

DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE METABISSULFITO

Humberto da Silva Junior; Gutto Raffyson Silva de Freitas; Francisco Régis da Silva Pereira; Robson Fernandes de Farias; Francisco Claudece Pereira.*

Departamento de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte UFRN, Brasil

C P 1524, 59072-970, Natal-RN, Brasil.

() E-mail: claudce@ufrnet.br*

Resumo: O ânion metabissulfito é largamente usado como agente anti-oxidante e preservativo de uma variedade de produtos industrializados. A interação desta espécie com o corante pararosanilina é capaz de promover o rebaixamento da banda de absorção do pigmento na região do visível. Utilizando as melhores condições experimentais, tais como, solução tampão Britton e Robinson, pH 5,0 e corante em $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, foi possível obter uma relação entre concentração de metabissulfito e absorbância, na faixa entre $1,3 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. O limite de detecção foi calculado em $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. A metodologia foi aplicada em amostras reais.

Palavras-chave: metabissulfito, pararosanilina, espectrofotometria.

Introdução

Alguns compostos sulfurados são largamente empregados em distintas áreas da cadeia produtiva, com ação preservativa e anti-oxidante em bebidas do tipo vinhos, cidra, champanhes e cervejas. Também encontra larga aplicação na prevenção do enegrecimento de vegetais e frutas e muito usado para manter as características de abricós, abacate, beterraba, uva, limão, cogumelo, batatas, dentre outros. De forma similar é utilizado como fonte de dióxido de enxofre em formulações farmacêuticas como anestésicos, colírios, soluções tópicas, anti-micótico, nutrição parenteral e injeções. Aplicado nas indústrias de cosméticos, fotográfica e alimentícia; nesta última, atuando como inibidor microbiano, contra leveduras e bactérias em produtos como gelatinas, frutas desidratadas, biscoitos, chocolates, alimentos a base de amido, passas, salames, lingüiça, camarão fresco, etc. Recentemente, algumas substâncias desta ca-

tegoria têm encontrado aplicação como aditivos em preparações minerais e vitaminas [1-4].

Diferentes compostos desta classe têm sido definidos como precursores de SO₂ e, assim, os teores ingeridos destas espécies, expressos como equivalentes de dióxido de enxofre. Uma avaliação da Federation of American Societies for Experimental Biology (FASEB) estima que teores entre 30–100 mg SO₂ não apresentam efeitos adversos aos seres humanos. Em contrapartida, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece como aceitável uma ingestão diária de compostos sulfetados na ordem de 0,7 mg kg⁻¹ expresso como SO₂. Em indivíduos normais, os teores de sulfitos presentes no soro alcançam limites de 4 a 5 nmol L⁻¹. A enzima mitocondrial sulfito oxidase é a responsável pela oxidação do SO₂ a sulfato, que é excretado pela urina [5].

Dentre estes agentes, o metabissulfito (MBS) é um pó branco e cristalino, com odor pungente e caracteriza-se pela sua ação tóxica que

inclui desordem no anticorpo imunoglobulina e processos de dermatites [6-7].

MBS apresenta os mesmos efeitos citotóxicos e genotóxicos observados para o dióxido de enxofre, uma vez que é responsável por aberrações cromossômicas. Possivelmente sua toxicidade está relacionada a perturbações celulares, comprometimento da permeabilidade da membrana e na peroxidação de lipídeos. Em adição, pessoas com alergias e tendências asmáticas devem evitar ingerir alimentos aditivados com MBS e seus precursores, uma vez que MBS induz a broncoconstrição. Numerosos efeitos adversos têm sido atribuídos aos agentes sulfetados, incluindo sintomas de urticárias, pruridos, angiodemas, asma, dores de cabeça, lesões cutâneas, etc., [1, 4, 8-11].

Sais de MBS e correlatos são considerados tóxicos a determinados microorganismos, tais como, fungos e bactérias e, esta propriedade, explorada em diversas áreas a fim de combater estes agentes microbiológicos. Dentre estes, a *Erwinia carotovora* subsp. *Atroseptica* e *Erwinia carotovora* subsp. *carotovora* são responsáveis por consideráveis perdas econômicas na agricultura. O mecanismo de ação destas instituições químicas relaciona-se com a inativação de sistemas enzimáticos nos microorganismos, juntamente com o co-fator tiamina pirofosfato e a co-enzima NAD. Este efeito é capaz de exterminar estas espécies biológicas [12].

