

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE CAMARÃO POR MIP OES

DAISA H. BONEMANN¹; ALINE L. MEDINA²; SERGIO E. L. WOTTER²;
ANDERSON S. RIBEIRO³

¹*Universidade Federal de Pelotas, Bacharelado em Química de Alimentos –*
daisa_bonemann@yahoo.com.br

²*Universidade Federal de Pelotas, PPGQ – medinaline@gmail.com; setwotter@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas, PPGQ – andersonsch@hotmail.com*

1. INTRODUÇÃO

A prática de cultivo do camarão vem crescendo devido a sua influência na economia, refletindo diretamente no mercado de trabalho. A ingestão de camarão fornece elementos essenciais que desempenham importante papel no metabolismo do organismo. Além disso, também pode conter elementos não essenciais e tóxicos, os quais são oriundos principalmente do descarte de efluentes domésticos e industriais. Essas ações antropológicas causam um incremento na concentração de metais no ambiente, colocando em risco a saúde humana (NASCIMENTO, 2000; ABIC, 2010).

A presença de elevadas concentrações nos sistemas aquáticos tem como consequência a bioacumulação, visto que o organismo possui a capacidade de reter o contaminante por absorção ou ingestão sem conseguir eliminá-lo. Esse fenômeno é intensificado pela biomagnificação, processo em que a concentração de contaminantes nos tecidos aumenta à medida que se avança nos níveis tróficos da cadeia alimentar, fazendo com que as concentrações de metais nos seres vivos se tornem altamente tóxicas (MARKERT, 1998). Sendo assim, fica evidente a necessidade de haver um controle de metais em amostras de camarões, assegurando assim uma maior segurança alimentar para a saúde humana.

Com isso, a determinação de metais em camarões são importantes, para isso é necessário estabelecer as melhores condições de preparo de amostras, realizando estudos de otimização de tempo, temperatura, volume de reagentes, entre outros. Dessa forma, a escolha das melhores condições garante que o preparo de amostra seja eficiente e posteriormente, forneça resultados precisos e exatos na determinação dos analitos de interesse (RODRIGUES & LEMMA, 2014).

Dentre as técnicas utilizadas para a determinação dos metais presentes na amostra de camarão, necessita-se de uma instrumentação que seja rápida e precisa. Com isso, a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) se torna atrativa, já que é uma técnica multielementar e de baixo custo, já que utilizada plasma de nitrogênio, o qual é obtido a partir do ar atmosférico comprimido (NIEDZIELSKI, et al., 2015).

Esse trabalho tem por objetivo desenvolver uma metodologia para a decomposição de amostras de camarão e posterior determinação de metais como Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Sb, Ti, V e Zn pela técnica de MIP OES. Após o desenvolvimento da metodologia, esta foi aplicada para a avaliação de diferentes amostras de camarão oriundas de três localidades distintas (São José do Norte/RS, Colônia Z3 de Pelotas/RS e Palhoça/SC).

