinação de Níquel em alimentos industrializados empregando eletrodo sólido de amálgama de prata (AgSAE) aliado à técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) com etapas de redissolução adsortiva. Foram avaliadas as respostas analíticas em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio em diferentes valores de pH (pH 8,0 a 10,0). Avaliou-se a influência da aplicação de potenciais (E_{acc}) e tempos para preconcentração adsortiva (t_{acc}) de Ni^{+2} sobre o AgSAE, seguidos por varredura de potenciais no intervalo de 0,00 a -1,70 V. O valor do E_{acc} foi avaliado em valores de potencial antes, no meio, no topo, no meio (após do topo) e ao final do pico voltamétrico durante t_{acc} de 0 a 90 segundos. Os parâmetros da SWV também foram avaliados, onde frequência de aplicação dos pulsos de potencial (f) foi avaliada 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: $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, $90 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG, E_{acc} de -0,857 V por t_{acc} 30 segundos, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$ e $a = -25 \text{ mV}$. 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 são comparáveis aqueles obtidos utilizando-se técnicas convencionais como a espectroscopia de massa com plasma acoplado indutivamente. Por fim, a metodologia proposta foi aplicada para amostras de água natural e água de coco, as quais não foram previamente tratadas por digestão ácida e fortificadas com Ni^{+2} . Amostras sólidas de milho e extrato de tomate, adquiridas no comércio local, foram artificialmente contaminadas com uma concentração conhecida de Ni^{+2} e após isto foram digeridas com mistura de ácido concentrado (HNO_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Curvas de recuperação foram construídas em todas as amostras, onde observou-se que

adição sucessiva de alíquotas de solução padrão de Ni^{+2} proporcionou aumento linear nas respostas de corrente de pico, possibilitando o cálculo das eficiências de recuperação, os quais indicaram que os resultados analíticos foram satisfatórios em termos de sensibilidade, seletividade, repetibilidade e reprodutibilidade.

Palavras chave: Níquel, Métodos eletroanalíticos, Eletrodos Sólido de Amálgama de Prata, Embalagens de Alimentos.

ABSTRACT

Nickel is one of the metals presents in stainless steel alloys used in the manufacture of food packaging and can therefore contaminate food by promoting consumer contamination. For this reason, it is important to develop analytical methodologies for the identification and quantification of nickel in industrialized foods. Unlike traditional techniques, electroanalytical techniques are faster, low cost and have low detection limits. Thus, the objective of this work was the development of an electroanalytical methodology for determination of nickel in industrialized foods using a silver solid amalgam electrode (AgSAE) together with the square wave voltammetry (SWV) technique with adsorptive redissolution steps. Initially, the analytical responses were evaluated in 0.1 mol L^{-1} of ammonium buffer solution at different pH values (pH 8.00 to 10.00). The influence of the application of potentials (E_{acc}) and times for adsorptive preconcentration (t_{acc}) of Ni^{+2} over the AgSAE were also evaluated, followed by potential sweep in the range of 0.00 to -1.70 V. The value of E_{acc} was evaluated at potential values before, in the medium, at the top, in the medium (after the top) and at the end of the voltammetric peak during t_{acc} from 0 to 90 seconds. The SWV parameters were also evaluated considering the height, position and width of the peak of reduction, where the frequency of application of the potential pulses (f) was evaluated from 10 to 300 s^{-1} , the amplitude of pulses (a) of -5 to -50 mV and the scanning increment of potentials (ΔE_s) from -2 to -10 mV. The addition of dimethylglyoxime complexing agent (DMG) was also evaluated, with an intense improvement in sensitivity and selectivity, characterized by the cumulative adsorption of nickel dimethylglyoxime on the surface of the AgSAE, followed by potential cathodic scans. Thus, the optimized experimental and voltammetric parameters were: 0.10 mol L^{-1} ammonium buffer pH 9.00, $90 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ of DMG, E_{acc} of -0.857 V per t_{acc} 30 seconds, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ and $a = -25 \text{ mV}$. The analytical parameters (precision, accuracy, linear dynamic range, detection limits, quantification limits and recovery efficiency) were evaluated in pure electrolyte, and the results obtained are comparable to those obtained using conventional techniques such as mass spectrometry with plasma coupled inductively. Finally, the proposed methodology was applied to samples of natural water and coconut water, which were not previously treated by acid digestion. Solid samples of maize and tomato extract, purchased locally, were artificially contaminated with a known concentration of Ni^{+2} and were then digested with a mixture of concentrated acid (HNO_3) and hydrogen peroxide (H_2O_2). Recovery curves were constructed in all samples, where it was observed that successive addition of aliquots of Ni^{+2} standard solution provided a linear increase in the peak

current responses, allowing the calculation of the recovery efficiencies, which indicated that the results were satisfactory in terms of sensitivity, selectivity, repeatability and reproducibility.

Key words: Nickel, Electroanalytical Methods, Electrodes, Silver Solid Amalgam, Food Packaging.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	3
2 OBJETIVOS.....	6
2.1 Objetivo geral	6
2.2 Objetivos Específicos	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Determinação analítica de Ni^{+2}	7
3.2. Técnicas Eletroanalíticas	9
3.4 Técnicas Voltamétricas.....	12
3.5 Voltametria de Onda Quadrada (SWV)	14
3.6 Etapas de Preconcentração	15
3.7 Eletrodos Sólidos de Amálgama de Prata (AgSAE)	17
3.8 Métodos de preparação das amálgamas	19
4 EXPERIMENTAL	20
4.1 Instrumentação.....	20
4.2 Reagentes e Soluções.....	21
4.3 Célula Eletroquímica	21
4.4 Preparação dos Eletrodos.....	22
4.5 Otimização Experimental	23
4.6 Otimização Voltamétrica.....	23
4.7 Parâmetros Analíticos.....	24
4.8 Aplicação em Amostras de Alimentos	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Testes de Eletroatividade.....	26
5.2 Variação do pH do Meio	27
5.3 Parâmetros para Redissolução	28
5.4 Utilização do Agente Complexante Dimetilglioxima (DMG)	29

5.5 Variação de pH com DMG.....	31
5.6 Redissolução com DMG.....	32
5.7 Parâmetros Voltamétricos.....	35
5.7.1 Incremento de Varredura de Potencial (ΔE_s).....	36
5.7.2. Amplitude de Pulsos de Potencial (a)	36
5.7.3. Frequência de Aplicação de Pulsos de Potencial (f).....	37
5.8 Variação Entre a Razão Ni^{+2} e DMG	38
5.9 Curvas de Calibração.....	39
5.10 Repetibilidade.....	40
5.11 Reprodutibilidade	41
5.12 Recuperação em Eletrólito.....	42
5.13 Aplicação da Metodologia Proposta em Amostras de Alimentos Industrializados	44
6 CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curvas de decaimento de corrente capacitiva e faradaica em função do tempo de aplicação dos pulsos de potenciais.....	14
Figura 2: (a) Forma de aplicação de pulso de potencial na SWV, (b) voltamogramas resultantes para reações redox reversíveis e (c) irreversíveis.....	15
Figura 3: Etapa de acumulação ou preconcentração e etapa de redissolução ou Stripping em medidas de redissolução adsorptiva com adsorção de um íon metálico (M^{n+}) na presença de um agente complexante apropriado (L).	17
Figura 4: Imagem da célula eletroquímica empregada.....	22
Figura 5: Voltamogramas de onda quadrada para a redução de diferentes concentrações de Ni^{+2} em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 8,50 sobre AgSAE, aplicando-se potencial de preconcentração de $-0,94 \text{ V}$ por 30 segundos, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$	27
Figura 6: Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ solução tampão amônio, em diferentes valores de pH, aplicando o potencial de preconcentração de $-0,94 \text{ V}$ por 30 segundos, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$	28
Figura 7: Voltamograma de onda quadrada para a redução de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Níquel sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, aplicando o potencial de preconcentração de $-0,94 \text{ V}$, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$ e em diferentes valores de tempos de preconcentração.....	29
Figura 8: Reação dos íons Ni^{+2} com DMG.....	30
Figura 9: Voltamograma de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} e $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$	31
Figura 10: Voltamograma de onda quadrada para a redução de $2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ Ni^{+2} e $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$ considerando-se diferentes valores de pH.	32
Figura 11: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} e $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$, aplicando diferentes potenciais de preconcentração por 30 segundos. (b) Relações de I_p versus potencial de preconcentração. (c) Relações de E_p versus potencial de preconcentração.	33

Figura 12: (a) Voltamograma de onda quadrada para a redução de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} e $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$, aplicando o potencial de acumulação de $-0,857 \text{ V}$ em diferentes valores de tempos acumulação. (b) Relações de I_p versus t_{acc} . (c) Relações de E_p versus t_{acc} 35

Figura 13: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} com $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão amônio pH 9,00, com $E_{acc} = -0,857 \text{ V}$, $t_{acc} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, e $a = -50 \text{ mV}$. (b) Relação de I_p versus ΔE_s 36

Figura 14: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} com $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão amônio pH 9,00, com $E_{acc} = -0,857 \text{ V}$, $t_{acc} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, e $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$. (b) Relação de I_p versus a 37

Figura 15: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} com $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão amônio pH 9,00, com $E_{acc} = -0,857 \text{ V}$, $t_{acc} = 30 \text{ s}$, $a = -50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$. (b) Relação de I_p versus f 38

Figura 16: 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 $E_{acc} = -0,857 \text{ V}$, $t_{acc} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$, $a = -25 \text{ mV}$ considerando-se diferentes proporções entre as razões molares de Ni^{+2} e DMG. 39

Figura 17: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, com $E_{acc} = -0,857 \text{ V}$, $t_{acc} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$ considerando-se diferentes de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$ obtida a partir dos voltamogramas apresentados em (a). 40

Figura 18: Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $7,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, com $E_{acc} = -0,857 \text{ V}$, $t_{acc} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$ com sucessivas medições. 41

Figura 19: Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $7,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, com $E_{acc} = -0,857 \text{ V}$, $t_{acc} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$ com medições realizadas em diferentes dias, diferentes soluções e após polimento e condicionamento do AgSAE. 42

Figura 20: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, com $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$ com solução previamente contaminada com $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} e com adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$ 43

Figura 21: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 e $1,00 \text{ mL}$ da solução resultante da contaminação artificial da amostra de água mineral com $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} , empregando-se $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$. Foram realizadas adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$ 45

Figura 22: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 e $1,00 \text{ mL}$ da solução resultante da contaminação artificial da amostra de água de coco com $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} , empregando-se $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$. Foram realizadas adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$ 46

Figura 23: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 e $1,00 \text{ mL}$ da solução resultante da digestão ácida da amostra de milho, com contaminação artificial por $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} , empregando-se $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$. Foram realizadas adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$ 47

Figura 24: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 e $1,00 \text{ mL}$ da solução resultante da digestão ácida da amostra de extrato de tomate, com contaminação artificial por $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} , empregando-se $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$. Foram realizadas adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$ 47

1 INTRODUÇÃO

Alguns metais e metaloides são de extrema importância para os organismos vivos, desempenhando diversos papéis em diferentes funções biológicas. Estas substâncias podem servir como doadores ou aceptores de elétrons (ácidos de Lewis), ou reguladores estruturais, participando de processos bioquímicos e metabólicos, além de desempenhar diferentes funções. Além disto, a principal função destes compostos é catalisar reações enzimáticas que ocorrem no interior das células, por isso, geralmente são encontrados diretamente ligados a proteínas ou em cofatores proteicos. Assim, estas substâncias são indispensáveis para regulação e um bom funcionamento de diversos organismos, inclusive o humano (RIORDAN, 1977; KARIGAR; RAO, 2011).

A maioria destes compostos são ingeridos por meio da dieta, os quais são encontrados em diversos alimentos que apresentam metais e metaloides na forma combinada com compostos orgânicos ou inorgânicos, denominados minerais. Além disso, alguns metais em sua forma iônica desempenham a função de regulação que é de extrema importância no organismo. Estes atuam na manutenção da pressão osmótica, no equilíbrio hídrico e ácido-base. Os principais metais que desempenham esta função são sódio, potássio e cálcio (PAGE; DI CERA, 2006; PATIL et al., 2013; SHEN et al., 2016; SMICHOWSKI; LONDONIO, 2018).

Entretanto, alguns metais podem estar presentes no organismo, provenientes da ingestão de alimentos e águas contaminadas, os quais podem ser potencialmente tóxicos e, dependendo da quantidade, da forma química em que se encontram e do tempo de exposição, podem causar problemas de saúde. Dentre os metais mais tóxicos destacam-se cádmio, mercúrio e chumbo, considerados metais pesados, além de zinco, alumínio, níquel que são metais com menor toxicidade, mas mesmo assim podem trazer prejuízos à saúde (GROTEN; VAN BLADEREN, 1994; NAWROT et al., 2010; SHI et al., 2018) (LEMIRE et al., 2015; ABASS et al., 2018) (KILIC; CENGIZ; KILIC, 2018).

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; CHASIN, 2003). A Tabela 1 mostra os principais compostos contendo níquel, indicando suas estruturas químicas e solubilidade em água.

A maior parte do níquel é encontrada juntamente com o ferro na composição química de rochas metamórficas e ígneas, tais como pirritas magnéticas niquelíferas ou pirrotites (sulfeto de ferro e níquel), e como garnierite (silicato de magnésio e níquel) (AZEVEDO; CHASIN, 2003). Diferentes mecanismos de degradação destas rochas promovem a lixiviação de níquel para o solo e águas naturais. Nos oceanos é encontrado juntamente com minerais contendo sais de magnésio (cerca de 1,30% de níquel) e associado com ferro em meteoritos (25,00 -80,00% de níquel) (BERTON et al., 2006). Na atmosfera parte do níquel é originado das poeiras de meteoritos e também da fumaça produzida nas queimadas (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Tabela 1: Principais compostos contendo níquel, com suas estruturas químicas e solubilidade em água.

Nome	Fórmula Química	Solubilidade em Água
Carbonato de Níquel	NiCO ₃	Insolúvel; solúvel em ácidos
Carbonila de Níquel	Ni(CO) ₄	Insolúvel; solúvel em solvente orgânico
Cloreto de Níquel	NiCl ₂	Solúvel
Hidróxido de Níquel	Ni(OH) ₂	Insolúvel; solúvel em ácidos e amônia
Nitrato de Níquel	Ni(NO ₃) ₂	Solúvel; solúvel em álcool
Óxido de Níquel	NiO	Insolúvel; solúvel em ácidos
Sulfato de Níquel	NiSO ₄	Solúvel
Sulfeto de Níquel	NiS	Insolúvel
Subsulfeto de Níquel	Ni ₃ S ₂	Insolúvel; solúvel em ácido nítrico

Fonte: Adaptado de (National Institute for Occupational Safety and Health, 2015)

O níquel é um dos metais mais comuns no solo e geralmente é adsorvido pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes nas argilas. A biodisponibilidade em solo depende da composição química do solo e principalmente do pH, pois a solubilidade de compostos contendo níquel é altamente afetada pelo pH do meio. Em solos com pH abaixo de 6,7 os sais solúveis de níquel são predominantes, entretanto em solos com pH maior que 6,7 predominam os sais insolúveis (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Naturalmente, a concentração de níquel em solos pode ser de até 40,0 mg L⁻¹ (40,0 partes por milhão ou ppm). Entretanto, atividades antropogênicas tais como resíduos industriais, eletrônicos e o uso de fertilizantes químicos promovem alterações na concentração de níquel em solos. Em águas naturais a concentração de níquel pode variar de 5,00 a 10,0 µg L⁻¹ (5,00 a 10,0 partes por bilhão ou ppb), provenientes da lixiviação a partir de rochas ígneas

e metamórficas e deposição seca e úmida de erupções vulcânicas. Entretanto, atividades industriais são responsáveis pelo aumento das concentrações de níquel, em suas diferentes formas, em águas naturais e sedimentos de fundos de rios (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A partir do solo e das águas naturais, o níquel migra para os alimentos, podendo variar consideravelmente a concentração de uma região para outra, dependendo da composição química do solo em que o alimento foi produzido. De acordo com (SHARMA, 2013), alguns alimentos apresentam altas concentrações de níquel, independente do solo a que foram cultivados. São estes: 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.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma metodologia eletroanalítica para a determinação de níquel (Ni^{+2}) em amostras de alimentos empregando-se o eletrodo sólido de amálgama de prata, do inglês *Silver Solid Amalgam Electrode* (AgSAE) aliado à técnica de SWV e etapas de redissolução adsorptiva do inglês *Adsorptive Stripping* (AS).

2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar as condições experimentais (eletrólito de suporte, pH do meio, potencial de pré-concentração e tempo de pré-concentração) e voltamétricas (frequência de aplicação de pulsos de potenciais, amplitude de pulsos de potenciais e incremento de varredura de potenciais) para obtenção de resposta eletroquímica satisfatória (sensível e seletiva) para a determinação de Ni^{+2} ;
- Avaliação dos parâmetros analíticos da metodologia proposta, ou figuras de mérito as quais são: precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação, curvas de recuperação e faixa dinâmica linear;
- Aplicar a metodologia proposta para a determinação de Ni^{+2} em amostras de alimentos industrializados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Determinação analítica de Ni^{+2}

O níquel pode ser considerado um contaminante, principalmente quando ocorre a sua migração a partir de materiais metálicos que entram em contato direto com os alimentos. Na indústria de alimentos a maior parte do aço inoxidável utilizado em maquinários, que entram em contato direto com o alimento, contém níquel, pois ligas de alto teor de níquel são necessárias para proporcionar alta resistência à corrosão e promover outras propriedades especiais. Accominotti e colaboradores (1998) determinaram os níveis de cromo e níquel em 11 alimentos preparados empregando-se diferentes utensílios de aço inoxidável, e assim identificaram diferenças expressivas na ingestão de níquel e cromo, dependendo da composição do alimento preparado nestes utensílios.

