

## DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE IODO EM ALGAS MARINHAS COMESTÍVEIS

Isis Gonçalves Toralles<sup>1</sup>; Marcelo Guerreiro Crizel<sup>1</sup>; Carla de Andrade Hartwig<sup>1</sup>;  
Rochele Sogari Picoloto<sup>2</sup>; Márcia Foster Mesko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas –  
isistoralles@yahoo.com.br.

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria.

<sup>3</sup>Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas –  
marciamesko@yahoo.com.br

### 1. INTRODUÇÃO

O iodo (I) é um elemento que pode estar presente em níveis elevados em diversas matrizes ambientais, biológicas e de alimentos. Geralmente, este elemento está distribuído em elevadas concentrações em áreas próximas dos oceanos, o que possibilita aos organismos marinhos a incorporação de teores significativos deste elemento. Diante disso, a ingestão de alimentos, como algas marinhas comestíveis, pode ser uma fonte de I para o organismo humano e dependendo da concentração deste elemento, diferentes implicações à saúde humana podem ser observadas (ROMARIS-HORTAS et al., 2012).

O I é considerado um elemento essencial à saúde humana, devido a sua contribuição para o crescimento e desenvolvimento humano (ROMARIS-HORTAS et al., 2012). Para adultos e adolescentes a Organização Mundial da Saúde recomenda uma ingestão diária de I de 90 a 200  $\mu\text{g dia}^{-1}$  (WHO, 2001). Todavia, dependendo da concentração ingerida, este elemento pode causar danos a saúde e, em vista disto, recentemente, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução nº 23 de 2013, aprovou, a adoção de novos valores para a adição de I no sal para consumo humano no Brasil. A nova faixa de adição de I no sal é de 15 a 45  $\text{mg kg}^{-1}$ , a qual era de 20 a 60  $\text{mg kg}^{-1}$ . A redução da adição deste elemento no sal foi adotada, principalmente, em virtude de mudanças no padrão de alimentação dos brasileiros.

De maneira geral, quando se objetiva a quantificação de elementos como o I, a etapa de decomposição das amostras é considerada crítica, em função da sua característica volátil e da possibilidade de interferência durante a determinação (MULLER et al., 2012). Dentre as técnicas de determinação de I, destaca-se a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) devido, especialmente, a vantagens como menores limites de detecção (LDs), elevada sensibilidade e seletividade, alta capacidade multielementar e rapidez de análise (MELLO et al., 2013). Todavia, são raros ou praticamente inexistentes os métodos na literatura que possibilitam a determinação com elevada exatidão das concentrações de I em alimentos, especialmente em algas marinhas. As algas marinhas comestíveis vêm sendo amplamente consumidas mundialmente e no Brasil o consumo vem aumentando consideravelmente nos últimos anos.

Desta forma, tendo em vista a grande importância de se conhecer as concentrações de I em alimentos, principalmente nos de origem marinha, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método para a determinação de I em diferentes tipos de algas marinhas comestíveis.

### 2. METODOLOGIA

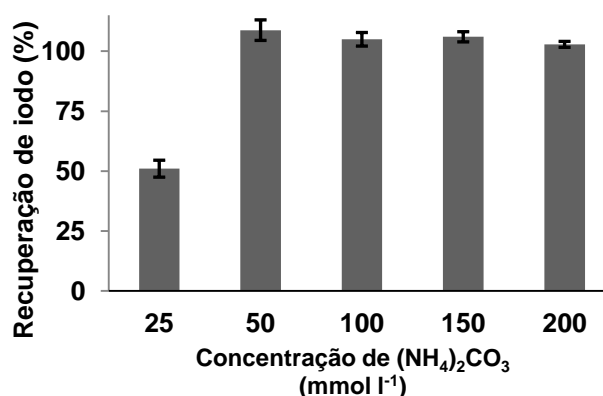
Para este estudo, foram obtidas amostras de algas marinhas comestíveis dos tipos Nori (*Porphyra spp.*), Hijiki (*Hizikia fusiforme*), e Wakame (*Undaria*

*pinnatifida*), sendo a do tipo Nori e a do tipo Wakame de origem chinesa e a do tipo Hijiki de origem japonesa. A alga do tipo Nori foi obtida no comércio local de Pelotas/RS e as demais foram obtidas no comércio local de São Paulo/SP.

