

## ELETRODO ÍON SELETIVO PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DE IODETO EM URINA

JHULYANA CAMPOS CARDOSO<sup>1</sup>; DIOGO LA ROSA NOVO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas - [jucampx@gmail.com](mailto:jucampx@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas - [diogo.la.rosa@hotmail.com](mailto:diogo.la.rosa@hotmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

O iodo desempenha várias funções e efeitos adversos ao organismo, sendo considerado um elemento essencial para a saúde humana. O iodo é necessário para a síntese dos hormônios tireoidianos tiroxina (T4) e triiodotironina (T3), sintetizados pela glândula tireoide, e que necessitam do iodo na forma de iodeto como substrato (BRAVERMAN, COOPER e INGBAR, 2013). Dessa forma, o iodo é imprescindível para o metabolismo basal, estando diretamente ligado ao funcionamento de vários órgãos. A Organização Mundial da Saúde (OMS) sugere uma ingestão diária mínima de 150 µg de iodo, e informa que a ingestão diária acima de 300 µg pode causar doenças autoimunes associadas a glândula tireoide (WHO, 2007). O iodo por ser um micronutriente obtido apenas por fontes externas, é adquirido pelo consumo de insumos que o contenham naturalmente ou que sejam suplementados com esse elemento. No Brasil, o iodo é adicionado ao sal de cozinha na concentração de 100 µg a cada 5 g de sal para minimizar os efeitos causados pela sua deficiência no organismo (SBEM, 2011).

A OMS, juntamente com a Fundação das Nações Unidas para a Infância e o Conselho Internacional para o Controle dos Distúrbios por Deficiência de Iodo, consideram indicadores bioquímicos que auxiliam no monitoramento de disfunções e doenças causadas por deficiência de iodo, e um deles é o iodeto urinário ou iodúria. O excesso de iodeto no organismo é excretado através da urina e, por isso, a análise dessa amostra biológica pode fornecer informações a respeito da concentração diária de iodo. É recomendada uma faixa de 100 a 300 µg L<sup>-1</sup> de iodeto excretado na urina diária de um indivíduo saudável (WHO, 2007). A urina é uma amostra biológica gerada pelo sistema urinário com o objetivo de regular os níveis de íons, a pressão, o pH e o volume sanguíneos, de forma a manter a homeostase corporal (GRAAFF, 2003). A urina pode ser utilizada como um bioindicador da concentração de diversas substâncias presentes no organismo e pode ser analisada com o intuito de se obter informações complexas como a quantificação de metabólitos de drogas (TORTORA e NIELSEN, 2019). Portanto, a determinação de iodeto em urina pode ser uma alternativa no âmbito da saúde dos indivíduos em relação a interpretação de situações relacionadas à concentração de iodo no organismo. A urina é considerada menos invasiva, de fácil coleta, e mais simples para requisitos de uma análise direta quando comparada com o sangue.

A determinação de iodeto em urina pode ser realizada por algumas técnicas de determinação como, por exemplo, as técnicas cromatográficas e espectrométricas. Essas técnicas, de maneira geral, possuem elevadas capacidade de detecção, precisão, exatidão, sensibilidade e baixos limites de detecção (na ordem de ng L<sup>-1</sup>). Entretanto, são técnicas que geralmente possuem um elevado custo de aquisição e manutenção, sendo inacessíveis à maioria dos laboratórios de análise de rotina (GREENBERG, *et al.*, 2011; MELLO, *et al.*, 2013). Diante disso, a potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE) merece destaque por apresentar adequada capacidade de detecção associada aos baixos custos de aquisição e

manutenção. A ISE é baseada na medida da diferença de potencial elétrico gerada por uma célula sob condições de equilíbrio. O eletrodo íon seletivo responde seletivamente a íons através da interação da membrana hidrofóbica. Dessa forma é possível medir a atividade iônica, e assim, a concentração do analito (HARRIS, 2017). Essa técnica pode ser utilizada na determinação de iodeto em urina, visto que pode fornecer resultados confiáveis dispensando a etapa complexa do preparo de amostras, tornando a análise mais rápida por um custo mais baixo.

Diante disso, o presente estudo tem como objetivo principal avaliar a aplicabilidade do ISE na determinação direta de iodeto em amostras de urina. Buscou-se associar os critérios metrológicos em química analítica com a relevância da análise identificando possíveis obstáculos e limitações. A estratégia desenvolvida foi aplicada para análise de duas amostras de urina fornecidas por voluntários.