A contaminação por níquel pode ocorrer em alimentos produzidos com óleos comestíveis que passaram pelo processo de hidrogenação (margarinas), tornando-se gorduras saturadas pois, neste processo, o níquel é utilizado como catalizador da reação e traços residuais podem ficar presentes na gordura produzida (SMART; SHERLOCK, 1987; DOHNALOVA et al., 2017). Bakircioglu; KurtuluS; Ucar, (2011) estudaram a migração de compostos metálicos em embalagens e observaram que as amostras acondicionadas em recipientes de estanho continham níveis de níquel mais altos que as amostras acondicionadas em recipientes plásticos. Isso por que os recipientes metálicos necessitam da aplicação de revestimentos protetores, para evitar a corrosão e migração de metais da embalagem para os alimentos, que podem ser compostos por fosfatos, cromo, alumínio ou níquel.

Outra forma de contaminação de alimentos com níquel é a lixiviação deste metal de panelas de aço. Kamerud; Hobbie; Anderson, (2013), observaram lixiviação de níquel e cromo de diferentes tipos de panela de aço inoxidável, avaliando-se o tempo de cozimento, os ciclos de cozimento repetitivos e vários tipos de molhos de tomate. Observou-se que após 6 h de cozimento, as concentrações de níquel e cromo no molho de tomate aumentaram até 26 vezes e 7 vezes, respectivamente, dependendo do tipo de aço inoxidável. Além disso, o cozimento em recipientes de aço inoxidável novo resultou num aumento ainda maior na lixiviação destes metais. A lixiviação diminuiu com os ciclos sequenciais de cozimento e estabilizou após o sexto ciclo de cozimento, embora ainda se observassem lixiviações significativas de metais para os alimentos. Assim, observou-se que panelas de aço inoxidável

podem ser uma fonte importante de níquel e cromo, onde a contaminação é dependente do tipo de aço inoxidável, do tempo de cozimento e vida útil dos utensílios de cozinha.

A ingestão de pequenas doses de níquel promove vários efeitos benéficos, pois se acredita que este desempenha funções essenciais ao organismo (TRAKOLI, 2015). O níquel pode atuar em mecanismos de transcrição do RNA, e no metabolismo de lipídios e carboidratos. Apesar de promover efeitos benéficos, 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). 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, apesar de ser um metal comumente ingerido por meio da dieta, quando ingerido em altas concentrações o níquel pode ser tóxico e causar várias doenças graves, assim é de suma importância a utilização de técnicas analíticas sensíveis para a identificação e quantificação de níquel em diferentes níveis de concentrações. As técnicas analíticas mais empregadas para a determinação de níquel são a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy* (GF-AAS), espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente, do inglês *Inductively Coupled Plasm Mass Spectroscopy* (ICP-MS), cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta e visível, do inglês *High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Visible Detector* (HPLC-UV/Vis), dentre outras.

O emprego de técnicas eletroanalíticas, as quais envolvem medidas de propriedades elétricas, é uma alternativa mais viável em relação às técnicas tradicionais, pois possibilitam a análise em amostras complexas minimizando as etapas de preparação de amostras, permitem a análise de materiais coloridos e amostras com partículas sólidas dispersas reduzindo o tempo e o custo das análises (GALLI et al., 2006). Além disso, é possível o uso de eletrodos sólidos de amálgamas, que são superfícies de fácil preparação e baixo custo, possuem alta estabilidade mecânica, durabilidade e boa reprodutibilidade. Aliar a voltametria de onda quadrada do inglês *Square Wave Voltammetry* (SWV), uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis, com o uso de etapas de preconcentração possibilita a aquisição de limites de detecção similares aos obtidos com o emprego das tradicionais técnicas cromatográficas e espectroscópicas (DE SOUZA et al., 2004)

3.2. Técnicas Eletroanalíticas

As técnicas eletroanalíticas envolvem medidas de propriedades elétricas tais como: corrente, potencial, resistência, condutividade, dentre outras. Envolvem um conjunto de técnicas que apresentam características tais como rapidez, baixo custo e principalmente facilidade no manuseio da instrumentação e tratamento de dados. A mais popular entre estas técnicas é a potenciometria direta, a qual relaciona as medidas de pH, essenciais em quaisquer laboratórios de análises químicas e biológicas.

Considerando-se controle de qualidade de produtos e processos, com a identificação e quantificação de baixas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos, as técnicas voltamétricas (que envolvem aplicação de uma diferença de potencial elétrico e medidas de corrente resultantes) são as mais promissoras em análises químicas em geral, podendo substituir as técnicas convencionais (técnicas cromatográficas e espectroscópicas) em processos industriais e controle de qualidade em indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias, bem como em análises ambientais. Atualmente, estas técnicas oferecem soluções analíticas superiores e, portanto, é importante conhecer seus recursos essenciais e os fundamentos em que se baseiam (SCHOLZ, 2015).

A Tabela 2 apresenta alguns trabalhos empregando-se técnicas espectroscópicas, cromatográficas e eletroanalíticas para a identificação e quantificação de Ni^{+2} em diferentes tipos de amostras. As técnicas espectroscópicas requerem etapas preliminares de digestão das amostras para degradação completa da parte orgânica e obtenção de Ni gasoso no estado fundamental, as quais envolvem emprego de ácidos concentrados, aquecimento a altas temperaturas, radiação micro-ondas ou etapas de preconcentração em materiais específicos. Estas etapas preliminares envolvem intensa manipulação das amostras e risco operacional.

O emprego de técnicas cromatográficas também requer etapas de digestão ou derivatização das amostras, aumentando-se assim, a manipulação das amostras e consequentemente erros associados ao analista pouco capacitado. A utilização das técnicas eletroanalíticas minimiza as etapas de preparação das amostras, reduzindo os custos e o tempo necessário à realização das análises, bem como são mais simples, de baixo custo e menos sensível ao analista pouco capacitado.

Tabela 2: Técnicas analíticas empregadas para determinação de Ni^{+2} em diferentes tipos de amostras.

Técnica	Comentários	Amostra	LD	Referência
ICP-MS	Digestão em tubo teflon com radiação micro-ondas	Amostras certificadas (farinha de trigo, ovo em pó, farinha de arroz, musculo bovino)	Não reportado	(NARDI et al., 2008)
ICP-MS	Digestão com radiação micro-ondas	Óleo de Oliva	0,030 $\mu\text{g Kg}^{-1}$	(ŞAHAN; BASOGLU; GÜCER, 2007)
FAAS	Digestão com HClO_4 e HNO_3	Batata, Alface	50,5 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ 103,0 $\mu\text{g Kg}^{-1}$	(SALAZAR; DE ALCÂNTARA; FILHO, 2011)
GF-AAS	Pré-concentração com nano tubos de carbono	Águas naturais	4,90 ng L^{-1}	(TAHER et al., 2014)
GF-AAS	-	Vitaminas comerciais	0,39 - 1,19 mg L^{-1}	(ADOLFO et al., 2016)
ICP-MS	Nebulização com ultrassom	Trigo Água	99 ng L^{-1} 67 ng L^{-1}	(CUBADDA; RAGGI, 2005)
FAAS	Pré-concentração online	Materiais de referência (Espinafre, Folhas de pêssego, Farinha de Arroz)	1,10 $\mu\text{g L}^{-1}$	(FERREIRA; DOS SANTOS; LEMOS, 2001)
FAAS	Pré-concentração online	Espinafre (Materiais de referência)	0,60 $\mu\text{g L}^{-1}$	(LEMOS et al., 2007)
FAAS	Extração em ponto de nuvem	Folhas de maçã, Espinafre, Tomate	0,40 $\mu\text{g g}^{-1}$	(LEMOS et al., 2008)
ICP-MS	Digestão com H_2SO_4 concentrado	Material biológico certificado	Não reportado	(MUNRO; EBDON; MCWEENY, 1986)
HPLC-DAD	SPE com THF	Águas naturais	5,00 ng L^{-1}	(HU et al., 2004)
Cromatografia de íons	Digestão com ultravioleta	Mel	4,00 $\mu\text{g L}^{-1}$	(BULDINI et al., 2001)

continua

HPLC-UV/Vis	Derivatização para formar quelatos coloridos	Águas, Cabelo, Alimentos	1,60 ng L ⁻¹	continuação (YANG et al., 2005)
HPLC-UV/Vis	Extração SPE	Águas naturais	0,04 µg L ⁻¹	(ZHOU; XING; ZHAO, 2014)
Crono-amperometria	Filme de mercúrio sobre carbono vítreo	Bebidas alcoólicas e fermentadas	55,50 – 105,00 µg L ⁻¹	(DUGO et al., 2004)
DPASV	Digestão com ultravioleta e detecção em HMDE	Mel	5,00 µg L ⁻¹	(BULDINI et al., 2001)
DPCSV	HMDE	Alimentos infantis	14,50 ng g ⁻¹	(BARBERA et al., 1994)
DPAdsV	Complexação com DMG Tampão Amônio Filme de bismuto	Água de rio	5,00 nmol L ⁻¹	(BAŚ; WEGIEL; JEDLIŃSKA, 2015)
DPCSV	Hg(AgSAE)	Água de chuva	0,22 nmol L ⁻¹	(KAPTURSKI ; BOBROWSKI, 2008)
Amperometria	Micro eletrodo de fibra de carbono e pré concentração	-	Não reportado	(ZHOU et al., 2018)

Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

LD = limite de detecção; ICP-MS = atomização por plasma acoplado indutivamente e detecção por espectrometria de massa; NR = não reportado; FAAS = absorção atômica com atomização em chama; GF-AAS = absorção atômica com atomização em forno de grafite; HPLC-DAD = cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo; SPE = extração em fase sólida; THF = tetrahydrofurano; HPLC-UV/Vis = cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta e visível; DPASV = voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica; DPCSV = voltametria de pulso diferencial com redissolução catódica; HMDE = eletrodo de gota pendente de mercúrio; DPAdsV = voltametria de pulso diferencial com adsorção potenciométrica; DMG = dimetilglioxima; Hg(AgSAE) = eletrodo sólido de amálgama de prata modificado com filme de mercúrio.

3.4 Técnicas Voltamétricas

A utilização de técnicas voltamétricas possibilita a obtenção de informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias (potencial de oxidação/redução, constante de equilíbrio, constante cinética, mecanismo de reação, dentre outras), além de estudos de estabilidade de produtos e processos, reações em vários meios, estudos de processos de adsorção em superfícies e estudos de mecanismos de transferência de massa e de elétrons. Com estas informações é possível prever o comportamento de diversas moléculas nos processos industriais, no meio ambiente e no corpo humano (DE SOUZA et al., 2005).

De maneira geral, as técnicas voltamétricas baseiam-se em medidas de correntes elétricas que fluem através do sistema em função da aplicação de uma diferença de potencial elétrico, a qual tem energia suficiente para promover reações de oxidação e/ou redução (reações redox) das espécies químicas de interesse. Assim, a corrente gerada é diretamente proporcional à concentração de espécies eletroativas presentes nas amostras, e o potencial elétrico é relacionado à identidade das espécies de interesse (LUPPA; SOKOLL; CHAN, 2001; DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

As técnicas voltamétricas também possibilitam uma rápida realização das análises, com baixos limites de detecção e quantificação, quando comparados às técnicas cromatográficas ou espectroscópicas. Além disso, os custos de instrumentação e dos materiais empregados nas análises são menores e não requerem mão de obra altamente qualificada (RUPP; ZHONG; ZUMAN, 1992; DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

As técnicas voltamétricas surgiram à partir dos desenvolvimentos instrumentais surgidos à partir da descoberta da polarografia, em 1924, por Heyrovsky que construiu um instrumento para registrar automaticamente curvas de corrente-tensão originadas de reações redox de compostos orgânico e inorgânicos. O desenvolvimento deste método automático de registro culminou no desenvolvimento de outras técnicas voltamétricas, que desempenharam um papel importante no crescimento e disseminação de métodos baseados em eletrólise com eletrodo gotejante de mercúrio (DME). Heyrovsky chamou o instrumento de “polarógrafo” e para os estudos de eletrólise com DME, deu o nome de “polarografia”. Sua descoberta teve um enorme impacto sobre o progresso da eletroanálise, tanto que Heyrovsky foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química, em 1959. A polarografia foi a técnica voltamétrica antecessora de todas as técnicas voltamétricas conhecidas atualmente, onde o potencial era variado linearmente entre o potencial inicial e o final e a corrente que fluía entre os dois

eletrodos era monitorada em sucessivas gotas de mercúrio (ZUMAN, 2001; BAREK; ZIMA, 2003).

A principal limitação da polarografia em relação às técnicas voltamétricas modernas, era a sensibilidade reduzida em função da forma de amostragem das correntes capacitivas (corrente de fundo provenientes de processos de migração, convecção e desprendimento das gotas de mercúrio) e faradaica (reação de transferência de elétrons). Na ausência de uma reação de transferência de elétrons (reação redox), uma corrente fluía em função do carregamento ou descarregamento da dupla camada elétrica. Essa corrente era chamada de corrente capacitiva, sendo que este processo também ocorre simultaneamente com a transferência de carga (corrente faradaica) (ANON, 1990; SCHOLZ, 2010).

A corrente capacitiva é relacionada à fenômenos relacionados a migração, convecção e difusão de outras espécies químicas. Quando uma diferença de potencial elétrico é aplicada em um eletrodo, este adquire carga em função do carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica (região próxima à superfície do eletrodo). Nas técnicas voltamétricas usa-se varredura de potencial elétrico, que promove a formação da dupla camada elétrica a qual ocorrerá toda vez em que for aplicado potencial ao eletrodo, originando a corrente capacitiva. A corrente faradaica é relacionada à reação de redox na interface eletrodo/solução. Assim, a corrente resultante medida é constituída da diferença entre as correntes faradaica e capacitiva (ANON, 1990; SCHOLZ, 2010).

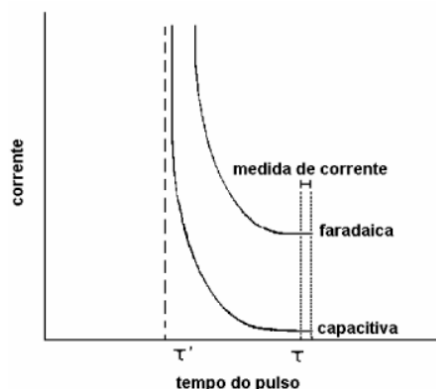
Logo, a polarografia era uma técnica pouco sensível devido ao fato de que as duas correntes possuem quase a mesma ordem de grandeza tornando quase impossível distinguir a corrente faradaica (de interesse) da corrente capacitiva. Assim, ficou claro que a principal componente da corrente de fundo que limitava a sensibilidade era a corrente capacitiva. Então a pesquisa científica direcionou-se na busca de procurar reduzir essa corrente para que a sensibilidade da técnica pudesse ser melhorada (ANON, 1990).

A partir dos anos 50 com o desenvolvimento da informática e de equipamentos com software capazes de controlar de forma digital, possibilitou o desenvolvimento das técnicas de pulso modernas, as quais se baseiam na medida da corrente em função do tempo da aplicação de pulsos de potencial (OSTERYOUNG; OSTERYOUNG, 1985). Estas técnicas contribuíram significativamente para o aumento da sensibilidade analítica e diminuição dos limites de detecção nas análises eletroquímicas, por meio do aumento substancial entre a razão das correntes faradaica e capacitiva (GUPTA et al., 2011).

As técnicas de pulsos baseiam-se na aplicação de pulsos de potencial e medidas de corrente (cronoamperométrico). Assim, uma sequência de pulsos de potenciais, de diferentes

formas, é aplicada ao eletrodo de trabalho, promovendo um rápido decaimento na corrente capacitiva rapidamente (exponencialmente) para um valor insignificante, enquanto a corrente faradaica decai mais lentamente. Assim, ao registrar a corrente no final da vida útil do pulso, uma discriminação efetiva da corrente capacitiva é alcançada, como mostrado na Figura 1.

Figura 1: Curvas de decaimento de corrente capacitiva e faradaica em função do tempo de aplicação dos pulsos de potenciais.



Fonte: De Souza; Machado; Avaca, (2003), onde τ representa o tempo antes e após a aplicação do pulso de potencial.

Desta maneira, a forma de aplicação do pulso de potencial é o que define e diferencia as características básicas de cada uma das técnicas de pulsos (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; WANG, 2006), caracterizando-se assim a voltametria de pulso normal, voltametria de pulso diferencial, voltametria de pulso normal e diferencial, voltametria de escada ("staircase") e a voltametria de onda quadrada (SWV), que é a técnica de pulso mais rápida e mais sensível, com limites de detecção que podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; WANG, 2006).

3.5 Voltametria de Onda Quadrada (SWV)

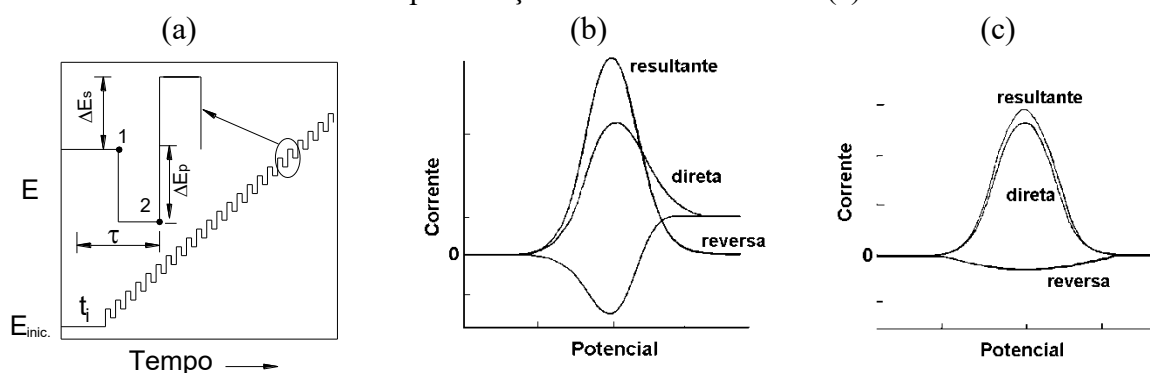
Na SWV pulsos de igual amplitude são sobrepostos a uma variação de potencial na forma de escada, promovendo uma perturbação no eletrodo de trabalho e originando picos voltamétricos simétricos com posição, largura e altura característicos dos sistemas químicos avaliados. Ela é uma técnica dinâmica, baseada na cronoamperometria, onde a corrente medida é feita em função do tempo de aplicação dos pulsos de potencial. Na prática, a SWV pode ser considerada como sendo uma série de saltos cronoamperométricos de igual amplitude, realizados no sentido direto e reverso, onde as medidas de corrente são realizadas ao final de cada salto, gerando voltamogramas que podem ser utilizados com sucesso para fins

analíticos (RAMALEY; KRAUSE, 1969; DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; WANG, 2006).

