

DETERMINAÇÃO DE BROMO E IODO EM CAMARÃO POR ICP-MS APÓS DIFERENTES PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

HARTWIG, Carla de Andrade¹; FERREIRA, Lizângela Rosa¹; SANTOS, Luciana Azevedo¹; COSTA, Vanize Caldeira¹; MÜLLER, Aline Hermes²; MESKO, Márcia Foster¹

¹Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria.

carlahartwig@yahoo.com.br;

marciamesko@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

Alguns elementos químicos essenciais ao organismo humano podem apresentar toxicidade, se administrados em concentrações elevadas. Um exemplo é o iodo (I) considerado elemento-traço essencial à saúde humana, devido a sua contribuição na síntese dos hormônios tireoidianos, e cuja falta no organismo humano promove os distúrbios de deficiência de iodo (IDD), em especial a doença do bócio. Entretanto, se ingerido em excesso, o iodo pode ocasionar problemas patológicos graves, relacionados ao desequilíbrio da tireóide (WHO, 1996).

Segundo a Organização Mundial da Saúde, a ingestão média diária de iodo recomendada para a população é de 100-150 $\mu\text{g dia}^{-1}$, sendo este um nível adequado para manter a função normal da glândula tireóide (WHO, 1996). Cabe destacar que as principais fontes alimentares de iodo são os peixes de água salgada, bacalhau, camarão, frutos do mar, moluscos, ostras e sardinha, seguidos de legumes, algumas frutas, leite e seus derivados (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2008).

O bromo (Br), por sua vez, pode ser considerado um elemento químico de essencialidade duvidosa, com mecanismo de ação ainda desconhecido (ROMARÍS-HORTAS et al., 2011). Entretanto, VOBECKY et al. (1996) descreveu que o elemento pode interferir no transporte de iodo para a glândula tireóide, o que poderia inibir a função da mesma.

Segundo VAN DOKKUM et al. (1989) acredita-se que doses diárias de 8 mg dia^{-1} de Br sejam adequadas a jovens adultos. Essa dose pode ser alcançada pela ingestão de grãos, nozes, sal do mar, mariscos e pães, já que estes alimentos são conhecidamente fontes importantes de bromo (KOHLMEIER, 2003).

As conseqüências da deficiência de bromo no organismo humano ainda são incertas, mas problemas relacionados a retardo de crescimento e insônia são relatados. Este último fator é mais evidenciado em pacientes de hemodiálise, os quais têm uma significativa parcela deste elemento reduzida de seu sangue durante o tratamento. Todavia, a ingestão excessiva de Br pode causar dores de cabeça, broncoespasmos, distúrbios gastrointestinais, fadiga, tolerância reduzida a exercícios, entre outros (KOHLMEIER et al., 2003).

Para a quantificação de um elemento químico de maneira exata, deve-se considerar em especial a etapa de preparo de amostras, a qual tem a finalidade de converter a amostra em uma forma adequada para que a espécie química de interesse seja determinada. O preparo da amostra pode ser considerado um passo crítico em uma análise química quantitativa, tendo em vista que, geralmente, se trata da etapa mais demorada, de maior custo, e mais sujeita a

erros, os quais frequentemente limitam a exatidão que pode ser alcançada na análise (KRUG; NÓBREGA, 2010). Neste sentido, é de fundamental importância que se utilizem procedimentos de preparo de amostras que associem simplicidade, baixo custo, e rapidez, sem que ocorram perdas de exatidão nas determinações dos analitos de interesse, especialmente no caso de halogênios, devido a possibilidade da formação de compostos voláteis. Além disso, é necessário que o procedimento de preparo de amostras seja adequado a técnica de determinação.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar diferentes procedimentos de preparo de amostras de camarão, para a subsequente determinação de bromo e iodo por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

2. MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de camarão, com casca, utilizadas para este estudo foram obtidas no comércio local e lavadas com água ultrapura (Direct-Q[®], Millipore S. A., França).

