

DETERMINAÇÃO DIRETA DE IODETO EM URINA POR ELETRODO ÍON SELETIVO: AVALIAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS DE MATRIZ

MILENE MARQUES FREITAS¹; CARLA DE ANDRADE HARTWIG²;
DIOGO LA ROSA NOVO³

¹Universidade Federal de Pelotas – milene.freitas-@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – carlahartwig@yahoo.com.br

³Universidade Federal de Pelotas – diogo.la.rosa@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

A ingestão adequada de iodo é essencial para a função tireoidiana, fundamental para a síntese dos hormônios que regulam o metabolismo e o desenvolvimento neurológico (JACOB; BRITO, 2015). A deficiência de iodo pode levar a bócio e hipotireoidismo, enquanto o excesso está associado a hipertireoidismo e tireoidite autoimune (DOGGUI; EL ATIA, 2015). A concentração de iodo na urina é o principal marcador bioquímico para avaliar a ingestão desse nutriente, considerando que cerca de 90% do iodo ingerido é excretado na forma de iodeto (I^-) pela urina. Assim, a análise urinária é uma ferramenta eficiente para monitorar a suficiência de iodo em indivíduos e populações (ESTEVES et al., 2007).

A técnica de potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE, do inglês *ion-selective electrode*) se destaca para a determinação de iodo em urina por ser acessível e economicamente viável a laboratórios de rotina. A ISE se baseia em um potencial elétrico na interface entre a membrana seletiva do eletrodo e uma solução de contato, resultante da interação seletiva com os íons de interesse. O potencial gerado devido ao equilíbrio da dupla-camada elétrica, que atua como um duplo capacitor, é diretamente relacionado à concentração do íon. O iodo é determinado por ISE na forma de I^- , entretanto, outros íons como Cl^- , Br^- e F^- podem interferir durante a etapa de determinação considerando propriedades químicas e tamanhos semelhantes (FERNANDES; KUBOTA; NETO, 2001). Assim, para garantir a exatidão e precisão das medidas é necessário avaliar essas interferências que podem ser componentes da matriz da urina e interferir na determinação de I^- por ISE.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar a interferência de Cl^- , Br^- e F^- na determinação de I^- por ISE, visando a posterior análise de urina. Vale mencionar que o projeto se encontra aprovado pelo conselho de ética em pesquisa da faculdade de medicina da UFPel sobre o parecer de número 6.586.309.

2. METODOLOGIA

A interferência dos íons Cl^- , Br^- e F^- para posterior determinação de I^- em urina foi avaliada utilizando um eletrodo íon seletivo (HANNA HI4111, Brasil). O ajuste da força iônica (ISA, do inglês *Ionic Strength Adjuster*) foi preparado pelo sal de nitrato de sódio ($NaNO_3$, 5 mol L^{-1}). As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (Millipore Synergy, Brasil). As curvas de calibração para I^- foram preparadas nas concentrações de 0,005 a 0,05 mg L^{-1} , com a adição de 400 μL de ISA, em um volume final de 20 mL, com base em estudos anteriores realizados pelo grupo (CARDOSO, 2023). Os ensaios das interferências foram realizados em

triplicata para concentrações 0,005, 0,01 e 0,05 mg L⁻¹ de I⁻ nas proporções analito:interferente de 1:0 (amostra sintética) até 1:100000.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A faixa de concordância adequada está de acordo com a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) N^o 166 da ANVISA (2017). Na Figura 1 são apresentados os resultados para a influência do F⁻ na determinação do I⁻ por ISE.

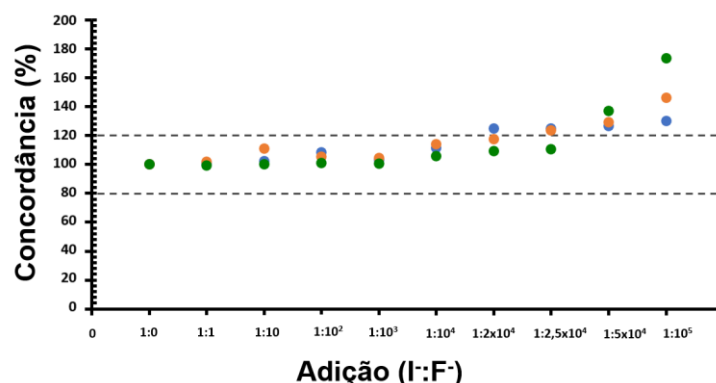


Figura 1. Interferência de F⁻ na determinação de I⁻ na concentração de (●) 0,005 mg L⁻¹, (●) 0,01 mg L⁻¹ e (●) 0,05 mg L⁻¹ por ISE.