Com o uso da SWV é possível otimizar a velocidade efetiva das análises por meio da manipulação dos parâmetros da técnica, que são o incremento de varredura de potencial (ΔE_s) e a frequência de aplicação dos pulsos de potencial (f), que são relacionados a velocidade da aplicação dos pulsos de potencial, melhorando-se assim a sensibilidade analítica.

Também é possível obter picos voltamétricos bem definidos mesmo em altas velocidades de varredura, minimizando-se a contribuição da corrente capacitiva, tornando a técnica mais sensível e seletiva (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; WANG, 2006; SCHOLZ, 2010). Este modo de aplicação de pulsos de potencial, mostrado na Figura 2a, permite a avaliação de reações redox reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis, nos quais a posição dos picos indica as espécies química de interesse (seletividade) e a altura dos picos indicam a quantidade de espécies (sensibilidade). As componentes de corrente, caracterizadas por voltamogramas obtidos com as medidas de corrente antes de aplicar o pulso de potencial (reversa), após aplicar o pulso de potencial (direta) e a corrente resultante (corrente direta – corrente reversa), além de promoverem dados analíticos (identificação e quantificação de espécies químicas), também podem fornecer informações sobre a reversibilidade de reações redox, como mostrado na Figura 2b e Figura 2c, considerando-se reações reversíveis e irreversíveis, respectivamente.

Figura 2: (a) Forma de aplicação de pulso de potencial na SWV, (b) voltamogramas resultantes para reações redox reversíveis e (c) irreversíveis.



Fonte: De Souza; Machado; Avaca, (2003)

3.6 Etapas de Preconcentração

Aliar as técnicas de pulsos a etapas de preconcentração permite a obtenção de sensibilidade analítica comparável ao uso de quaisquer técnicas tradicionais, minimizando-se

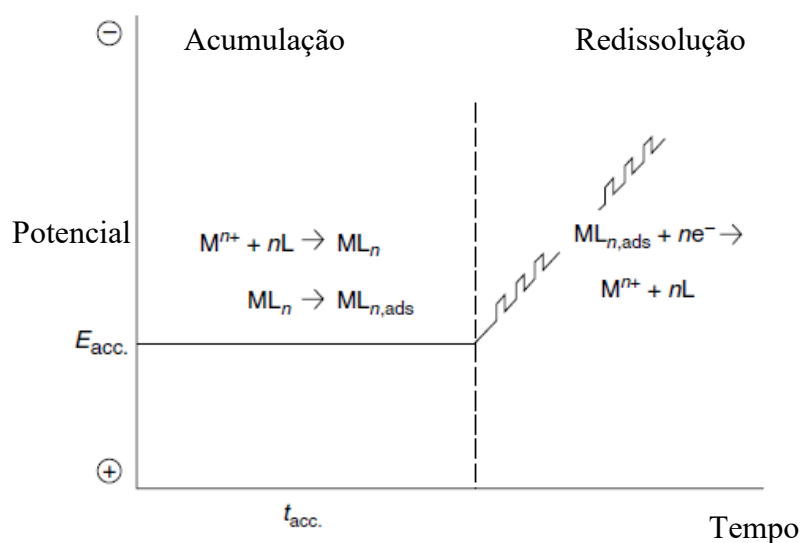
assim, os custos e tempos necessários à análise química. Isto é atribuído à combinação de uma etapa de preconcentração eficaz com procedimentos de medição avançados que geram uma relação extremamente favorável de sinal. Como os metais são preconcentrados na superfície do eletrodo de trabalho, os limites de detecção são reduzidos em duas a três ordens de grandeza em comparação com as medidas voltamétricas da fase de solução. Isso permite a detecção simultânea de quatro a seis metais em matrizes altamente complexas em níveis de concentração abaixo de 10^{-10} mol L⁻¹, utilizando instrumentação relativamente barata (WANG, 2006).

Esta etapa de preconcentração envolve a deposição eletrolítica de uma pequena porção dos íons metálicos em solução na superfície do eletrodo de trabalho, seguida pela etapa de redissolução ou etapa de medição, que envolve a dissolução ou remoção dos metais eletrodepositados na superfície do eletrodo de trabalho. Existem diferentes formas de se empregar a técnica de redissolução, ou *Stripping*, e isso depende da natureza das etapas de deposição e medição (WANG, 2006). Para análise de metais pode ser empregada a voltametria de redissolução anódica, voltametria de redissolução catódica e a redissolução adsortiva.

A redissolução adsortiva, ou *stripping* adsortivo é uma estratégia utilizada para aumentar significativamente a sensibilidade das análises de metais, na qual ocorre o acúmulo do complexo metálico por adsorção física, seguida pela redução eletroquímica do complexo adsorvido na superfície ativa do eletrodo de trabalho, de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.

Tanto as técnicas voltamétricas de pulso como as de potenciometria, com varredura negativa de potencial ou aplicação de corrente catódica constante, respectivamente, podem ser empregados para medir o complexo adsorvido. A maioria dos procedimentos envolve a redução do metal no complexo adsorvido. A resposta das espécies confinadas na superfície está diretamente relacionada à sua concentração superficial, com a isoterma de adsorção, e pode fornecer a relação entre a superfície do eletrodo e as concentrações das espécies adsorvidas. Como resultado, as curvas de calibração exibem não linearidade em altas concentrações (WANG, 2006).

Figura 3: Etapa de acumulação ou preconcentração e etapa de redissolução ou *Stripping* em medidas de redissolução adsortiva com adsorção de um íon metálico (M^{n+}) na presença de um agente complexante apropriado (L).



Fonte: Wang, (2006).

3.7 Eletrodos Sólidos de Amálgama de Prata (AgSAE)

As reações redox, que são promovidas por meio da aplicação de pulsos de potencial, ocorrem na interface entre o eletrodo de trabalho e a solução. Logo a escolha do material deste eletrodo é um passo extremamente importante que influenciará diretamente nos resultados analíticos, considerando-se perfil voltamétrico, a intensidade e largura de sinais analíticos. Alguns dos parâmetros que devem ser levados em consideração para a escolha do material do eletrodo são: o intervalo de potencial definido pelas reações de hidrólise da água, condutividade elétrica, reprodutibilidade da superfície, propriedades mecânicas, custo de fabricação, disponibilidade de material e toxicidade.

No entanto, é muito difícil encontrar um material que produza uma superfície com todas estas características. Por isto existem vários materiais disponíveis, tais como mercúrio, bismuto, prata, cobre, metais nobres (platina, ouro e irídio), diversos tipos de carbono (grafite pirolítico, nanotubos de carbono, diamante dopado com boro, carbono vítreo e grafeno), bem como eletrodos quimicamente modificados com materiais biológicos, filmes poliméricos, compósitos e filmes metálicos. A escolha apropriada do material dependerá, principalmente, da aplicabilidade de interesse, bem como do grupo químico do composto estudado (relacionando estrutura química e eletroatividade), meio de análise (solventes aquosos ou orgânicos), faixa de potencial e pH do meio (BAREK; ZIMA, 2003).

Existem vários tipos de eletrodos de mercúrio, os quais apresentam uma ampla faixa de potencial catódico devido à alta voltagem da reação de desprendimento de hidrogênio (hidrólise da água). Além disso, a possibilidade de rápida renovação da superfície, através da produção de uma nova gota a cada análise proporciona uma excelente reprodutibilidade de sinais analíticos. A principal limitação no uso de eletrodos de mercúrio é a facilidade com que este metal é oxidado, inviabilizando a sua utilização em potenciais maiores que 0,00 V, limitando o seu uso apenas para estudar processos de redução (HOLZE, 1994).

Existem basicamente três tipos de eletrodo de mercúrio líquido: o eletrodo gotejante de mercúrio (DME), o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) e o eletrodo de filme de mercúrio (MFE). O DME possuía uma série de vantagens como simplicidade, reprodutibilidade e superfície renovável. Atualmente o DME não é mais utilizado, devido a uma grande geração de resíduos de mercúrio, pois a cada pulso de potencial aplicado a gota de mercúrio é renovada, gerando resíduos, os quais são ambientalmente indesejáveis. A fim de reduzir a geração destes resíduos o DME foi substituído pelo HMDE o qual também possibilita a adsorção de analitos na sua superfície através do uso de etapas de redissolução catódica e redissolução anódica, bem como a acumulação (GUSTAFSSON, 1995; BOYD et al., 2000; VYSKOČIL; BAREK, 2009).

Apesar de apresentarem excelentes propriedades mecânicas, além de reprodutibilidade e possibilidade de renovação da superfície, o HMDE requer um reservatório de mercúrio, que é um problema ambiental muito discutido atualmente em função dos potenciais riscos de envenenamento, contaminação e descarte inadequado, o que levou alguns países a proibir a utilização do mercúrio líquido (GUSTAFSSON, 1995; BOYD et al., 2000; VYSKOČIL; BAREK, 2009).

O MFE surgiu como uma alternativa ao HMDE, minimizando a geração de resíduos. Eles são preparados a partir da deposição de uma fina camada de mercúrio líquido em algum tipo de suporte, que podem ser metais nobres e superfícies de carbono. A escolha adequada do substrato para a deposição de mercúrio é fundamental para o sucesso do MFE na análise química. As principais vantagens do MFE são: maior estabilidade mecânica do que o HMDE, possibilidade de análises em fluxo contínuo, além de empregar quantidades mínimas de mercúrio para sua preparação, reduzindo de forma significativa a produção de resíduos. Apesar de serem facilmente construídos, o MFE ainda apresenta dificuldades na reprodutibilidade da espessura do filme, alterando a área eletroativa e, conseqüentemente, a reprodutibilidade do sinal analítico (ZOSKI, 2002; ECONOMOU; FIELDEN, 2003; VYSKOČIL; BAREK, 2009).

Assim, com o objetivo de eliminar a presença de mercúrio metálico na composição dos eletrodos de trabalho, surgiram os eletrodos sólidos de amálgamas metálicas (SAE), que se tornaram uma boa alternativa ao HMDE ou MFE, pois apresentam às propriedades físico-químicas similares a estes eletrodos, mas sem a produção de resíduos tóxicos, uma vez o processo de amalgamação promove a formação de uma liga metálica entre o mercúrio e outro metal, o qual pode ser prata, cobre ou outros metais, eliminando a presença do mercúrio líquido, o que torna os SAE eletrodos não-tóxicos e ambientalmente corretos (DE SOUZA et al., 2006).

3.8 Métodos de preparação das amálgamas

O processo de preparação do SAE pode envolver a amalgamação natural ou mecânica. A escolha da forma de preparação dependerá do metal empregado e do tempo disponível, pois o processo de amalgamação natural é muito lento. O cobre é um dos metais utilizado na preparação de SAE. Os eletrodos sólidos de amálgama de cobre sólido (CuSAE) são obtidos somente pela amalgamação natural, minimizando a formação de óxidos e influenciando diretamente na sensibilidade e a reprodutibilidade das respostas voltamétricas obtidas sobre o CuSAE (DE SOUZA et al., 2005, 2006).

A amalgamação mecânica possibilita o controle nas proporções entre o metal e o mercúrio líquido, produzindo SAE com propriedades mecânicas e eletroquímicas estáveis e que não mudam durante o uso diário ou após procedimento de polimento mecânico. Estes eletrodos também podem ser usados em análise de fluxo e como detectores eletroquímicos em técnicas de cromatografia líquida (FADRŇÁ et al., 2005; ŠELEŠOVSKÁ-FADRŇÁ; NAVRÁTIL; VLČEK, 2007; JUSKOVÁ et al., 2010; FISCHER; DEJMKOVA; BAREK, 2011).

O SAE permite a escolha de vários tamanhos de eletrodos de diferentes geometrias, bem como alterações na composição dos eletrodos, produzindo alterações nas propriedades físico-químicas, que podem contribuir para a melhoria da sensibilidade e da seletividade. Sua estabilidade permite a utilização como detector amperométrico em sistemas de fluxo ou sistemas cromatográficos, assim como seu uso em meios agressivos tais como meios fortemente ácidos, básicos, solventes orgânicos ou sistemas com formação de gás, uma vez que a superfície sólida e compacta não permite a contaminação ou deterioração do eletrodo. Finalmente, o SAE apresenta um baixo custo quando comparado a superfícies de carbono como nanotubos, diamantes e grafenos (FADRŇÁ, 2004; DANHEL et al., 2009).

Diversos trabalhos demonstraram que a prata é o material mais adequado para a formação de liga metálica com mercúrio, pois possui maior potencial elétrico em relação à reação de evolução do hidrogênio quando comparado com outros metais, aumentando-se assim o intervalo de potencial deste eletrodo (YOSYPCHUK; NOVOTNÝ, 2002; DE SOUZA et al., 2011). Os eletrodos sólidos de amálgama de prata (AgSAE), são obtidos pela amalgamação mecânica, que produz uma liga sólida, compacta e homogênea (DE SOUZA et al., 2011).

De Souza; Mascaro; Fatibello-Filho, (2011) estudaram a influência da proporção entre a quantidade de prata e mercúrio sobre as propriedades eletroquímicas do AgSAE. Entre as várias combinações, a que obteve melhores resultados analíticos foi a proporção de Ag:Hg, 30/70 m/m (prata / mercúrio). Esta composição química apresentou predominância da liga metálica Ag_2Hg_3 , produzindo uma superfície reprodutível, a qual tem sido frequentemente empregada no desenvolvimento de metodologias analíticas para quantificação de compostos orgânicos e inorgânicos.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato Metrohm-Ecochimie modelo microAutolab III controlado por uma interface e o software NOVA[®] 2.1.2, também da Metrohm-Ecochimie.

Um equipamento de Osmose Reversa da marca Gehaka modelo OS50 LX foi empregado como sistema de purificação de água. Para as pesagens dos reagentes utilizou-se uma balança analítica de precisão 0,0001 g, marca Shimadzu, modelo AUY 220. As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro Tecnopon MPA 210 acoplado a um eletrodo combinado de pH também da Tecnopon.

Um equipamento de ultrassom da marca Ultrasonic cleaner, modelo 1440 D, foi empregado para homogeneização das soluções e amostras de alimentos. A chapa aquecedora da marca Thelga foi utilizada nas etapas de digestão das amostras. Uma centrífuga da marca Certerbio com capacidade de 4000 rpm também foi utilizada para a preparação das amostras de alimentos.

Micropipetas da marca Lab Mate Soft com volumes de 10 a 100 μL e de 100 a 1000 μL foram empregadas para aumentar a precisão das análises.

4.2 Reagentes e Soluções

Todas as soluções empregadas foram preparadas pela dissolução das quantidades adequadas do reagente em água pura. As soluções foram: $1,00 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de NiSO₄; 0,20 mol L⁻¹ de KCl; $1,00 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de C₄H₈N₂O₂ e 0,10 mol L⁻¹ de HNO₃. Como eletrólito de suporte foi empregado uma solução de tampão amônio, preparado à partir da mistura de soluções 0,10 mol L⁻¹ de NH₄Cl e 0,10 mol L⁻¹ NH₃. Todos os reagentes empregados neste trabalho e suas respectivas procedências são apresentados na Tabela 2.

4.3 Célula Eletroquímica

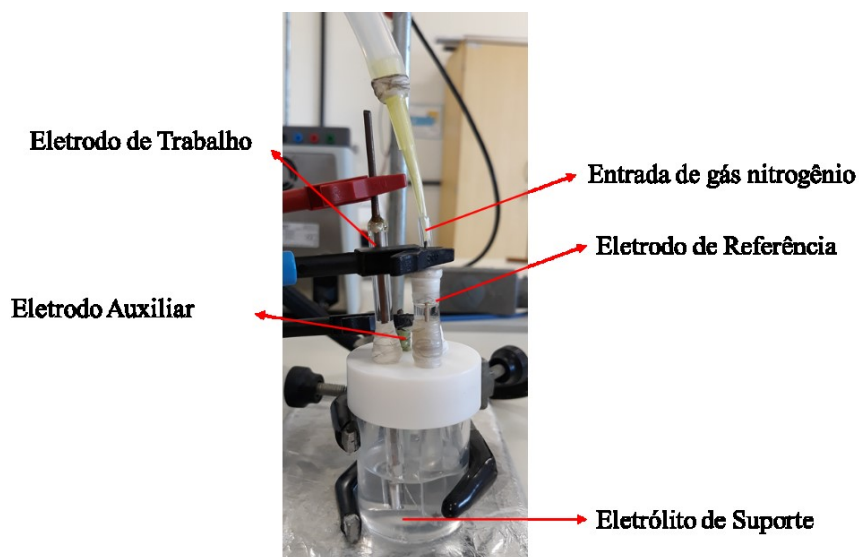
A célula eletroquímica funcionou como um circuito elétrico no qual um fluxo de corrente foi medido entre o eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho, e uma diferença de potencial elétrico foi medida entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. A diferença de potencial é relacionada ao potencial redox do sistema, e a corrente elétrica é relacionada à concentração de Ni⁺² em solução. Assim, a célula eletroquímica empregada foi de vidro com capacidade para 50 mL com tampa de teflon para sustentar os eletrodos e vedar o sistema impedindo a entrada de oxigênio. Nesta célula eletroquímica foram inseridos o eletrodo de trabalho (AgSAE), o eletrodo auxiliar (fio de platina), o eletrodo de referência (Ag/AgCl 3,00 mol L⁻¹) juntamente com o eletrólito de suporte (solução tampão amônio). Os eletrodos foram conectados ao potenciostato/galvanostato para a realização das medidas de corrente e potencial elétrico produzidos à partir da aplicação da SWV, como mostrado no esquema básico da Figura 4, onde são indicados todos os eletrodos e os orifícios para entrada e saída de gás.

