

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA DE ALGA MARINHA PARA A SUBSEQUENTE DETERMINAÇÃO DE IODO POR ICP-MS

TORALLES, Isis Gonçalves; HARTWIG, Carla de Andrade; COSTA, Vanize Caldeira; CRIZEL, Marcelo Guerreiro; MESKO, Márcia Foster

Laboratório de Controle de Contaminantes em Biomateriais, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

*isistoralles@yahoo.com.br

1 INTRODUÇÃO

As algas marinhas são reconhecidas fontes naturais de elementos essenciais, devido à sua capacidade de concentrar compostos inorgânicos da água do mar (ROMÁRIS-HORTAS, 2011). Dentre estes elementos, pode-se destacar o iodo, que desempenha um papel importante na nutrição humana e é bem conhecido por ser um elemento traço essencial para o crescimento, desenvolvimento e funções humanas essenciais (BHAGAT et al., 2009). Sabe-se que a deficiência de iodo nos seres humanos pode ocasionar distúrbios nutricionais, como a doença de bócio. Por outro lado, o seu excesso pode levar ao desequilíbrio da tireóide (Yao et al., 1999).

Existem várias técnicas para determinação do iodo, tais como: a espectrofotometria molecular na região do ultravioleta e visível (UV/VIS), a voltametria, a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a análise por ativação neutrônica (NAA), dentre outros. Cabe destacar que a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado apresenta diversas vantagens devido a sua elevada sensibilidade e rapidez de análise (KNAPP et al., 1998; VANHOE et al., 1993; GÉLINAS et al., 1998).

De uma forma geral, quando se objetiva determinar iodo, a etapa de decomposição da amostra é bastante decisiva, principalmente, em função da possibilidade de perdas por volatilização. Na literatura são citados alguns métodos de preparo de amostra para subsequente determinação de iodo, como a extração assistida por micro-ondas usando diferentes soluções (NH₄OH, hidróxido de tetrametilamônio (HTMA) 10% m/v), a decomposição sob alta temperatura e pressão utilizando uma mistura de HNO₃-HClO₄, além das técnicas baseadas na combustão das amostras (KNAPP et al., 1998; VANHOE et al., 1993; GÉLINAS et al., 1998; MESKO et al., 2010).

Portanto, tendo em vista as considerações do que foi descrito acima, este trabalho tem o objetivo de avaliar quatro métodos diferentes de preparo de amostra para a posterior determinação de iodo em amostra de alga marinha, tais como a extração mediante aquecimento convencional, a extração assistida por ultrassom, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e a pirolólise.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Inicialmente, a amostra de alga marinha do tipo nori, utilizada para fazer sushi, foi obtida no comércio local e moída em moinho criogênico (Spex Certi Prep[®], modelo 6750, Metuchen, EUA). Posteriormente, a amostra foi seca em estufa, por 4h a 60 °C.

O método de extração com aquecimento convencional foi feito em bloco digestor (Tecnal, Piracicaba, Brasil), equipado com controlador digital de temperatura (TE007D) e com frascos de vidro de 50 ml. Foram pesados exatamente cerca de 400 mg de amostra e levados à extração com 8 ml de três diferentes soluções extratoras, separadamente: *i*) HTMA 0,11 mol l⁻¹, *ii*) água Milli-Q[®] e *iii*) carbonato de amônio ((NH₄)₂CO₃) 50 mmol l⁻¹. As amostras foram aquecidas a 90 °C por 3 h.

Também foi avaliado o procedimento de extração assistido por ultrassom (Bandelin Sonorex AK 510 Transitor, Laboratory-equipment, Hamburg). Para este estudo foram pesados exatamente cerca de 300 mg de amostra, seguidos da adição de 6 ml de solução extratora (as mesmas utilizadas no procedimento de extração com aquecimento convencional descrito acima). O frasco reacional contendo a amostra e a solução extratora foi sonificado por 10 min.

Para a subsequente determinação de iodo, as amostras extraídas pelo método convencional e assistidas por ultrassom foram centrifugadas por 4 min.

As amostras de alga marinha também foram decompostas por MIC, onde foi utilizado o forno micro-ondas Multiwave 3000[®] (Anton Paar, Áustria), equipado com 8 frascos de quartzo com 80 ml de capacidade, operando com pressão e temperatura máxima de de 80 bar e 280 °C, respectivamente. Neste sistema, a amostra foi preparada na forma de comprimidos (300 mg). Foi utilizado 50 µl de NH₄NO₃ 6 mol l⁻¹ como iniciador de combustão. Como solução absorvedora para iodo, foi utilizado 6 ml de (NH₄)₂CO₃ 50 mmol l⁻¹. O sistema foi pressurizado com 20 bar de O₂ e a decomposição foi programada com 5 min de irradiação a 1400 W, seguido de 20 min de resfriamento. Para verificar a exatidão do método proposto, foi utilizado material de referência certificado (CRM, do inglês *certified reference material*) BCR 150 (*Skim Milk Powder*).