Inicialmente, os três tipos de algas marinhas comestíveis foram cominuídos em moinho criogênico (Spex Certi Prep<sup>®</sup>, modelo 6750, Metuchen, EUA) e, posteriormente, secos em estufa a 60 °C, durante 4 h. Para a decomposição por MIC, as amostras foram preparadas na forma de comprimidos (0,5 g), e levadas a decomposição em forno micro-ondas Multiwave 3000<sup>®</sup> (Anton Paar<sup>®</sup>, Áustria), equipado com 8 frascos de quartzo (80 ml, 80 bar e 280 °C). Como iniciador de combustão, 50 µl de uma solução de nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 6 mol l<sup>-1</sup> foram utilizados. Como solução absorvedora, foi avaliado o uso de 6 ml de soluções de carbonato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (25 mmol l<sup>-1</sup>, 50 mmol l<sup>-1</sup>, 100 mmol l<sup>-1</sup>, 150 mmol l<sup>-1</sup> ou 200 mmol l<sup>-1</sup>), mediante a realização de ensaios de recuperação para iodo (40 µg g<sup>-1</sup>). O sistema foi pressurizado com 20 bar de O<sub>2</sub> e, neste procedimento, foram programados 5 min de irradiação com micro-ondas a 1400 W, seguido de 0 W, por 20 min (etapa de resfriamento). Em seguida, as soluções obtidas foram analisadas por ICP-MS. Para avaliar a exatidão do método proposto, foram realizadas decomposições de dois materiais de referência certificado (CRMs) de leite em pó (BCR 150) e de músculo bovino (NIST SRM 8414). Além disso, foi medido o pH de todas soluções absorvedoras obtidas, após as decomposições, com o intuito de relacionar as recuperações de I com possíveis variações deste potencial.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente foi feita a investigação da utilização de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como solução absorvedora para I, conforme proposto por Müller et al. (2012) para outras matrizes de amostra. Assim, foi estudada a utilização de diferentes concentrações de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e, como pode ser observado na Fig 1., com exceção da solução na concentração de 25 mmol l<sup>-1</sup>, todas as demais concentrações avaliadas, apresentaram recuperações satisfatórias (entre 103 e 109%) para o I, com desvios padrão relativos (RSDs) inferiores a 4%.



**Figura 1.** Valores percentuais de recuperação de I por ICP-MS em alga marinha do tipo Nori, utilizando diferentes concentrações de solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para a absorção de I (os valores estão representados pela média ± desvio padrão, n=3).

Na concentração de 25 mmol l<sup>-1</sup>, a recuperação máxima obtida para I foi de 51%, com RSD de 7%. Esta baixa recuperação para I pode estar associada ao caráter ácido da solução obtida após decomposição por MIC (pH 4,0), o que não foi verificado nas demais concentrações de solução absorvedora avaliadas, cujos

valores de pH obtidos foram maiores que 5,5. Cabe ressaltar, que existem relatos na literatura, informando sobre a possibilidade da ocorrência de perdas de I por volatilização na forma de HI e I<sub>2</sub>, na presença de meio ácido (KNAPP et al., 1998; AL-AMMAR; REITZNEROVÁ, E.; BARNES, 2001). Além disso, cabe destacar que a utilização de meio alcalino como solução absorvedora reduz o efeito de memória comumente observado para este elemento durante as determinações por ICP-MS (AL-AMMAR; REITZNEROVÁ; BARNES, 2001).

Embora tenham sido obtidas boas recuperações para I com soluções de 50 mmol l<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, optou-se por utilizar a solução de concentração de 150 mmol l<sup>-1</sup>, tendo em vista que o RSD foi de 2%. Além disso, o pH das soluções com esta solução foram em torno de 8, o que garante uma recuperação adequada deste analito e uma maior facilidade de trabalho durante as determinações por ICP-MS.

Os resultados obtidos a partir do uso desta solução absorvedora tiveram sua exatidão avaliada após a decomposição e análise de CRMs, conforme mostra a Tab. 1. O valor obtido para I nos CRMs demonstraram concordâncias satisfatórias (entre 103 e 108%) com os valores certificados no NIST SRM 8414 e no CRM BCR 150), o que evidencia que o método apresentou boa exatidão. Além disso, foi possível obter RSDs menores que 6%, o que comprova que o método proposto também apresentou precisão adequada para a determinação de I em alga marinha. A partir destes resultados, o método otimizado foi utilizado também para a determinação de I em outros tipos de algas marinhas comestíveis (Hijiki e Wakame).

Com base nos resultados da Tab. 1, pode-se observar que as concentrações de I encontram-se entre 12,5 e 438 µg g<sup>-1</sup>. Considerando a ampla faixa de concentração encontrada, pode-se constatar que a escolha da solução absorvedora na concentração de 150 mmol l<sup>-1</sup> foi adequada, pois nesta concentração foi possível garantir que o pH dos digeridos ainda fosse mantido em torno de 7,5.

