

DESENVOLVIMENTO DE METODO PARA AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICO EM AMOSTRAS DE PEIXE GÊNERO COLOSSOMA (TAMBAQUI) DA REGIÃO DO MÉDIO RIO NEGRO NO MUNICÍPIO DE BARCELOS AMAZONAS

ANA PAULA MARQUES DE OLIVEIRA¹; CÁSSIO HENRIQUE HENN²; JÉSSICA DA ROSA PORTO³; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO⁴

¹ Universidade Federal de Pelotas – ap_marques@outlook.com

² Universidade Federal de Pelotas – kassiohenriquehenn@gmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – jporto8.jp@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Pelotas – andersonsch@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Barcelos é um município situado no estado do Amazonas, na margem direita do rio Negro. A pesca artesanal é uma das atividades mais importantes da região, sendo a principal fonte de proteína tanto para os moradores da cidade quanto para as comunidades ribeirinhas e indígenas. No entanto, a contaminação por metais tóxicos na Amazônia constitui um grave problema ambiental, com impactos diretos na saúde humana, fauna e flora (WHO, 2008).

Os peixes, devido à sua alta capacidade de bioacumulação de substâncias em seus tecidos, como músculos e órgãos, tornam-se um dos principais veículos dessa contaminação. Por essa razão, são considerados excelentes bioindicadores da saúde ambiental. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece que a concentração máxima de mercúrio em peixes não predadores deve ser de 0,5 mg/kg, enquanto para peixes predadores esse limite é de 1,0 mg/kg (WHO, 2008). No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) determina que a concentração máxima de mercúrio em peixes para consumo humano é de 0,5 mg/kg, exceto para peixes predadores, cujo limite é de 1,0 mg/kg (ANVISA, 2013). Portanto, é de suma importância a análise desse tipo de proteína, principalmente a análise elementar.

Para a realização de uma análise química, a amostra necessita ser submetida a um preparo apropriado (KRUG, 2010). O método de preparo deve apresentar baixo consumo de reagentes, facilidade, além disso, possuir mínima contaminação e baixa geração de resíduos (NIU *et al.*, 2018). A utilização do planejamento é muito importante para designar um conjunto de experimentos analíticas de um método que, ao serem aplicado, produzem a melhor resposta garantindo a este, maior sensibilidade e melhores característica (BEZERRA *et al.*,

2008). Esses tipos de planejamentos são especialmente essenciais no início de um estudo experimental, pois proporciona realizar seleção de variáveis evidenciando as mais significativas e quantificando suas interações (NOVAES *et al.*, 2017).

Dentro das técnicas utilizadas, a Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), tem sido usado para determinação de minerais em diferentes alimentos. Um método multielementar que contém baixo custo operacional, uma vez que a manutenção do plasma ocorre por meio do gás nitrogênio, o qual é convertido por meio de um gerador de nitrogênio que capta o ar atmosférico (JACOBS *et al.*, 2021)

2. METODOLOGIA

2.1. Amostras

Para o desenvolvimento do método, foram adquiridas amostras de files de peixe gênero *Colossoma* (Tambaqui). As amostras foram adquiridas no mercado municipal do município de Barcelos (AM), diretamente da colônia de pescadores, e congeladas para o transporte até o LabMeQui. Ao chegar no laboratório, as amostras foram descongeladas, homogeneizadas, armazenadas em tubos de polipropileno devidamente etiquetados e mantidas em refrigeração a -16 °C até o momento das análises.

2.2. Preparo da amostra

Para o desenvolvimento do método, utilizou-se um sistema fechado de digestão ácida de baixa pressão, com aquecimento em bloco digestor. Para a obtenção da melhor condição experimental na etapa de preparo de amostras, foi realizada uma otimização multivariada do tipo Delineamento de Composto Central (DCC) 2⁴ com oito pontos axiais e três repetições do ponto central, totalizando 27 ensaios. Durante a otimização, variaram-se a massa da amostra, o tempo de pré-decomposição, o tempo de decomposição e o volume de H₂O₂, mantendo-se constante o volume de HNO₃ (0,5 mL) e a temperatura do bloco digestor (150°C), como descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Variáveis e níveis do planejamento utilizado para a otimização das condições de preparo de amostras.

| Variáveis | Níveis | | | | |
|---------------------------------|--------|----|-----|-----|-----|
| | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 |
| Tempo de decomposição (min) | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
| Tempo de pré-decomposição (min) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Massa de amostra (mg) | 40 | 80 | 120 | 160 | 200 |

| Volume de H ₂ O ₂ (mL) | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,3 | 1,5 |
|--|-----|------|---|-----|-----|
|--|-----|------|---|-----|-----|

A variável dependente avaliada foi o teor de C residual por MIP OES da solução final de cada experimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do planejamento foram obtidos gráficos de Pareto e superfícies de resposta para a variável dependente estudada, o teor de carbono residual.