De acordo com a literatura o metabissulfito ($S_2O_5^{2-}$) é prontamente convertido a bissulfito (HSO_3^-) em contato com a água [3, 5, 8]. Sob a ação do oxigênio, soluções de MBS são facilmente transformados em outras espécies, tais como, sulfitos, sulfatos, sulfetos e tiosulfatos. Assim, distintas espécies sulfetadas podem estar presentes em matrizes comerciais como subproduto ou produto de decomposição [1].

Métodos analíticos para a determinação de oxianions de enxofre têm sido baseados em técnicas amperométricas [13], quimiluminescência [14], eletroforese capilar [15], polarográficas [16], titulações iodométricas [17], potenciométricas [18] e cromatografia iônica [19]. De uma forma geral, as metodologias empregam sofisticados equipamentos, tratamento prolongado dos padrões e das amostras e não são adequados para aplicações rotineiras [1].

De acordo com a literatura, o corante pararosnilina (P) tem encontrado largo emprego na análise quantitativa das mais variadas espécies, tais como, SO_2 [20-25], alguns compostos orgânicos [26-37] e espécies como bromato [38, 39], brometo [40] e alguns metais [41, 42].

Diante do exposto e, considerando a importância no desenvolvimento de métodos analíticos capazes de monitorar MBS, o presente trabalho exhibe uma nova sistemática baseada na reação do MBS com o corante P (cloridrato de benzenoamina 4-(4-aminofenil)(4-imino-2,5-ciclohexadiano-1-ilideno)-metil; também conhecido como paramagenta, magenta ou fucsina básica (CAS 569-61-9), cuja fórmula é mostrada na Figura 1. A metodologia permite a determinação espectrofotométrica de MBS na região visível do espectro eletromagnético.

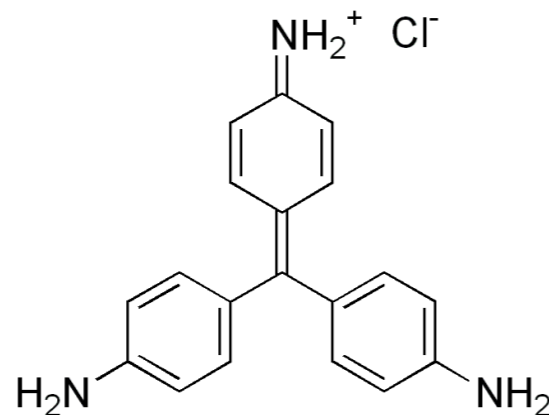


Figura 1. Fórmula estrutural da pararosanilina.

Materiais e métodos

Equipamentos

Espectrofotômetro UV-VIS 1650 PC da marca Shimadzu. Todos os experimentos foram conduzidos com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. Para a preparação das soluções de trabalho foi empregada uma balança analítica da marca Marte Mict. Os valores de pH das soluções foram ajustados com um pHmetro da marca Mar-

coni PA200, modelo RS232. Antes de seu uso, o eletrodo combinando de vidro foi previamente calibrado com as soluções fornecidas pelo fabricante.

Reagentes

Metabissulfito de sódio (Merck), corante pararosanilina (Merck), ácido acético (Vtec), ácido fosfórico (Merck), ácido bórico (Merck) e hidróxido de sódio (Merck). Todos os reagentes de grau analítico.

Procedimentos experimentais

Soluções tampão Britton e Robinson (B-R) foram obtidas através da mistura dos ácidos acético, fosfórico e bórico. O pH das soluções, no intervalo de 2 a 12, foi ajustado pela adição de hidróxido de sódio. Soluções do corante e metabissulfito de sódio foram obtidas através da dissolução dos sais diretamente em água. Todas as soluções foram preparadas utilizando água bidestilada.

Dois matrizes foram analisadas: um espumante do tipo sidra Cereser, facilmente encontrado em qualquer supermercado do país e amostras coletadas nos tanques de cultivo de camarão (carcinicultura) existentes no Estado do Rio Grande do Norte. Alíquotas das amostras foram adicionadas a balões volumétricos contendo 1×10^{-4} mol L^{-1} do corante, em solução tampão B-R pH 5,0, e analisadas diretamente sem qualquer tratamento.