Como pode ser observado na Figura 1, a interferência do íon F⁻ se demonstrou significativa a partir da proporção de 1:20000 para a concentração de 0,005 mg L⁻¹ de I⁻, correspondente a concentração de F⁻ de 100 mg L⁻¹, e 1:25000 e 1:50000 para as concentrações de 0,01 e 0,05 mg L⁻¹ de I⁻, correspondendo adições de 250 mg L⁻¹ e 2500 mg L⁻¹ de F⁻, respectivamente. As recuperações obtidas variaram entre 123% e 174%. Na urina a concentração de F⁻ é moderadamente superior a concentração de I⁻: valores de referência de 0,1 a 0,3 mg L⁻¹ para I⁻ e 2 mg L⁻¹ para F⁻ (BOASQUEVISQUE et al., 2013; FLEURY, 2022). Esses valores nessa proporção não interferem na quantificação. Na Figura 2 são apresentados os resultados para a influência do íon Cl⁻ na determinação do íon I⁻ por ISE.

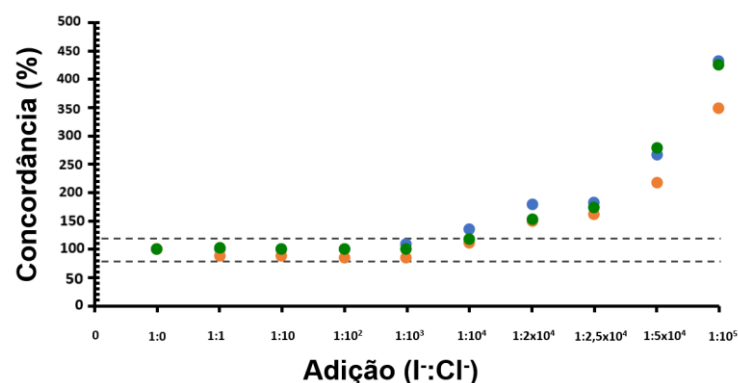


Figura 2. Interferência de Cl⁻ na determinação de I⁻ a (●) 0,005 mg L⁻¹, (●) 0,01 mg L⁻¹ e (●) 0,05 mg L⁻¹ por ISE.

Como pode ser observado na Figura 2, a interferência do íon Cl⁻ foi observada em proporções menores comparadas com a interferência do íon F⁻. Para a concentração de 0,005 mg L⁻¹ de I⁻, a interferência foi detectada na proporção de 1:10000, equivalente a 50 mg L⁻¹ de Cl⁻, e para as concentrações de 0,01 e 0,05 mg L⁻¹ de I⁻, nas proporções de 1:20000, representando adições de 200 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹ de Cl⁻, respectivamente. As recuperações apresentaram uma ampla

variação (136% até 432%). A urina pode conter concentração de Cl^- bastante superior a concentração de I^- : valores de referência de 0,1 a 0,3 mg L^{-1} de I^- e 4000 a 9000 mg L^{-1} de Cl^- (BIOTÉCNICA, 2024), sugerindo sempre uma avaliação ponderada. Na Figura 3 são apresentados os resultados para a influência do íon Br^- na determinação do íon I^- por ISE.

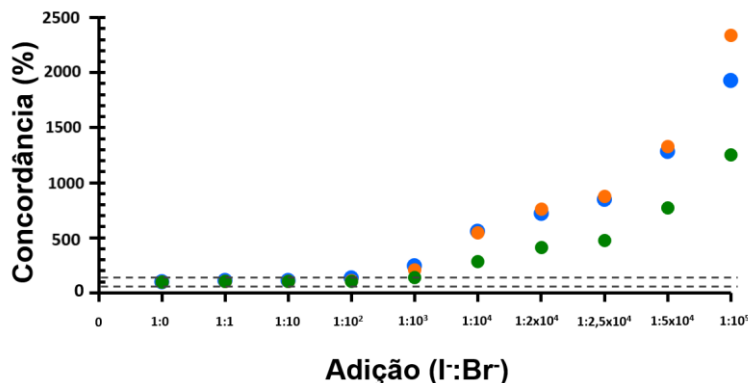


Figura 3. Interferência de Br^- na determinação de I^- a (●) 0,005 mg L^{-1} , (●) 0,01 mg L^{-1} e (●) 0,05 mg L^{-1} por ISE.

A influência do íon Br^- na determinação de I^- por ISE foi a mais significativa dentre os íons avaliados. A interferência foi observada na proporção de 1:100 para a concentração de 0,005 mg L^{-1} de I^- , correspondente a uma adição de 0,5 mg L^{-1} de Br^- , e 1:1000 para as concentrações de 0,01 e 0,05 mg L^{-1} de I^- , representando adições de 10 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} de Br^- , respectivamente. As recuperações para estas condições variaram notavelmente (134% até 2340%). Vale mencionar que na urina a concentração de Br^- pode ser razoavelmente superior a concentração de I^- : valores de referência de 0,1 a 0,3 mg L^{-1} de I^- e 0,3 e 7,0 mg L^{-1} de Br^- (CUENCA; PORIES; BRAY, 1987). Esses valores nessa proporção não interferem na quantificação.