Tabela 2: Procedência dos reagentes analíticos utilizados.

Reagentes	Fórmula química	Procedência
Cloreto de potássio	KCl	Synth, P.A - ACS
Sulfato de Níquel	NiSO ₄ .6H ₂ O	Alphatec, P.A - ACS
Nitrato de Níquel	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Carlo Erba (padrão para AAS, 1000 mg L ⁻¹)
Dimetilglioxima	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	Vetec, P.A - ACS
Amônia	NH ₃	Dinâmica, P.A - ACS
Cloreto de Amônio	NH ₄ ⁺ Cl ⁻	Dinâmica, P.A - ACS
Ácido Nítrico	HNO ₃	Synth, P.A - ACS
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	Dinâmica, P.A - ACS
Hidroxido de sódio	NaOH	Synth, P.A - ACS

Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

Figura 4: Imagem da célula eletroquímica empregada.



Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

4.4 Preparação dos Eletrodos

Todos os eletrodos empregados neste trabalho foram preparados pelo próprio autor no Laboratório de Eletroanalítica Aplicada à Biotecnologia e Engenharia de Alimentos (LEABE). Os AgSAE foram preparados empregando-se a metodologia desenvolvida por De Souza e colaboradores, a qual empregou a proporção em massa dos componentes na razão de 30/70 (Ag/Hg m/m). Estas quantidades foram misturadas com o auxílio de um bastão de vidro até a formação da amálgama, que foi inserida em um capilar de vidro e compactada, com o auxílio de uma haste metálica, e deixada em repouso por 24 horas para a amálgamação completa. Após isto, um fio de cobre foi inserido ao capilar e colado com cola condutiva de prata. A fim de evitar contaminação e choques mecânicos, a extremidade oposta à amálgama foi isolada com Resina Epóxi.

O segundo componente da célula eletroquímica foi o eletrodo de referência. Este consistiu em um fio de prata recoberto com um filme de cloreto de prata eletroquimicamente depositado e imerso em solução de KCl 3,00 mol L⁻¹ (eletrodo de AgCl/Cl⁻), o qual desenvolve um potencial de referência conhecido (0,199 V) (SKOOG et al., 2005).

O último componente da célula eletroquímica foi o eletrodo auxiliar, que fechou o circuito elétrico. Ele foi composto por um fio de platina, um condutor inerte, ligado a um contato elétrico, cobre ou latão, para promover resistência mecânica.

Ao início de cada dia de análises voltamétricas ou após intervalos de tempo superiores a 1 hora sem uso do AgSAE, este era eletroquimicamente condicionamento empregando-se

solução $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl com aplicação de um potencial elétrico fixo de $-2,20 \text{ V}$ durante 600 segundos, seguido de experimentos de voltametria cíclica (VC) com varredura de potencial de $0,00$ a $-2,20 \text{ V}$ com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} durante 30 ciclos.

4.5 Otimização Experimental

Na célula eletroquímica foi adicionado $10,00 \text{ mL}$ de solução tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, empregado como eletrólito de suporte, o qual foi borbulhando com nitrogênio (N_2) super puro 99,99% para completa remoção de oxigênio. A primeira análise voltamétrica sempre continha apenas solução tampão, sem qualquer adição de Ni^{+2} , sendo este considerado o branco.

Em todos os experimentos voltamétricos foi avaliado o perfil voltamétrico para redução de Ni^{+2} considerando-se a posição, intensidade e largura do pico voltamétrico, pois estes são parâmetros para definição de sensibilidade e seletividade da metodologia. Os experimentos de SWV inicialmente foram realizados empregando-se frequência de aplicação de pulsos de potencial (f) de 100 s^{-1} , amplitude de pulsos de potencial (a) de -50 mV e incremento de varredura de potenciais (ΔE_s) de -2 mV .

Inicialmente o pH da solução tampão foi variado de $8,00$ a $10,00$. Adicionalmente, foram realizados experimentos com adições de dimetilglioxima (DMG), um agente complexante. 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 $-1,70 \text{ V}$. O potencial de acúmulo ou preconcentração foi avaliado em valores de potencial antes, no meio, no topo, no meio (após do topo) e ao final do pico voltamétrico, durante tempos de 0 a 90 segundos, empregando a técnica SWV, com os parâmetros voltamétricos indicados anteriormente.

4.6 Otimização Voltamétrica

Após a avaliação dos parâmetros experimentais (pH do meio e etapas de preconcentração), foram avaliados os valores adequados para f , a e 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 .

4.7 Parâmetros Analíticos

Após a otimização dos parâmetros experimentais e voltamétricos curvas analíticas (ou curvas de calibração) foram construídas em solução tampão amônio pH 9,0 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):

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

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

Para comprovar a eficiência da metodologia, curvas de recuperação foram construídas em meio de solução tampão amônio pH 9,0 empregando-se o método de adição de padrão, o qual foi adicionado uma quantidade conhecida de Ni^{+2} , seguidos por adições sucessivas de alíquotas de Ni^{+2} à partir de uma solução estoque de concentração conhecida. Todas as análises foram realizadas em triplicata. As eficiências de recuperação (% R) foram calculadas usando a Equação 3, onde $[Ni^{+2}]_{encontrado}$ refere-se à concentração obtida pela extrapolação das curvas de recuperação em solução tampão amônio pH 9,0 e $[Ni^{+2}]_{adicionado}$ refere-se à concentração intencionalmente adicionada.

$$\%R = \frac{[Ni^{+2}]_{encontrado}}{[Ni^{+2}]_{adicionado}} \times 100 \quad (3)$$

Para avaliar a precisão da metodologia, foram realizadas dez medidas sucessivas em uma solução padrão de Ni^{+2} em meio de solução tampão amônio pH 9,0 no qual a corrente média ($\bar{X}$) e o desvio padrão dos sinais obtidos no valor do potencial de redução de Ni^{+2} (S_b) foram avaliados para o cálculo do desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation* (RSD), como apresentado na Equação 4. A exatidão foi avaliada empregando-se experimentos de reprodutibilidade realizados em dias diferentes e em diferentes soluções padrão de Ni^{+2} com concentração fixa, após o qual foram calculados os respectivos valores de RSD, como mostrado na Equação 4 (MOCÁK et al., 1997):

$$RSD = \frac{S_b}{\bar{X}} \times 100 \quad (4)$$

4.8 Aplicação em Amostras de Alimentos

A metodologia proposta foi aplicada à análise de água mineral e água de coco industrializada. Para isto, adicionou-se 10,00 mL de cada uma das amostras em tubos de

Falcon de 15,00 mL, no qual foram adicionados alíquota de Ni^{+2} (solução artificialmente contaminada) para obtenção de concentração analítica final de $4,76 \times 10^{-7}$ de Ni^{+2} em cada uma das amostras. Uma alíquota desta solução resultante foi adicionada à célula eletroquímica contendo 10,00 mL de solução tampão amônio pH 9,0, e $90 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG, a qual proporcionaria uma concentração teórica de $4,00 \times 10^{-8}$ de Ni^{+2} . Posteriormente curvas de recuperação foram construídas pelo método de adição de padrão e as eficiências de recuperação calculadas de acordo com a Equação 4.

A metodologia proposta também foi aplicada a amostras sólidas acondicionadas em embalagens metálicas (milho e extrato de tomate enlatados) ambas obtidas no comércio local. Estas amostras foram preparadas de acordo com procedimento descrito por Cubadda e Raggi, (2005), onde 0,35 g de cada uma das amostras foram colocadas em Erlenmeyer para digestão ácida em meio de 3,0 mL de HNO_3 e 1,0 mL de H_2O_2 , ambos reagentes concentrados e de alta pureza analítica. Estas amostras foram fortificadas com $4,76 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}^{+2}$, considerando-se a obtenção de concentração final após a digestão ácida. Uma chapa de aquecimento foi utilizada a uma temperatura de 250°C para aquecimento desta mistura até obtenção de um volume final de 1,00 mL e com solução límpida, a qual foi transferida para um tubo de Falcon de 15,00 mL. Posteriormente foi adicionado 8,00 mL de solução $4,00 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH para a neutralização do HNO_3 residual, o volume completado para 10,0 mL com água deionizada. 1,00 mL desta solução resultante foi empregada para a construção de curvas de recuperação e cálculos de recuperação, similar ao efetuado nos experimentos com solução tampão amônio.

A exatidão da metodologia para quantificação de Ni^{+2} nas amostras de alimentos (água mineral, água de coco, milho e extrato de tomate) foi avaliada usando métodos estatísticos. A exatidão representa o grau de concordância, proximidade entre os resultados obtidos pelo método desenvolvido e os valores adicionados intencionalmente aceitos como referência. A exatidão pode ser expressa pelo parâmetro %BIAS, podendo ser calculado pela seguinte Equação 5, que indica estatisticamente a concordância entre a concentração adicionada e recuperada para as amostras fortificadas com Ni^{+2} :

$$\%BIAS = \frac{(\bar{X} - X_0)}{X_0} \times 100 \quad (5)$$

Onde: $\bar{X}$ refere-se ao valor recuperado de Ni^{+2} e X_0 o valor teórico adicionado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

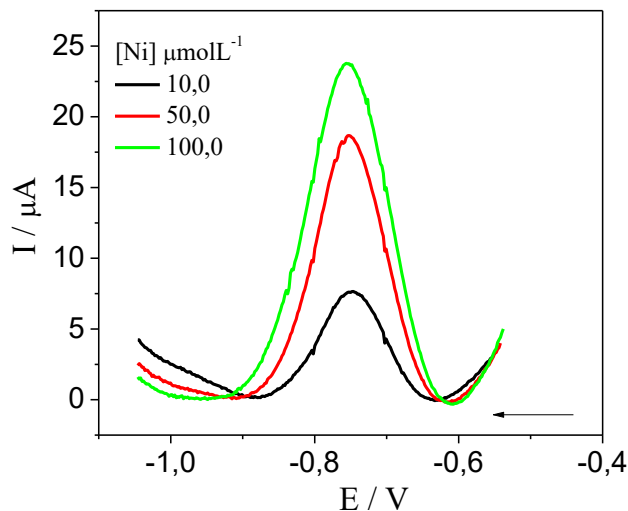
5.1 Testes de Eletroatividade

Considerando-se os trabalhos da literatura em que foram empregados eletrodos de mercúrio, tais como o HMDE e o eletrodo de filme de mercúrio eletrodepositado sobre prata (Hg(Ag)FE) (KAPTURSKI; BOBROWSKI, 2008), testes de eletroatividade para Ni^{+2} foram realizados utilizando-se AgSAE, desde que os dados apresentados na revisão bibliográfica demonstraram que as respostas analíticas obtidas sobre AgSAE apresentam perfil voltamétrico similar aquelas obtidas empregando-se HMDE.

Assim, foram realizados testes preliminares em meio de solução tampão amônio em pH 9,00 para avaliação dos sinais voltamétricos do Ni^{+2} sobre AgSAE, aplicando-se potencial de preconcentração em -0,94 V por 30 segundos e experimentos de SWV empregando-se $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$. Desta maneira, observou-se que o Ni^{+2} apresentou um pico de redução bem definido com um máximo de intensidade em aproximadamente -0,75 V. Se comparado ao valor observado por Kapturski e Bobrowski, (2008) que obtiveram um pico de redução próximo de -0,90 V empregando DMG como agente complexante, indicou que o uso do AgSAE é mais favorável com relação ao valor de potencial de redução (menor energia associada a reação de redução), indicando que este eletrodo poderia ser um excelente sensor para Ni^{+2} .

Além disto, observou-se nestes testes que a intensidade de corrente aumentou proporcionalmente com o aumento da concentração de Ni^{+2} em solução, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5: Voltamogramas de onda quadrada para a redução de diferentes concentrações de Ni^{+2} em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 8,50 sobre AgSAE, aplicando-se potencial de preconcentração de $-0,94 \text{ V}$ por 30 segundos, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$.

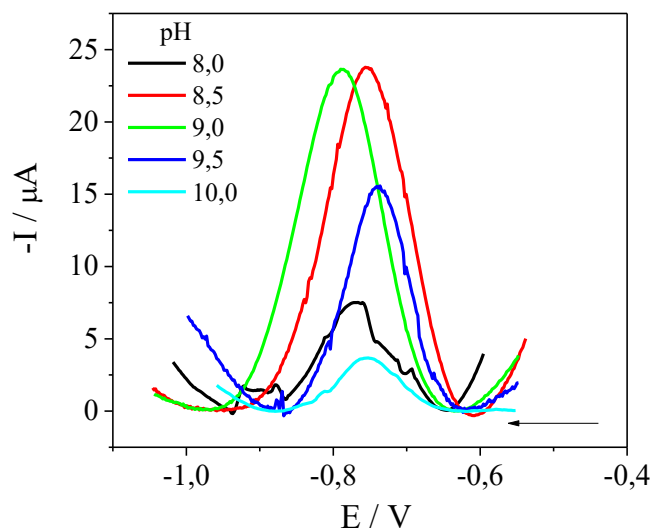


Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.2 Variação do pH do Meio

Com o objetivo de melhorar o sinal analítico em termos de corrente de pico (sensibilidade), potencial de pico e variação da largura de meia-altura (seletividade) para a redução de Ni^{+2} sobre AgSAE, variou-se o pH da solução tampão amônio no intervalo de 8,00 a 10,00, os quais os pHs 8,50 e 9,00 possibilitaram a obtenção de picos voltamétricos com similar intensidade de corrente, e com valores maiores que aqueles obtidos em pH menores que 8,5 e maiores que 9,0. Além disto, observou-se que em pH 8,5 e pH 9,0 o pico voltamétrico apresentou praticamente a mesma largura de meia altura e um mínimo deslocamento nos valores de potenciais de pico, como mostrado na Figura 5. Assim, optou-se por trabalhar no pH 9,0 o qual é mais próximo ao valor da constante de ionização do íon amônio ($\text{pK}_a = 9,2$) possibilitando maior capacidade de tamponamento a este tampão (SKOOG et al., 2005).

Figura 6: Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ solução tampão amônio, em diferentes valores de pH, aplicando o potencial de preconcentração de $-0,94 \text{ V}$ por 30 segundos, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$.



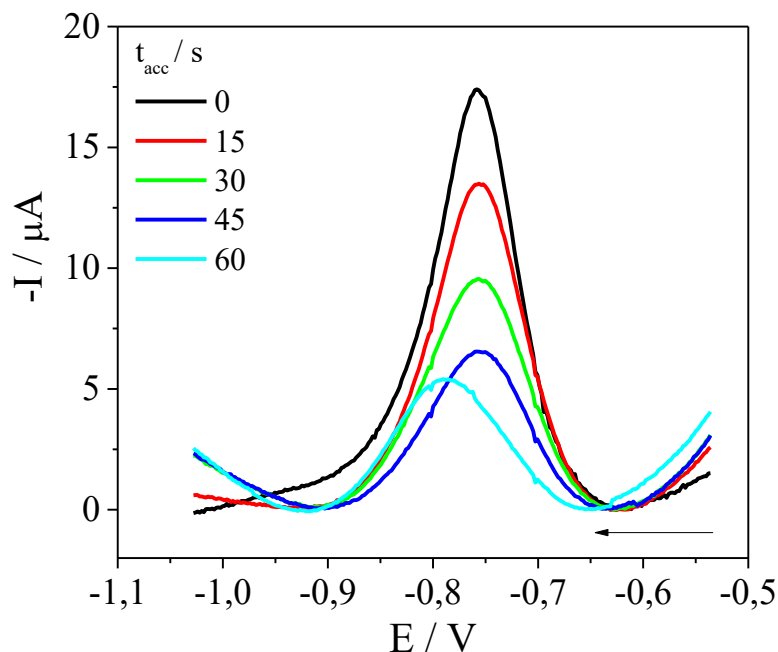
Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.3 Parâmetros para Redissolução

Em metodologias que envolvem a redissolução de metais o potencial e o tempo de preconcentração exercem grande influência em seus perfis voltamétricos e consequentemente na sensibilidade e seletividade analítica. Com base no trabalho desenvolvido por Kapturski e Bobrowski, (2008) o potencial de preconcentração de $-0,94 \text{ V}$ foi empregado onde avaliou-se os perfis voltamétricos para a redução de Ni^{+2} em diferentes tempos de preconcentração e sem aplicar o potencial de preconcentração.

Após a pré-concentração foram avaliadas as varreduras de potencial empregando-se SWV no sentido catódico (redissolução catódica) e no sentido anódico (redissolução anódica). Entretanto, ao contrário do que ocorreu no trabalho citado, o aumento no tempo de preconcentração não promoveu aumento nas intensidades de corrente, como pode ser observado na Figura 7. Isto ocorreu provavelmente devido a saturação da superfície do AgSAE, pois a etapa de preconcentração promoveu a saturação da superfície do eletrodo, bloqueando sua superfície e causando a diminuição das correntes de pico.

Figura 7: Voltamograma de onda quadrada para a redução de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Níquel sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, aplicando o potencial de preconcentração de $-0,94 \text{ V}$, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$ e em diferentes valores de tempos de preconcentração.