Resultados e discussão

O comportamento espectrofotométrico do ânion MBS foi investigado em amplo intervalo de pH (2,0 a 12,0) em solução tampão B-R. O analito apresenta um único e bem definido pico em 277 nm (em pH 2,0) que aumenta em função dos incrementos de MBS (Figura 2A). Com o aumento nos valores de pH observa-se uma vertiginosa queda do sinal a partir de pH 2,0, com total

supressão em $pH \geq 4,0$ (Figura 2B). Em adição, o monitoramento direto da espécie somente pode ser realizado em altos valores de concentração.

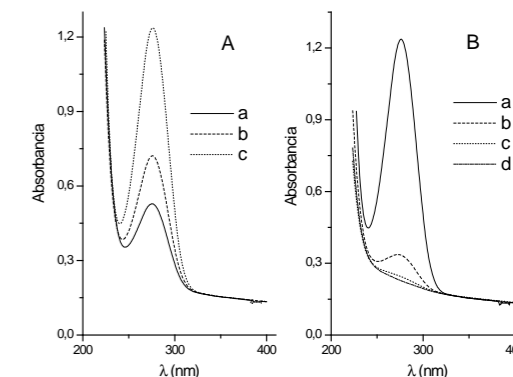


Figura 2A. Espectros de absorção molecular de MBS em solução tampão B-R pH 2,0. Curvas: (a) $MBS = 1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} ; (b) $MBS = 2,5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} ; (c) $MBS = 5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . Figura 2B: Efeito do pH sobre o sinal de $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de MBS em tampão B-R. Curvas: (a) pH 2,0; (b) pH 3,0; (c) pH 4,0 e (d) pH 5,0.

Por outro lado, soluções de 5×10^{-5} mol L^{-1} do corante P exibem três bandas de absorção centradas em 1 545 nm (pico A), 1 290nm (pico B) e 1 248 nm (pico C) (Figura 3). O pico da região do visível é extremamente dependente das variações de pH. O sinal permanece ligeiramente constante em valores de $2,0 \leq pH \leq 5,0$, seguindo de acentuado decréscimo e extinção em $pH \geq 8,0$. Este comportamento está associado a desprotonação da estrutura quinoidal de P, e o deslocamento da dupla ligação do carbono central, a fim de recompor o sistema p do corante (Figura 1) [43].

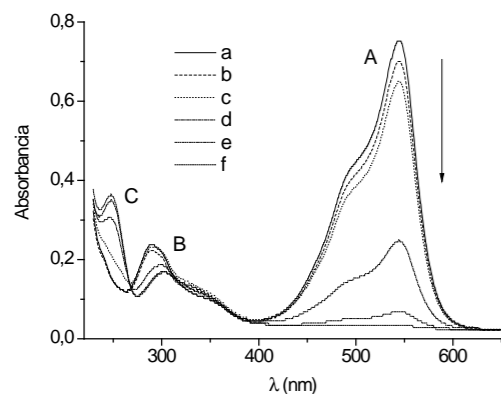


Figura 3. Espectros de absorção UV-Vis de 5×10^{-5} mol L⁻¹ de P em solução tampão B-R. Curvas: (a) pH 3,0; (b) pH 4,0; (c) pH 5,0; (d) pH 6,0; (e) pH 7,0 e (f) pH 8,0.

A seguir avaliou-se o efeito da mistura do corante P com o MBS em solução tampão B-R pH 4,0. Para este estudo fixou-se a concentração de P em 8×10^{-5} mol L⁻¹ e adições de MBS no intervalo de concentração entre 5×10^{-5} a 5×10^{-4} mol L⁻¹. Os resultados são mostrados na Figura 4.

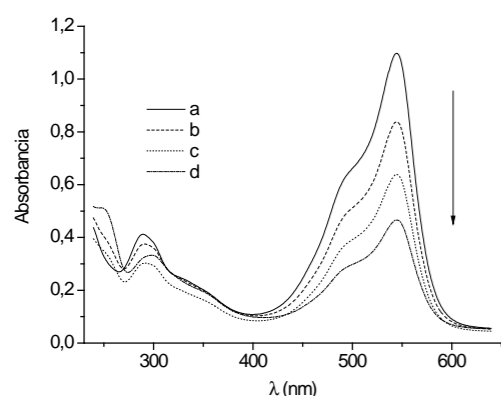


Figura 4. Espectros de absorção UV-Vis para a mistura de 8×10^{-5} mol L⁻¹ de P com MBS em solução tampão B-R pH 4,0. Curvas: (a) 0,0 de MBS; (b) adição de 5×10^{-5} mol L⁻¹ de MBS; (c) adição de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de MBS e (d) adição de 5×10^{-4} mol L⁻¹ de MBS.