Foram avaliados dois métodos de preparo das amostras, dentre eles a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), de acordo com o descrito por FLORES (2004). Para este procedimento as amostras foram submetidas à secagem em estufa por 24 h, a temperatura de 85 °C e cominuídas em moinho criogênico (Spex Certi Prep[®], modelo 6750, Metuchen, EUA). Posteriormente, foram preparados comprimidos de 300 mg de amostra e levados a decomposição em forno micro-ondas Multiwave 3000[®] (Anton Paar[®], Áustria), equipado com 8 frascos de quartzo (80 ml, 80 bar e 280 °C). Solução de nitrato de amônio (NH₄NO₃) na concentração de 6 mol l⁻¹ (50 µl) foi utilizada como iniciador de combustão, enquanto que 6 ml de solução de hidróxido de amônio (NH₄OH), com concentração de 50 mmol l⁻¹, foi utilizada como solução absorvedora. O sistema foi pressurizado com 20 bar de O₂. Neste procedimento foram programados 5 min de irradiação a 1400 W, seguido de 20 min de resfriamento.

As amostras de camarão também foram submetidas a procedimentos de dissolução com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) com aquecimento em banho-maria. Neste caso, foram pesados exatamente cerca de 1 g de amostra *in natura* (apenas lavada com água ultrapura e moída em triturador doméstico) e foram avaliados diferentes volumes (0,5 ou 1 ml) de TMAH 25% (v/v), aquecidos a temperaturas de 60 e 90°C, em tempos de 30 min, 1 h e 2 h. Após, as amostras foram centrifugadas em centrífuga para 8 tubos (International Equipment Co[®]) por 15 min, e diluídas a 10 ml.

Foi determinado ainda o teor de umidade das amostras de camarão *in natura*, onde exatamente cerca de 3 g de amostra foi levada à estufa a 85 °C até peso constante.

Materiais de referência certificados (CRMs) BCR 150 (Skim Milk Powder), BCR 60 (Aquatic plant) e NIST 8414 (Bovine Muscle) foram utilizados para avaliar a exatidão do procedimento de preparo de amostras por MIC.

A determinação dos analitos nas soluções provenientes de ambos os procedimentos de preparo das amostras foi feita em um ICP-MS (ELAN DRC II, PerkinElmer Sciex, Canadá).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O teor de umidade determinado para a amostra de camarão *in natura* foi da ordem de 80%, o que foi de valia para calcular as concentrações nos analitos nas determinações realizadas após a dissolução com TMAH.

Os resultados para as determinações de Br e I nos CRM's mostraram concordâncias superiores a 96% para ambos os analitos determinados por ICP-MS, após a decomposição por MIC. Assim, foi comprovada a exatidão da determinação de Br e I na amostra de camarão, quando decomposta por MIC conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações de Br e I, por ICP-MS, após diferentes procedimentos de preparo de amostra (n=3).

Preparo de amostra	Concentração de analito ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Bromo	Iodo
MIC	154,20 \pm 13,27	9,29 \pm 0,81
60 °C – 30 min (0,5 ml TMAH)	74,05 \pm 4,00	5,65 \pm 0,25
60 °C – 1 h (0,5 ml TMAH)	83,30 \pm 5,50	5,75 \pm 0,45
60 °C – 2 h (0,5 ml TMAH)	83,45 \pm 4,65	5,80 \pm 0,60
90 °C – 30 min (0,5 ml TMAH)	146,15 \pm 9,45	11,95 \pm 1,00
90 °C – 1 h (0,5 ml TMAH)	277,70 \pm 5,45	21,00 \pm 5,20
90 °C – 2 h (0,5 ml TMAH)	303,70 \pm 7,40	19,25 \pm 1,10
60 °C – 30 min (1 ml TMAH)	103,95 \pm 16,05	8,05 \pm 1,60
60 °C – 1 h (1 ml TMAH)	100,20 \pm 4,10	7,20 \pm 0,80
60 °C – 2 h (1 ml TMAH)	113,15 \pm 1,17	9,15 \pm 1,25
90 °C – 30 min (1 ml TMAH)	176,10 \pm 17,75	12,55 \pm 0,65
90 °C – 1 h (1 ml TMAH)	277,90 \pm 0,90	16,05 \pm 0,95
90 °C – 2 h (1 ml TMAH)	182,25 \pm 10,35	13,10 \pm 1,15

