

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM PEIXES POR MIP OES COM SISTEMA *MULTIMODE*

SANDY ARAUJO SILVA¹; JOSIANE DOS SANTOS DA SILVA²; JANAÍNA
GARCIA TIMM³; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO⁴; MARIANA ANTUNES
VIEIRA⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – sandyaraaujo23@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – joosisaantos@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – janaina_gt@yahoo.com.br

⁴Universidade Federal de Pelotas – andersonsch@hotmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – maryanavieira@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Reconhecido como um alimento fundamental em uma dieta equilibrada, os peixes são uma excelente fonte de proteínas, vitaminas e ácidos graxos essenciais, sendo estes benéficos para a saúde pois ajudam a reduzir o risco de doenças cardíacas (OLMEDO, 2013). No entanto, dentro da cadeia alimentar aquática, os peixes são consumidores e pertencem ao nível superior, fazendo com que eles acumulem metais potencialmente tóxicos que podem causar danos à saúde do consumidor (KARADEDE, 2004). Esses metais podem ser originários de fontes naturais ou antropogênicas. (MAKEDONSKI, 2015).

Uma vez que os organismos aquáticos tem a capacidade de acumular elementos traço em quantidades superiores às observadas no meio ambiente, é possível utilizar-se dos peixes como bioindicadores de contaminação ambiental (ALVES, 2017).

O desenvolvimento de métodos analíticos com alta sensibilidade e seletividade são necessários para o controle desses metais neste tipo de matriz. A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) com sistema *multimode* para introdução da amostra, permite a realização de uma análise multielementar com baixo custo operacional, melhorando substancialmente o transporte para alguns analitos devido a possibilidade de promover a geração química de vapor simultaneamente com a introdução da amostra, tornando a técnica mais sensível e adequada para determinações de elementos como Hg, As, etc. (CORRÊA, 2017). Neste trabalho, foi aplicada a decomposição ácida com sistema de refluxo para o preparo das amostras de peixes (ALVES, 2017) e as determinações de Cd, Cu, Hg, Zn, Mg, Ti, Sb, Bi e Al foram realizadas utilizando a técnica de MIP OES com sistema *multimode*.

2. METODOLOGIA

Foram analisadas duas amostras de peixes (Bagre e Tainha) adquiridas como filés no Mercado Público de Pelotas-RS. Os filés de peixe foram triturados para melhor homogeneização e mantidos sob refrigeração a -16°C até o momento da análise. Para a decomposição ácida com sistema de refluxo foram pesados 0,25 g de amostra em tubos de digestão e adicionados 5 mL de HNO₃. Os tubos foram levados ao bloco digestor por 2 horas a 150 °C. Após 1h30min do tempo de decomposição, adicionaram-se aos tubos, 2 mL de H₂O₂ (ALVES, 2017). Após o resfriamento dos tubos a temperatura ambiente, a solução resultante foi

transferida para frascos de polipropileno e avolumados a 50 mL com água desionizada.

Cada espécie formadora de hidreto ou vapor apresenta particularidades para a reação de geração de vapor em meio ácido, portanto alguns parâmetros precisam ser otimizados. O vapor das espécies foi obtido através do sistema *multimode* e as concentrações do ácido (HCl), do agente redutor (NaBH₄) e do (NaOH) foram investigadas. As curvas analíticas para Cd, Cu, Hg, Zn, Mg, Ti, Sb, Bi e Al foram preparadas em solução de HCl 2 % (v/v) e a faixa de concentração para a preparação das curvas foi de 10 a 250 µg L⁻¹ para os nove analitos. Foram obtidos os parâmetros de mérito e a exatidão do método foi avaliada através de testes de adição de analito e também pela análise de materiais de referência certificados: TORT-2 (Lobster Hepatopancreas) e DORM-3 (Dogfish muscle) ambos do National Research Council Canada (NRCC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a otimização foram selecionadas as melhores condições para a reação de geração química de vapor: HCl 2 % (v/v), NaBH₄ 0,5 % (m/v) estabilizada com NaOH 0,5 % (m/v).

Os parâmetros de méritos obtidos estão apresentados na Tabela 1. Todas as curvas tiveram coeficientes de correlação linear > 0,99 e uma ampla faixa linear. Os limites de detecção e quantificação são adequados para as determinações dos elementos nas amostras de peixes.