O carbono residual foi descrito a partir modelo quadrático com falta de ajuste de 3,7 vezes o valor de $F_{\text{calculado}}$ (6,77) em relação ao $F_{\text{crítico}}$ (1,83), porém, alguns autores relatam que modelos com leve falta de ajuste podem ser utilizados para previsões a fim de obter-se uma condição ideal, porém devem ser considerados com cautela (Ballus *et al.*, 2014).

Como observa-se no diagrama de Pareto (Figura 1), as variáveis massa da amostra e tempo de decomposição exerceram maior influência sobre o teor de carbono residual, apresentando efeitos estatisticamente significativos ($p < 0,05$). Esse comportamento evidencia que o aumento da massa dificulta a completa degradação da matriz, resultando em maiores porcentagens de carbono residual. Além disso, as interações envolvendo a massa da amostra e o volume de H₂O₂ também apresentaram efeito positivo, reforçando que a eficiência do processo depende diretamente da quantidade de amostra e o volume do H₂O₂. Individualmente, as variáveis tempo de pré-decomposição e volume de H₂O₂ não ultrapassaram o limite de significância, indicando que sua contribuição é limitada para a degradação do carbono residual.

Também se observa as interações lineares negativas entre as variáveis tempo de pré-decomposição e volume de H₂O₂, tempo de decomposição e volume de H₂O₂, massa de amostra e volume de H₂O₂, tempo de decomposição e tempo de pré-decomposição. Isto indica que o aumento simultâneo destas variáveis afeta positivamente na resposta de carbono residual.

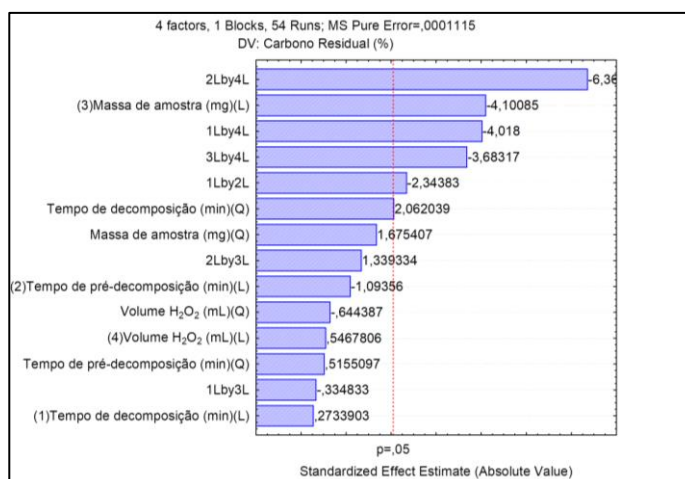


Figura 1. Gráfico de Pareto para análise de carbono residual.

Assim, combinando os modelos sob os critérios estabelecidos, as condições ideais foram: tempo de decomposição de 150 minutos, tempo de pré-decomposição de 40 minutos, massa de amostra de 160 mg e volume de H₂O₂ de 1,3 mL. Essa condição foi testada através de uma comparação entre os valores preditos pelo modelo e valores obtidos experimentalmente, onde não se observou diferenças significativas a 95% de confiança.

4. CONCLUSÕES

A aplicação do delineamento de composto central permitiu identificar a condição ideal para o preparo de amostras de Tambaqui, visando à análise multielementar pela técnica de MIP OES. O método desenvolvido, a partir da otimização das variáveis experimentais, mostrou-se eficiente para a decomposição ácida das amostras, utilizando um sistema fechado de baixa pressão.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALLUS, C. et al. Doehlert design-desirability function multi-criteria optimal separation of 17 phenolic compounds from extra-virgin olive oil by capillary zone electrophoresis. **Food Chemistry**, v. 146, p. 558 – 568, 2014.
- BRASIL. ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução – RDC** nº 40, de 21 de março de 2001. Regulamento técnico para rotulagem nutricional de alimentos e bebidas embaladas. Brasília, 2001.
- KRUG, F. J.; **Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª ed., Piracicaba, 2010, 340 p.
- NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual Química**, v. 9, n. 3, p. 1284-1215, 2017