Ainda, as amostras de alga foram decompostas por piroidrólise, onde os aparatos utilizados neste sistema foram confeccionados de acordo com trabalho de Antes (2007). Para tanto, foi pesado exatamente cerca de 250 mg de amostra e a extração foi feita com 10 ml de (NH₄)₂CO₃ 50 mmol l⁻¹. O tempo de decomposição das amostras foi de 11 minutos.

A determinação de iodo foi feita através da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, ELAN DRC II, PerkinElmer Sciex, Canadá).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tab. 1 estão apresentados os resultados obtidos através dos diferentes métodos de preparo das amostras e subsequente determinação de iodo por ICP-MS.

Tabela 1. Resultados para a determinação de iodo por ICP-MS em alga marinha, após diferentes métodos de preparo de amostra (µg g⁻¹), n=3.

Amostra	Solução absorvedora	Bloco digestor	Ultrassom	MIC	Piroidrólise
BCR 150		nd	nd	1,24 ± 0,04	nd
Alga marinha	HTMA	40,08 ± 5,12	20,9 ± 2,17	nd	nd
	Milli-Q [®]	19,3 ± 9,31	8,1 ± 2,11	nd	nd
	(NH ₄) ₂ CO ₃	22,4 ± 3,42	7,3 ± 3,05	63,9 ± 6,4	2,19 ± 0,81

*Valor certificado para iodo BCR 150 = 1,29 ± 0,09 µg g⁻¹

nd = não determinado

O valor determinado para iodo no CRM analisado foi concordante em 96% com o valor certificado obtido no procedimento de decomposição por MIC, o que torna os resultados obtidos por esta técnica confiáveis para a amostra de alga marinha. Com isso, pode ser observado que o método por piroidrólise necessita ser otimizado, visto que o valor de iodo encontrado pelo mesmo não chega a 4% do valor obtido por MIC. Esta diferença pode ter ocorrido devido a perdas por volatilização, e/ou tempo de decomposição insuficiente. Contudo, mais estudos serão feitos para otimizar o sistema, tendo em vista que este é um sistema de baixo custo relativo e na literatura existem relatos do uso para o preparo de diversos tipos de amostras e subsequente determinação de halogênios. Em relação a extração utilizando o bloco digestor, pode-se observar que as soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e água foram ineficientes, uma vez que os valores obtidos foram inferiores a 40% dos valores obtidos por MIC. Quando a solução de HTMA foi utilizada os valores foram concordantes em 63% com os obtidos por MIC, indicando que melhores resultados podem ser obtidos após a otimização de alguns parâmetros como, por exemplo, o tempo de extração e/ou a concentração de HTMA.

Como pode ser observado na Tab. 1, os valores obtidos com as extrações assistidas por ultrassom também foram abaixo dos determinados em relação ao procedimento de decomposição por MIC.

4 CONCLUSÃO

Através dos diferentes métodos de preparo de amostra avaliados, pode-se constatar que a decomposição por MIC mostrou-se mais apropriada para a decomposição de alga marinha do tipo nori para a subsequente determinação de iodo por ICP-MS. Além do tempo de preparo ser inferior aos demais métodos, a MIC possibilita decomposição completa da matéria orgânica. Com isso, não existindo a necessidade de uma etapa de centrifugação, como a que se fez necessária nas extrações convencionais e assistidas por ultrassom.

5 REFERÊNCIAS

ANTES, F. G. Decomposição de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado por piroidrólise para a determinação de cloro. 2007. Tese (Mestrado em Programa de Pós-graduação em Química) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS, outubro de 2007.

BHAGAT, P. R.; ACHARYA, R.; NAIR, A. G. C.; PANDEY, A. K.; RAJURKAR, N. S.; REDDY, A. V. R. Estimation of iodine in food, food products and salt using ENAA. **Food Chemistry**, India, v.115, nº 2, p. 706-710, 2009.

GÉLINAS, Y.; KRUSHEVSKA, A.; BARNES, R. M. Determination of total iodine in nutritional and biological samples by ICP-MS following their combustion within an oxygen stream. **Analytical Chemistry**, USA, v.70, nº 5, p. 1021-1025, 1998.

KNAPP, G.; MAICHIN, B.; FECHER, P.; HASSE, S.; SCHRAMEL, P. Iodine determination in biological materials - options for sample preparation and final

determination. **Fresenius J. Analytical Chemistry**, Áustria, v.362, nº 6, p. 508-513, 1998.

MESKO, M. F.; MELLO, P. A.; BIZZI, C. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion. **Analytical and bioanalytical chemistry**, Heidelberg, v. 398, nº 2, p. 1125-1131, 2010.

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, v.124, nº 4, p. 1747-1752, 2011.

VANHOE, H.; ALLEMEERSCH, F.; VERSIECK, J.; DAMS, R. Effect of solvent type on the determination of total iodine in milk powder and human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analyst**, Bélgica, v.118, p. 1015-1019, 1993.

Yao, S.; CHEN, P.; Wei, W. A quartz crystal microbalance method for the determination of iodine in foodstuffs. **Food Chemistry**, China, v.67, nº 3, p. 311-316, 1999.