Tabela 1: Parâmetros de Mérito

Analito	Faixa Linear (µg L ⁻¹)	a (µg L ⁻¹)	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	R
Cd	10-250	28,96	0,193	0,644	0,999
Cu	10-250	138,65	0,016	0,053	0,999
Hg	10-250	86,56	0,015	0,050	0,999
Zn	10-250	48,45	0,008	0,029	0,999
Mg	10-250	229,76	0,002	0,008	0,999
Ti	10-250	147,22	0,102	0,341	0,995
Sb	10-250	8,71	0,592	1,974	0,996
Bi	10-250	708,55	0,039	0,132	0,999
Al	10-250	29,19	0,039	0,130	0,999

Foram realizados ensaios de adição de analito e também análises dos materiais de referência certificados (Tort-2 e Dorm-3) para a avaliar a exatidão dos resultados. Foram realizadas adições em três níveis de concentração para cada analito investigado (10, 25 e 50 µg L⁻¹). De acordo com os resultados foram obtidas boas recuperações, tanto para o teste de adição de analito quanto para análise do material de referência certificado, aos quais ficaram entre 80 a 118,6%, mostrando uma boa exatidão dos resultados.

Após as otimizações, foram analisadas duas amostras de peixes: Bagre e Tainha. Os resultados obtidos para determinação de Cd, Cu, Hg, Zn, Mg, Ti, Sb, Bi e Al estão apresentados na Tabela 2.

Para a amostra de Bagre, a concentração de Mg encontrada foi de 186,48 mg kg⁻¹ e Al de 8,39 mg kg⁻¹. Para o Cu, a concentração encontrada foi de 0,63 mg kg⁻¹ e está abaixo do limite permitido pelo decreto 55.871 da ANVISA (1965) para peixes que é de 30 mg Kg⁻¹. Já para Cd, Hg, Zn, Ti, Sb e Bi as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção e quantificação. Para a

amostra de Tainha a concentração de Mg foi de $216,64 \text{ mg kg}^{-1}$, Ti de $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e Al de $49,39 \text{ mg kg}^{-1}$. Já para Cd, Cu, Hg e Zn, Sb e Bi as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção e quantificação.

Tabela 2: Concentração de Cd, Cu, Hg, Zn, Mg, Ti, Sb, Bi e Al em peixes por MIP OES.

Analito	Bagre (mg kg ⁻¹)	RSD (%)	Tainha (mg kg ⁻¹)	RSD (%)
Cd	<LQ	-	<LQ	-
Cu	$0,63 \pm 0,07$	12,44	<LQ	-
Hg	<LD	-	<LD	-
Zn	<LQ	-	<LQ	-
Mg	$186,48 \pm 0,89$	0,48	$216,64 \pm 0,43$	0,2
Ti	<LQ	-	$0,9 \pm 0,08$	9,53
Sb	<LD	-	<LD	-
Bi	<LQ	-	<LQ	-
Al	$8,39 \pm 0,02$	0,25	$49,39 \pm 0,4$	0,82

4. CONCLUSÕES

A utilização da decomposição ácida com sistema de refluxo como método de preparo da amostra aliado a técnica de MIP OES com sistema *multimode* mostrou-se eficiente, comprovado pelos bons resultados obtidos nos parâmetros de mérito e exatidão do método.

De acordo com os dados obtidos foi possível observar que as concentrações encontradas dos analitos nas amostras de peixes do tipo Bagre e Tainha estão dentro dos limites permitidos pela legislação, não indicando alguma contaminação nestas amostras. No entanto, é necessário realizar análises em mais amostras para obter informações mais efetivas sobre a contaminação dos peixes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M.M.; MEDINA A.L.; PINTO A.M.T.; ANTUNES A.C.A.N.; FILHO P. J .S.; RIBEIRO A.S.; VIEIRA.M.A. Evaluation of the Concentration of Cu, Zn, Pb and Cr in Different Fish Species from the São Gonçalo Channel in Pelotas-RS, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 00, No. 00, p.1-12, 2017.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos**. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965.

CORRÊA, M. G. **Determinação de metais em água doce superficial por MIPOES com introdução de amostra através do sistema multimode**. 2017. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

KARADEDE, H.; OYMAKB, S. A.; ÜNLÜ, E. Heavy metals in mullet, Liza abu, and catfish, Silurustriostegus, from the Atatu"rk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Environment International*, n.30, p.183-188, 2004.

MEKEDONSKI, L.; PEYCHEVA, K.; STANCHEVA, M. Determination of some heavy metal of selected Black Sea Fish species. **Food Control**, v.72, p.313-318, 2017.

OLMEDO, P; PLA, A; HERNANDÉZ, A.F; BARBIER, F.; AYOUNI, L.; GIL, F. Determination of toxic elements (Mercury, cádmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. **Environment International**, vol. 59, p. 63-72, 2013.