A interferência dos íons Cl^- , Br^- e F^- na determinação do íon I^- por ISE pode ser explicada, principalmente, com base no raio iônico. Halogênios possuem características químicas semelhantes, o que significa que seus íons podem ter comportamentos parecidos em soluções eletroquímicas, pois compartilham a mesma configuração eletrônica na camada de valência. O F^- tem o menor raio (136 pm), seguido por Cl^- (181 pm), Br^- (195 pm) e, por fim, o I^- (216 pm) (SOUZA; RAILSBACK, 2012). O tamanho do íon influencia sua capacidade de interação com a membrana seletiva do ISE, projetada para ser mais seletiva para íons de tamanhos específicos. Vale mencionar que os desvios padrão relativos das medidas foram sempre inferiores a 15%. As determinações foram realizadas controlando diferentes parâmetros como, temperatura, umidade e grau de agitação do sistema.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que, quanto maior a concentração do íon I^- , maior a quantidade de Cl^- , Br^- e F^- necessária para gerar interferência. Os íons Br^- e F^- não devem interferir na determinação de I^- em urina por ISE, dado suas concentrações urinárias típicas próximas. O Cl^- pode estar presente em concentrações mais elevadas na urina e a quantificação dessa espécie previamente a quantificação de I^- deve ser realizada e acompanhada. Essa pesquisa destaca a importância de avaliar cuidadosamente as interferências iônicas ao quantificar íons por ISE,

reforçando a necessidade de estratégias de mitigação para garantir a confiabilidade dos resultados, especialmente em contextos clínicos. A ISE pode ser uma técnica acessível e economicamente viável a laboratórios de rotina para a determinação de I em urina. Os autores expressam sua gratidão à CAPES, CNPQ e FAPERGS (EDITAL 14/2022 ARD) pelo apoio financeiro para execução do projeto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017.** Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília, DF, 2003. Acessado em 19 set. 2024. Online. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.ppd/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401

BIOTÉCNICA. **Cloretos.** BioTécnica Biotecnologia Avançada. Minas Gerais, 20 de mar. de 2024. Acessado em 26 set. de 2024. Online. Disponível em: https://biotecnica.ind.br/downloads/BIOQUIMICA/Cloretos_12.003.00/IU/Cloretos_rev.04-20.03.24.pdf

BOASQUEVISQUE, P.C.R.; JARSKE, R.D.; DIAS, C.C.; QUINTAES, I.P.P.; SANTOS, M.C.L.F.S.; MUSSO, C. Correlation between iodine urinary levels and pathological changes in thyroid glands. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia.** v. 57, n. 9, p. 727–732, 2013.

CARDOSO, J.C. **Viabilidade de técnicas analíticas para a determinação de iodo em urina via análise direta.** 2023. Monografia – Graduação em Química Forense, Universidade Federal de Pelotas. Programa, Universidade.

CUENCA, R.E.; PORIES, W.J.; BRAY, J. Bromine levels in human serum, urine, hair. **Biological Trace Element Research.** v. 16, p. 151–154, 1987.

DOGGUI, R.; EL ATIA, J. Iodine deficiency: Physiological, clinical and epidemiological features, and pre-analytical considerations. **Annales d'Endocrinologie**, Paris, v.76 n.1 p.59-66, 2015.

ESTEVES, R.Z.; KASAMATSU, T.S.; KUNII, I.S.; FURUZAWA, G.K.; VIEIRA, J.G.H.; MACIEL, R.M.B. Desenvolvimento de um Método para a Determinação da Iodúria e sua Aplicação na Excreção Urinária de Iodo em Escolares Brasileiros. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 1, n. 9, p.1477-1484, 2007.

FERNANDES, J.C.B.; KUBOTA, L.T.; NETO, G.O. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 120-130, 2001.

FLEURY. **Manual de exames - fluoreto, urina.** Fleury Medicina e Saúde. São Paulo, 01 abr. de 2022. Acessado em 25 set. de 2024. Online. Disponível em: <https://www.fleury.com.br/medico/exames/fluoreto-urina>

JACOB, M.; BRITO, N. Suplementação de iodo na gravidez: qual a importância? **Revista Portuguesa de Saúde Pública**, Portugal, v. 33, n. 1, p. 107-119, 2015.

SOUZA, R.F.; RAILSBACK, L.B. Uma Tabela Periódica dos Elementos e seus Íons para Cientistas da Terra. **Terrae Didactica**, Brasil, v. 8, n. 2, p. 73-82, 2012.