Quando as amostras foram submetidas à dissolução com TMAH em banho-maria, além da etapa de centrifugação, também foram necessárias sucessivas diluições devido à elevada concentração de matéria orgânica. Desta forma, como pode ser observado na Tabela 1, as concentrações de iodo utilizando a proporção 1 g de amostra e 1 ml de TMAH com aquecimento a 60 °C, por 2 h, foram concordantes com as obtidas por MIC, todavia o RSD foi de 13,7%. Contudo para Br, nas mesmas condições, a extração com TMAH não se mostrou eficiente, se comparada à decomposição por MIC, embora o RSD tenha sido de 11,1%.

As determinações para ambos os analitos, superiores às obtidas por MIC, observadas após alguns procedimentos de dissolução com TMAH, podem ser explicadas pelo excesso de carbono presente nas soluções analisadas. Neste caso, o carbono presente pode influenciar na ionização dos analitos no plasma aumentando, assim, o sinal obtido. Cabe enfatizar que utilizando esses procedimentos, não há decomposição da matriz da amostra, ao contrário do que acontece por MIC onde praticamente toda a matéria orgânica é transformada em CO₂ e H₂O, obtendo-se teores de carbono residual inferiores a 1%.

4. CONCLUSÕES

A extração com TMAH foi satisfatória apenas para subsequente determinação de I, se observadas condições de temperatura, tempo e volume de solução extratora. Além disso, para viabilizar a determinação por ICP-MS, são necessárias sucessivas diluições das amostras, para evitar interferências devido a presença do carbono residual.

O procedimento por MIC mostrou-se adequado às decomposições de camarão, utilizando NH_4OH como solução absorvedora para posterior determinação de Br e I.

Além disso, a MIC apresenta vantagens, como a possibilidade de escolher uma solução absorvedora apropriada aos analitos de interesse, evita possíveis perdas por volatilização, e permite a decomposição simultânea de até 8 amostras em 25 min.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G. Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination. **Analytical Chemistry**, Washigton, 76, p.3526-3529, 2004.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. **Dossiê: os minerais na alimentação**. 2009. Acessado em 23 ago. 2011. Online. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/materias/52.pdf>.

KOHLMEIER, M. **Nutrient metabolism**. Amsterdam: Academic press, 2003.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A. A Sequência Analítica. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba: 1ª Ed. rev., CENA/USP, 2010. Cap. 1, p.1-12.

ROMARÍS-HORTAS, V.; GARCÍA-SARTAL, C.; BARCIELA-ALONSO, M. C.; DOMÍNGUEZ-GONZÁLEZ, R.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, P. Bioavailability study using an in-vitro method of iodine and bromine in edible seaweed. **Food Chemistry**. Espanha, 124, p. 1747–1752, 2011.

VAN DOKKUM. W.; DE VOS, R. H.; MUYS, TH.; WESSTRA, J.A. Minerals and trace elements in total diets in The Netherlands. **British Journal of Nutrition**. Londres, 61, p.7-15, 1989.

VOBECKY, M.; BABICKY, A.; LENER, J. Effect of increased bromide intake on iodine excretion in rats. **Biological Trace Element Research**. Totowa, 55, p. 215-19, 1996.

World Health Organization. **Trace elements in human nutrition and health**. Geneva, p. 130-146, 1996.