

Cleber Antônio Lindino<sup>1</sup>  
Luciane de Lima Pelaquim<sup>2</sup>  
Maycon Diniz Previatto<sup>2</sup>

**DETERMINAÇÃO DE IODATO EM SAL  
CULINÁRIO COM TÉCNICA  
AMPEROMÉTRICA**

**RESUMO** : O objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica amperométrica, utilizando eletrodos não convencionais, à determinação de iodato em sal de cozinha. Os sensores eletroquímicos são especialmente interessantes devido à sua simplicidade experimental, à sua sensível detectabilidade e a seu baixo custo. Aplicou-se um potencial de 0,1 V *vs* Ag/AgCl sobre um eletrodo de ouro construído a partir de CDs regraváveis e mediu-se a corrente resultante da adição de soluções padrões de iodato de potássio. O tempo de resposta após adição de cada alíquota da amostra ou padrão foi de quatro segundos. O desvio relativo entre as medidas em seqüência de solução de iodato em amostra de sal sintética foi de 0,93% para a concentração de  $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados mostram que o método desenvolvido pode ser utilizado na determinação de iodato em amostra de sal culinário de modo rápido, confiável, de baixo custo, com diminuição significativa na geração de resíduos químicos.

**PALAVRAS-CHAVE** : Iodato; “CDtrodos”; Amperometria.

Data de recebimento: 02/11/05. Data de aceite para publicação: 04/01/07.

1 Químico. Professor Adjunto do Curso de Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus de Toledo. Endereço eletrônico: lindino@unioeste.br.

2 Acadêmicos do Curso de Química da Unioeste – Campus de Toledo.

**SUMMARY:** The objective of this work was to apply the amperometric technique, for the determination of iodate in table salt, using non-conventional electrodes. The use of electrochemical sensors is especially interesting due to its simplicity, sensitivity and low cost. A potential of 0.1 V *vs* Ag/AgCl was applied on a gold electrode made from CD-Rs, and the current generated after the addition of standard solutions of KClO<sub>3</sub> was measured. The response time after the addition of each aliquot of the sample or standard was of four seconds. The relative deviation between the measures in a sequence of iodate solution, in a synthetic sample of salt, was of 0.93 % for the concentration of  $4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. The results show that the proposed method can be used for determining the iodate in samples of table salt in a fast and reliable way, with low cost and with significant decrease in the generation of chemical residues.

**KEYWORDS:** Iodate; CDtrodes; Amperometry.

## 1. INTRODUÇÃO

Um sensor químico pode ser definido como um sistema que fornece informações contínuas sobre o ambiente. Idealmente, um sensor químico gera um tipo de resposta que está diretamente relacionada com a quantidade das espécies químicas em estudo. Todo sensor químico consiste de um transdutor, que transforma a resposta em um sinal detectável em instrumentos modernos, e uma camada quimicamente seletiva, que isola a resposta de um analito de seu ambiente próximo (STRADIOTTO et al., 2003). Em comparação aos sensores térmicos, óticos ou de massa, os sensores eletroquímicos são especialmente atrativos devido à sua simplicidade experimental, à sua acentuada detectabilidade e ao baixo custo, tornando a eletroanalítica um importante instrumento de análise nos mais diversos campos (ambiental, farmacêutico e industrial) (SKOOG et al., 2006).

Dentre os métodos eletroanalíticos, pode-se destacar a potenciometria utilizando eletrodos íon-seletivos, a amperometria e a voltametria cíclica.

A voltametria cíclica consiste da ciclagem entre intervalos definidos de potencial a uma velocidade de varredura linear constante em um sistema de três eletrodos: o eletrodo de trabalho, onde as reações irão ocorrer; o eletrodo de referência, com potencial fixo; e o eletrodo auxiliar, utilizado para captar a corrente gerada. A aplicação de um potencial programado e controlado gera uma resposta de corrente (entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar) em função do potencial aplicado (entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho).

A corrente que é observada corresponde às mudanças na capacitância da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo de trabalho quando o potencial é alterado. À medida que este potencial é alterado, a corrente aumenta exponencialmente, consumindo as espécies nas proximidades do eletrodo. Esta corrente não aumenta indefinidamente, mas atinge um valor máximo, que é limitado pelo transporte de massa nas proximidades do eletrodo. Quando a varredura de potencial é invertida, os produtos formados na superfície do eletrodo são transformados através de processos de redução ou oxidação dependendo do sentido de varredura de potenciais. Se a medida é baseada na corrente limite sob um potencial constante aplicado e a concentração das espécies em solução está relacionada com a corrente, a técnica é denominada amperometria. Dispositivos amperométricos são células eletroquímicas completas e a técnica amperométrica é denominada como sensor amperométrico (SKOOG et al., 2006).