2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento da metodologia proposta foi utilizada uma amostra de camarão adquirida no comércio local de Pelotas/RS. Sendo assim, as amostras foram preparadas através de uma decomposição ácida com sistema de refluxo, o qual foi otimizado através do uso de um delineamento composto central rotacional (DCCR). Para esse estudo, foram consideradas as seguintes variáveis independentes: volume de HNO_3 (de 6 a 10 mL), volume de H_2O_2 (de 1,0 a 3,0 mL) e temperatura de aquecimento do bloco digestor (de 80 a 160 °C). Os demais parâmetros como a massa de amostra (1,5 g) e tempo total de decomposição no bloco digestor (2 h) foram mantidas fixas em todos os ensaios. Como variáveis dependentes foram avaliados os elementos Al, Cu, Fe, K, Mg e V. As respostas obtidas, através dos resultados experimentais, foram analisadas pelo software Statistica 6.0, permitindo avaliar as interações entre as variáveis estudadas e a sua influência sobre a resposta analítica. Após a otimização do preparo da amostra, a exatidão foi verificada com a utilização do material de referência certificado (CRM) TORT-2 (*Lobster Hepatopancreas, National Research Council of Canada, NRCC*) e com o teste de adição de analito a partir do padrão multielementar (*Multi-element Standard Solution 6 for ICP*). Além dos elementos estudados no DCCR, também foram determinados outros analitos na avaliação da exatidão, como B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Li, Mn, Mo, Ni, Sb e Ti e Zn. Após, o procedimento de preparo de amostras otimizado, foi aplicado a três amostras de camarão: amostra Z3 (Pelotas/RS), amostra PL (Palhoça/SC) e amostra SJN (São José do Norte/RS). Todas as amostras foram preparadas triplicata, assim como as leituras instrumentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao analisar os resultados obtidos do planejamento a 95% de confiança, observou-se que não houve respostas significativas. Com isso foram adotados os menores valores de HNO_3 , H_2O_2 e temperatura de decomposição. Sendo assim, as amostras foram preparadas a partir da pesagem de aproximadamente 1,5 g de amostra e adição de 5,0 mL de HNO_3 diretamente nos tubos digestores, os quais foram encaminhados para aquecimento a 120 °C no bloco digestor por um tempo de 1 h e 30 min. Em seguida, foi adicionado 1,4 mL de H_2O_2 e novamente foi levado para aquecimento por mais 30 min na mesma temperatura. Após o arrefecimento, as soluções foram avolumadas a 30 mL com água desionizada. A metodologia foi validada através da análise do CRM Tort-2, para qual obteve-se resultados satisfatórios, dentro do intervalo indicado no certificado, conforme pode ser verificado na Tabela 1. Através do teste de adição dos analitos, foram obtidos resultados de recuperação entre 80 a 116 % para todos os elementos investigados e os valores de LOD_m e LOQ_m foram inferiores a 0,1 e 0,3 mg kg^{-1} para todos os elementos, respectivamente.

Tabela 1. Resultados obtidos pela metodologia proposta na análise do material de referência certificado por MIP OES.

Analitos	VE	VC	Recuperação
	$x \pm sd, \text{ mg kg}^{-1}$ (RSD)	$x \pm sd, \text{ mg kg}^{-1}$	(%)
Cu	$97 \pm 3,0$ (3,1)	106 ± 10	91
Fe	$100 \pm 8,0$ (8,0)	105 ± 13	95
Mn	$14,2 \pm 0,8$ (5,6)	$13,6 \pm 1,3$	104
V	$1,82 \pm 0,03$ (1,6)	$1,64 \pm 0,19$	111
Zn	$182 \pm 1,7$ (0,9)	$180 \pm 6,0$	101

Valores expressos como média \pm desvio padrão (desvio padrão relativo); VE: valor encontrado; VC: valor certificado.

A partir dos resultados obtidos para aplicação da metodologia proposta nas amostras de camarão apresentados na Tabela 2, observa-se que não foi possível detectar 10 dos 19 elementos, como B, Ba, Cd, Co, Cr, Li, Mo, Ni, Sb e Ti, pois as concentrações obtidas encontram-se abaixo do LOD_m. Já os demais analitos (Ca, Cu, Fe, K, Mg e Zn) são majoritários nas amostras, conforme já relatado por Navarro (1991), sendo fonte nutricional importante, contribuindo com 10 a 20 % da ingestão de minerais necessários diariamente pelo organismo humano.

Tabela 2. Concentrações obtidas para vários analitos em amostras de camarão utilizando a metodologia proposta por MIP OES.