## 2. METODOLOGIA

Inicialmente foram estabelecidos parâmetros analíticos como a faixa linear para a determinação de iodeto em urina via análise direta por ISE. Após, foram avaliadas outras figuras de mérito como a faixa de trabalho, exatidão, precisão, interferência de matriz, limite de detecção e quantificação. Foram utilizadas duas amostras de urina fornecidas por voluntários considerados saudáveis que não relatam distúrbios na tireoide ou quaisquer desordens relacionadas à concentração de iodo no organismo. Para a coleta das amostras foi recomendado a primeira urina da manhã, descartando o primeiro jato, conforme recomendações de laboratórios de análises clínicas. As amostras foram armazenadas em tubos Falcon e acondicionadas em geladeira ( $1^{\circ}\text{C}$  a  $7^{\circ}\text{C}$ ) até a análise. Para a determinação da concentração de iodeto por ISE, foram preparadas duas soluções-padrão ( $100\text{ mg L}^{-1}$  e  $10\text{ mg L}^{-1}$ ) de iodeto em água ultrapura. A partir dessas soluções foram preparadas soluções-padrão para avaliar a linearidade e a curva de calibração. A faixa de concentração de iodeto variou de  $0,001$  a  $1,0\text{ mg L}^{-1}$ . Para a determinação foi utilizado um potenciômetro digital (HI 3221 pH/ORP/ISE Meter, Hanna, Estados Unidos), equipado com eletrodo íon seletivo para iodeto (HI 4011, Hanna). A solução de ajuste da força iônica ( $\text{KNO}_3\ 2\text{ mol L}^{-1}$ ) foi adicionada na proporção de 1:50 durante a determinação. A solução foi mantida sob agitação e a temperatura constante (cerca de  $22^{\circ}\text{C}$ ) até a estabilização do sinal. As análises foram realizadas em agitador magnético para homogeneização das soluções.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, para avaliar a linearidade da curva de calibração e a sensibilidade da técnica de determinação, foi realizada uma série de determinações utilizando treze soluções padrão com concentrações crescentes conhecidas de iodeto (variando de  $0,001$  a  $1,0\text{ mg L}^{-1}$ ). Ao analisar a curva de calibração gerada, observa-se que a relação entre o potencial elétrico e o  $-\log$  da concentração de iodeto foi linear em quase toda a curva de calibração gerada, mostrando um coeficiente linear ( $R^2$ ) de  $0,9829$  e alguns pontos visualmente fora do modelo. Embora o valor de " $R^2$ " não seja o único critério para avaliar a linearidade, o  $R^2$  próximo de 1 indica o ajuste dos resultados ao modelo linear dos mínimos quadrados utilizados para a construção da curva de calibração e a ausência de variações não explicadas pelo modelo (SKOOG *et al.*, 2006). Os pontos que desviaram do modelo estatístico para construção da curva de calibração foram os

mais diluídos. O comportamento foi associado a sensibilidade da técnica para a faixa de concentração utilizada. Os pontos mais diluídos ( $0,001 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,0025 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram excluídos da curva de calibração e os pontos seguintes foram considerados para a plotagem do modelo estatístico. Ao excluir os dois pontos mais diluídos observa-se um  $R^2$  de 0,9921 e uma adequada correlação linear. Assim, a faixa de  $0,005$  a  $1 \text{ mg L}^{-1}$  foi selecionada para a curva de calibração. As curvas de calibração realizadas em diferentes dias apresentaram valores muito semelhantes para inclinação e interseção (média  $\pm$  desvio padrão para inclinação  $43,991 \pm 1,997$  e para interseção  $254,09 \pm 16,31$ ). Diante disso, a faixa de  $0,005$  a  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  foi selecionada como faixa de trabalho.

Após estabelecer a linearidade e a faixa de trabalho, uma amostra foi selecionada aleatoriamente e foi analisada. Inicialmente, a amostra foi diluída em diferentes fatores de diluição para avaliar o efeito de matriz na concentração inicialmente determinada de iodeto por ISE. A concentração de iodeto ( $2,30 \pm 0,24 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi considerada semelhante mesmo após a utilização de vários fatores de diluição e da solução apresentar turbidez em diluições mais baixas. A exatidão desse resultado foi avaliada através de ensaio de recuperação com a adição de concentração conhecida de iodeto. Na amostra diluída 50 vezes foi acrescido cerca de 100% da concentração previamente obtida. Esta diluição foi escolhida considerando o fator de diluição intermediário aos utilizados. A recuperação obtida foi de 113% e esse valor indica que o resultado foi concordante com o valor adicionado - faixa de 80 a 120% como referência (ANVISA, 2003). A precisão (condição de repetitividade e reprodutibilidade) foi avaliada utilizando os fatores de diluição do mesmo dia e de dias diferentes. Os desvios padrão relativos (RSDs) foram sempre inferiores a 15%. O limite de detecção e o limite de quantificação foram  $0,0025 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores são considerados adequados quando comparados à concentração excretora recomendada pela OMS.