Outra grande vantagem das técnicas eletroquímicas é o baixo consumo de reagentes que propicia menor custo nas análises e pequeno impacto ambiental causado pelos resíduos químicos gerados. Assim, é possível sua utilização na determinação de componentes em alimentos e medicamentos com rapidez e confiabilidade.

O iodo é um elemento essencial na alimentação humana, sendo também muito utilizado na área farmacêutica e hospitalar como um anti-séptico de aplicação externa. A deficiência de iodo é a principal causa evitável de dano cerebral em fetos e crianças, assim como de retardo do desenvolvimento psicomotor. A carência de iodo provoca o bócio e o cretinismo, afetando o desenvolvimento intelectual e físico. Desde o início do século XX (década de 20), a estratégia empregada para a suplementação de iodo à população tem sido a sua adição em sal comestível (NIMER, 2002). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária determinou que somente será considerado próprio para consumo o sal que contiver teor igual ou superior a vinte miligramas até o limite máximo de 60 miligramas de iodo por quilograma de produto, elevando a importância da determinação e controle do teor deste aditivo em sal (BRASIL, 2003).

A metodologia oficial para determinação de iodato em sal culinário, adotada no Brasil (ADOLFO LUTZ, 2006), utiliza a titulação de oxi-redução com tiosulfato de sódio. Apesar de a técnica titrimétrica ser geralmente precisa, é demorada, não seletiva e, por isso, sujeita a interferências, gerando também uma quantidade apreciável de resíduos químicos. Algumas técnicas eletroanalíticas, ou aquelas que têm como princípio a oxi-redução, foram utilizadas para a determinação de iodato

em diferentes amostras, mas tendem a ser complexas e a utilizar material com custo elevado (DOBCNIK et al., 1996; LUTHER et al., 1988; MALON et al., 2003; YOSYPCHUK & NOVOTNY, 2002; YAQOUB et al., 2006). A proposta deste trabalho é utilizar eletrodos não-convencionais de baixo custo juntamente com a técnica amperométrica, para permitir melhor seletividade com o objetivo de reduzir o tempo de análise e a geração de resíduos químicos.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O CDtrodo foi construído a partir de CDs regraváveis disponíveis comercialmente utilizando-se um pedaço de base de policarbonato de outro CD que foi colada na superfície do CD regravável que, ao secar, foi retirada, juntamente com o filme fino de ouro. Inseriu-se um fio de cobre para o contato elétrico e a área do eletrodo de trabalho foi delimitada com a aplicação de um filme de acetato de celulose isolante. Estes eletrodos foram avaliados quanto ao seu desempenho eletroquímico através de medidas de voltametria cíclica em meio de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e foram utilizados nas medidas de iodato por amperometria.

Para as medidas eletroquímicas, utilizou-se um potenciostato Microquímica MQPG-01 e um célula eletroquímica com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl  $3 \text{ mol L}^{-1}$  e auxiliar de fio de platina, com os quais foram realizados os testes do CDtrodo para determinação do iodato. Para os testes com o iodato aplicou-se um potencial de  $0,1 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$  sobre o CDtrodo e mediu-se a corrente catódica gerada.

O eletrodo foi testado primeiramente com uma solução de  $\text{KIO}_3$  (Merck), com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte. Em seguida, para a determinação do iodato em sal culinário, foi utilizada a técnica de adição padrão com uma solução padrão de iodato de potássio na concentração de  $1,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Amostras sintéticas de sal culinário foram preparadas com NaCl (Merck) na proporção de 10 g em 100 mL de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , contendo quantidades conhecidas de iodato de potássio. As amostras de sal culinário de uma mesma marca foram coletadas no comércio local e utilizadas nos testes em triplicatas. Todos os reagentes utilizados foram de pureza grau para análise e a água utilizada foi destilada e purificada por troca iônica.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a fotografia do CDtrodo construído e utilizado neste trabalho.



FIGURA 1 - Fotografia do CDtrodo. A) Película de ouro; B) Fio de cobre.

Para caracterizar o CDtrodo e verificar sua resposta eletroquímica em meio de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sem adição de iodato, utilizou-se a voltametria cíclica, cujo resultado pode ser observado na Figura 2.

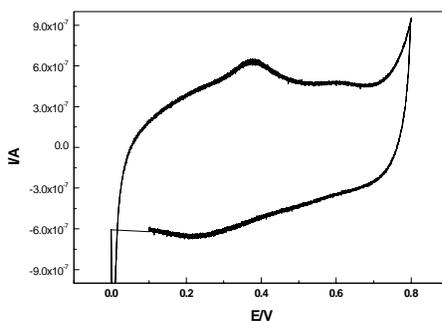


FIGURA 2 - Resposta eletroquímica do CDtrodo em solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ; temperatura de  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O voltamograma da Figura 2 mostra que o CDtrodo apresenta resposta eletroquímica na faixa de potencial estudado, com baixo ruído elétrico e baixa corrente residual e, por isso, indicando ser adequado para as medidas amperométricas.