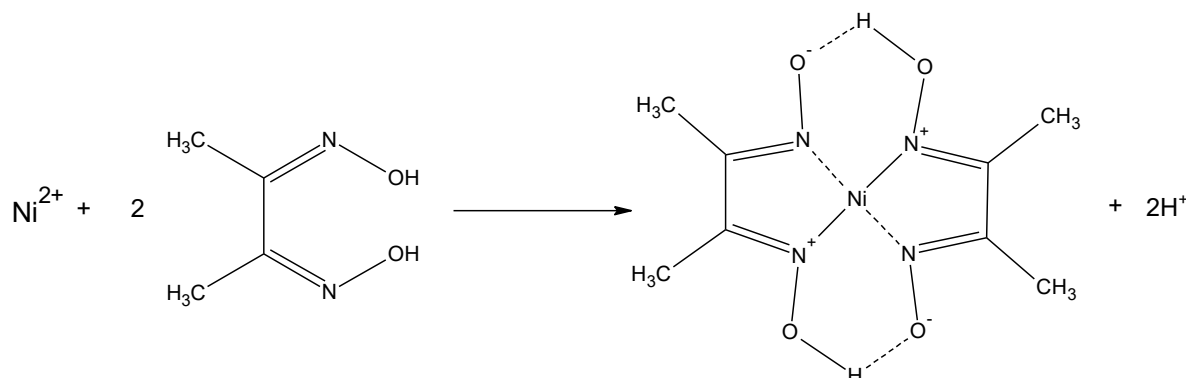
Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.4 Utilização do Agente Complexante Dimetilglioxima (DMG)

De acordo com Nobre, (2011) o uso de ligante DMG é indispensável uma vez que os íons Ni^{2+} são pouco solúveis em eletrodos de mercúrio. A adição de DMG, promove a formação de um quelato metálico entre o DMG e os íons Ni^{+2} , o qual possui características adsorptivas em eletrodos de mercúrio, podendo melhorar consideravelmente o perfil voltamétrico, e conseqüentemente a sensibilidade e seletividade.

De maneira geral, o níquel forma uma grande quantidade de compostos e complexos nos quais apresenta os estados de oxidação -1, 0, +1, +2, +3 e +4. O complexo formado pela reação entre os íons níquel e o agente complexante é conhecido como dimetilglioximato de níquel (II) $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]^{+2}$, cuja reação é apresentada na Figura 8. De acordo com Nobre, (2011), o complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}$ possui uma coloração vermelha e como todos os complexos, apresenta uma alta estabilidade e alta tendência à complexação, de maneira que a menor concentração de Ni^{+2} presente é rápida e completamente complexada com DMG, formando o quelato apresentado abaixo.

Figura 8: Reação dos íons Ni^{+2} com DMG.

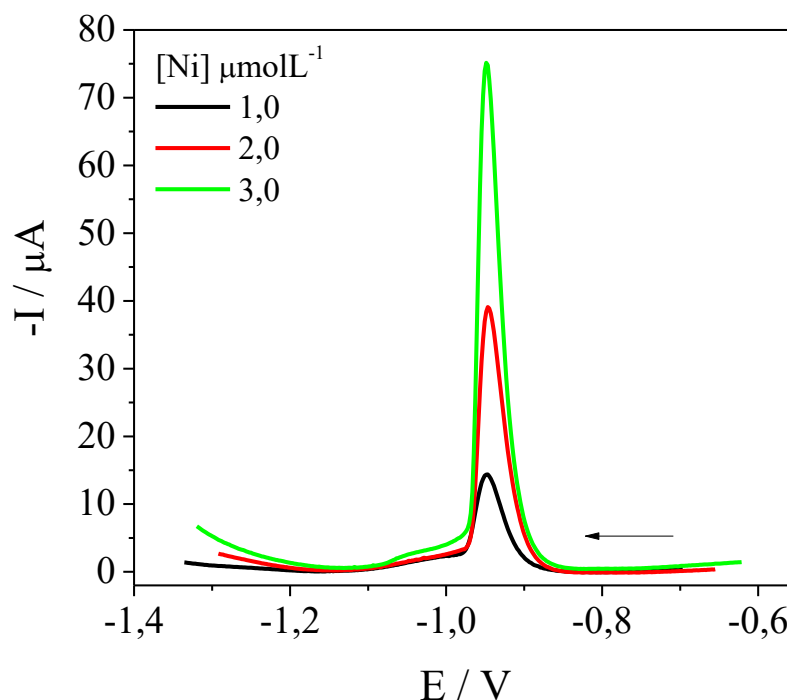


Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

Assim, a adição de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG, na célula eletroquímica contendo Ni^{+2} , seguindo Kapturski; Bobrowski, 2008, promoveu alterações consideráveis na intensidade e no perfil do pico de redução do Ni^{+2} sobre o AgSAE, como pode ser observado na Figura 9, em comparação com os resultados obtidos sem a utilização de DMG (apresentados na Figura 5). A adição de DMG promoveu o deslocamento do pico de redução para valor mais catódico, ou seja $-0,95 \text{ V}$, similar ao valor de potencial de pico observado por outros trabalhos na literatura onde o HMDE foi empregado como eletrodo de trabalho (BARBERA et al., 1994; KAPTURSKI; BOBROWSKI, 2008; BAŚ; WEGIEL; JEDLIŃSKA, 2015). Além disto, após a adição de DMG ocorreu o aparecimento de um pequeno “ombro” logo após o pico de redução, como se houvesse um segundo processo redox em intervalos mais catódicos.

Também pode ser observado na Figura 9 que após a adição de DMG o pico voltamétrico se tornou mais estreito, proporcionando melhor seletividade analítica, com a 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, respectivamente. A intensidade de sinal de corrente aumentou consideravelmente, indicando que a redução do complexo Ni(DMG)_2^{+2} envolveu maior número de elétrons que a simples redução de Ni^{+2} , como mostrado no esquema da Figura 8.

Figura 9: Voltamograma de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} e $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$.



Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

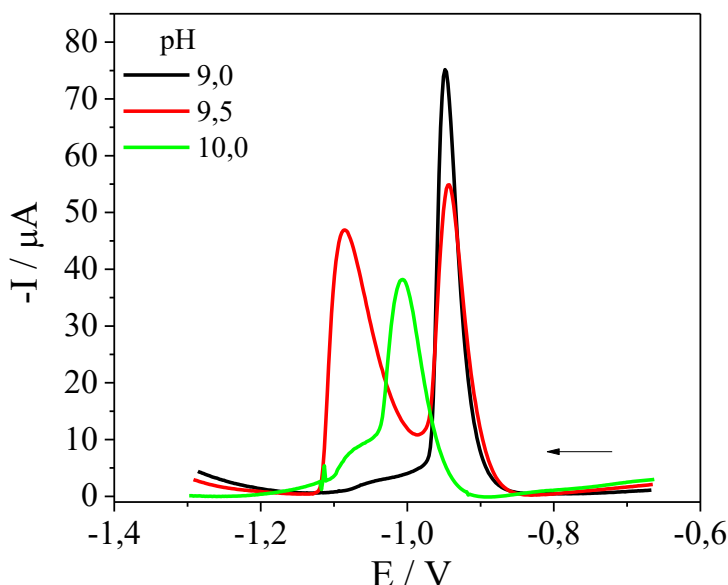
5.5 Variação de pH com DMG

A fim de se observar eventuais alterações na formação do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}$ e consequentemente no sinal analítico em diferentes valores de pH, realizou-se novamente um estudo acerca da variação do pH da solução tampão amônio, o qual foi avaliado nos valores de pH 9,0, 9,5 e 10,0, como apresentado na Figura 10. Observou-se assim, que o aumento do pH promoveu o aparecimento de um segundo pico de redução em valor mais catódico e uma considerável diminuição nas intensidades de corrente. Provavelmente o primeiro pico envolve a redução do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}$ e o segundo pico é relacionado à redução das $\text{C}=\text{N}$ presentes na molécula de DMG, o qual é mais favorável em pH 9,5. Já a mudança do valor de pH para 10,0 promoveu deslocamento dos picos de redução e diminuição nas intensidades de corrente.

Para aplicações analíticas o pH 9,0 foi selecionado por apresentar valor de potencial de pico mais favorável e maior intensidade de corrente, garantindo sensibilidade e seletividade na aplicação da metodologia. Além disto, é este pH que a maioria dos trabalhos da literatura

afirmam ser o ideal para a redução do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}$ (BARBERA et al., 1994; KAPTURSKI; BOBROWSKI, 2008; NOBRE, 2011; BAŚ; WEGIEL; JEDLIŃSKA, 2015).

Figura 10: Voltamograma de onda quadrada para a redução de $2 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Ni}^{+2}$ e $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio, com $f=100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s=-2 \text{ mV}$ e $a=-50 \text{ mV}$ considerando-se diferentes valores de pH.

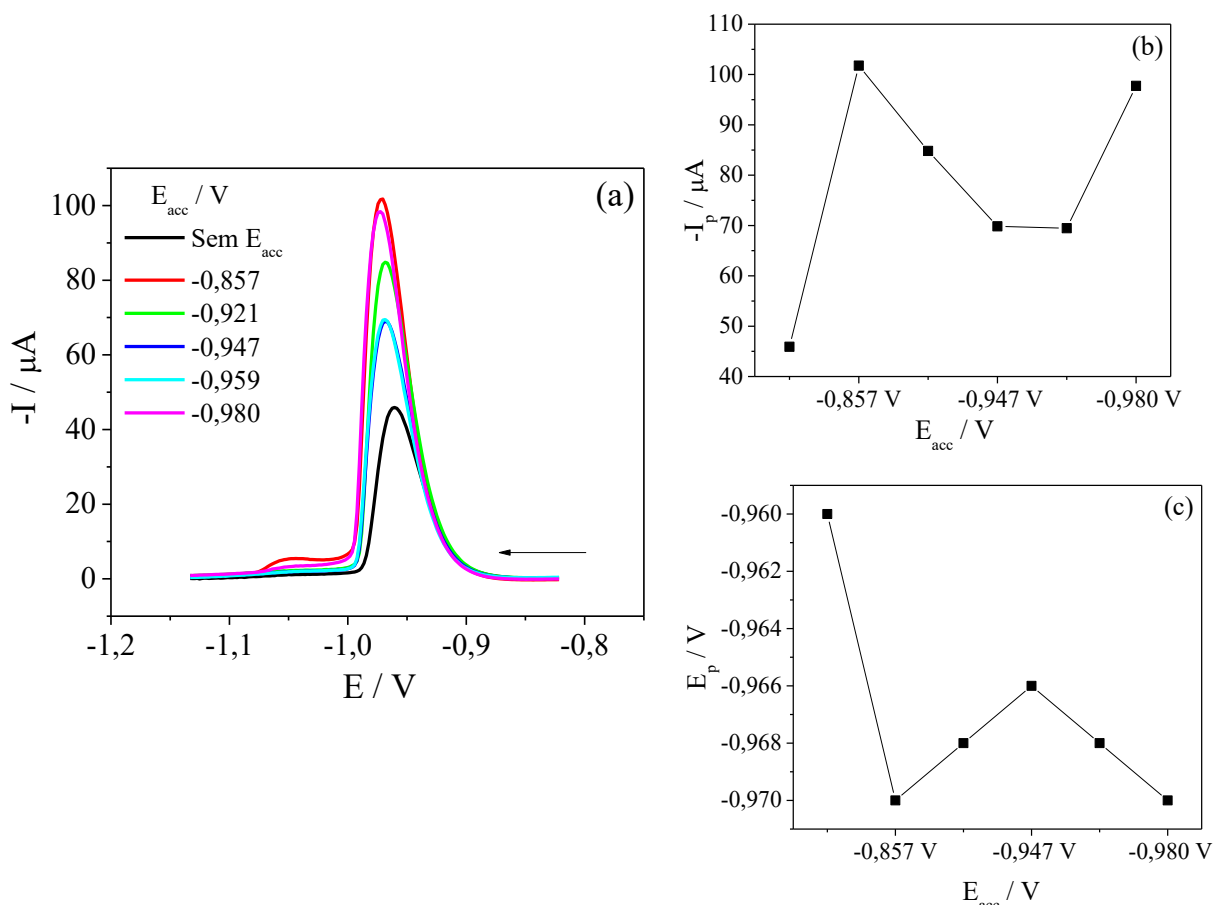


Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.6 Redissolução com DMG

Análises que envolvem etapas de preconcentração seguidas por redissolução em soluções contendo metais apresentam maior sensibilidade e seletividade analítica. Assim, foram avaliados os potenciais de preconcentração, considerando-se valores de potenciais antes do pico de redução ($-0,857 \text{ V}$), ao meio do pico ($-0,921 \text{ V}$), no máximo ($-0,947 \text{ V}$), ao meio do pico no sentido mais catódico ($-0,959 \text{ V}$) e ao final do pico de redução ($-0,980 \text{ V}$), considerando-se o tempo de 30 segundos. A análise da Figura 11a mostra que aplicando-se o valor de potencial antes do pico de redução ($-0,857 \text{ V}$) promoveu um aumento significativo nas correntes de pico (I_p) e consequentemente na sensibilidade, quando comparado ao voltamograma sem aplicação de potencial de preconcentração, onde o valor de corrente mais que dobrou a intensidade, como apresentado na Figura 11b. Além disto, observou-se que a aplicação de etapas de preconcentração promoveu ligeiro deslocamento do potenciais de pico (E_p), como mostrado na Figura 11c, com variação de potenciais praticamente independentes do potencial de preconcentração aplicado.

Figura 11: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} e $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$, aplicando diferentes potenciais de preconcentração por 30 segundos. (b) Relações de I_p versus potencial de preconcentração. (c) Relações de E_p versus potencial de preconcentração.



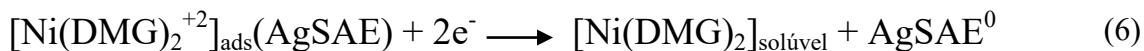
Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

Assim, pode inferir que a aplicação de potenciais de preconcentração promoveu a adsorção do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}]_{\text{solúvel}}$ em $[\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}]_{\text{ads}}$ na superfície do AgSAE, por isto esta etapa pode ser chamada de etapa de acumulação, conforme apresentado na Equação (5). Em seguida a espécie adsorvida ou preconcentrada foi redissolvida para a solução pela aplicação de uma varredura catódica de potencial (redissolução catódica), onde a espécie preconcentrada $[\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}]_{\text{ads}}$ foi reduzida a $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]_{\text{solúvel}}$, como apresentado na Equação (6), e previamente proposto por Dugo et al., (2004); Nobre, (2011).

Etapa de Acumulação



Redissolução Catódica



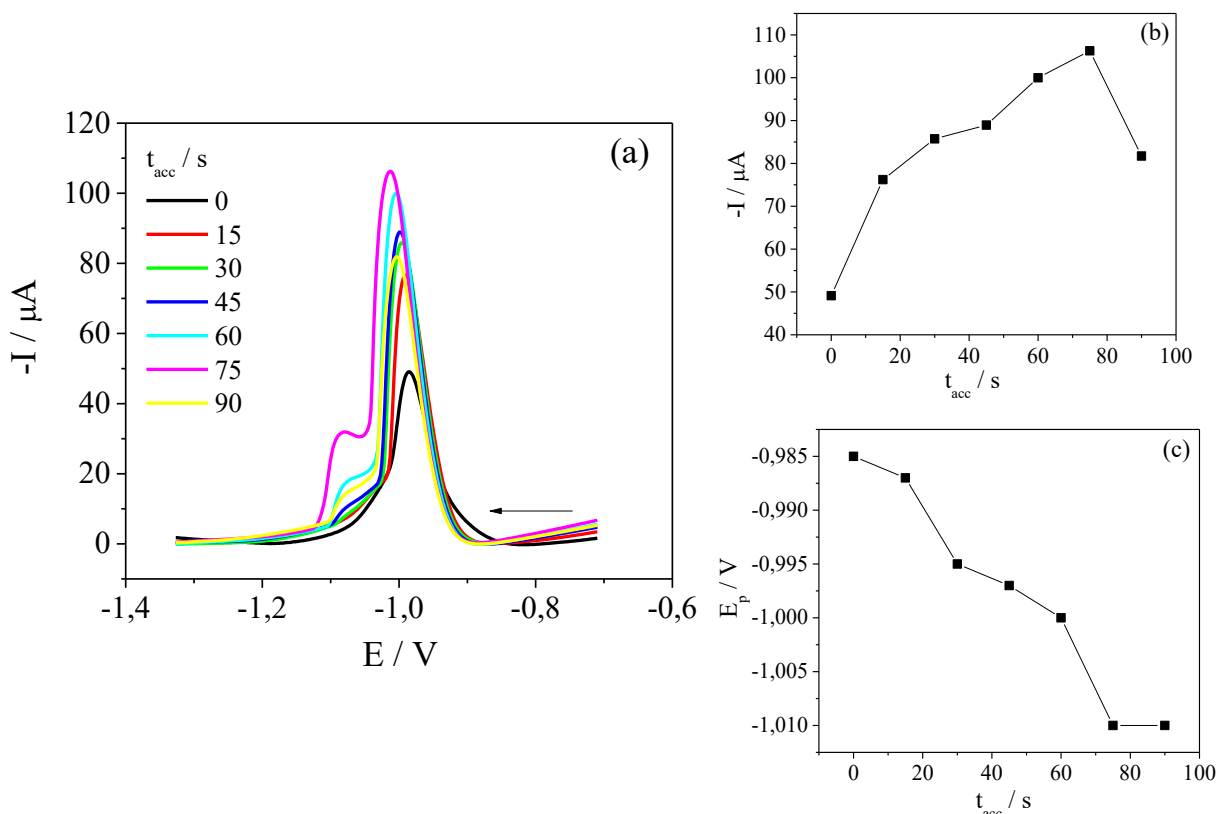
O potencial de -0,857 V foi escolhido para utilização nas etapas posteriores, apesar de o potencial de -0,980 V também apresentar um aumento significativo de sensibilidade, este potencial é mais negativo e pode acabar promovendo a acumulação de outras espécies eletroativas que podem interferir na seletividade da metodologia nas etapas de aplicação em amostras reais.