Os espectros mostram que, a banda correspondente a absorção da função quinoidal de P, diminui sua altura em função dos incrementos na concentração de MBS.

De acordo com a literatura, a interação de substâncias sulfuradas como o corante P, ocorre por uma reação de adição, no qual, a dupla ligação quinoidal do corante, sofre uma cisão e incorpora a espécie inorgânica através da ligação com o átomo de enxofre no carbono central de P, provocando a descoloração do pigmento [44, 45].

O efeito da mudança nos valores de pH, sobre o sinal da mistura de P com MBS, foi avaliado mantendo-se a concentração de P fixa em 8×10^{-5} mol L⁻¹ e adições de MBS no intervalo de concentração entre 5×10^{-5} mol L⁻¹ a 5×10^{-4} mol L⁻¹. O estudo foi conduzido em solução tampão B-R e os resultados mostrados na Figura 5.

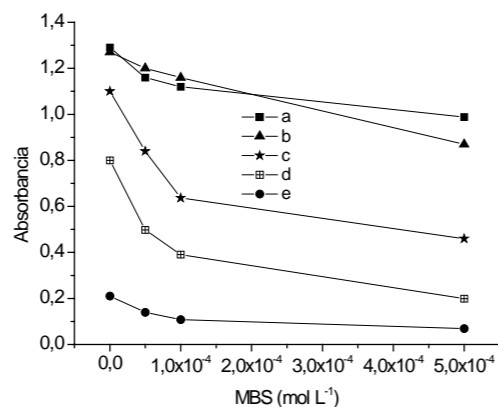


Figura 5. Efeito do pH sobre o sinal de absorbância obtido da mistura de 8×10^{-5} mol L⁻¹ de P e adições de MBS no intervalo de 5×10^{-5} a 5×10^{-4} mol L⁻¹ em solução tampão B-R. Curva: (a) pH 2,0; (b) pH 3,0; (c) pH 4,0; (d) pH 5,0 e (e) pH 6,0.

Em todos os valores de pH investigados, a adição de MBS provoca a queda do sinal do pigmento a partir da primeira alíquota de MBS. Adições posteriores do analito confirmam o decaimento do sinal do corante.

A influencia no aumento na concentração de MBS sobre o sinal de P foi avaliado em valores de pH 4,0 e 5,0 em distintas concentrações do pigmento. Em pH 4,0, independentemente da con-

centração fixa de P utilizada, a curva de absorbância em função da crescente concentração de MBS, apresenta uma resposta de decaimento de segunda ordem, mostrando comportamento anômalo. Em valor de pH 5,0 diversas concentrações de P foram testadas e, a melhor condição de análise de MBS, foi estabelecida quando se fixa a concentração de P em 1×10^{-4} mol L⁻¹. Nestas condições, foi possível a construção de uma curva analítica para MBS, de acordo com a Figura 6.

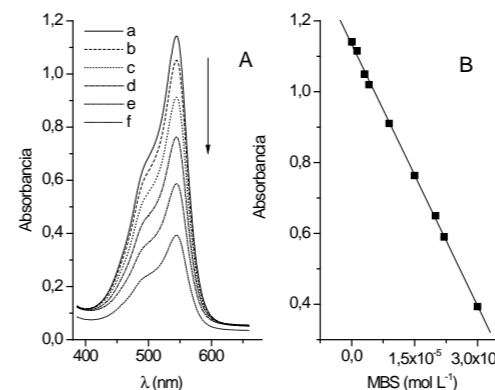


Figura 6A. Espectros de absorção UV-Vis da mistura 1×10^{-4} mol L⁻¹ de P em tampão B-R pH 5,0 e adições de MBS. Curvas: (a) 0,0 de MBS, (b) $3,1 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de MBS, (c) $9,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de MBS, (d) $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de MBS, (e) $2,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de MBS e (f) $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de MBS. Figura 6B: Curva analítica

para MBS obtida a partir de 6A.

Os espectros da Figura 6A mostram que o pico da região do visível, correspondente a absorção de P, decresce à medida que aumenta a concentração de MBS. Uma relação linear foi observada em toda a faixa de concentração de MBS investigada, expressa pela relação:

$$Y = 1,13 - 2,46 \times 10^4 [MBS], R = 0,9995, n = 9 \quad (1)$$

onde [MBS] = concentração de MBS (mol L⁻¹), R = coeficiente de correlação e n = número de medidas. O limite de detecção foi estimado em 5×10^{-7} mol L⁻¹ através da relação sinal ruído (n=5) [46, 47].