A Figura 3 mostra a resposta amperométrica característica das medidas por adição padrão como CDtrodo. Utilizou-se amostra sintética de sal culinário.

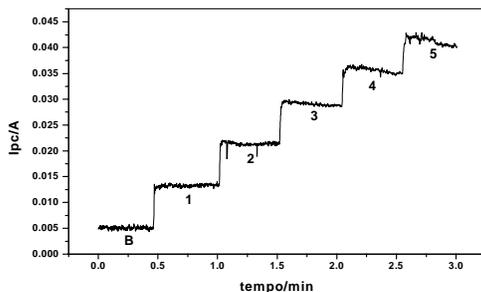


FIGURA 3 - Resposta do Cdtrodo a adições sucessivas de solução padrão de iodato  $1,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em solução sintética de sal culinário. Potencial aplicado de 0,1 V. Temperatura de  $25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . B = branco (solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). 1 = amostra sintética de sal culinário; 2-5 = adição de 300 mL de solução padrão de iodato.

A Figura 3 mostra que a resposta do sensor amperométrico a adições de padrão de iodato é rápida (em torno de quatro segundos), possui linearidade e estabilidade do sinal adequados para a determinação de iodato.

A Figura 4 mostra a curva analítica da resposta do CDtrodo a variações na concentração de iodato em solução sem sal culinário, em testes preliminares.

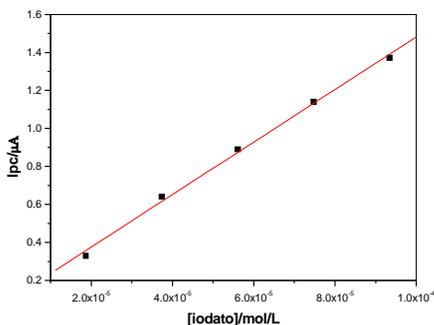


FIGURA 4 - Curva analítica da resposta do Cdtrodo à concentração de iodato sem sal culinário. Adições de 200 mL de solução padrão de iodato  $1,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Potencial aplicado de 0,1 V (Ag/AgCl); temperatura de  $25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A Figura 4 mostra que o eletrodo apresenta resposta linear com coeficiente de correlação de 0,9975, indicando que o método pode ser utilizado na determinação de iodato. Em seguida, realizou-se a mesma medida utilizando-se amostra sintética de sal culinário com adição de iodato na quantidade de 40,0 mg/kg de sal.

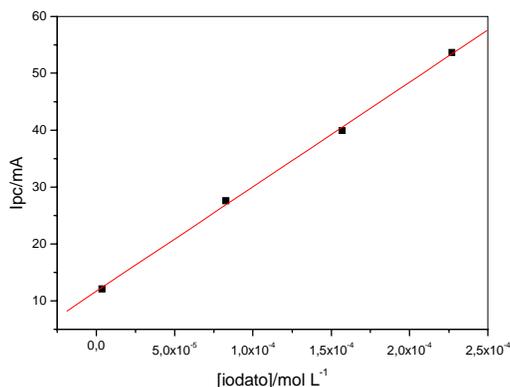


FIGURA 5 - Curva analítica da resposta do Cdtrodo de ouro ao iodato em amostra sintética de sal culinário. Temperatura de 25,0 °C. Adições de 200 mL de solução padrão de iodato  $1,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A curva analítica apresenta coeficiente de correlação de 0,9995 e equação da reta como  $y = 11,68925 + 183772,7224 x$ . O valor de iodato encontrado pelo método proposto foi de 38,8 mg/kg, indicando um fator de recuperação de 97% em relação ao iodato adicionado.

Determinou-se o teor de iodato em amostras de sal culinário comercial por meio do método proposto e do método oficial do Instituto Adolfo Lutz, que utiliza a titulação de oxi-redução (ADOLFO LUTZ, 2006). Os resultados obtidos mostram um desvio relativo entre o método proposto e o oficial de 5,6% indicando que há ainda um pequeno efeito de matriz das amostras comerciais pelo método proposto, que precisa ser otimizado. Este efeito de matriz pode ser devido à presença de aditivos como antiemectantes ou conservantes no sal. Um destes aditivos é o hexacianoferrato de potássio, que pode estar interferindo nos processos redox do iodato no momento da determinação amperométrica. A análise das amostras pelo método proposto indicou o teor de  $36,0 \text{ mg} \pm 1$  de iodato por kg de sal, valor este compatível com a resolução emitida pela ANVISA (entre 20 e 60 mg/kg) (BRASIL, 2003). Não há dados do fabricante para comparação.