O tempo de acumulação (t_{acc}) foi avaliado de 0 a 90 segundos e os voltamogramas resultantes estão apresentados na Figura 12a, onde pode-se observar que aumentando-se t_{acc} ocorreu um aumento significativo nas intensidade de corrente de pico (I_p) e deslocamento de potenciais de pico (E_p) para valores mais catódicos, típicos de processos redox onde ocorre adsorção de espécies químicas, comprovando a acumulação do $[\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}]$ sobre o AgSAE.

A relação entre as correntes de pico (I_p) e t_{acc} , apresentada na Figura 12b, mostrou que após 90 segundos de acumulação ocorreu uma diminuição significativa de I_p indicando a saturação completa da superfície do AgSAE. Além disso, após 30 segundos não ocorreu um ganho que sinal tão significativo que justificasse o aumento do tempo de acumulação em cada análise. Este aumento significativo de I_p com o aumento de t_{acc} se deve ao fato de que a I_p aumenta de acordo com que o complexo é depositado na superfície do AgSAE. Este efeito tende a estabilizar o sinal, uma vez que, quanto maior o tempo em que o eletrodo permanece polarizado, maior é a deposição do complexo na superfície do AgSAE, aumentando-se a camada de difusão, e reduzindo o gradiente de concentração do $[\text{Ni}(\text{DMG})_2^{+2}]$ na superfície do AgSAE, até atingir o estado estacionário, que não justifica mais o aumento no t_{acc} .

Na Figura 12c são apresentados a variação dos potenciais de pico (E_p) em relação ao t_{acc} , onde pode-se observar o deslocamento dos potenciais de pico para valores mais negativos indicando que o processo é muito absoritivo. Assim, nesta etapa o t_{acc} escolhido foi de 30 segundos.

Figura 12: (a) Voltamograma de onda quadrada para a redução de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} e $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ e $a = -50 \text{ mV}$, aplicando o potencial de acumulação de $-0,857 \text{ V}$ em diferentes valores de tempos acumulação. (b) Relações de I_p versus t_{acc} . (c) Relações de E_p versus t_{acc} .



Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

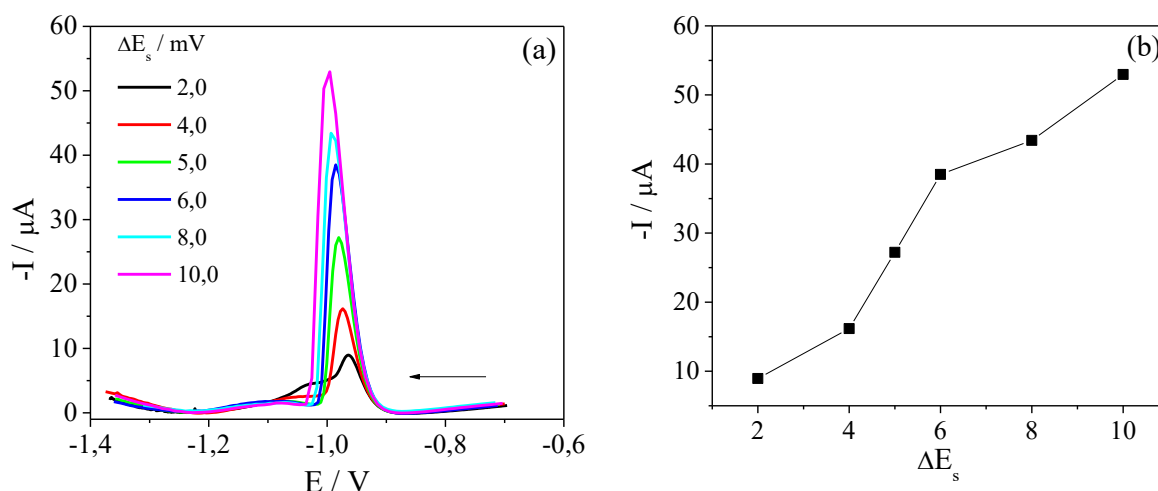
5.7 Parâmetros Voltamétricos

Os parâmetros da SWV foram individualmente avaliados, pois exercem significativo efeito nas intensidades de sinal e no perfil voltamétrico. Empregando-se os parâmetros experimentais previamente otimizados (solução tampão amônio pH 9,0 com $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$ e $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$), fixou-se dois dos parâmetros voltamétricos e avaliou-se o outro parâmetro, repetindo-se a cada parâmetro da SWV e considerando-se I_p , E_p e variação da largura de meia altura ($\Delta E_{1/2}$).

5.7.1 Incremento de Varredura de Potencial (ΔE_s)

O ΔE_s juntamente com f são os responsáveis pela definição da velocidade de varredura de potenciais, consequentemente pela sensibilidade analítica, por isto, seus valores foram avaliados: -2 mV, -4 mV, -5 mV, -6 mV, -8 mV e -10 mV. Na Figura 13a pode-se observar que houve um aumento do sinal de corrente à medida em que o valor de ΔE_s foi aumentado. A relação entre I_p versus ΔE_s não foi linear, como mostrado na Figura 13b. Observou-se que à medida que ΔE_s é aumentado ocorreu uma diminuição no número de pontos adquiridos para formação do voltamograma, fazendo com que o máximo do pico se tornasse mais difícil de ser avaliado. Assim, o ΔE_s de -4mV foi escolhido, pois apresentou bom sinal de corrente e com boa visualização do máximo de sinal, sem perda da sensibilidade analítica, sem variação em $\Delta E_{p1/2}$ e sem deslocamentos consideráveis em E_p .

Figura 13: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} com $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão amônio pH 9,00, com $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, e $a = -50 \text{ mV}$. (b) Relação de I_p versus ΔE_s .

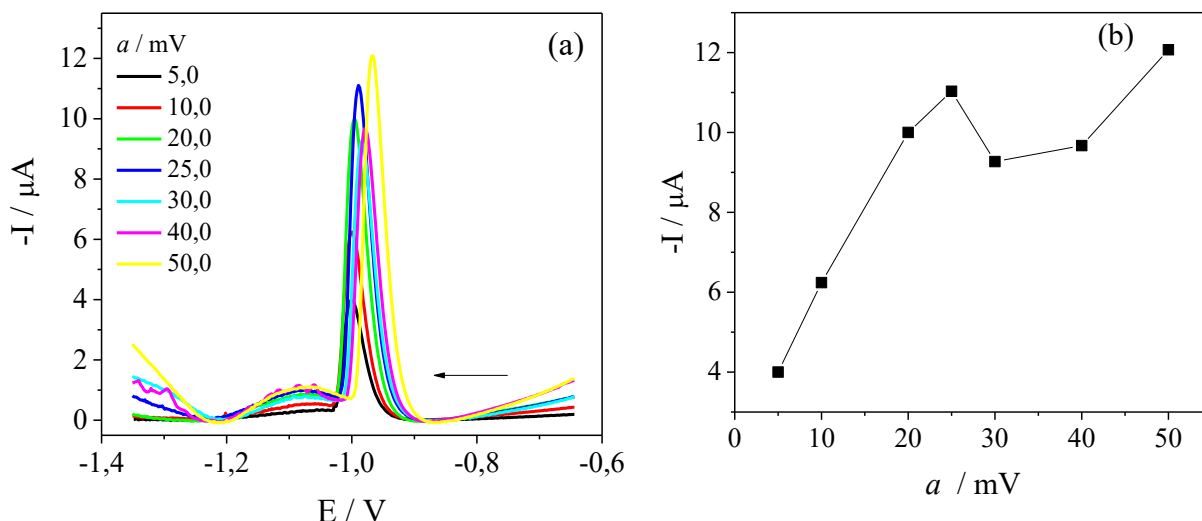


Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.7.2. Amplitude de Pulsos de Potencial (a)

A amplitude do pulso de potencial é a altura do pulso aplicado no sentido direto e no sentido inverso em cada degrau da escada de potenciais, e também pode exercer pronunciado efeito na posição e altura do sinal analítico, por isto os valores de a foram avaliados em -5 mV, -10 mV, -20 mV, -25 mV, -30 mV, -40 mV e -50 mV. Observou-se que o aumento no valor de a promoveu aumento em I_p entre valores de a de -5 e -25 mV, acima deste valor, o aumento em I_p não apresentou linearidade, como mostrado Figura 14a e Figura 14b. Assim, o valor de -25 mV foi escolhido para os experimentos posteriores.

Figura 14: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} com $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão amônio pH 9,00, com $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, e $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$. (b) Relação de I_p versus a .

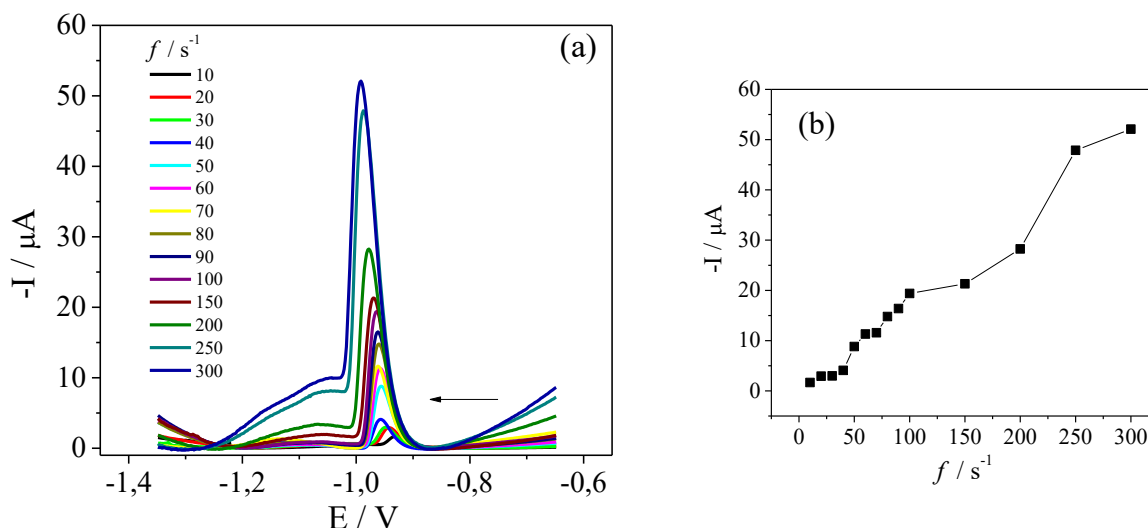


Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.7.3. Frequência de Aplicação de Pulsos de Potencial (f)

Por fim, o último parâmetro avaliado foi f , considerando-se valores de 10 s^{-1} , 20 s^{-1} , 30 s^{-1} , 40 s^{-1} , 50 s^{-1} , 60 s^{-1} , 70 s^{-1} , 80 s^{-1} , 90 s^{-1} , 100 s^{-1} , 150 s^{-1} , 200 s^{-1} , 250 s^{-1} e 300 s^{-1} . Na Figura 15a são apresentados os voltamogramas resultantes onde se pode observar que o aumento em f promoveu aumento em I_p acompanhado por deslocamento nos valores de E_p para sentidos mais catódicos e alargamento na largura do pico voltamétrico. Na Figura 15b é mostrada a relação entre I_p e f , indicando que não houve linearidade entre ambos, um indicativo de reações redox reversíveis envolvendo etapas adsorptivas, típicas de processos que envolvem etapas de preconcentração (DE SOUZA, D. et al., 2004). Assim, para fins analíticos foi selecionado 100 s^{-1} para este parâmetro, pois apresentou bom sinal analítico, considerando-se intensidade de I_p e $\Delta E_{p1/2}$.

Figura 15: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} com $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão amônio pH 9,00, com $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $a = -50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$. (b) Relação de I_p versus f .



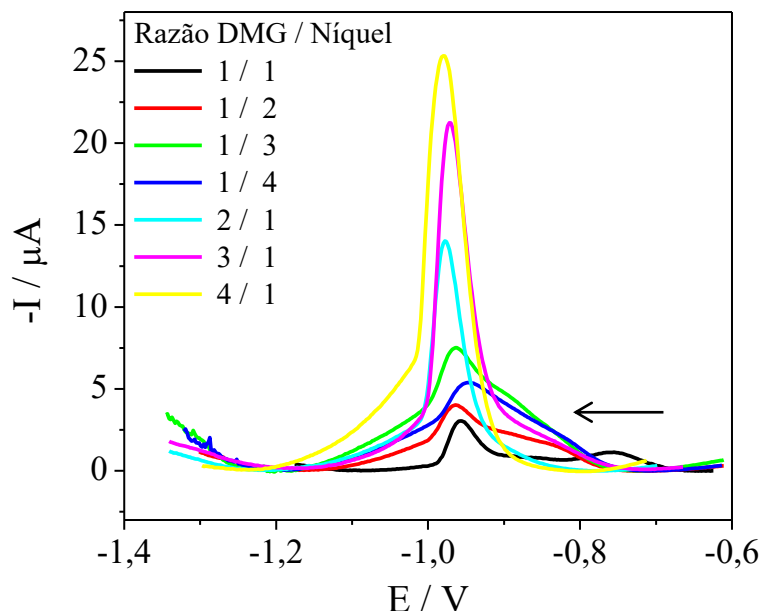
Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.8 Variação Entre a Razão Ni^{+2} e DMG

O efeito das proporções molares entre de Ni^{+2} e DMG foi analisado e os resultados são apresentados na Figura 16. A razão de concentração de ambas 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 de aumento na $\Delta E_{p1/2}$, diminuindo a sensibilidade e seletividade. Entretanto, maior proporção de complexante que de Ni^{+2} , obteve-se melhor definição do pico voltamétrico, com aumento nas intensidades de I_p , indicando que a concentração de complexante deve ser maior que a de Ni^{+2} .

Estes dados são concordantes com a estequiometria de formação do complexo $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]^{+2}$, mostrada na Figura 8. Assim, excesso de DMG foi adicionado à célula eletroquímica para garantir completa e rápida complexação, de maneira que a proporção 4:1 ($\text{DMG}:\text{Ni}^{+2}$) foi selecionada para as etapas posteriores, pois permitiu a obtenção de maiores intensidades de corrente.

Figura 16: 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 $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$, $a = -25 \text{ mV}$ considerando-se diferentes proporções entre as razões molares de Ni^{+2} e DMG.



Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.9 Curvas de Calibração

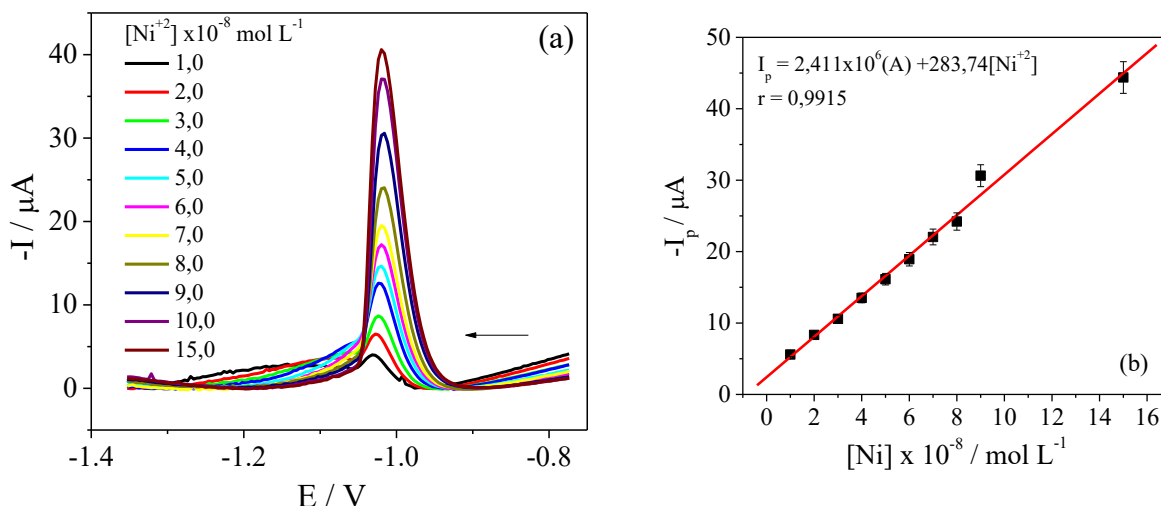
Após todos os parâmetros experimentais e voltamétricos estarem otimizados a metodologia foi empregada para a construção de curvas de calibração utilizando-se adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} a uma célula eletroquímica contendo o eletrólito de suporte e $90 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG.

Os voltamogramas resultantes de adições de Ni^{+2} no intervalo de concentração de $1,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,50 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a partir de uma solução estoque $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} estão representados na Figura 17.

Observou-se que as correntes de pico aumentaram proporcionalmente com as adições de Ni^{+2} , sem variações significativas em E_p e $\Delta E_{p1/2}$, apresentou aumento linear de acordo com a Equação (7), que representa a regressão linear obtida com coeficiente de correlação (r) de 0,9915.

$$I_p = 2,411 \times 10^{-6} (\text{A}) + 283,74 [\text{Ni}^{+2}] \quad (7)$$

Figura 17: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, com $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$ considerando-se diferentes de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$ obtida a partir dos voltamogramas apresentados em (a).



Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

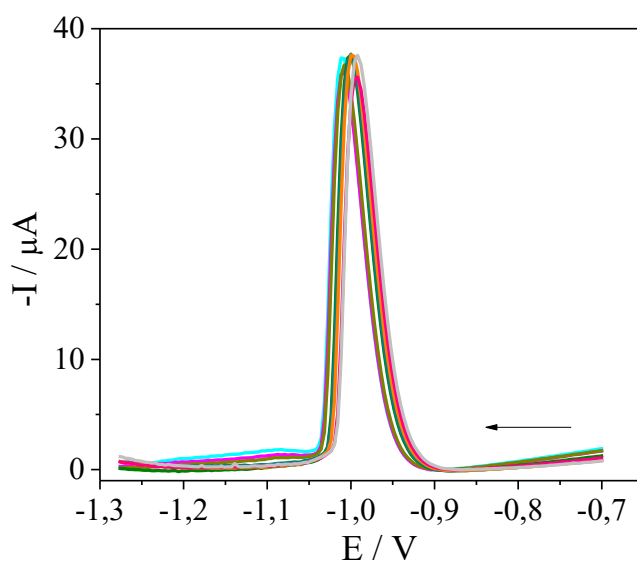
Os valores de LOD e LOQ foram calculados a partir dos dados da curva de calibração média e empregando-se a Equação 1 e Equação 2, respectivamente. $1,325 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,416 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ foram os valores calculados para LOD e LOQ, respectivamente, empregando-se a metodologia proposta neste trabalho. Comparando-se com os dados apresentados na Tabela 2, pode-se afirmar que este método apresenta alta sensibilidade analítica, comparável ao uso de técnicas tradicionais como ICP-MS, o método espectroscópico mais sensível para a análise de metais. Além disto, a sensibilidade obtida empregando-se AgSAE foi similar aquela obtida empregando-se técnicas eletroanalíticas e HMDE, mas com a vantagem de eliminar a geração de resíduos tóxicos de mercúrio. Assim, o uso do AgSAE aliado à etapa de acumulação adsorptiva e redissolução catódica com SWV se mostrou altamente sensível e seletiva, e ambientalmente adequada para a identificação e quantificação de Ni^{+2} .

5.10 Repetibilidade

A precisão da metodologia foi avaliada utilizando-se experimentos de repetibilidade, considerando-se 10 medições sucessivas realizadas em uma mesma solução contendo $7,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}^{+2}$ na célula e demais parâmetros experimentais e voltamétricos previamente otimizados. Os voltamogramas resultantes, mostrados na Figura 18,

comprovaram a excelente repetibilidade da metodologia proposta, onde durante as 10 medições os perfis voltamétricos obtidos permaneceram praticamente inalterados. O desvio padrão relativo calculado pela Equação (4) para Ni^{+2} foi 3,13%, valor considerado aceitável para metodologias analíticas.

Figura 18: Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $7,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} com $90,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, com $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$ com sucessivas medições.

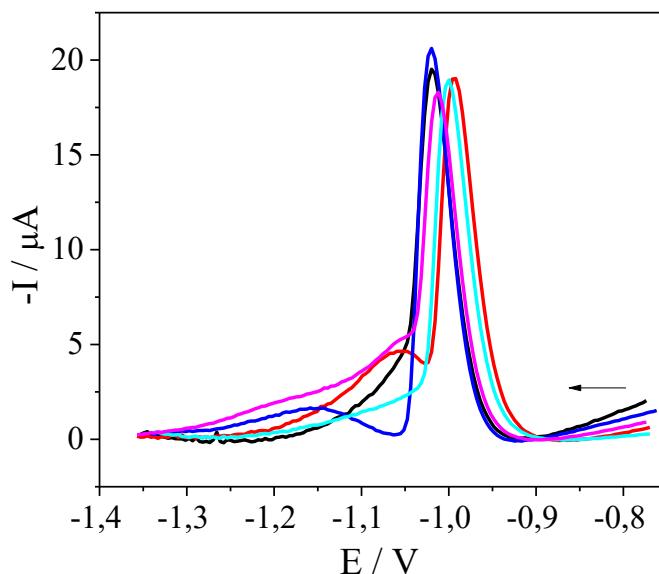


Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.11 Reprodutibilidade

A exatidão da metodologia foi avaliada utilizando-se experimentos de reprodutibilidade, onde adicionou-se $7,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ na célula realizando-se 5 medições, em dias diferentes, soluções diferentes e empregando-se novas ativações do AgSAE. Os resultados mostrados na Figura 19 demonstram que durante as 5 medições os perfis voltamétricos obtidos permaneceram muito semelhantes, embora tenha ocorrido o deslocamento de potencial de pico, provavelmente relacionados ao procedimento de polimento e ativação da superfície do AgSAE. O RSD foi calculado utilizando-se os valores de I_p médio e o desvio padrão dos valores medidos, de acordo com a Equação (4), e o valor de RSD obtido foi 3,04%.

Figura 19: Voltamogramas de onda quadrada para a redução de $7,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} com $90,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, com $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$ com medições realizadas em diferentes dias, diferentes soluções e após polimento e condicionamento do AgSAE.



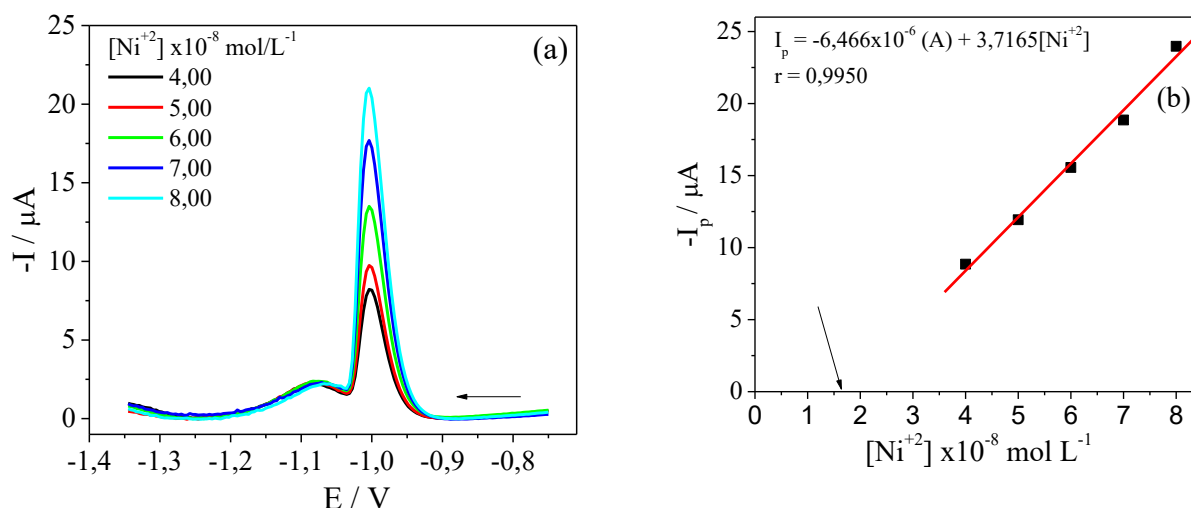
Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.12 Recuperação em Eletrólito

A eficiência da metodologia foi avaliada empregando-se experimentos de recuperação em eletrólito puro, pois na ausência de interferentes as concentrações adicionadas devem ser recuperadas (medidas). As curvas de recuperação foram construídas em triplicata de acordo com procedimento descrito na parte experimental, onde o eletrólito puro ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de tampão amônio com pH 9,0 com $90 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG) foi artificialmente contaminado com $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} . Experimentos de SWV foram realizados, seguidos por adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} para observar e quantificar as quantidades de Ni^{+2} adicionadas.

Na Figura 20a são apresentados os voltamogramas resultantes, onde pode-se observar que os sinais de I_p aumentaram em função do aumento da concentração de Ni^{+2} . A relação entre I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$ é mostrada na Figura 20b e a partir dos dados da curva de calibração média obteve-se relação linear com $[\text{Ni}^{+2}]$ e o coeficiente de correlação (r) de 0,9950.

Figura 20: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00, com $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$ com solução previamente contaminada com $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} e com adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$.



Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

A Tabela 3 apresenta os parâmetros analíticos calculados com a metodologia proposta para determinação de Ni^{+2} . Os valores apresentados indicaram que a metodologia proposta é adequada para a identificação e quantificação de Ni^{+2} em eletrólito puro, e poderia ser empregada em amostras complexas, tais como alimentos industrializados.

Tabela 3: Parâmetros analíticos calculados para a metodologia proposta para a determinação de Ni^{+2} sobre p-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 (A / mol L^{-1})	283,74
r	0,9915
S_b (A)	$1,253 \times 10^{-7}$
LOD (mol L^{-1})	$1,325 \times 10^{-9}$ ($1,325 \text{ nmol L}^{-1}$)
LOQ (mol L^{-1})	$4,416 \times 10^{-9}$ ($4,416 \text{ nmol L}^{-1}$)
Repetibilidade (%)	3,13
Reprodutibilidade (%)	3,04
Recuperação (%)	103,01

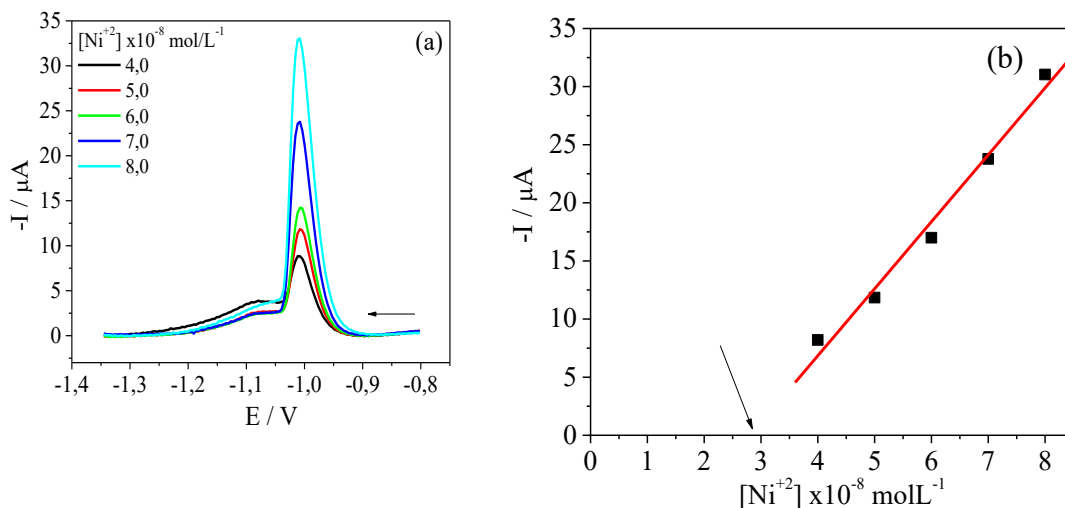
Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

5.13 Aplicação da Metodologia Proposta em Amostras de Alimentos Industrializados

O procedimento proposto para a determinação de Ni^{+2} foi empregado na análise de amostras de alimentos industrializados, os quais se apresentam na forma líquida ou sólida. As amostras líquidas empregadas foram água mineral e água de coco, nas quais uma alíquota de 10,00 mL de cada uma das amostras foram artificialmente contaminadas pela adição de $4,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de solução estoque de Ni^{+2} . Uma alíquota de 1,00 mL de cada uma destas amostras foi adicionada à célula eletroquímica contendo 10,00 mL de solução 0,1 mol L^{-1} de tampão amônio pH 9,0 e 90,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG. Experimentos de SWV foram realizados, e as curvas de recuperação, construídas em triplicata, foram avaliadas de acordo com procedimento apresentado na parte experimental.

A Figura 21a e a Figura 21b apresentam os voltamogramas resultantes obtidos nas amostras de água mineral e água de coco, respectivamente. Observa-se assim, que nestes voltamogramas, obtidos nas amostras artificialmente fortificadas, o perfil voltamétrico resultante não apresentou grandes alterações em relação aos valores de E_p , quando comparados com os experimentos realizados no eletrólito de suporte puro. Além disto, observa-se a ausência de outros picos voltamétricos, indicando a ausência de interferentes na análise voltamétrica nestas amostras, as quais foram empregadas sem nenhuma etapa de preparação ou digestão ácida.

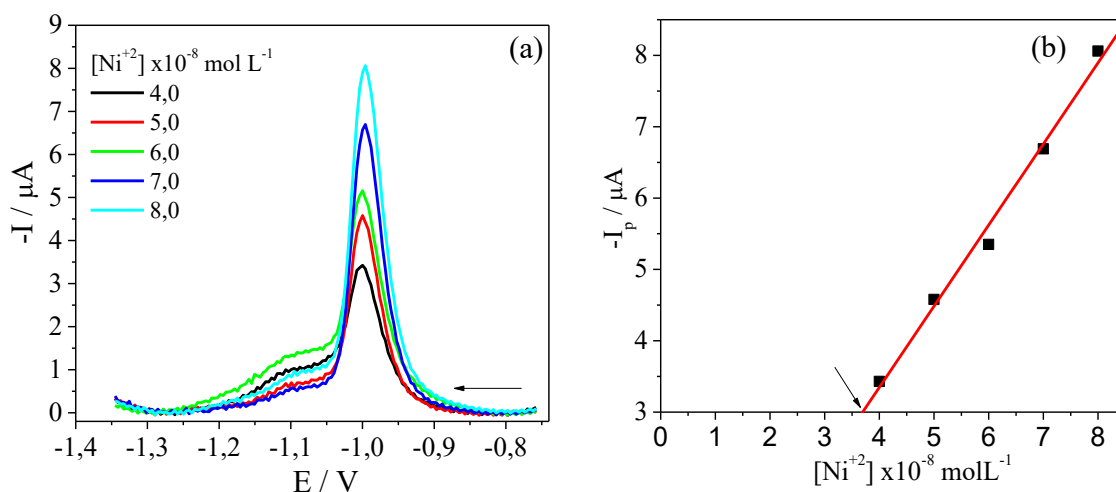
Figura 21: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 e $1,00 \text{ mL}$ da solução resultante da contaminação artificial da amostra de água mineral com $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} , empregando-se $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$. Foram realizadas adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$.



Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

Nas Figuras 21b, 22b, são apresentadas as curvas de recuperação obtidas a partir de cada conjunto de voltamogramas. As setas são indicativos do valor de concentração recuperadas, os quais foram calculados a partir das Equações de cada uma das retas obtidas, e que também foram empregados nos cálculos de %Rec e BIAS. Os dados de %Rec e BIAS estão apresentados na Tabela 5.

Figura 22: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 e $1,00 \text{ mL}$ da solução resultante da contaminação artificial da amostra de água de coco com $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} , empregando-se $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$. Foram realizadas adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$.

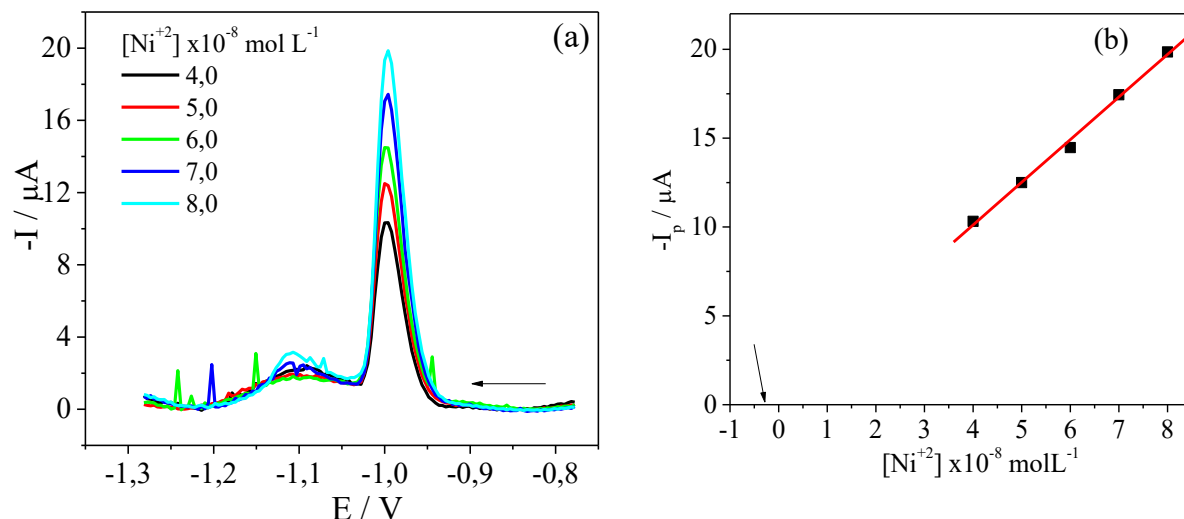


Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

Amostras sólidas de milho e extrato de tomate, ambas embaladas em recipiente metálico, o qual contém Ni^{+2} em sua composição química, foram avaliadas afim de se averiguar a contaminação do alimento por Ni^{+2} empregando-se a metodologia proposta. Entretanto, estas amostras foram previamente tratadas empregando-se digestão ácida, de acordo com procedimento descrito na parte experimental deste trabalho. Em ambas as amostras foi adicionado intencionalmente $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} , e curvas de recuperação foram construídas e estão apresentadas nas Figura 23a e Figura 24a, para as amostras de milho e extrato de tomate, respectivamente.