Analitos	Concentração $x \pm sd, \text{ mg kg}^{-1}$ (RSD)		
	Z3	PL	SJN
Al	< LOD	$92,1 \pm 7,7$ (8,4)	$19,1 \pm 2,8$ (14,6)
Ca	358 ± 21 (6,0)	$1070,3 \pm 8,8$ (0,8)	$1071,4 \pm 3,5$ (0,3)
Cu	$3,02 \pm 0,05$ (1,65)	$3,19 \pm 0,06$ (1,88)	$4,57 \pm 0,26$ (5,69)
Fe	< LOD	$87,95 \pm 5,01$ (5,69)	$19,35 \pm 2,76$ (14,26)
K	$2260,4 \pm 23,5$ (1,0)	$1203,5 \pm 8,1$ (0,7)	$1258,4 \pm 21,8$ (1,7)
Mg	$371,4 \pm 8,6$ (2,3)	$450,85 \pm 14,34$ (3,18)	$388,6 \pm 21,0$ (5,4)
Mn	$0,51 \pm 0,05$ (9,80)	$8,9 \pm 0,5$ (5,6)	$2,91 \pm 0,27$ (9,28)
V	$1,38 \pm 0,10$ (7,25)	$1,75 \pm 0,02$ (1,14)	$1,38 \pm 0,13$ (9,42)
Zn	$2,68 \pm 0,13$ (4,85)	$2,69 \pm 0,38$ (14,12)	$2,94 \pm 0,10$ (3,4)

Valores expressos como média \pm desvio padrão (desvio padrão relativo); LOD: limite de detecção.

As amostras PL e SJN apresentaram valores de Mn e Al elevados ao comparar-se com o índice diário recomendado, que é de 2,3 mg para o Mn (Brasil, 2005) e de 1 mg kg⁻¹ de peso corpóreo para Al (WHO, 1996), indicando que não estariam aptas para o consumo. Esses elementos provavelmente são oriundos de contaminação pelas práticas agrícolas e pelo descarte inadequado de efluentes doméstico e industrial. Para o V, não há valores estabelecidos quanto à sua ingestão diária. Sabe-se que o mesmo não é encontrado em altas concentrações fisiológicas em tecidos de animais, porém no organismo, provavelmente está relacionada com o seu crescimento e desenvolvimento (HAMEL e DUCKWORTH, 1995). Nas amostras PL e SJN os elementos Ca e Fe ficaram acima do Índice Diário Recomendado (IDR) recomendado que é de 1000 e 14 mg, respectivamente. Já para o Cu e Mg todas as amostras obtiveram IDR

acima do valor recomendado que é de 0,9 e 260 mg e para o Zn os valores obtidos estão abaixo do IDR que é de 7 mg (BRASIL, 2005).

4. CONCLUSÕES

A metodologia desenvolvida mostrou-se exata e precisa na determinação de Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Sb, Ti, V e Zn em amostras de camarão. Além disso, mostrou ser simples e seguro para o controle de metais, além de utilizar uma técnica que permite a detecção multielementar com boa sensibilidade e que necessita de pouco volume de amostra.

A presença de metais como Al e Mn evidencia a importância do monitoramento nas regiões de pesca de camarão, tanto no Estado de Santa Catarina quanto no Rio Grande do Sul, já que são regiões de comercialização do camarão pela população, o que pode levar ao acúmulo destes metais no organismo humano, causando riscos à saúde.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE CAMARÃO (ABCC). Análise da produção e do Mercado interno e externo do camarão cultivado. **Revista ABCC**, v.5, n.1, p.18-23, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 269 de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (idr) de proteína, vitaminas e minerais. Diário Oficial da União, 23 set. 2005. Seção 1. n.1, p. 43-51.

HAMEL, F. G.; DUCKWORTH, W. C. The relationship between insulin and vanadium metabolism in insulin target tissues. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 153, p. 95-102, 1995.

NASCIMENTO, I. A. **Aquacultura marinha e ambiente: a busca de tecnologias limpas para um desenvolvimento sustentado**. Tecbahia, 2000, 13v. p. 44 – 67.

NAVARRO, M. P. Valor nutritivo del pescado. I. Pescado fresco. **Revista Agroquímica de Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n.1, p. 330-334, 1991.

NIEDZIELSKI, P.; KOZAK, L.; WACHELKA, M.; JAKUBOWSKI, K.; WYBIERALSKA, J.; O plasma induzido microondas com espectrometria de emissão óptica (MIP-OES) na determinação de 23 elementos em amostras geológicas. **Talanta**, v. 132, n. p. 591-599, 2015.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas-SP: Cárita, 2014, 3^a ed.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Trace elements in human nutrition and health**. Geneva, 1996, 343p.