A metodologia foi testada quanto a possíveis interferentes. Para uma concentração fixa do corante em 1×10^{-4} mol L⁻¹ em tampão B-R pH 5,0, foram adicionadas alíquotas de 1×10^{-4} mol L⁻¹, 2×10^{-4} mol L⁻¹ e 3×10^{-4} mol L⁻¹ das espécies Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻ e SCN⁻. Nenhuma interferência foi observada para estas condições experimentais.

A aplicação do método foi realizada em amostras de espumante (champanhe) comercial e águas de tanques de criação de camarão. Utilizando a equação da curva analítica em (I), em conjunto com as melhores condições experimentais, foi possível obter os resultados mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de concentração de MBS encontrados nas amostras analisadas.

Amostra	MBS (mol L ⁻¹)	Desvio-padrão (*) [46, 47]
Espumante (Sidra)	$3,82 \times 10^{-4}$	± 0,25
Águas de criação de camarão	$8,18 \times 10^{-5}$	± 0,22

(*) n = 5 medidas.

Conclusões

A interação do MBS com o corante paraosnilina permite o monitoramento espectrofotométrico deste ânion, em matrizes que apresentam relativa complexidade, devido o grande número de constituintes existentes nestes meios. Nenu-

ma interferência foi constatada nas amostras estudadas, e as medidas podem ser realizadas sem a necessidade de tratamentos prévios. MBS pode ser detectado em valores de concentração tão baixo quanto 5×10^{-7} mol L⁻¹, em solução tampão B-R, em valor de pH 5,0 na presença de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de P, como melhores condições de trabalho.

Abstract: Metabisulfite anion is widely used as an antioxidant agent and preservative of a number of industrialized products. The interaction of this agent with pararosaniline dye can reduce the absorption band of the pigment within the visible area. From the best experimental conditions such as Britton-Robinson buffer solution, pH 5.0, and dye in a solution of 1.0×10^{-4} mol L⁻¹, it was possible to obtain a relation between concentration of metabisulfite and absorbance in a range from 1.3×10^{-6} mol L⁻¹ to 3.0×10^{-5} mol L⁻¹. The detection limit was calculated in 5.0×10^{-7} mol L⁻¹. The methodology was applied on real samples.

Keywords: Metabisulfite, Pararosaniline, Spectrophotometry.