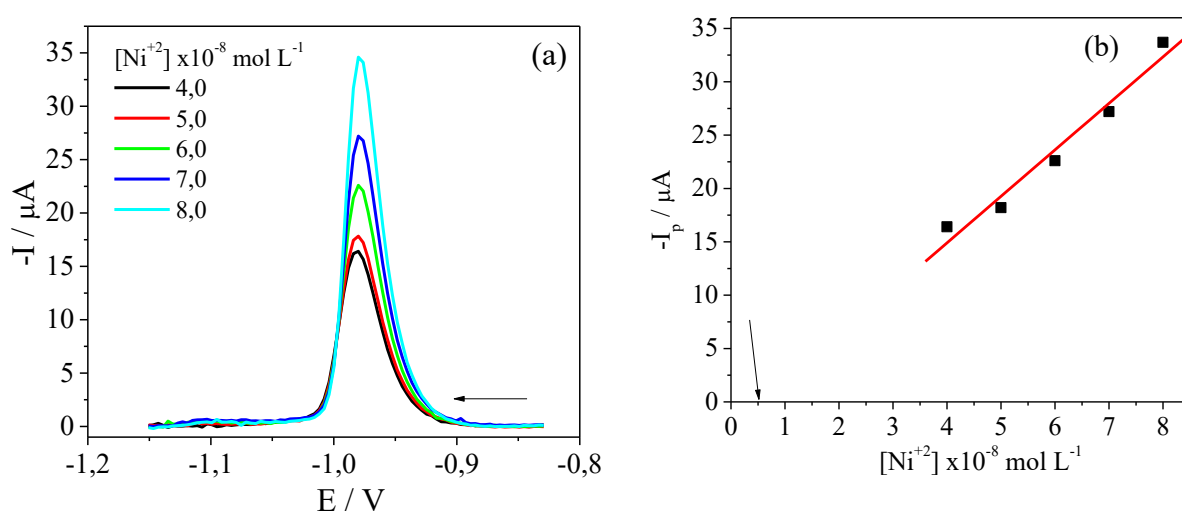
Observou-se que para amostra de extrato de tomate, o pico em maior potencial catódico praticamente desapareceu, indicando a interação química de algum dos componentes da amostra com o DMG, provavelmente algum outro metal, pois a digestão promoveu degradação completa dos componentes orgânicos. Curvas de recuperação foram construídas e as relações lineares são apresentadas nas Figura 23b e 24b para as amostras de milho e extrato de tomate respectivamente. %Rec e BIAS foram calculados e estão apresentados na Tabela 5.

Figura 23: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 e $1,00 \text{ mL}$ da solução resultante da digestão ácida da amostra de milho, com contaminação artificial por $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} , empregando-se $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$. Foram realizadas adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$.



Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

Figura 24: (a) Voltamogramas de onda quadrada para a redução de Ni^{+2} com $90,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DMG sobre AgSAE em meio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão amônio pH 9,00 e $1,00 \text{ mL}$ da solução resultante da digestão ácida da amostra de extrato de tomate, com contaminação artificial por $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni^{+2} , empregando-se $E_{\text{acc}} = -0,857 \text{ V}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = -25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = -4 \text{ mV}$. Foram realizadas adições sucessivas de solução padrão de Ni^{+2} . (b) Relações de I_p versus $[\text{Ni}^{+2}]$.



Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

Tabela 4: Recuperação de Ni^{+2} em amostra de alimentos.

Amostras	$[\text{Ni}^{+2}]_{\text{adicionado}}$ (mol L⁻¹)	$[\text{Ni}^{+2}]_{\text{encontrado}}$ (mol L⁻¹)	%Rec. (%)	BIAS (%)
Eletrólito	$4,76 \times 10^{-8}$	$4,1204 \times 10^{-8}$	103,01	3,01
Água mineral	$4,76 \times 10^{-8}$	$4,2348 \times 10^{-8}$	105,87	5,87
Água de coco	$4,76 \times 10^{-8}$	$4,072 \times 10^{-8}$	101,80	1,80
Milho	$4,76 \times 10^{-8}$	$4,0852 \times 10^{-8}$	102,13	2,13
Extrato de tomate	$4,76 \times 10^{-8}$	$4,344 \times 10^{-8}$	108,60	8,60

Fonte: Elaborado pela Autora, (2018).

Os valores de %Rec calculados estão dentro da faixa considerada adequada para metodologias analíticas (BRITO, 2001). Além disto, as diferenças de %Rec entre as amostras e o eletrólito puro devem estar relacionadas a concentração real de Ni^{+2} nas amostras. Estes dados são concordantes com os valores calculados de BIAS, os quais indicam a diferença entre a quantidade de Ni^{+2} adicionada e possível concentração presente nas amostras.

A amostra de extrato de tomate, a mais ácida entre todas, apresentou maior valor de %Rec e BIAS, o qual pode estar relacionado à interação química do meio ácido com os componentes da embalagem, que permitiram a migração de Ni^{+2} para os alimentos, os quais foram analisados pela metodologia proposta. Outra possível fonte de contaminação por Ni nestas amostras pode ser a composição química do solo onde foram produzidos ou a manipulação em recipiente contendo Ni^{+2} durante a etapa de produção do alimento industrializado.

6 CONCLUSÃO

A utilização de AgSAE aliada a SWV com redissolução adsorptiva permitiram desenvolver uma metodologia eletroanalítica 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 aos calculados empregando-se ICP-MS, a técnica espectroscópica mais sensível e seletiva. Além disto, os resultados obtidos neste trabalho apresentaram parâmetros analíticos com qualidade superiores aqueles obtidos com o uso de técnicas cromatográficas comuns, tais como HPLC e cromatografia de íons, demonstrados na Tabela 2.

A metodologia eletroanalítica aqui apresentada possibilita análises rápidas, precisas, seletivas, de baixo custo, com facilidade operacional e principalmente se mostrou como uma metodologia ambientalmente correta, desde que não utiliza solventes orgânicos nas etapas de preparação de amostras e nem promoveu geração de resíduos tóxicos de mercúrio.

Em resumo, a otimização experimental e voltamétrica do procedimento para determinação do Ni^{+2} em amostras alimentícias mostrou-se satisfatório, pois os resultados obtidos mostraram que a metodologia usada é adequada para a análise do íon metálico Ni^{+2} a níveis traço na ordem de grandeza de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e pode ser aplicada à análise em amostras de alimentos. A precisão e exatidão do procedimento proposto foi avaliado pelos cálculos de RSD com repetibilidade e reprodutibilidade de 3,13% e 3,04%, respectivamente, valores estes considerados excelentes pela literatura especializada.

REFERÊNCIAS

- ABASS, K. et al. Quantitative estimation of mercury intake by toxicokinetic modelling based on total mercury levels in humans. **Environment International**, 2018.
- ACCOMINOTTI M, et al. **Contribution to chromium and nickel enrichment during cooking of foods in stainless steel utensils**. *Contact Dermatitis* 1998; 38(6): 305-310.
- ADOLFO, F. R. et al. Simultaneous determination of cobalt and nickel in vitamin B12 samples using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Talanta**, 2016.
- ANDRADE, Francisca Ivani de et al. Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC. **Food Chemistry**, v. 157, p.193-198, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.100>.
- ANON. Electroanalytical methods. **TRAC - Trends in Analytical Chemistry**, 1990.
- 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.
- BAKIRCIOGLU, D.; KURTULUS, Y. B.; UCAR, G. Determination of some traces metal levels in cheese samples packaged in plastic and tin containers by ICP-OES after dry, wet and microwave digestion. **Food and Chemical Toxicology**, 2011.
- BARBERA, R. et al. A DPCSV method for the determination of nickel in infant formulas. **Food Chemistry**, v. 49, n. 4, p. 427–430, 1994.
- BAREK, J.; ZIMA, J. Eighty years of polarography-History and future. **Electroanalysis**, v. 15, n. 5–6, p. 467–472, 2003. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.200390055/abstract>.
- BAŚ, B.; WEGIEL, K.; JEDLIŃSKA, K. The renewable bismuth bulk annular band working electrode: Fabrication and application in the adsorptive stripping voltammetric determination of nickel(II) and cobalt(II). **Analytica Chimica Acta**, 2015.
- BERTON, R. S. et al. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, 2006.
- BOYD, A. S. et al. **Mercury exposure and cutaneous disease** *Journal of the American Academy of Dermatology*, 2000.
- HOLZE, R.. C.M.A. Brett, A.M.O. Brett: *Electrochemistry - Principles, methods and applications*, OXford University Press, Oxford, ISBN 0-19-855388-9, 1993, 427 pages, £

25.00. **Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie**, [s.l.], v. 98, n. 10, p.1350-1350, out. 1994. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19940981033>.

BRITO, N. M. **Resíduos de pesticidas organoclorados (OC) e organofosforados (OF) em matriz de coco: metodologia e aplicação**. São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Estadual Paulista.

BULDINI, P. L. et al. Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy and transition metals in honey. **Food Chemistry**, 2001.

CARRAPATOSO, I. et al. Dermatite endógena induzida pela ingestão de níquel . A propósito de dois casos clínicos. p. 261–270, 2004.

CUBADDA, F.; RAGGI, A. Determination of cadmium, lead, iron, nickel and chromium in selected food matrices by plasma spectrometric techniques. In: *Microchemical Journal*, 2005.

DANHEL, A. et al. The use of silver solid amalgam working electrode for determination of nitrophenols by HPLC with electrochemical detection. **Electroanalysis**, v. 21, n. 3–5, p. 303–308, 2009.

DE SOUZA, D. et al. **Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: Aplicações Química Nova**, 2004. .

DE SOUZA, D. et al. Utilization of a copper solid amalgam electrode for the analytical determination of atrazine. **Electroanalysis**, 2005.

DE SOUZA, D. et al. Characterization and use of copper solid amalgam electrode for electroanalytical determination of triazines-based herbicides. **Electroanalysis**, v. 18, n. 6, p. 605–612, 2006.

DE SOUZA, D. et al. Utilização de eletrodos sólidos de Amálgama para a determinação analítica de compostos orgânicos e inorgânicos. **Química Nova**, 2011.

DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teórico. **Química Nova**, 2003.

DE SOUZA, D.; MASCARO, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. The effect of composition of solid silver amalgam electrodes on their electrochemical response. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 9, p. 2023–2029, 2011.

DOHNALOVA, L. et al. Determination of nickel in hydrogenated fats and selected chocolate bars in Czech Republic. **Food Chemistry**, 2017.

DUGO, G. et al. Determination of Ni (II) in Beverages without Any Sample Pretreatment by Adsorptive Stripping Chronopotentiometry (AdSCP). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2004.

ECONOMOU, A.; FIELDEN, P. R. Mercury film electrodes: developments, trends and

potentialities for electroanalysis. **The Analyst**, p. 205–212, 2003.

FADRNÁ, R. Polished silver solid amalgam electrode: Further characterization and applications in voltammetric measurements. **Analytical Letters**, v. 37, n. 15, p. 3255–3270, 2004.

FADRNÁ, R. et al. Use of polished and mercury film-modified silver solid amalgam electrodes in electrochemical analysis of DNA. **Electroanalysis**, 2005.

FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; LEMOS, V. A. On-line preconcentration system for nickel determination in food samples by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 2001.

FISCHER, J.; DEJMKOVA, H.; BAREK, J. Electrochemistry of Pesticides and its Analytical Applications. **Current Organic Chemistry**, v. 15, p. 2923–2935, 2011.

GALLI, A. et al. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Quimica Nova**, v. 29, n. 1, p. 105–112, 2006.

GROTEN, J. P.; VAN BLADEREN, P. J. Cadmium bioavailability and health risk in food. **Trends in Food Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 50–55, 1994.

GUPTA, V. K. et al. **Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals-A review** **Analytical Biochemistry**, 2011.

GUSTAFSSON, E. Swedish experiences of the ban on products containing mercury. In: Water, Air, and Soil Pollution, **Anais**.1995.

HU, Q. et al. Study on determination of seven transition metal ions in water and food by microcolumn high-performance liquid chromatography. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 2004.

HARRIS, DANIEL C., **Análise Química Quantitativa**, 6ª Edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro-RJ, 2005

JUSKOVÁ, P. et al. Fabrication and characterization of solid mercury amalgam electrodes for protein analysis. **Analytical Chemistry**, 2010.

KAMERUD, Kristin L.; HOBBIE, Kevin A.; ANDERSON, Kim A.. Stainless Steel Leaches Nickel and Chromium into Foods during Cooking. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 61, n. 39, p.9495-9501, 19 set. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf402400v>.

KAPTURSKI, P.; BOBROWSKI, A. The silver amalgam film electrode in catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2008.

KARIGAR, C. S.; RAO, S. S. Role of microbial enzymes in the bioremediation of pollutants:

A review. **Enzyme Research**, v. 2011, n. 1, 2011.

KILIC, S.; CENGIZ, M. F.; KILIC, M. Monitoring of metallic contaminants in energy drinks using ICP-MS. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 4, 2018.

TRAKOLI, Anna. The Carcinogenicity of Metals: Human Risk Through Occupational and Environmental Exposure. **Occupational Medicine**, [s.l.], v. 65, n. 9, p.768-769, dez. 2015. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/occmed/kqv136>.

LEMIRE, M. et al. Local country food sources of methylmercury, selenium and omega-3 fatty acids in Nunavik, Northern Quebec. **Science of the Total Environment**, 2015.

LEMOS, V. A. et al. Determination of cobalt, copper and nickel in food samples after pre-concentration on a new pyrocatechol-functionalized polyurethane foam sorbent. **Reactive and Functional Polymers**, 2007.

LEMOS, V. A. et al. Development of a cloud-point extraction method for copper and nickel determination in food samples. **Journal of Hazardous Materials**, 2008.

LUPPA, P. B.; SOKOLL, L. J.; CHAN, D. W. Electrochemical Immunosensors: Fundamentals and Applications in Clinical Diagnostics. In: **Electrochemical Immunosensors: Handbook Immunoassay Technologies**. [s.l: s.n.]314p. 359–413.

MAGNO, L. N. **Látex de mangabeira para aplicações biomédicas e tecnológicas**. 2013. 2013.

MOCÁK, J. et al. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 2, 1997.

MUNRO, S.; EBDON, L.; MCWEENY, D. J. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP- MS) for trace metal determination in foods. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 1, p. 211–219, 1986.

NARDI, E. P. et al. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. **Food Chemistry**, v. 1425, p. 727–732, 2008.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. **DHHS (NIOSH) publication**, 2015.

NAWROT, T. S. et al. **Cadmium exposure in the population: From health risks to strategies of prevention** *Bio Metals*, 2010.

NOBRE, Eva Michelly Carvalho Santana. **Procedimento voltamétrico otimizado para determinação de Ni²⁺ em amostras pré-tratadas de biodiesel, usando eletrodo modificado com filme de mercúrio**. 2011. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química

- Analítica, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2011.
- OSTERYOUNG, J. G.; OSTERYOUNG, R. A. Square Wave Voltammetry. **Analytical Chemistry**, 1985.
- PAGE, M. J.; DI CERA, E. Role of Na⁺ and K⁺ in Enzyme Function. **Physiological Reviews**, v. 86, n. 4, p. 1049–1092, 2006.
- PATIL, Y. P. et al. Biochemistry of metal absorption in Human Body : Reference to check Impact of Nano Particles on Human Being. **International Journal of Scientific and Research Publication**, 2013.
- PAVIA, D et al. **Introdução à espectroscopia**. 4 ed. Brasil: Cengage Learning, 2010. Tradução da 4^a edição americana.
- RAMALEY, L.; KRAUSE, M. S. Theory of Square Wave Voltammetry. **Analytical Chemistry**, 1969.
- RIORDAN, J. F. The role of metals in enzyme activity. **Annals of Clinical and Laboratory Science**, v. 7, n. 2, p. 119–129, 1977.
- RUPP, E.; ZHONG, Q.; ZUMAN, P. Polarographic determination of some pesticides containing nitro group: Application to a study of adsorption on lignin. **Electroanalysis**, v. 4, n. 1, p. 11–18, 1992.
- ŞAHAN, Y.; BASOGLU, F.; GÜCER, S. ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey. **Food Chemistry**, 2007.
- SALAZAR, R. F. S.; DE ALCÂNTARA, M. A. K.; FILHO, H. J. I. Evaluation of sample preparation methods and optimization of nickel determination in vegetable tissues. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, 2011.
- SCHOLZ, F. **Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications**.
- SCHOLZ, F. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. **ChemTexts**, v. 1, n. 4, p. 17, 2015.
- ŠELEŠOVSKÁ-FADRŇÁ, R.; NAVRÁTIL, T.; VLČEK, M. Liquid-Mercury Free Solid Silver Amalgam Electrode – Tool for Electroanalysis of Organic Compounds. **Chem. Anal. (Warsaw)**, 2007.
- SHARMA, A. Low nickel diet in dermatology. **Indian Journal of Dermatology**, 2013.
- SHEN, H. et al. The role of Na⁺, K⁺-ATPase in the hypoxic vasoconstriction in isolated rat basilar artery. **Vascular Pharmacology**, v. 81, p. 53–60, 2016.
- SHI, Z. et al. Association between dietary patterns, cadmium intake and chronic kidney disease among adults. **Clinical Nutrition**, 2018.

- SKOOG, D. a. et al. Fundamentos de Química Analítica. **Fundamentos de Química Analítica**, v. 58, p. 374, 2005.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental**, 2007.
- SMART, G. A.; SHERLOCK, J. C. Nickel in Foods and the Diet. **Food Additives and Contaminants**, v. 4, n. 1, p. 61–71, 1987.
- SMICHOWSKI, P.; LONDONIO, A. The role of analytical techniques in the determination of metals and metalloids in dietary supplements: A review. **Microchemical Journal**, 2018.
- TAHER, M. A. et al. Determination of nickel in water, food, and biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration on modified carbon nanotubes. **Journal of AOAC International**, 2014.
- VYSKOČIL, Vlastimil; BAREK, Jiří. Mercury Electrodes—Possibilities and Limitations in Environmental Electroanalysis. **Critical Reviews In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 39, n. 3, p.173-188, 6 jul. 2009. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10408340903011820>.
- WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. Third Edit ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- YANG, G. et al. Study on the determination of lead, cadmium, mercury, nickel and zinc by a rapid column high-performance liquid chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2005.
- YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, L. Nontoxic electrodes of solid amalgams. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 141–151, 2002.
- ZHOU, M. et al. Ultrasensitive Electroanalysis: Femtomolar Determination of Lead, Cobalt, and Nickel. **Analytical Chemistry**, 2018.
- ZHOU, Q.; XING, A.; ZHAO, K. Simultaneous determination of nickel, cobalt and mercury ions in water samples by solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes as adsorbent after chelating with sodium diethyldithiocarbamate prior to high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, p. 76–81, 2014.
- ZOSKI, C. G. **Ultramicroelectrodes: Design, fabrication, and characterization**Electroanalysis, 2002.
- ZUMAN, P. Electrolysis with a dropping mercury electrode: J. Heyrovský's contribution to electrochemistry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 2001.