A curva analítica característica desta medida pode ser vista na Figura 6. A curva analítica apresenta coeficiente de correlação de 0,9982 e equação da reta como  $y = 9,4327 \times 10^{-4} + 166,05712 x$ .

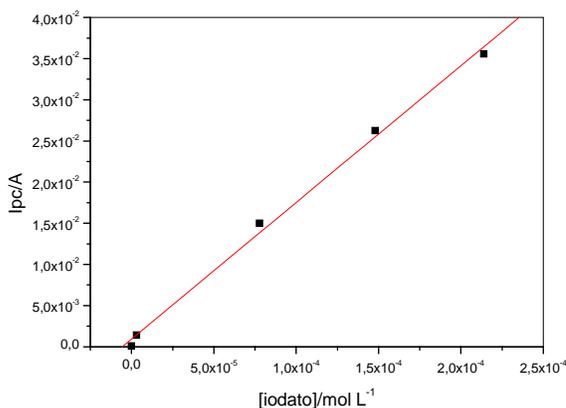


FIGURA 6 - Curva analítica da resposta do Cdtrodo de ouro ao iodato em amostra de sal culinário comercial. Adições de 200 mL de solução padrão de iodato  $1,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Temperatura de  $25,0^\circ\text{C}$ .

A metodologia adotada permite a determinação de iodato em sal culinário na faixa de concentração entre  $5,0 \times 10^{-5}$  e  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com coeficiente de correlação acima de 0,99. As medidas mostraram boa estabilidade, com baixo ruído de fundo e desvio relativo para repetitividade menor que 1% para a concentração de iodato em amostra sintética de sal culinário de  $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O limite de detecção para o iodato foi estabelecido em  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O eletrodo apresenta um tempo de resposta de quatro segundos, com estabilização do sinal no máximo em 30 segundos.

O método apresenta um desvio nas medidas de 5,6% comparado ao método oficial. Este desvio pode ser devido aos componentes adicionados pelo fabricante no sal. Há, contudo, grandes vantagens neste método, vantagens devidas à rapidez na análise e ao baixo consumo de reagentes, que gera igualmente um baixo nível de resíduos químicos, contribuindo assim para o desenvolvimento de um método baseado no conceito de Química Limpa ou ambientalmente correta.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o método desenvolvido pode ser utilizado na determinação de iodato em amostra de sal culinário de modo rápido confiável, de baixo custo, com diminuição significativa na geração de resíduos químicos.

#### 5. REFERÊNCIAS

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 130 de 26 de maio de 2003.

DOBCNIK, D.; STAJULEC, J.; GOMISCHEK, S. Preparation of an iodide ion-selective electrode by chemical treatment of a silver wire. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 354, n. 4, p. 494-496, 1996.

LUTHER, G. W.; SWARTZ, C. B.; ULLMAN, W. J. Direct determination of iodide in seawater by cathodic stripping square wave voltametry. **Anal. Chem.**, v. 60, p. 1721-1724, 1988.

MALON, A.; RADU A.; QIN, W.; QIN, Y.; CERESA, A.; MAJ-ZURAWSKA; BAKKER, E.; PRESTSHC, E. Improving the detection limit of anion-selective electrodes: an iodide-selective membrane with a nanomolar detection limit. **Anal. Chem.**, v. 75, p. 3865-3871, 2003.

NIMER, M.; SILVA, M. E.; OLIVEIRA, J. E. D. Associações entre iodo no sal e iodúria em escolares, Ouro Preto, MG. **Revista de Saúde Pública**, v. 36, n. 4, 2002.

Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para a análise de alimentos**. Vol. I. 4. ed. São Paulo; 2006.

SKOOG, D. A; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Trad. Marco Tadeu Grassi. São Paulo: Pioneira Thomsom Learning, 2006. 999 p.

STRADIOTTO, N. R.; YAMADA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in Analytical Chemistry. **J. Bras. Chem. Soc.**, v. 24, n. 2, p. 159-173, 2003.

YAQOOB, M.; ATIQ-UR-REHMAN; WASEEM, A.; NABI, A. Determination of iodide using flow injection with acidic potassium permanganate chemiluminescence detection. *Luminescence*, v. 21, n. 4, p. 221-225, 2006.

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNY, L. Determination of iodates using silver solid amalgam electrodes. *Electroanalysis*, v.14, n. 15-16, p. 1138-1142, 2002.

**V A R I A**  
**S C I E N T I A**

Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

REVISTA VARIA SCIENTIA

Versão eletrônica disponível na internet:

[www.unioeste.br/saber](http://www.unioeste.br/saber)