Referências

- [1] M. Novakova, L. Krivankova, M. Bartos, V. Urbanova, K. Vytras, *Talanta*, 74 (2007) 183.
- [2] F. N. A. Lopez, J. B. Gallego, M. C. D. Quintana, A. G. Fernandez, *LWT*, 41 (2008) 551.
- [3] V. Madan, S. L. Walker, M. H. Beck, *Contact Dermatitis*, 57, (2007) 173.
- [4] M. Steiner, A. Scaife, S. Semple, G. Hulks, J. G. Ayres, *Occupational Medicine*, 58 (2008) 545.
- [5] O. Elmas, M. Aslan, S. Caglar, N. Derin, A. Agar, Y. Aliciguzel, P. Yargıçoglu, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 42 (2005) 77.
- [6] L. Stingeni, L. Bianchi, P. Lisi, *Contact Dermatitis*, 60 (2009) 52.
- [7] B. Jankovic, S. Mentus, M. Jankovic, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2008) 1923.
- [8] S. Heshmati, H. I. Maibach, *Contact Dermatitis*, 41 (1999) 166.
- [9] A. Kayraldiz, M. Topaktas, *Russian Journal of Genetics*, 43(8) (2007) 905.
- [10] E. Rencüzogullari, H. B. Pila, A. Kayraldiz, M. Topaktas, *Mutation Research*, 490 (2001) 107.
- [11] T. J. Avis, M. Michaud, R. J. Tweddell, *Applied and Environmental Microbiology*, 73(9) (2007) 2820.
- [12] E. S. Yaganza, D. Rioux, M. Simard, J. Arul, R. J. Tweddell, *Applied and Environmental Microbiology*, 70(11) (2004) 6800.
- [13] M. S. M. Quintino, K. Araki, H. E. Toma, L. Angnes, *Talanta*, 68 (2006) 1281.
- [14] D. Y. He, Z. J. Zhang, Y. Huang, *Anal. Lett.* 38 (2005) 563.
- [15] G. Jankovskiene, Z. Daunoravicius, A. Padaruskas, *J. Chromatogr. A*, 934 (2001) 67.
- [16] M. L. Carvalho, G. Schwedt, *Anal. Chim. Acta*, 436 (2001) 293.
- [17] L. Brown, L. Szekeres, *Talanta*, 26 (1979) 414.
- [18] B. Meyer, M. Ospina, L. P. Peter, *Anal. Chim. Acta*, 117 (1980) 301.
- [19] P. L. Hildini, S. Cavalli, A. Trifiro, *J. Chromatogr.* 789 (1997) 529.
- [20] M. Kass, A. Ivaska, *Analytica Chim. Acta*. 449 (2001) 189.
- [21] M. A. Segundo, A. O. S. S. Rangel, *Analytica Chim. Acta*, 427 (2001) 279.
- [22] M. A. Segundo, A. O. S. S. Rangel, A. Cladera, V. Cerda, *Analyst*, 125 (2000) 1501.
- [23] H. Vekisquez, H. Ramfrez, J. Dfaz, M. G. Nava, B. S. Borrego, J. Morales, *Journal of Chromatography A*, 739 (1996) 295.
- [24] K. Irgum, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1335.
- [25] S. K. Goyal, *Environmental Monitoring and Assessment*, 120 (2006) 461.
- [26] M. Wahbi, H. Abdine, M. A. Koranyand, M. H. A. Hay, *Analyst*, 103 (1978) 876.
- [27] M. C. Wu, C. M. Jiang, Y. Y. Ho, S. C. Shen, H. M. Chang, *Food Chemistry*, 100 (2007) 412.
- [28] J. M. B. Sendra, S. Pescarolo, L. C. Rodríguez, A. M. G. Campaña, E. M. A. López, *Fresenius J. Anal. Chem.* 369 (2001) 715.
- [29] L. G. Gracia, M. D. L. Castro, *Analyst*, 124 (1999) 1119.
- [30] W. J. Groah, J. Bradfield, G. Gramp, R. Rudzinski, G. Heroux, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 117.
- [31] P. E. Georghiou, L. Harlick, L. Winsor, D. Snow, *Analytical Chemistry*, 55(3) (1983) 567.
- [32] R. R. Mlksch, D. W. Anthon, L. Z. Fanning, C. D. Hollowell, K. Revzan, *J. Glanville, Anal. Chem.* 53 (1981) 2118.
- [33] L. T. Gibsona, W. J. Kerra, A. Nordona, J. Reglinskia, C. Robertsona, L. Turnbulla, C. M. Watt, A. Cheungb, W. Johnstoneb, *Analytica Chim. Acta*, 623 (2008) 109.
- [34] Q. Li, P. Sritharathikhum, M. Oshima, S. Motomizu, *Analytica Chim. Acta*, 612 (2008) 165.
- [35] Y. Y. Maruo, J. Nakamura, M. Uchiyama, M. Higuchi, K. Izumi, *Sensors and Actuators B*, 129 (2008) 544.
- [36] S. K. Dangwal, S. Mithavkar, *Ann Occup. Hyg.* 39(1) (1995) 115.
- [37] E. Chirila, I. Carazeanu, S. Dobrinias, *Talanta*, 53 (2000) 271.
- [38] M. Achilli, L. Romele, *Journal of Chromatography A*, 847 (1999) 271.
- [39] L. Romele, M. Achilli, *Analyst*, 123 (1998) 291.
- [40] J. F. Goodwin, *Clinical Chemistry*, 17(6) (1971) 544.

- [41] P. P. W. West, J. K. Carlton, *Analytical Chemistry*, 27 (1949) 1055.
- [42] P. W. West, E. S. Amls, *Industrial and Engineering Chemistry*, 18(6) (1946), 400.
- [43] M. M. Kosanic, J. S. Trickovic, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149 (2002) 247.
- [44] Vogel, A. *Química Analítica Qualitativa*, Mestre Jou, São Paulo, SP, 1981.
- [45] P. K. Dasgupta, K. DeCesare, J. C. Ullrey, *Anal. Chem.* 52 (1980) 1912.
- [46] HARRIS, D. C., *Análise Química Quantitativa*, LTC editora, Rio de Janeiro RJ, 2001.
- [47] SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Ed. Harcourt College Publishing, 7ed, 1997.