Amostras de urinas foram analisadas e as concentrações de iodeto foram  $2,30 \pm 0,24 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,74 \pm 0,12 \text{ mg L}^{-1}$ . As amostras apresentaram uma concentração de iodeto acima do limite máximo recomendado pela OMS para adultos (máximo de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ). Isso sugere uma possível exposição excessiva ao iodo. Contudo, o estado clínico e os padrões alimentares não foram considerados. O objetivo principal do estudo nesse estágio era o desenvolvimento do método analítico. A concentração de iodeto na urina é influenciada por múltiplos fatores, incluindo idade, gênero, dieta e até mesmo exposição ambiental. Portanto, levar em conta essas variáveis ao interpretar os resultados obtidos é fundamental. O presente trabalho ainda se encontra em andamento, e pretende-se analisar outras amostras, bem como determinar a presença de outros íons e moléculas em urina e avaliar os efeitos de matriz para a análise direta em amostras com diferentes características.

#### 4. CONCLUSÕES

A estratégia avaliada para a determinação de iodeto em urina via análise direta por ISE pode ser considerada uma ferramenta adequada para auxiliar a identificar e classificar condições de saúde exógenas ou endógenas, desde que o procedimento seja realizado dentro de protocolos adequados. Além disso, com adequado procedimento de coleta e identificação da amostra, bem como o confronto com outros dados clínicos como histórico médico, é possível identificar amostras e pessoas. A estratégia proposta pode ser utilizada em laboratórios de

análises clínicas, toxicológicas e de perícia, visto que se trata de um método simples, rápido e de baixo custo, quando comparado com outras técnicas analíticas. Vale mencionar que existem eletrodos sensíveis a outros íons que podem ser utilizados em diferentes análises. Em suma, o método de determinação de iodeto em urina por potenciometria com ISE via análise direta apresentou resultados promissores. Essa estratégia pode ser utilizada em análises clínicas para monitorar, classificar e identificar diferentes condições de saúde relacionadas à concentração de iodeto no organismo e metabólitos de drogas e medicamentos.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. **Resolução RE nº 899, de 29/05/2003**. Agência Nacional De Vigilância Sanitária. Brasília, DF, 2003. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899\\_29\\_05\\_2003.htm](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.htm) | Acesso em: 17 de julho de 2023.

BRAVERMAN, Lewis E.; COOPER, David S. S. C. W.; INGBAR, Sidney H. **The Thyroid: A Fundamental and Clinical Text**. 10ª. ed. [S.l.]: Wolters Kluwer/Lippincott Williams & Wilkins, 2013.

GRAAFF, Kent M. V. D. **Anatomia Humana**. 6ª. ed. [S.l.]: Editora Manole, 2003. ISBN 9788520452677. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788520452677/>. Acesso em: 12 abril de 2023.

GREENBERG, R.R. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. **Spectrochimica Acta** Part B, 66, 2011. 193-241.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. 9ª. ed. [S.l.]: Grupo GEN, 2017. 294-325 p.

MELLO, Paola A., et al. Métodos analíticos para a determinação de halogênios em ciências bioanalíticas: uma revisão. **Anal Bioanal Chem**, 2013. 7615–7642.

SBEM. **Iodo no Sal**. Sociedade Brasileira de Endocrinologia e Metabologia, 2011. Disponível em: <https://www.endocrino.org.br/iodo-no-sal/>. Acesso em: 12 de março de 2023.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo - SP, 2006.

TORTORA, Gerard J.; NIELSEN, Mark T. **Princípios de Anatomia Humana**. 14ª. ed. [S.l.]: Grupo GEN, 2019. ISBN 9788527734868. Acesso em: 12 de abril de 2023.

WHO. Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination: a guide for programme managers. **World Health Organization**. [S.l.]. 2007. (9789241595827).

WHO. Iodine deficiency in Europe: a continuing public health problem. **World Health Organization publish jointly to Unicef**. [S.l.]. 2007. (9789241593960).