**Tabela 1.** Determinação de I em alga marinha comestível dos tipos Nori, Hijiki e Wakame e nos CRMs NIST SRM 8414 e BCR 150 por ICP-MS, após decomposição por MIC (resultados expressos em base seca, µg g<sup>-1</sup> ± desvio padrão, n=3).

Amostras	I
Nori <sup>a</sup>	12,5 ± 0,12
Hijiki <sup>b</sup>	438 ± 27
Wakame <sup>a</sup>	195 ± 8
NIST SRM 8414*	0,036 ± 0,002
BCR 150**	1,39 ± 0,04

Origem das algas marinhas: (a) China e (b) Japão.

\* Valor certificado para NIST SRM 8414, I = 0,035 ± 0,012 µg g<sup>-1</sup>.

\*\* Valor certificado para BCR 150, I = 1,29 ± 0,09 µg g<sup>-1</sup>.

Dentre os poucos trabalhos encontrados na literatura para a determinação de I em algas marinhas, existem relatos de autores (LEE; LEWIS; BUSS, 1994; ROMARÍS-HORTAS et al., 2012) que encontraram uma ampla faixa de variação na concentração deste elemento e estas variações podem estar associadas com a idade da alga, condição climática e localização geográfica (LEE; LEWIS; BUSS, 1994). Além disso, cabe destacar que, as diferentes concentrações obtidas por estes autores podem estar relacionadas em parte, com os métodos utilizados para o preparo das amostras, tendo em vista que muitos não apresentam detalhes para a garantia da exatidão e precisão dos mesmos.

Por último, cabe ressaltar que, nas determinações de I realizadas por ICP-MS foram estimados os LDs, onde foi considerada a relação de 3s (n=10). Os LDs obtidos para as algas marinhas foram de  $0,120 \mu\text{g g}^{-1}$  para I, mostrando-se adequado para a determinação I nas amostras analisadas.

#### 4. CONCLUSÕES

O método empregando a MIC e a ICP-MS mostrou-se adequado para a determinação de I em algas marinhas comestíveis. Recuperações quantitativas foram obtidas utilizando  $150 \text{ mmol l}^{-1}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , como solução absorvedora. Com isso, a MIC possibilitou a utilização de soluções diluídas como solução absorvedora para I, reduzindo os valores dos brancos e a quantidade de resíduos gerados, conforme recomendações da química verde. O LD do método foi de  $0,120 \mu\text{g g}^{-1}$  para I e pode ser aplicado para a determinação deste elemento em diferentes tipos de algas marinhas. Desta forma, é possível constatar que o método proposto possibilita a avaliação da concentração de I em algas comestíveis, mesmo que os teores variem em faixas bastante amplas, o que é de grande relevância para serem obtidas maiores informações dos valores nutricionais dos alimentos, prevenindo em muitos casos doenças como o bócio.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-AMMAR, A.; REITZNEROVÁ, E.; BARNES, R. M.; Thorium and iodine memory effects in inductively-coupled plasma mass spectrometry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Áustria, v.370, p.479-482, 2001.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução nº 23 de 24 de abril de 2013**. Regulamento técnico que estabelece o teor de iodo no sal para consumo humano para a erradicação dos efeitos nocivos à saúde causados pela deficiência ou excesso do iodo. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 25 de abril de 2013.
- KNAPP, G.; MAICHIN, B.; FECHER, P.; HASSE, S.; SCHRAMEL, P. Iodine determination in biological materials - options for sample preparation and final determination. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Áustria, v.362, p.508-513, 1998.
- Lee, S.; Lewis, J.; Buss, D. H. Iodine in British foods and diets. **British Journal of Nutrition**, Inglaterra, v.72, p.435-446, 1994.
- MÜLLER, A. H.; MELLO, P. A.; MESKO, M. F.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L.; MÜLLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Bromine and iodine determination in active pharmaceutical ingredients by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v.27, n.11, p.1889-1894, 2012.
- MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; DUARTE, F. A.; BIZZI, C. A.; DIEHL, L. O.; MULLER E. I.; FLORES, E. M. M. Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, Alemanha, v. 405, p. 7615-7642, 2013.
- ROMARÍS-HORTAS, V.; BERMEJO-BARRERA, MOREDA-PIÑEIRO, J.; MOREDA-PIÑEIRO, A. Speciation of the bio-available iodine and bromine seaweed by high performance liquid chromatography hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Netherlands, v. 745, p. 24-32, 2012.
- World Health Organization. **Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination - a guide for programme managers**. Geneva: World Health Organization, 2001.